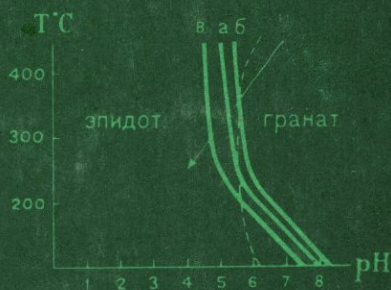
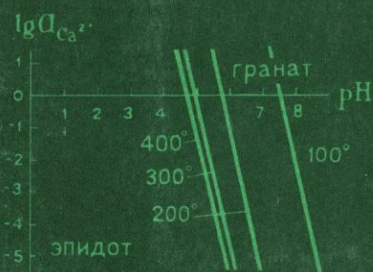


И. Н. ГОВОРОВ

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННО-МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ И МИНЕРАЛОГЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Дальневосточный геологический институт

И. Н. ГОВОРОВ

2163

ТЕРМОДИНАМИКА
ИОННО-МИНЕРАЛЬНЫХ
РАВНОВЕСИЙ
И МИНЕРАЛОГЕНИЯ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1977



Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогения гидротермальных месторождений. Говоров И.Н. М., "Наука", 1977.

При помощи разработанного автором метода термодинамического расчета ионно-минеральных равновесий в гидротермальных системах рассматриваются физико-химические условия минералообразования редкометаллогрейзеновых, касситерит-сульфидных и скарново-пропилито-сульфидных месторождений. Устанавливаются индикаторные ассоциации минералов, минеральные фации метасоматитов и физико-химические факторы зональности рудных тел.

Илл. 49. Табл. 20. Библ. 283 назв.

Ответственный редактор

член-корреспондент АН СССР *Е.А. Радкевич*

Изучение физико-химических условий эндогенного минералообразования проводится в настоящее время несколькими путями: а) при помощи термодинамического анализа равновесных ассоциаций минералов; б) непосредственным определением температуры, давления и химического состава минералообразующих сред по их включениям в минералах или в современных гидротермальных источниках; в) на основе экспериментального моделирования природных реакций. Эти исследования в их совокупности составляют самостоятельную область геологической науки, которую А.Е. Ферсман [197] предложил называть минерогенией. В данной работе этот термин употребляется в его полном написании — минералогения, минералогенезис или минералогенез, чтобы не смешивать его с минерагенией, под которой теперь понимаются закономерности размещения полезных ископаемых.

Выяснение физико-химических условий минералообразования имеет особенно большое значение при исследовании гидротермальных месторождений, так как гидротермальное рудообразование связано обычно с растворами очень сложного состава и в большинстве случаев протекает эффективно только при строго определенных значениях термодинамических параметров. Важное практическое значение гидротермальных месторождений привлекло к решению этой задачи специалистов, владеющих различными методами геохимических и физико-химических исследований. Однако сложность объекта до сего времени препятствует созданию стройной теории.

В данной работе для разработки вопросов минералогении гидротермальных месторождений используется метод термодинамического расчета ионно-минеральных равновесий в сочетании с имеющимися более ограниченными данными термобарометрии минералов и их искусственного получения. Уступая эксперименту в точности и конкретности, термодинамический метод выгодно отличается от него своей универсальностью. Он не требует сложной дорогостоящей аппаратуры и дает возможность приближенно-количественно оценить некоторые параметры, труднодоступные для экспериментального определения, например кислотность-щелочность и окислительно-восстановитель-

ный потенциал минералообразующих реакций в момент установления равновесия при повышенных температурах и давлениях. С другой стороны, эти возможности метода классической термодинамики составляют его преимущество и перед методом парагенетического анализа, более простого и общедоступного, но имеющего сугубо качественный характер.

Ставя задачу физико-химического исследования гидротермальных месторождений, удобно разделить их на две группы: группу малосульфидных месторождений редких металлов (бериллий, тантал, ниобий, редкоземельные элементы), олова, вольфрама, молибдена, золота и группу сульфидных месторождений свинца, цинка, серебра, висмута, меди, никеля и других халькофильных элементов. Месторождения первой группы характеризуются интенсивным гидротермальным изменением вмещающих пород и новообразованиями различных силикатов и кварца, которым резко подчинены большей частью рассеянные выделения рудных минералов. Таким образом, для этой группы физико-химическая обстановка выявляется при изучении сопровождающих кварц-рудные жилы или несущих рудную минерализацию метасоматитов: скарнов, альбитов, грейзенов, турмалиновых, эпидот-хлоритовых, серицит-хлоритовых и других пород. Ниже в основном рассматриваются именно эти образования, исключая скарны, поскольку скарновый процесс с его высокотемпературными условиями находится большей частью за пределами области применимости предлагаемого метода. Для месторождений второй группы свойственно развитие сплошных сульфидных руд, резко преобладающих над сопутствующим комплексом нерудных минералов. Следовательно, физико-химические исследования в этом случае должны строиться на изучении сульфидных или сульфидно-окисных систем. Однако термодинамический анализ парагенезисов нерудных минералов, ассоциирующих с сульфидами или находящихся в зонах околорудных изменений, также дает очень многое для понимания рудного процесса.

При использовании метода термодинамических расчетов минеральных равновесий совершенно необходимы тонкие наблюдения парагенетических взаимоотношений минералов и знание их реального химического состава. В данной работе вопросы гидротермального рудообразования решаются в основном на примере месторождений Дальнего Востока.

Предлагаемая работа делится на две части. В первой подробно разбираются основы и примеры применения разработанного автором метода термодинамических расчетов, а также рассматриваются некоторые общие особенности ионно-минеральных систем и природного минералообразования. Вторая часть посвящается минералогении отдельных типов гидротермальных месторождений.

ТЕРМОДИНАМИКА ИОННО-МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В настоящее время физико-химическая интерпретация минеральных равновесий проводится большей частью при помощи диаграмм химических потенциалов, способ построения которых разработан Д.С. Коржинским [105–110] на основе метода Ф.А. Скрейнемакерса [179] и закона действующих масс. Эти диаграммы отличаются простотой расчета и наглядностью, но они имеют сугубо качественный характер и не позволяют даже приближенно оценить величины активностей растворенных компонентов, pH и Eh растворов, условия температуры и давления минеральных равновесий.

Количественное определение этих параметров может быть сделано путем расчета стандартных тепловых потенциалов (ΔH^0 и ΔZ^0) и констант равновесий по известным соотношениям химической термодинамики (уравнения Вант-Гоффа, Клаузиуса – Клайперона, Нернста и др.). Этот метод в последнее время все более входит в практику петрологических и геохимических исследований. Общие вопросы и отдельные примеры термодинамических расчетов рассмотрены в монографиях В.И. Лебедева [122], В.А. Николаева и В.В. Доливо-Добровольского [151], У. Файфа, Ф. Тернера и Дж. Ферхугена [193], М.Н. Годлевского [54], Ф.А. Летникова [125]. Детальное термодинамическое исследование минералообразования в гипергенных условиях проведено Р. Гаррелсом и Ч. Крайстом [28, 29]; в метаморфических процессах – А.А. Маркушевым [127]. Необходимые для расчетов стандартные термодинамические величины минералов и растворенных веществ сведены в справочниках И.К. Карпова, С.А. Кашика, В.Д. Пампуры [95], Г.Б. Наумова, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковского [144], Ю.П. Мельника [130]. В последние годы значительно возросло число работ по термодинамике собственно гидротермальных ионно-минеральных систем, причем наряду со статьями, посвященными расчету конкретных минеральных равновесий [17, 53, 65, 158, 222], появились работы теоретического и методического характера [42, 44, 70, 74, 112, 143, 211].

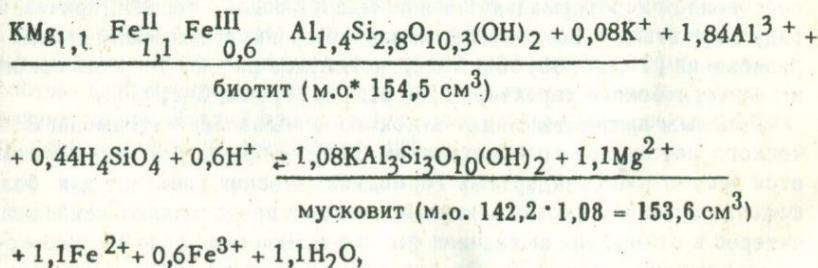
Главным препятствием для широкого использования термодинамического метода при количественном расчете природных реакций является отсутствие стандартных термодинамических констант для большинства сложных алюмосиликатов, которые представляют наибольший интерес в отношении выявления физико-химических условий высокотемпературных процессов. Особую проблему составляет также вопрос о формах нахождения реагирующих компонентов в растворах при высоких температурах. Исходя из данных по измерению электропроводности

водных растворов электролитов, можно утверждать, что все сильные основания (Cs, Rb, K, Na, Li, Ba) участвуют в минералообразующих реакциях в виде простых катионов при любых pH раствора вплоть до критической температуры воды, а при повышенных давлениях (1000–1500 бар) — до температуры около 450°C [38]. Слабые основания, такие как титан, алюминий, железо, бериллий и другие, могут находиться в виде простых катионов только в кислой среде. В близонейтральных и щелочных растворах они переносятся в форме комплексных анионов, устойчивых лишь в строго определенных пределах показателя водородных ионов.

Поскольку состав, строение и свойства комплексных соединений, принимающих участие в природных высокотемпературных процессах, как правило, точно неизвестны, целесообразно принять, что в момент образования или разложения минералов входящие в них амфотерные элементы находились в виде кислородсодержащих ионов, гидролизванных в той или иной степени в зависимости от силы основания или кислоты, температуры и pH растворов. Такой способ составления реакций хотя и является известным упрощением природного процесса, но позволяет правильное отобразить физико-химические условия гидротермального минералообразования, чем принятый термодинамический прием изображения реагирующих компонентов в простой окисной форме. Кроме того, только такой способ составления реакций дает возможность подойти к количественной оценке минералообразующей роли pH среды — едва ли не самого важного фактора гидротермального процесса.

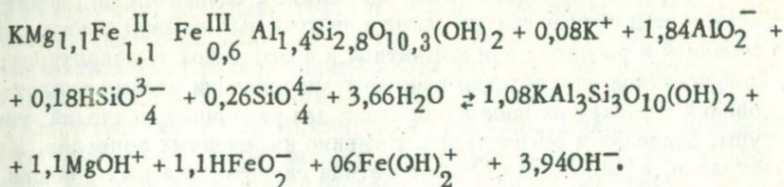
Несмотря на предлагаемое упрощение, вопрос о способе изображения реагирующих компонентов раствора при высоких температурах остается достаточно сложным и требует специальной разработки. Разберем эти сложности на примере простейшей реакции замещения биотита мусковитом, широко распространенной при гидротермальном изменении метаморфических и гранитоидных пород. В гипабиссальных условиях при образовании двуслюдяных мусковитизированных гранитов и различных грейзенов, где мусковит образует псевдоморфозы по биотиту, полностью занимая объем последнего, эта реакция будет иметь следующий вид:

а) в сильноокислой среде (pH = 0, 100°C, 500 бар)



* м.о. — молекулярный объем.

б) в сильнощелочной среде (pH = 12, 100°C, 500 бар)



Как видно из сравнения реакций, замещение биотита мусковитом в кислой среде сопровождается поглощением водородных ионов, т.е. подщелачиванием прореагировавшего раствора. В щелочной среде этот эффект очень сильно возрастает, что указывает на значительно более благоприятные условия мусковитизации биотита кислыми растворами и вероятное отсутствие этого процесса при воздействии сильнощелочных растворов. Таким образом, ионный способ изображения минеральных равновесий с учетом различной степени гидролиза кислот и оснований в зависимости от кислотности — щелочности среды имеет большие преимущества и даже без термодинамического расчета дает возможность качественно оценивать эффект и направление минералообразующих процессов.

Рассмотрим теперь возможность расчета констант равновесий составленных реакций. Вычисление их для нормальных условий требует знания стандартных величин изобарного потенциала для всех реагирующих компонентов. Для расчета константы при повышенных температурах необходимо либо непосредственно экстраполировать найденную величину изобарного потенциала реакции, либо вычислить величины изобарного потенциала каждого компонента при заданной температуре. В том и другом случае необходимо иметь стандартные величины энтропии, а для более точного расчета энтропии и теплоемкости каждого компонента реакции. Кроме того, для вычисления константы равновесия при высоких давлениях требуются величины молярных объемов твердых фаз и парциальные объемы ионов в водном растворе. Значительная часть всех этих констант в настоящее время известна. Отсутствуют главным образом данные для комплексных ионов, подобных SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, HFeO_2^- , FeOH^+ , MgOH^+ , а также для сложных алюмосиликатов, в рассмотренном случае — для биотита. Неизвестны также, за немногими исключениями, константы диссоциации кислоты и оснований при высоких температурах, знание которых необходимо для более или менее точного учета ионного состава раствора при каждой заданной температуре и pH. Например, принятая для реакции (б) анионная форма нахождения алюминия соответствует повышенным значениям показателя водородных ионов. При других более низких pH раствора алюминий будет находиться в форме $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ или $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

Таким образом, для разработки количественного метода анализа гидротермальных равновесий требуется решить следующие задачи: 1) нахо-

дение приближенного, но простого способа расчета неизвестных стандартных термодинамических величин сложных силикатов; 2) расчет неизвестных стандартных величин ионов и нейтральных молекул слабых кислот и оснований в растворе при комнатной и повышенной температурах; 3) приближенное определение констант диссоциации слабых кислот и оснований и расчет их ионного состава для различных значений температуры, давления и pH раствора. Решение намеченных вопросов, а следовательно, и разработка общего метода гидротермальных реакций в настоящее время вполне возможны. Основой для этого являются обобщения имеющихся термодинамических данных и дополнительные расчеты недостающих величин с помощью различных методов, предложенных советскими и зарубежными физико-химиками.

Глава 1

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ СИЛИКАТОВ

Точные значения термодинамических функций конденсированных (кристаллических и жидких) веществ определяются на основании колориметрических измерений их теплоемкости и тепла фазовых переходов в интервале температур от 1–4 до 298,15°K, а также измерения тепловых эффектов различных реакций (сгорания, растворения, гидролиза, хлорирования, фторирования и т. п.). Вычисленные по экспериментальным данным стандартные величины энтальпии ($\Delta H_{298,15}^0$), изобарного (изобарно-изотермического) потенциала или свободной энергии при постоянном давлении ($\Delta Z_{298,15}^0$, $\Delta G_{298,15}^0$ или $\Delta F_{298,15}^0$), энтропии ($S_{298,15}^0$), теплоемкости ($Cp_{298,15}^0$), а также уравнения температурной зависимости последней для многих соединений приводятся в справочниках. Вместе с тем значительное число силикатов сложного состава до сего времени остается неизученным в термодинамическом отношении, что делает необходимым использование приближенных методов расчета перечисленных термодинамических функций.

Энтропия

Среди известных методов расчета термодинамических величин наиболее разработаны и часто используются способы вычисления энтропии. Это связано как с важным значением этой константы, так и с ее сравнительно четко выраженным аддитивным характером. Свойство аддитивности энтропии кристаллических веществ впервые было отмечено в 1921 г. В.М. Латимером, который показал, что энтропия многих солей может быть представлена как простая сумма энтропий катиона и аниона.

Впоследствии эти идеи были развиты им в стройную систему, изложенную в известной монографии [121].

Другая схема аддитивного расчета энтропии была предложена К.К. Келли [258] для силикатов. Он первый установил, что энтропия некоторых силикатов мало отличается от суммы энтропий составляющих их силикатов. Правило аддитивности энтропии исследовалось также Г. Улихом [191], Е.Н. Гапоном [25], В.А. Киреевым [98, 99, 100], А.Ф. Капустинским и К.Я. Яцимирским [85, 228]. Наиболее интересны работы четырех последних авторов. В.А. Киреев показал непригодность простых методов аддитивного расчета энтропии и ввел понятие об однотипных реакциях, энтропии которых различаются на очень близкую практически одинаковую величину. Исходя из этого В.А. Киреев существенно уточнил способ К.К. Келли и провел расчет энтропии ряда ортосиликатов, хромитов и других соединений, вводя соответствующие поправки в сумму энтропий составляющих окислов. В.А. Киреев установил также, что энтропия кристаллогидратов очень близка к сумме энтропий безводной соли и льда, для энтропии которого автором вычислена величина 10,54 э.е. [100].

А.Ф. Капустинский и К.Б. Яцимирский по-новому рассмотрели схему аддитивности энтропии, намеченную В. М. Латимером. Они предложили ограничить применение этого способа расчета типичными ионными соединениями и вывели для них уравнение энтропии иона в кристалле, дающее более точные значения, чем аналогичное уравнение В.М. Латимера. Независимо от В.А. Киреева, А.Ф. Капустинский и К.Б. Яцимирский пришли к представлению об однотипных реакциях, которые они называли изоэнтропийными. В другой работе К.Б. Яцимирский предложил при расчете энтропий силикатов по энтропиям составляющих окислов вводить поправку на разность между молярным объемом соединения и суммой молярных объемов окислов [86]. Развивая представление об однотипных соединениях, М.Х. Карапетьянц [87] наметил приближенный способ расчета энтропии путем сопоставления энтропий в двух рядах подобных соединений (например, $\text{MeO}-\text{MeF}_2$, $\text{Kf}-\text{Agf}$), а также исходя из линейной зависимости энтропии от теплоемкости в ряду однотипных соединений.

Приведенный обзор работ показывает, что для расчета энтропии сложных силикатов наиболее приемлем метод суммирования энтропий составляющих окислов с поправкой на разность молярных объемов соединения и окислов. Важные детали этого метода, облегчающие его широкое практическое использование, разработаны У.С. Файфом, Ф. Тернером и Дж. Ферхугеном [193]. Они приняли энтропию моля воды в кристалле при 20°C равной 9,4 э.е., согласно В.М. Латимеру [121], а для молярного объема воды вывели величину 13,7 см³. Для объемной поправки энтропии авторами подсчитана величина 0,6 э.е. на 1 см³ разницы между молярным объемом соединения и суммой молярных объемов окислов, причем эта поправка прибавляется к сумме энтропий окислов, если их суммарный объем меньше молярного объема соединения, и наоборот — отнимается, если суммарный объем окислов больше молярного объема соединения. При вычислении энтропии твердых растворов авторы рекомендуют вводить поправку на необратимость смешивания, ко-

торая прибавляется к сумме, полученной путем сложения пропорциональных частей энтропий миналов. Эта поправка вычисляется по формуле $\Delta S = -R [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$, где R — газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль·град, а x — доля минала. Например, для x , равного 0,5; 0,33; 0,25; 0,2; 0,125; 0,1; 0,05, ΔS соответственно равно 1,38; 1,26; 1,12; 0,99; 0,75; 0,65; 0,39 э.е.

С помощью описанного метода нами вычислены неизвестные величины энтропии многих сложных силикатов (см. приложение I, II). Требующиеся для расчета исходные данные приведены в табл. 1. В качестве примера приведем расчет стандартных величин S^0 и ΔS^0 для мусковита, биотита и топаза.

Мусковит — $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, или $0,5K_2O \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$. Молекулярный вес 398,32 г/моль, плотность 2,8 г/см³, молярный объем 142,2 см³/моль. Сумма энтропий составляющих окислов: $\Sigma S^0_{ок} = 0,5S^0(K_2O) + 1,5S^0(Al_2O_3) + 3S^0(SiO_2) + S^0(H_2O) = 0,5 \cdot 22,5 + 1,5 \cdot 12,17 + 3 \cdot 10 + 9,4 = 68,92$ э.е. Сумма молярных объемов составляющих окислов: $\Sigma V_{ок} = 0,5V(K_2O) + 1,5V(Al_2O_3) + 3V(SiO_2) + V(H_2O) = 0,5 \cdot 40,6 + 1,5 \cdot 25,6 + 3 \cdot 22,7 = 140,5$ см³/моль. Разность молярных объемов соединения (фазы) и составляющих окислов: $\Delta V = V_{ф} - \Sigma V_{ок} = 142,2 - 140,5 = 1,7$ см³/моль, откуда объемная поправка энтропии $\Delta S_V = 1,7 \times 0,6 = 1,02$ э.е. Энтропия мусковита: $S^0 = \Sigma S^0_{ок} + \Delta S_V = -68,92 + 1,02 = 69,94$ э.е. Вычисленная величина близка к экспериментально найденным значениям энтропии мусковита, составляющем $6,9 \pm 0,7$ э.е. [282]. По условию уравнения Гиббса-Гельмгольца $\Delta Z^0 = \Delta H^0 = T\Delta S^0$ приращение энтропии фазы ΔS^0 равно разности энтропии фазы и суммы энтропий составляющих ее элементов в

Таблица 1

Стандартные величины элементов, простых веществ и соединений, принятые для вычисления энтропии и изменения энтропии силикатов

Элемент, простое вещество	S^0_{298} , кал/моль·град (э.е.)	Соединение	S^0_{298} , кал/моль·град (э.е.)	Молярный объем, см ³ /моль
Al	6,77 [189]	Al ₂ O ₃	12,18 [189]	25,6
B	1,40 [189]	B ₂ O ₃	12,87 [189]	37,7
Ba	16,0 [277,95]	BaO	16,8 [277]	26,8
Be	2,28 [277, 189,92]	BeO	3,38 [92]	8,3

Таблица 1 (окончание)

Элемент, простое вещество	S_{298}^0 , кал/моль · град (э.е.)	Соеди- нение	S_{298}^0 , кал/моль · град (э.е.)	Молярный объем, см ³ /моль
C	1,36 [92]	CaO	9,5 [277]	17
Ca	9,97 [189]	FeO	13,74 [95]	12
Cl ₂ (газ)	53,29 [277]	Fe ₂ O ₃	20,9 [95]	30,4
F ₂ (газ)	48,45 [95]	H ₂ O	9,4 [121]	13,7 [193]
Fe	6,53 [92]	K ₂ O	22,5 [92]	40,6
H ₂ (газ)	31,21 [92]	Li ₂ O	9,06 [92]	14,8
K	15,46 [189]	MgO	6,44 [92]	11,2
Li	6,95 [92]	MnO	14,4 [277]	13,0
Mg	7,81 [92]	Na ₂ O	17,99 [92]	26,6
Mn	7,59 [277]	PbO	15,59 [92]	23,4
Na	12,30 [92]	SiO ₂	10,00 [277]	22,7
O ₂ (газ)	49,00 [277]	SrO	13,0 [95]	22,3
Pb	15,49 [189]	TiO ₂	12,01 [92]	18,8
S	7,63 [92]	ZnO	10,43 [95]	14,2
Si	4,50 [189]	AlF ₃	15,88 [92]	27,3
Sr	12,7 [189]	CaF ₂	16,46 [277]	24,6
Ti	7,33 [92]	CaCO ₃	22,2 [277]	37
Zn	9,95 [277]	FeF ₂	20,8 [92]	22,9
		FeS	16,1 [95]	18,2
		FeF ₃	22,4	29,6
		LiF	8,52 [92]	11,3
		MgF ₂	13,68 [92]	19,6
		MnF ₂	22,25 [92]	23,3
		MnS	18,7 [277]	21,8
		NaCl	17,24 [92]	27,0
		ZnS	13,8 [95]	24

стандартном состоянии. Отсюда приращение энтропии мусковита: $\Delta S^\circ = S^\circ_0 - [S^\circ_0(K) + 3S^\circ_0(Al) + 3S^\circ_0(Si) + 6S^\circ_0(O_2) + S^\circ_0(H_2)] = 69,0 - 374,48 = -305,48$ э.е.

Биотит. Для расчета энтропии биотита следует вначале — вычислить S° и ΔS° крайних членов (миналов) изоморфного ряда — флогопита, истонита, сидерофиллита, аннита и оксилепидомелана [20,157]:

а) флогопит — $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ или $0,5K_2O \cdot 3MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$; молекулярный вес 417,29 г/моль, плотность 2,75 г/см³, молярный объем 151,7 см³/моль.

$$\Sigma S^\circ_{OK} = 0,5S^\circ(K_2O) + 3S^\circ(MgO) + 0,5S^\circ(Al_2O_3) + 3S^\circ(SiO_2) + S^\circ(H_2O) =$$

$$= 0,5 \cdot 22,5 + 3 \cdot 6,43 + 0,5 \cdot 12,18 + 3 \cdot 10 + 9,4 = 76,03 \text{ э.е.}$$

$$\Sigma V_{OK}(K_2O) + 3V(MgO) + 0,5V(Al_2O_3) + 3V(SiO_2) + V(H_2O) =$$

$$= 0,5 \cdot 40,6 + 3 \cdot 11,2 + 0,5 \cdot 25,6 + 3 \cdot 22,7 + 13,7 = 148,5 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

$$\Delta V = V_\phi - \Sigma V_{OK} = 151,7 - 148,5 = 3,2 \text{ см}^3/\text{моль}; \Delta S_V = 3,2 \cdot 0,6 = 1,92 \text{ э.е.}$$

$$\text{Энтропия флогопита } S^\circ = \Sigma S^\circ_{OK} + \Delta S_V = 76,03 + 1,92 = 77,95 \text{ э.е.}^*$$

$$\Delta S^\circ = 75,2 - (15,46 + 3 \cdot 7,81 + 6,77 + 3 \cdot 4,50 + 6 \cdot 49,00 + 31,21) =$$

$$= 75,2 - 384,37 = -309,17 \text{ э.е.}$$

Аналогично находим для других членов изоморфного ряда

$$\text{б) истонит — } KMg_{2,5}Al_{0,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_2 \quad S^\circ = 74,95 \text{ э.е.,}$$

$$\Delta S^\circ = -310,09 \text{ э.е.}$$

$$\text{в) сидерофиллит — } KFe_{2,5}Al_{0,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_2 \quad S^\circ = 97,75 \text{ э.е.,}$$

$$\Delta S^\circ = 284,00 \text{ э.е.;}$$

$$\text{г) аннит — } KFe_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 \quad S^\circ = 99,07 \text{ э.е., } \Delta S^\circ = -281,46 \text{ э.е.;}$$

$$\text{д) оксилепидомелан — } KFe_3[AlSi_3O_{11,5}](OH)_2 \quad S^\circ = 92,95 \text{ э.е.,}$$

$$\Delta S^\circ = -324,33 \text{ э.е.}$$

При вычислении энтропии промежуточных членов ряда биотита необходимо вводить поправку на необратимость смешивания. Так, для биотитов различного состава имеем

$$\text{е) } 0,5 \text{ флогопит} + 0,5 \text{ истонит — } KMg_{2,75}Al_{0,25}[Al_{1,25}Si_{2,75}O_{10}](OH)_2$$

$$S^\circ = 0,5 \cdot 75,2 + 0,5 \cdot 74,95 + 1,38 = 76,46 \text{ э.е., } \Delta S^\circ = -308,28 \text{ э.е.;}$$

$$\text{ж) } 0,5 \text{ сидерофиллит} + 0,5 \text{ аннит — } KFe_{2,75}Al_{0,25}[Al_{1,25}Si_{2,75}O_{10}] \cdot (OH)_2$$

$$S^\circ = 99,79 \text{ э.е., } \Delta S^\circ = -281,40 \text{ э.е.;}$$

$$\text{з) } 0,25 \text{ флогопит} + 0,25 \text{ истонит} + 0,25 \text{ сидерофиллит} + 0,25 \text{ аннит — } KMg_{1,375}Fe_{1,375}Al_{0,25}[Al_{1,25}Si_{2,75}O_{10}](OH)_2$$

$$S^\circ = 89,92 \text{ э.е., } \Delta S^\circ = -293,02 \text{ э.е.;}$$

* Рассчитанная величина близка к экспериментальному значению энтропии флогопита $75,2 \pm 1,0$ [94].

$$\begin{aligned} & \text{и) } 0,2 \text{ флогопит} + 0,2 \text{ истонит} + 0,2 \text{ сидерофиллит} + 0,2 \text{ аннит} + \\ & + 0,2 \text{ оксилепидомелан} - \text{KMg}_{1,1}\text{Fe}_{1,1}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,6}^{\text{III}}\text{Al}_{0,2}[\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10,3}] \cdot \\ & \cdot (\text{OH})_2 \quad S^0 = 0,8 \cdot 89,92 + 0,2 \cdot 92,95 + 0,99 = 91,52 \text{ э.е.}, \Delta S^0 = 91,52 - \\ & - [15,46 + 1,1 \cdot 7,81 + 1,7 \cdot 6,53 + 1,4 \cdot 6,77 + 2,8 \cdot 4,50 + 6,15 \cdot 49,00 + \\ & + 31,21] = 91,52 - 389,78 = -298,26 \text{ э.е.} \end{aligned}$$

Топаз. Состав топаза представляет твердый раствор двух компонентов — $\text{Al}_2\text{F}_2[\text{SiO}_4]$ и $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{SiO}_4]$, причем максимальное содержание второго компонента не превышает 0,25 молекулы [20]. Гидроксильные группы и фтор в кристаллической решетке минерала связаны с алюминием, поэтому для вычисления энтропии формулу фтористого члена можно представить в виде $0,667\text{Al}_2\text{O}_3$, $0,666\text{AlF}_3\text{SiO}_2$. Для чистого фтор-топаза имеем молекулярный вес 184,04 г/моль; плотность 3,57 г/см³; молярный объем 51,5 см³/моль. Сумма энтропий компонентов $0,667S^0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,666S^0(\text{AlF}_3) + S^0(\text{SiO}_2) = 0,667 \cdot 12,18 + 0,666 \cdot 15,88 + 10,00 = 28,70 \text{ э.е.}$; сумма молярных объемов компонентов: $0,667V(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,666V(\text{AlF}_3) + V(\text{SiO}_2) = 0,667 \cdot 25,6 + 0,666 \cdot 27,3 + 22,7 = 58 \text{ см}^3/\text{моль}$. Разность молярных объемов $51,5 - 58 = -6,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, откуда объемная поправка энтропии $-6,5 \cdot 0,6 = -3,90 \text{ э.е.}$ Энтропия фтор-топаза $28,70 - 3,90 = 24,8 \text{ э.е.}$

Близкое значение энтропии фтор-топаза получается, если вычислить ее исходя из энтропии андалузита — $\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4]$, который близок к топазу по структуре и условиям образования. В этом случае из энтропии андалузита вычитаем энтропию кислорода, а к разности прибавляем удвоенную энтропию фтора (энтропии кислорода и фтора берем по Латимеру): $S^0(\text{Al}_2\text{F}_2\text{SiO}_4) = S^0(\text{Al}_2\text{OSiO}_4) - S^0(\text{O}^{2-}_{\text{кр}}) + 2S^0(\text{F}^-_{\text{кр}}) = 22,28 - 0,5 + 2 \cdot 4 = 29,78 \text{ э.е.}$ Таким образом, для энтропии чистого фтор-топаза можно принять среднее значение 27,3 э.е.

ΔS^0 минерала составляет 137,20 э.е. Поскольку плотность чистого гидроксил-топаза неизвестна, его энтропию вычисляем исходя из энтропии андалузита: $S^0(\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_4) = S^0(\text{Al}_2\text{OSiO}_4) + S^0(\text{H}_2\text{O}) = 22,28 + 9,4 = 31,7 \text{ э.е.}$, $\Delta S^0 = -164,55 \text{ э.е.}$ Используя указанные данные и вводя поправки на энтропию смешивания, получаем значения для промежуточных членов топазового ряда (см. приложение I, II).

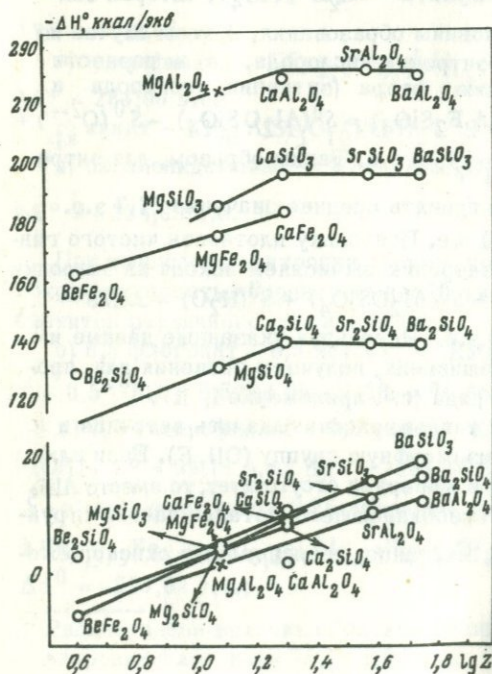
Таким же способом, как для топаза, рассчитывались энтропии и других силикатов, содержащих изоморфную группу (ОН, F). Если алюминий в шестерной координации в минерале отсутствует, то вместо AlF_3 в расчет вводился фторид другого преобладающего металла данной структурной группы — магния, лития, марганца, закисного или окисного железа.

Энтальпия и изобарный потенциал

При полном отсутствии термодинамических данных энтальпия (теплота образования) соединения наиболее просто может быть вычислена на основе правила термохимической логарифмики, установленного А.Ф.Капустинским [80,81]. Согласно этому правилу, теплоты образования однотипных химических соединений, отнесенные к грамм-эквиваленту, являются линейной функцией логарифма порядкового номера для атомов, являющихся электронными аналогами, т.е. относящихся к одной подгруппе или к одному периоду системы Д.И. Менделеева. Проверка правила и приближенная оценка неизвестных значений энтальпии проведена А.Д. Капустинским на примерах галогенидов, окислов и гидридов. Данный метод применим и к более сложным соединениям, например к мета- и ортосиликатам, двойным окислам, карбонатам и т.п. Однако в некоторых случаях он требует определенного видоизменения. Так, на фиг. 1 показана зависимость энтальпии от логарифма порядкового номера атома для метасиликатов, ортосиликатов и двойных окислов элементов второй группы. Данные по энтальпиям силикатов (см. табл. 3) взяты из работы Р.Г. Гребенщикова [57], в которой принято новое значение теплоты образования кварца, полученное Уайзом, Маргрейвом и др. [283].

Из четырех верхних графиков фиг.1, где в соответствии с правилом Капустинского отложены эквивалентные части теплот образования, видно, что зависимость от логарифма порядкового номера не прямолинейна, а проходит через максимум в точках соединений кальция. Такое

несоответствие правилу термохимической логарифмики обусловлено тем, что, как можно видеть из табл. 2, теплоты образования самих щелочных земель возрастают как от Be, так и от Ba к Ca. В то же время зависимость теплот образования из окислов от логарифма порядкового номера элемента для всех рассматриваемых соединений (см. нижнюю часть фиг. 1) имеет четко выраженный линейный характер и вполне со-



Фиг. 1. Зависимость теплот образования метасиликатов, ортосиликатов и двойных окислов элементов второй группы от логарифма порядкового номера атома

Таблица 2

Стандартные теплоты и изобарные потенциалы образования окислов из элементов, принятые для расчета величин энтальпии и изобарного потенциала силикатов

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$-\Delta Z_{298}^0$ ккал/моль	Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$-\Delta Z_{298}^0$ ккал/моль
Al ₂ O ₃ (корунд)	400,4 [92]	378,078	SrO	144,4 [95]	137,285
B ₂ O ₃	303,64 [92]	284,725	TiO ₂ (рутил)	225,5 [92]	212,283
BaO	139,06 [95]	131,993	ZnO (цин- кит)	83,30 [95]	76,14
BeO (бромел- лит)	141,1 [189,92]	136,1 144,35	AlF ₃	358,0 [92]	339,05
CaO	151,79 [189,95]		CaF ₂ (флюо- рит)	290,3 [277]	277,7
FeO (вюстит)	63,80 [95]	58,758	CaCO ₃ (каль- цит)	288,45 [277]	269,78
Fe ₂ O ₃ (ге- матит)	196,8 [95]	177,2	FeF ₂	160 [92]	150
H ₂ O (жид- кость)	68,317 [95]	56,691	FeS (пирро- тин)	23,81 [95]	23,9
K ₂ O	86,8 [92]	76,986		144,35	
Li ₂ O	143,1 [92]	134,348	FeF ₃	235,0 [92]	-
MgO (пери- клайз)	143,7 [92]	135,981	LiF	146,6 [92]	139,746
MnO	92,0 [277]	86,8	MgF ₂	268,7 [92]	256,005
Na ₂ O	99,4 [92]	90,125	(селлаит)		
PbO	52,41 [92]	45,134	MnF ₂	189,5 [92]	179,4
SiO ₂ (кварц)	217,63 [238]	204,64	MnS (ала- бандин)	51,01 [95]	52,0
			NaCl (галит)	98,26 [92]	91,788
			ZnS (сфа- лерит)	49,2 [95]	48,067

ответствует правилу Капустинского. Таким образом, констатируя определенные отклонения от правила термохимической логарифмики в первоначальной формулировке, можно вместе с тем распространить его применимость к тепловым эффектам образования соединений из окислов, притом даже в том случае, если энтальпии самих окислов не подчиняются указанному правилу.

Графики теплот образования соединений из окислов, находящиеся в нижней части фиг. 1, позволяют экстраполировать величину теплоты образования из окислов для шпинели (-3 ккал/моль), а затем рассчитать энтальпию этого минерала (-547 ккал/моль). Как известно, соединения бериллия как элемента, стоящего в начале группы, сильно отклоняются от термодинамических зависимостей подобного типа. Поэтому определить величину энтальпии хризоберилла путем непосредст-

венной экстраполяции невозможно. Однако, сравнивая теплоты образования из окислов для Mg_2SiO_4 , Be_2SiO_4 и $MgAl_2O_4$, можно примерно подсчитать тепловой эффект для хризоберилла ($-2,4$ ккал/моль) и с удовлетворительной точностью его энтальпию (-546 ккал/моль)*.

Использование правила термохимической логарифмики и других аналогичных закономерностей, например зависимости энтальпии солей от нормального электродного потенциала катиона [166], для расчета энтальпий сложных силикатов невозможно. В этом случае более приемлем метод сопоставления свойств однотипных соединений, разработанный М.Х. Карапетьянцем. Он впервые отметил линейную зависимость между энтропией и теплоемкостью в некоторых группах соединений (карбонаты, окислы, галогениды и др.) и предложил вычислять неизвестные величины энтропии по имеющимся для этих соединений значениям теплоемкости. В последующих работах М.Х. Карапетьянц [88,89,90] обосновал возможность широкого применения указанного метода и, используя линейную зависимость между энтальпией и изобарным потенциалом, приближенно определил эти термодинамические константы для большого числа различных соединений.

В общем виде уравнение для приближенных расчетов имеет следующий вид: $g_2 \cong Ag_1 + B$, где g_1 и g_2 — два сопоставимых свойства группы соединений, а A и B — постоянные величины, определяемые путем подстановки известных значений g_1 и g_2 . Наиболее точные результаты достигаются в случае применения уравнения к группе соединений с наибольшей степенью подобия, т.е. к определенным соединениям (хлоридам, фторидам, ортосиликатам и т.д.) элементов какой-либо одной подгруппы или периода, и для определения близко сопоставимых свойств, например, энтропии и теплоемкости, энтальпии и изобарного потенциала.

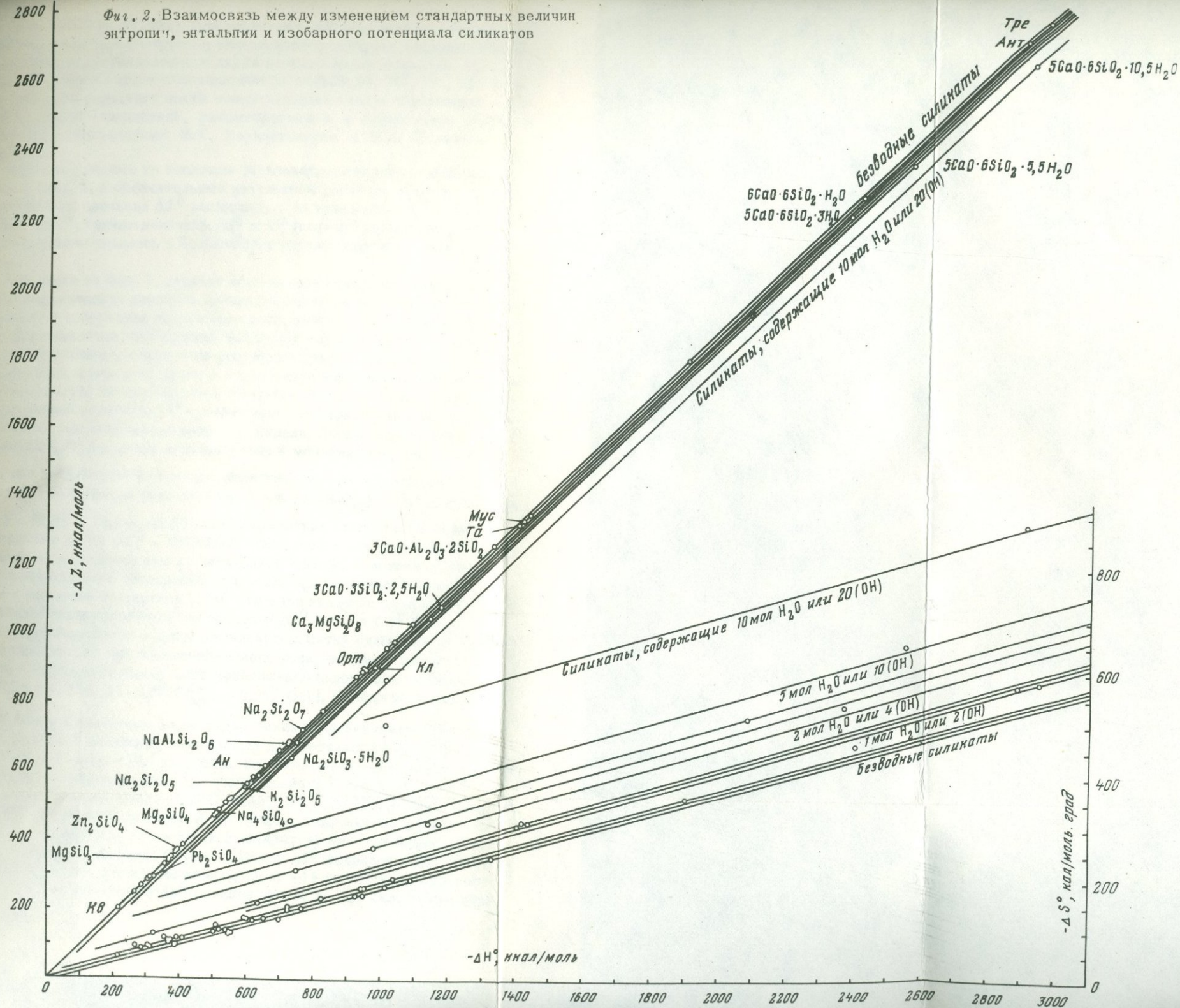
Однако удовлетворительные данные можно получить и в более общих случаях. Так, например, М.Х. Карапетьянц использовал приближенные уравнения, связывающие величины энтальпии и изобарного потенциала хлоридов всех металлов. Он же допускает возможность определения энтальпии при помощи зависимости $\Delta H^0 = \Delta S^0 + B$, хотя и отмечает пониженную точность этого уравнения, обусловленную несоизмеримостью величин ΔH^0 и ΔS^0 [88–90].

Проведенный нами анализ имеющихся термодинамических данных по силикатам позволил получить приближенные уравнения для расчета энтальпии исходя из величины изменения энтропии, а также показал наличие довольно точной общей зависимости энтальпии и изобарного потенциала для всего класса силикатов в целом (фиг. 2). Для построения графиков и вывода уравнений были использованы экспериментальные данные из справочных пособий и статей [14, 277, 121, 135, 151,

* Экспериментальные величины ΔH^0_{298} составляют $-551,2$ ккал/моль для шпинели и -545 ккал/моль для хризоберилла [92].

2163

Фиг. 2. Взаимосвязь между изменением стандартных величин энтропии, энтальпии и изобарного потенциала силикатов



91, 235, 282, 234, 57, 192]. При этом все величины, опубликованные до 1963 г., были пересмотрены с учетом нового значения теплоты образования кварца, установленного двумя независимыми методами [254, 283] и принятого в целом ряде последних работ [238, 57, 281, 192, 93]. Кроме того, при пересчете взяты новые значения теплот образования окислов и других соединений, рекомендованные в справочнике [189] и в таблицах, составленных М.Х. Карапетьянцем и М.Л. Карапетьянцем [92].

Исходные данные по теплотам образования окислов и солей приведены в табл. 2, а окончательные результаты расчетов — в табл. 3. Отсутствующие значения ΔZ^0 вычислялись по уравнению $\Delta Z^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0$, причем величины ΔS^0 и S^0 (если последняя была неизвестна) рассчитывались в большинстве случаев способом, описанным выше.

Как видно из фиг. 2, главная особенность корреляционных связей термодинамических констант силикатов заключается в их четкой зависимости от содержания воды в минерале: точки для безводных силикатов, для силикатов, содержащих различное количество гидроксильных групп или молекул, ложатся на различные прямые, расположенные примерно параллельно друг другу в последовательности увеличения содержания воды. Эта закономерность объясняется прежде всего уменьшением численной величины ΔS^0 (увеличением ее отрицательного значения) с увеличением содержания воды в минерале. Легко видеть, что одна молекула H_2O , входящая дополнительно в минерал, или, что то же самое, две гидроксильные группы, замещающие один ион кислорода, уменьшают ΔS^0 соединения примерно на 46 э.е. [$S^0(H_2O_{кр}) - S^0(H_2) - 0,5S^0(O_2) = -9,4 - 31,19 - 24,5 = -46,29$ э.е.]. Вследствие этого и в согласии с уравнением $\Delta H^0 - \Delta Z^0 = 298,15\Delta S^0$ примерно на -14 ккал ($-46,29 \cdot 298,15$) уменьшается разность между энтальпией и изобарным потенциалом, т.е. сравнительно с энтальпией последний при увеличении содержания воды в минерале возрастает (отрицательное значение уменьшается).

Аналогичное влияние на соотношения ΔS^0 , ΔH^0 и ΔZ^0 будет оказывать вхождение фтора в кристаллическую решетку силикатов. Уменьшение величины ΔS^0 при замещении одного иона кислорода на два иона фтора в соединении может быть приближенно подсчитано по формуле [$2S^0(F^-_{кр}) - S^0(F_2) - [S^0(O^{2-}_{кр}) - 0,5S^0(O_2)]$]. Принимая энтропии

ионов фтора и кислорода в кристаллических соединениях по Латимеру [121], получаем величины, меняющиеся для металлов различной валентности от $-15,2$ до $-17,1$ кал. Если же взять данные А.Ф. Капустинского и К.Б. Яцимирского [85], то уменьшение ΔS^0 составит $-17,4$ кал. Эти значения очень близки к величинам, полученным для более простой системы соединений, состоящей из окислов, гидроокисей и фторидов различных металлов, для которой в литературе имеется большое количество надежных данных. Разность между ΔS^0 фторидов и ΔS^0 соответствующих им окислов колеблется здесь от -14 до -18 кал, а разность между ΔS^0 гидроокисей и ΔS^0 окислов от -46 до -50 кал. Таким обра-

Таблица 3

Термодинамические величины силикатов, принятые для вывода приближен

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	- ΔH из окислов		$-\Delta H_{ок/п}$ (изокаттона), ккал/моль индивидуальное среднее
		ккал/моль	% к ΔH_{298}^0	
K_4SiO_4	477,9 [151]	87,5	18,1	17,5
K_2SiO_3	372,8 [151]	68,4	18,3	22,8
$K_2Si_2O_5$	593,8 [151]	71,7	12,1	17,9
$K_2Si_4O_9$	1035,3 [151]	77,9	7,5	13,0
$K[AlSi_2O_6]$ лейцит	725,0	46,2 [102]	6,4	11,6
$K[AlSi_3O_8]$ ортоклаз	947,7	51,0 [102]	5,4	10,2
$K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$	6565 [91]	375	5,7	10,1
$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	1421,1	55,9 [192]	3,9	8,0
мусковит				
$KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$ фтор-флогопит	1520,5 [192]	67,9	4,5	8,5
Na_4SiO_4	510,0 [277]	93,6	18,3	18,7
Na_2SiO_3	376,8 [277]	59,6	15,8	19,9
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	732,2 [277]	73,6	10,0	24,5
$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	1014,2 [277]	82,4	8,1	27,4
$Na_2Si_2O_5$	600,8 [277]	66,2	10,9	16,6
$Na_2Si_3O_7$	827,3 [151]	75,0	9,1	15,0
$Na[AlSiO_4]$ нефелин	498,4	30,9 [102]	6,2	10,3
$NaAl[Si_2O_6]$ жадеит	721,7	36,6 [102]	5,1	9,1
$Na[AlSi_3O_8]$ альбит	938,7	35,9 [102]	3,8	7,2
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1242 [14]	89	7,2	12,7
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	1442 [14]	71,6	5,0	9,0
Ba_2SiO_4	560,4	64,5 [57]	11,5	21,5
$BaSiO_3$	394,8	38,0 [57]	9,6	19,0
$Ba_2Si_3O_8$	1013,5	82,4 [57]	8,1	16,5
$BaSi_2O_5$	615,7	41,3 [57]	6,7	13,8
Sr_2SiO_4	556,4	50,0 [57]	9,0	16,7
$SrSiO_3$	393,2	31,2 [57]	8,0	15,6
Ca_3SiO_5	700,0 [14]	27,0	3,9	6,7
Ca_2SiO_4 ларнит	553,9 [14]	32,7	5,9	10,9
$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$ гилле-брандит	636,8	37,7 [102]	5,6	11,9

ных уравнений

$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Вычис- ленная погреш- ность, %	$-\Delta Z_{298}^0$, ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	$-\Delta S_{298}^0$, э.е.	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Вычис- ленная погреш- ность, %
-	-	-	-	-	-	-
-	-	350,45	33,5	75,42	378	+1,4
-	-	558,53	43,6	118,82	615	+3,6
-	-	974,12	63,5	205,92	1092	+5,4
718	-1,4	685,0	44,0	134,23	699,5	-3,5
945	-0,8	894,3	52,5	179,23	946	-0,2
6547	-0,3	-	-	-	-	-
1433	+0,8	1330,1	69,0	305,48	1421	0,0
1530	+0,6	1438,1	75,9	276,62	-	-
-	-	479,8	46,8	104,80	538	+5,5
-	-	354,4	27,2	75,40	377	0,0
-	-	640,8	74	306,85	758	+3,7
-	-	867,6	112	492,09	1026	+1,2
-	-	566,1	39,4	116,70	603	+0,4
-	-	777,7	51,6	158,00	830	+0,3
496,6	-0,4	471,1	29,7	91,87	468	-6,0
724	+0,3	679,0	31,9	143,79	749	+3,7
951	+1,3	885,4	50,2	178,37	941	+0,2
1221	-1,7	-	-	-	-	-
1447,6	+0,4	-	-	-	-	-
-	-	534,2	43,5	91,00	533	-4,8
-	-	375,2	26,8	67,20	403	+2,0
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	529,4	37,4	90,5	530	-4,8
-	-	373,0	22,9	67,80	406	+3,3
712	+1,7	665,2	40,3	116,61	673	-3,8
550,3	-0,6	526,5	30,5	91,94	538	-2,8
630,2	-1,0	592,5	38,4	148,95	642	+0,8

Таблица 3 (продолжение)

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	- ΔH из окислов		$-\Delta H_{ок/п}$ (изокаттона), ккал/моль индивидуальное среднее
		ккал/моль	% к ΔH_{298}^0	
$Ca_3Si_2O_7$ ранкинит	944,6 [151]	54,0	5,7	10,8
$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ афвиллит	1442,5 [3]	47,0	4,1	9,4
$CaSiO_3$ волластонит	390,6	21,2	5,4	10,6
		[102]		
$6CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ ксонотлит	2406,9 [3]	122	5,1	10,2
$4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1,5H_2O$ фошагит	1439,1 [3]	76,5	5,3	10,9
$CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ океанит	749,9 [3]	26,3	3,5	8,8
$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ гиrolит	1175,3 [3]	48,0	4,1	9,6
$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 3H_2O$ риверсейдит	2373,8 [3]	104,1	4,4	9,5
$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$ тоберморит	2555,0 [3]	114,5	4,5	10,4
$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 10,5H_2O$ пломбие- рит	2910,0 [3]	127,9	4,4	11,6
$Ca_3Mg[SiO_4]_2$ мервинит	1091,4 [151]	57,0	5,2	9,5
$CaMg[SiO_4]$ монтичеллит	540,8	27,6	5,1	9,2
		[102]		
$Ca_2Mg[Si_2O_7]$ акерманит	926,5 [151]	43,9	4,7	8,8
$CaMg[Si_2O_7]$ диопсид	767,3	36,5	4,7	9,1
		[102]		
$Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ тремо- лит	2952,2	120,8	4,1	8,1
		[102]		
$CaTi[SiO_4]O$ сфен	621,8	26,9	4,3	9,0
		[102]		
$Ca_2[Al_2SiO_7]$ геленит	952,7 [151]	31,1	3,3	6,2
$Ca[Al_2Si_2O_8]$ анортит	1009,3	21,8	2,2	4,4
		[102]		
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1328,4 [14]	37,4	2,8	5,3
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	1902,6 [14]	44,6	2,3	5,0
$CaAl_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$ лавсонит	1161,3	37,2	3,2	7,4
		[102]		
$Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 7H_2O$ леон- гардит	3397,3	73,7	2,2	5,3
		[102]		
Mg_2SiO_4 форстерит	520,1	15,1	2,9	5,0
		[102]		
$MgSiO_3$ клиноэнстатит	370,0	8,7	2,3	4,3
		[102]		
$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ тальк	1414,8	44,9	3,2	6,4
		[102]		
$Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ антофиллит	2888,4 [151]	72,9	2,5	4,9
$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ серпентин	2085,3	79,1	3,8	7,9
		[95]		
Be_2SiO_4 фенакит	515,8	12,0	2,3	4,0
		[192]		
$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ каолинит	987,0	14,7	1,5	3,7
Mn_2SiO_4 тефроит	413,4	11,8	2,8	3,9
		[102]		

$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Вычис- ленная погреш- ность, %	$-\Delta Z_{298}^0$, ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	$-\Delta S_{298}^0$, э.е.	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	Вычис- ленная погреш- ность, %
939	-0,6	-	-	-	-	-1
1144	+0,1	1052,3	74,6	302,88	1137,5	-0,4
389	-0,4	370,2	19,6	68,37	409	+4,6
2402	-0,2	2269,4	121,3	462,21	2320	-3,6
1431	-0,5	1347,1	78,95	302,97	1368	-4,9
753	+0,4	686,0	40,9	211,95	772	+2,9
1176	+0,1	1085,1	64,9	303,77	1197	+1,9
2376	+0,1	2213,8	122,65	537,83	2364	-0,4
2547	-0,3	2360,2	146,15	653,50	2552	-0,1
2889	-0,7	2646,1	193,15	884,15	2886	-0,8
1092,4	+0,1	1037,1	60,5	182,22	1032	-5,4
542,3	+0,3	512,7	25,9	94,35	551	+1,9
932	+0,6	884,3	50,0	158,25	901	-2,8
770	+0,4	725,6	34,2	139,58	799	+4,2
2976	+0,8	2778,1	131,2	579,43	2933	-0,6
619,7	-0,3	588,0	30,9	113,40	620	-0,3
945,6	-0,7	904,3	47,4	162,16	922	-3,1
1011,5	+0,2	955,6	48,4	180,11	1021	+1,2
1325	-0,2	(1257,8	61	236,77)	1331	+0,2
1900,5	-0,1	1796,6	-	355,52	1980	+4,0
1148	-1,1	1076,9	56,8	283,13	1144	-1,5
3391	-0,2	3146,9	220,4	840,59	3267	-3,8
519,4	-0,1	491,7	22,75	95,37	522	+0,2
371	+0,3	349,3	16,22	69,59	381	+0,2
1403,5	-0,8	1324,2	62,34	304,30	1460	+3,2
2887	0,0	(2716,7	134	575,99)	2879	-0,3
2054	-1,5	1928,6	107,6	500,40	2025	-2,9
518,2	+0,5	488,5	15,37	91,69	502	
991,5	+0,5	910,4(8)	48,5	256,96	973	
416	+0,7	390,1	39,0	78,68	-	

Таблица 3 (окончание)

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	$-\Delta H$ из окислов		$-\Delta H$ ок/п (изокатиона) ккал/моль индивидуаль- ное среднее	
		ккал/моль	в % к $-\Delta H_{298}^0$		
MnSiO ₃ родонит	315,6	5,9 [102]	1,9	3,0	4,9
Fe ₂ SiO ₄ фаялит	358,4 [151]	13,2	3,7	4,4	
FeSiO ₃ ферросилиит	288,3 [151]	6,9	2,4	3,4	
Zn ₂ SiO ₄ виллемит	395,5 [151]	11,5	2,9	3,8	
ZnSiO ₃	306,8 [151]	6,0	2,0	3,0	
Pb ₂ SiO ₄	324,9	2,5 [192]	0,8	0,8	0,5
PbSiO ₃ аламосит	271,0	1,0 [192]	0,4	0,5	

зом, на графиках фиг. 2 линия зависимости $\Delta H^\circ - \Delta S^\circ$ для силикатов с двумя атомами фтора будет проходить между линией для силикатов с двумя гидроксилами и линией для безводных силикатов ближе к последней. Вывести уравнение этой зависимости было невозможно в связи с почти полным отсутствием экспериментальных термодинамических данных для фторосиликатов.

Вторая особенность графиков на фиг. 2 заключается, как это и следовало ожидать, в различии зависимости $\Delta H^\circ - \Delta S^\circ$ для силикатов с разными катионами. Имея одинаковый коэффициент A , равный для безводных силикатов 5472 и для водных силикатов 5225, уравнения $\Delta H^\circ = A\Delta S^\circ + B$ для различных силикатов отличаются по величине коэффициента B , который зависит (что особенно интересно и важно) от положения катиона в периодической системе элементов. Так, для безводных силикатов металлов, стоящих в начале трех первых групп — Be, Mg, Al и, надо полагать, Li, коэффициент B равен нулю, т.е. прямая зависимости $\Delta H^\circ - \Delta S^\circ$ проходит через начало координат. Для безводных силикатов и алюмосиликатов Na и K коэффициент B равен +35, а для силикатов и алюмосиликатов Ca (в том числе и Mg-содержащих), Sr и Ba он составляет -35. Силикаты металлов, стоящих в середине больших периодов — Mn, Fe, Zn, Pb, имеют положительный коэффициент B , причем его числовое значение в общем возрастает с увеличением порядкового номера элемента. Знак коэффициента B в формуле для силикатов совпадает со знаком этого коэффициента в формуле зависимости $\Delta H^\circ - \Delta S^\circ$ для окислов соответствующих металлов.

Идентичные вариации коэффициента B намечаются и для водных силикатов. Так, если общее для всех водных силикатов уравнение имеет вид $\Delta H^\circ = 5225\Delta S^\circ + B$, где B в первую очередь зависит от содержания воды в минерале, то в группе минералов с одинаковым количеством

$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Вычис- ленная погреш- ность, %	$-\Delta Z_{298}^0$ ккал/моль	S_{298}^0 э.е.	$-\Delta S_{298}^0$ э.е.	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	Вычис- ленная погреш- ность, %
319,3	+1,2	296,4	24,5	61,09	-	-
359,0	+0,3	334,3	34,7	80,86	-	-
291	+1,0	270,0	23,0	61,49	-	-
398,4	+0,7	371,3	31,4	81,00	-	-
310,4	+1,2	(287,3	22,5	65,45)	-	-
-	-	(298,4)	44,6	88,88	-	-
-	-	(251,0)	26,2	67,29	-	-

молекул воды коэффициент B , равный какой-то величине B' для силика-
тов Li, Be, Mg и Al, будет составлять $B' + 35$ для силикатов Na и K и
 $B' - 35$ для силикатов Ca, Ca-Mg, Sr, Ba. Значение коэффициента
 B' (положительная величина) для силикатов с различным количеством
молекул воды или соответственно гидроксильных групп составляет:

$1\text{H}_2\text{O} - 130,2$ $2\text{H}_2\text{O} - 370,3$ $3\text{H}_2\text{O} - 480,4$ $4\text{H}_2\text{O} - 590,5$ $5\text{H}_2\text{O} - 810,6$ $6\text{H}_2\text{O} -$
 $-985,7$ $7\text{H}_2\text{O} - 1160,8$ $8\text{H}_2\text{O} - 1335,9$ $9\text{H}_2\text{O} - 1510,1$ $10\text{H}_2\text{O} - 1685,1$ $11\text{H}_2\text{O} - 1860$.

Рассмотренные особенности соотношения $\Delta H^0 = A\Delta S^0 + B$ проявля-
ются, как это видно из фиг. 2, и для соотношения $\Delta Z^0 = A\Delta H^0 + B$,
только здесь, вследствие большей сопоставимости величин ΔZ^0 и ΔH^0 ,
коэффициент B может быть принят одинаковым для силикатов различ-
ных металлов в пределах отдельных расчетных групп. Так, для всех
безводных силикатов (за исключением силикатов Fe и Pb) зависимость
изобарного потенциала от энтальпии удовлетворительно описывается
простым уравнением $\Delta Z^0 = 0,944\Delta H^0$, погрешность которого в большин-
стве случаев не превышает $\pm 0,5\%$. В соотношениях для водных сили-
катов коэффициент B больше нуля и увеличивается с возрастанием со-
держания гидроксильных групп (молекул воды) в минерале. Эти соотно-
шения, как и уравнение для безводных силикатов, нами не использовались, так
как изобарный потенциал вычислялся по формуле $\Delta Z^0 = \Delta H^0 - 298,15\Delta S^0$.

Вычисленные по указанным формулам значения энтальпии и их по-
грешность по сравнению с экспериментальными данными приведены в
табл. 3. Как видно из таблицы, средняя погрешность близка к 2,5%, а
наибольшие отклонения достигают $\pm 5,5\%$. Такие значительные отклоне-
ния расчетных величин от экспериментальных, как указывалось выше,
объясняются тем, что порядок значений энтальпии (в килокалориях) в
1000 раз больше порядка величин энтропии и ее изменения (в калориях).

Более точный и универсальный способ расчета теплоты образования сложных силикатов разработан нами на основе метода изоконпонент, предложенного С.А. Шукаревым [225]. Рассматривая термическую устойчивость окислов железа, марганца и других металлов, С.А. Шукарев обратил внимание на то, что тепловые эффекты зависят не только от кристаллохимических особенностей, но и прежде всего от массы соединения, влияние которой можно устранить, если сопоставить доли теплот образования, приходящиеся на грамм-атом соединения (изоатомы), на грамм-атом металла (изометаллы) или на грамм-атом кислорода (изоксигены), входящих в грамм-формулу.

Метод изоконпонент получил дальнейшее развитие в работах В.И. Лебедева и Р.Г. Гребенщикова. Первый автор применил метод С.А. Шукарева для анализа последовательности кристаллизации силикатов в природе, используя при этом изоконпоненты, полученные не из стандартных энтальпий, как в работе С.А. Шукарева, а из теплот образования соединений из окислов [122]. Таким образом, В.И. Лебедев еще более усовершенствовал метод изоконпонент, исключив из сравнительного анализа влияние стандартных величин энтальпии самих минералообразующих окислов. Р.Г. Гребенщиков [57] использовал изоконпоненты теплот образования из окислов для интерполяции неизвестных величин энтальпии силикатов Ba, Sr и Ca. Применение метода изоконпонент в этой модификации для приближенного расчета энтальпии сложных силикатов весьма перспективно, так как теплоты образования из окислов составляют лишь незначительную долю от величины стандартной энтальпии (см. табл. 3), что существенно снижает погрешность расчетов. Наиболее удобными для этой цели оказались изокатионы, полученные путем деления теплот образования из окислов на количество атомов катионов (исключая атомы водорода) в грамм-формуле (табл. 3). Анализ этих цифр показывает, что величины изокатион силикатов определенным образом связаны с положением металлов в периодической системе.

1. Изокатионы простых силикатов K, Na, Ba и Sr, т.е. металлов, стоящих в середине и в конце двух первых групп, сильно варьируют в зависимости от соотношения атомов металла и кремния в соединении. Поэтому экстраполяция неизвестных изокатион и расчет стандартных величин энтальпии должны производиться в данном случае, как показал Р.Г. Гребенщиков [51], отдельно для силикатов каждого металла.

2. Изокатионы всех сложных силикатов K, Na и, по-видимому Ba и Sr (включая водные и фторсодержащие) мало отличаются друг от друга и в среднем близки к -10 ккал/моль. Такой же порядок изокатион характерен для кальциевых и магниевых-кальциевых силикатов. Следовательно, приближенный расчет энтальпии минералов данной группы может производиться по формуле:

$$\Delta H_{298}^0 = -9,7n + \sum_k \Delta H_{\text{ком}}^0,$$

где n — число атомов катионов в грамм-формуле, исключая атомы водорода, $\Delta H_{\text{ком}}^0$ — стандартная энтальпия простого компонента ми-

нерала — окисла, фторида и т.д., k — количество единиц каждого компонента.

3. Силикаты металлов, стоящих в начале трех первых групп — Be, Mg, Al и, вероятно, Li, имеют близкие величины изокатион порядка —5 ккал/моль. К этим соединениям относятся алюмосиликаты кальция, занимающего, таким образом, как бы промежуточное положение между сильными и слабыми катионами, а также силикаты таких металлов, как Mn, Fe, Zn. Для расчета энтальпии силикатов этой плеяды можно принять уравнение

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -4,9n + \sum k \Delta H_{\text{ком}}^{\circ}$$

В табл. 3 приведены значения энтальпии силикатов, рассчитанные по указанным формулам, и их погрешность. Как видно из таблицы, средняя погрешность расчетных величин всего $\pm 0,6\%$ при максимальных отклонениях $\pm 1,7\%$. Погрешность вычислений может быть еще более снижена, если величины изокатион соединений принимать с учетом структурного типа последних, т.е. руководствуясь принципом однотипности или подобия, введенным в термодинамические расчеты В.А.Киреевым [100] и М.Х. Карапетьянцем [87]. Таким образом, в приложении к расчету теплот образования сложных силикатов метод изокомпонент имеет ряд больших преимуществ. Несмотря на свою простоту, он дает гораздо более точные результаты, чем метод сравнения, и позволяет рассчитывать энтальпии многих сложных минералов, например бор- и фтор-силикатов, щелочных и известково-магнезиальных алюмосиликатов, содержащих железо и марганец, алюмосиликатов бериллия и лития, для которых пока невозможно получить расчетные уравнения исходя из метода сравнения.

Необходимо указать, что теоретической основой метода изокомпонент в применении его к расчету стандартных теплот образования минералов является известный закон Гесса, согласно которому конечный тепловой эффект (теплота образования соединения из элементов в стандартном состоянии) может быть определен по алгебраической сумме тепловых эффектов промежуточных реакций (в данном случае сумма стандартных энтальпий окислов и теплоты образования из окислов). Если в минерале, кроме кислорода, есть другие анионы (фтор, хлор, сера), в сумму теплот входят стандартные энтальпии не только окислов, но также других простых соединений: фторидов, сульфидов, хлоридов, иногда карбонатов. Следовательно, изокомпонентный метод расчета энтальпии по своим приемам аналогичен принятому для силикатов способу подсчета энтропии. Заметим также, что использованные И.И. Гинзбургом [32] и Ф.А. Летниковым [125] приемы расчета энтальпий сложных силикатов путем алгебраического суммирования энтальпий более простых силикатов или силикатов и окислов, по существу, представляют грубо приближенный вариант метода изокомпонент.

Используя метод изокомпонент, мы произвели расчет стандартных теплот образования многих сложных силикатов, характерных для гид-

ротермальных процессов. Энтальпии минералов, представляющих твердые растворы, находили путем пропорционального суммирования величин энтальпии конечных членов изоморфных серий. Как известно, такое упрощение допустимо только при условии идеальной сместимости фаз, что, вероятно, осуществляется при изоморфизме фтора и гидроксида в силикатах без перестройки кристаллической решетки. В этих случаях, т.е. при близкой к нулю величине приращения энтальпии, изобарный потенциал изоморфной смеси будет уменьшаться примерно на 0,3 ккал при увеличении энтропии на 1 э.е., что значительно меньше точности данного метода.

Но многие природные силикаты (скаполиты, магнезиально-железистые амфиболы, слюды, хлориты, турмалины и даже плагиоклазы), хотя они и относятся к непрерывным изоморфным рядам, вследствие сложности своего химического состава имеют, вероятно, значительную неупорядоченность структуры и не представляют идеальных растворов. Поэтому термодинамические величины таких сложных силикатов не должны являться простой суммой свойств конечных членов изоморфных серий и будут включать значительные приращения не только энтропии и изобарного потенциала, но также и энтальпии. К сожалению, учесть эти приращения при расчете термодинамических величин сложных изоморфных смесей в связи с полным отсутствием экспериментальных данных пока не возможно. В качестве примера использования метода изоконпонент приведем расчет величин стандартной энтальпии биотита, хлорита и турмалина.

Биотит. Минералы группы слюд в термодинамическом отношении слабо изучены. Экспериментальные данные имеются только для мусковита и фторфлогопита. По определению Барани [102], теплота образования мусковита из окислов $-55,9 \pm 1,3$ ккал/моль, что дает при делении на семь катионных единиц ($K + 3Al + 3Si$) изокатиону, равную -8 ккал. Как будет показано в гл. 4, указанная величина скорее всего занижена. Расчет изобарного потенциала мусковита из реакций, изученных Гаррелсом [27] и Хемли [256], и последующие вычисления с использованием этой величины дают теплоту образования мусковита из окислов, равную -68 ккал/моль, и изокатиону $-9,7$ ккал, т.е. среднее значение последней константы для алюмосиликатов калия (см. табл. 3).

Стандартная теплота образования фторфлогопита $-1520,5 \pm 1,2$ ккал/моль, по Барани [102]. Представляя состав фторфлогопита как $0,5 K_2O \cdot MgF_2 \cdot 2MgO \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, вычисляем теплоту образования минерала из фторидно-окисных компонентов: $-1520,5 = 0,5 \cdot 86,8 + 268,7 + 2 \cdot 143,7 + 0,5 \cdot 400,4 + 3 \cdot 217,63 = -67,9$ ккал. Деление этой величины на 8 катионных единиц дает изокатиону $-8,5$ ккал. Поскольку изокатионы силикатов магния — форстерита и клиноэнстатита — по абсолютной величине больше изокатион силикатов железа — фаялита и ферросилита (см. табл. 3), следует ожидать, что железистые члены изоморфного ряда биотита будут иметь изокатионы, близкие к изокатиону фторфлогопита, которая по абсолютной величине, видимо, несколько

меньше изокатионы гидроксилфлогопита. Исходя из приведенных рассуждений, мы приняли для смешанных магнезиально-железистых слюд группы биотита величину изокатионы, равную $-9,1$ ккал, т.е. среднюю между максимальным ($9,7$) и минимальным ($8,5$) численными значениями. Таким образом, стандартная энтальпия среднего состава биотита, принятого для последующих расчетов, $\text{KMg}_{1,1}\text{Fe}_{1,1}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,6}^{\text{III}}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{2,8}$.

$\cdot \text{O}_{10,3}(\text{OH})_2$ составит $-\Delta H_{298} = 0,5 \cdot 86,8 + 1,1 \cdot 143,7 + 1,1 \cdot 63,8 + 0,3 \cdot$

$\cdot 196,8 + 0,7 \cdot 400,4 + 2,8 \cdot 217,63 + 68,32 + 8 \cdot 9,1 = 1361$ ккал/моль.

Хлорит. Минералы группы хлорита представляют изоморфные смеси двух компонентов: серпентина (антигорита) $-\text{Mg}_6\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ и амезита $-\text{Mg}_4\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, причем Mg^{2+} может заменяться Fe^{2+} а $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ [11,20,182]. Для серпентина имеется надежное определение теплоты образования из окислов, составляющее $-79,1$ ккал/моль [95], что дает изокатиону $-7,9$ ккал. Экспериментальные термодинамические данные для ферроантигорита, а также для магнезиальных и железистых разновидностей амезита отсутствуют. Учитывая данные табл. 3, для них можно принять среднюю величину изокатионы железистых и глиноземистых силикатов, равную $-4,9$ ккал. Так, взятый нами для расчетов состав хлорита $(\text{Mg}_{2,7}\text{Fe}_{2,3}^{\text{II}})\text{Al}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}^{\text{III}}$

$[\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{3,1}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (диабантит) можно представить как изоморфную смесь следующих минералов: $0,27$ антигорит + $0,27$ ферроантигорит + $+0,18$ амезит + $0,18$ ферроамезит (дафнит) + $0,10$ магниокронстедтит $(\text{Mg}_4\text{Fe}_2^{\text{III}}[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8)$. Отсюда средняя изокатиона минерала составит: $-7,9 \cdot 0,27 - 4,9 \cdot 0,73 = -5,71$ ккал, а величина стандартной энтальпии $-\Delta H_{298} = 2,7 \cdot 143,7 + 2,3 \cdot 63,8 + 0,185 \cdot 196,8 + 0,75 \cdot 400,4 + 3,1 \cdot 217,63 + 4 \cdot 68,32 + 9,97 \cdot 5,71 = 1876,3$ ккал/моль. В свете установленных закономерностей изменения изокатион в различных соединениях совершенно невероятными выглядят величины изобарного потенциала железистых хлоритов, полученные М.М. Ермолаевым и без критического пересмотра помещенные в справочнике [95]. Например, для магнезиального амезита $\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ приводится $\Delta Z_{298}^\circ = -1979,4$ ккал, которая при соответствующем пересчете дает изокатиону изобарного потенциала $-4,55$ ккал, близкую к взятой нами. В то же время из величины $\Delta Z_{198} = -1855,4$ ккал, приведенной для железистого мезита $\text{Fe}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, получается изокатиона $-23,2$ ккал.

Турмалин. Шелочные алюмосиликаты в общем характеризуются высоким значением изокатион. Однако, анализируя данные табл. 3, можно заметить, что, во-первых, абсолютные величины изокатион уменьшаются с увеличением отношения $(\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg})/(\text{K}, \text{Na})$ и, во-вторых, изокатионы натриевых минералов на $2-3$ ккал меньше соответствующих им по указанному соотношению калиевых алюмосиликатов. Поскольку в турмалине на одну формульную единицу натрия приходит-

ся 18 единиц других катионов, следует ожидать, что его изокатиона будет ближе к средней изокатионе щелочноземельных алюмосиликатов, чем к изокатионе щелочных алюмосиликатов. Графическая интерполяция зависимости изокатиона от отношения $(\text{Si} + \text{Al} + \text{Mg})/(\text{K}, \text{Na})$, построенной на основании данных табл. 3, приводит для турмалина к величинам $(-5,3) - (-5,7)$ ккал, которые взяты нами при расчете энтальпии минералов этой группы (см. приложение 1).

Получение новых экспериментальных данных по теплотам образования ложных силикатов позволяет совершенствовать приближенные уравнения, выведенные как методом изокомпонент, так и методом сравнения. Тем не менее необходима разработка и других расчетных методов, обеспечивающих дальнейшее снижение погрешности вычислений. Одним из таких методов безусловно является расчет теплоты образования кристаллических веществ по энергиям связей, использованный Ю.П. Мчедловым-Петросяном и В.В. Бабушкиным [135] при термодинамическом анализе гидросиликатов кальция. В настоящее время широкое применение этого метода ограничивается из-за недостатка необходимых кристаллохимических данных для многих сложных минералов, но целесообразность развития его в будущем несомненна.

Второй метод состоит в расчете стандартных изобарных потенциалов исходя из экспериментально установленных величин изобарных потенциалов равновесных реакций, в которых принимают участие минералы с известными термодинамическими характеристиками. К первым примерам использования этого метода относится известная работа Р.М. Гаррелса [27] по определению стандартных изобарных потенциалов калиевого полевого шпата, каолинита и мусковита. Точность вычислений повышается при наличии данных для нескольких температурных точек и использовании вычислительной техники [94, 96, 152, 153]. Нами данный метод применен для получения согласованных величин стандартной энтальпии калиевого полевого шпата, мусковита, пиррофиллита, каолинита.

Теплоемкость

Теплоемкость относится к числу основных термодинамических параметров, поскольку экспериментальные методы ее определения более всего доступны и разработаны, а полученные величины являются надежной основой для расчета энтропии. Кроме того, через теплоемкость вычисляются энтальпии и изобарные потенциалы веществ при высоких температурах. Поэтому значение этой величины и особенно ее зависимости от температуры приобретают очень важное значение при исследовании высокотемпературных процессов. Фундаментальные уравнения для расчета теплоемкости твердых тел при высоких температурах предложены Эйнштейном, Дебаем и другими [86, 189]. Однако все эти уравнения включают одну или несколько характеристических функций (так называемые характеристические температуры, обусловленные частотой теплового колебания атомов или ионов в кристалле), значения которых для сложных соединений остаются неизвестными. Приближенный, но

простой способ вычисления теплоемкости кристаллических веществ, в том числе и сложных водных силикатов, разработан Н.А. Ландия [117–119]. Этот способ, дающий наиболее надежные результаты для определения высокотемпературной теплоемкости, требует знания только температуры плавления (или какого-либо другого физического превращения) и энтропии вещества, причем последняя в случае отсутствия точных данных находится обычными приближенными методами, описанными выше.

Энтропийный способ Ландия, как и классические уравнения теплоемкости, учитывает эмпирический закон Дюлонга и Пти, согласно которому атомная теплоемкость при комнатных и более высоких температурах у различных простых веществ в кристаллическом состоянии одинакова и равна приблизительно 6,3 кал для изобарной теплоемкости C_p и $3R = 5,9$ кал для изохорной C_V . Кроме того, в энтропийном способе используется правило аддитивности, указывающее на то, что молярная изохорная теплоемкость сложных веществ в кристаллическом состоянии приближенно равна сумме атомных теплоемкостей ($C_{V\text{ ат}}$), входящих в нее элементов [101]. Отклонения от указанных эмпирических правил, особенно сильные в случае легких элементов, учитываются путем введения в формулу значения энтропии, математическая связь которой с $C_{V\text{ ат}}$ и характеристической температурой выводится Н.А. Ландия из графиков функции Дебая.

Обсуждая выведенные им соотношения, Н.А. Ландия [118, 119] приходит к заключению, что при расчете высокотемпературных (выше 473°K) теплоемкостей (особенно для сложных кислородных соединений) наиболее хорошие результаты (с погрешностью менее 8%) дают следующие формулы [117]:

$$C_p = (C_{V\text{ ат}} + a_{\text{ат}} T^{3/2}) n \quad \text{и} \quad C_{V\text{ ат}} = 6,6 - \frac{a}{b + K(T - b)},$$

где n — число атомов в соединении, $a_{\text{ат}} = 1,24(C_{V\text{ ат}}^{298})^2/T_{\text{прев}}$, T — заданная температура в абсолютной шкале, $T_{\text{прев}}$ — абсолютная температура физического превращения (плавления, полной диссоциации или выделения воды), a, b, K — сложные коэффициенты, меняющиеся в зависимости от типа вещества. При этом, когда $T \leq b$ и при $T = 298$ K, берется $K = 1$, т.е. вместо члена $b + K(T - b)$ подставляется прямо T .

1. Для бинарных соединений $a = 2200/S_{\text{ат}}$, $b = a/0,87$, $K = 2535/(S_{\text{ат}} \cdot T_{\text{прев}})$, $C_V^{298} = 6,6 - 7,38/S_{\text{ат}}$, причем $S_{\text{ат}} = S_{298}^0/n$. Если по расчету $K < 0,34$, то берется $K = 0,5$, а если $K > 1$, то берется $K = 1$; для окислов, где число атомов кислорода больше атомов второго элемента, $b = 0,8a$; для соединений, диссоциирующих с выделением газообразных составляющих, $b = 298$, $K = (a - 298)/(5070/S_{\text{ат}} - 298)$.

2. Для сложных кислородных соединений $a = 507 + 1070/S_{\text{ат}}$, $b = 0,8a$, $K = 2535/(S_{\text{ат}} \cdot T_{\text{прев}} \cdot \lg n)$, $C_{V \text{ ат}}^{298} = 4,9 - 3,6/S_{\text{ат}}$. Если $[2535/(S_{\text{ат}} \cdot T_{\text{прев}})] < 0,34$, берется $K = 0,5/\lg n$, а для соединений, содержащих или выделяющих при нагревании молекулы газа (сульфатов, карбонатов, кристаллогидратов и др.), $b = 298$, $K = (a - 298)/((5070/S_{\text{ат}} - 298))$. Кроме того, для кристаллогидратов $a = [6,6 - (C_{V 298}^{б.с} + 9m)/n] \cdot 298$, где $C_{V 298}^{б.с}$ — изохорная теплоемкость безводной соли в стандартных условиях, m — число молекул воды ($C_{V 298}^{298}$ льда близка к 9 кал).

3. В тех случаях, когда неизвестны даже ориентировочные температуры плавления и других физических превращений, приближенные значения теплоемкостей с небольшим понижением точности (всего на 3–4%) можно получить, если вместо $T_{\text{прев}}$ в выражение для a подставить величину $5070/S_{\text{ат}}$ и принять $K = 0,34/\lg n$ для сложных кислородных соединений, не содержащих молекул газа.

Для повышения точности расчетов, особенно в интервале температур 298 – 473 К, Н.А. Ландия рекомендует использовать степенное уравнение Келли $C_p = a + bT - cT^{-2}$, выбрав в качестве исходных данных полученные энтропийным способом величины теплоемкости при $T = 473 \text{ К}$, $T = T_{\text{прев}} - 100^\circ$ и одной промежуточной температуре. Для оценки величины теплоемкости при температуре физического превращения можно также воспользоваться правилом Келли [259], согласно которому теплоемкость твердых соединений в точках плавления (или первого полиморфного превращения) равна приблизительно $7n \text{ кал/моль}^\circ \text{ град}$, где n — число атомов в соединении.

При использовании энтропийного способа для расчета теплоемкостей водных силикатов наряду с вычислением энтропий определенное значение приобретают данные термического анализа и их расшифровка. Наиболее углубленное физико-химическое объяснение термических эффектов сложных силикатов дано В.С. Соболевым [182]. Исходя из его представлений, в качестве температуры распада кристаллической решетки силиката принималась температура пика эндотермического эффекта дегидратации, т.е. крайняя (экстремальная) точка параболического участка дифференциальной кривой нагревания. Эти температуры, подставлявшиеся в расчетные формулы теплоемкости как $T_{\text{прев}}$, находили по термограммам минералов, приведенным в работах В.П. Ивановой [73], А.И. Цветкова и Е.П. Вальяшихиной [213], А.И. Цветкова, В.П. Ивановой, К.М. Феодотьева [214], а также в ряде специальных минералогических статей. Данные по температурам плавления минералов брали из работ В.С. Соболева [182], В. Эйтеля [226], Э. Ингерсона [75], У.А. Дира, Р.А. Хауи, Дж. Зусмана [60].

Энтропийный метод Н.А. Ландия успешно применялся в ряде специальных работ для вычисления степенных уравнений теплоемкости слож-

ных водных силикатов [16, 135]. В качестве примера приведем расчет теплоемкости мусковита и берилла. Для мусковита теоретического состава $S_{\text{ат}} = 69,0 : 21 = 3,29 \text{ э.е.}$ Температура эндотермического пика дегидратации, по А.И. Цветкову и Е.П. Вальяшихиной [213], у крупнокристаллических разностей из пегматитов варьирует от 850 до 930 °С. Термограмма жильбертита, приведенная в статье В.П. Ивановой [73], дает температуру эндотермического пика около 940 °С. По В.С. Соболеву [182], температура эффекта дегидратации мусковита 930 °С. По нашим данным, у мелкокристаллических разностей мусковита из грейзенов этот эффект имеет температуру 930–940 °С. Таким образом, для мелкокристаллических мусковитов из гидротермальных месторождений температуру выделения основной массы воды и перестройки кристаллической решетки ($T_{\text{прев}}$) можно принять равной 1200 °К. Рассматривая мусковит

как кристаллогидрат с одной молекулой воды — $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеем $S_{\text{ат}}^{\text{б.с.}} = (S^0 - 9,4m)/n = (69,0 - 9,4)/18 = 3,31$; $C_{V_{298}}^{\text{б.с.}} = (4,9 - 3,6/3,31) \cdot 18 = 68,4$; $C_{V_{\text{ат}}}^{298} = (68,4 + 9)/21 = 3,7$; $a = (6,6 - 3,7) \cdot 298 = 864,2$; $K = (864,2 - 298)/(5070/3,29 - 298) = 0,45$; $a_{\text{ат}} = 1,24 \cdot 10^{-3} (3,7)^2/1200 = 0,0000141$. При $T = 500 \text{ °К}$ $C_{V_{\text{ат}}} = 6,6 - \{864,2/[298 + 0,45(500 - 298)]\} = 4,4$; $C_p = (4,4 + 0,0000141 \cdot 500^{3/2}) \cdot 21 = 4,56 \cdot 21 = 95,76 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$ При $T = 800 \text{ °К}$ $C_{V_{\text{ат}}} = 6,6 - \{864,2/[298 + 0,45(800 - 298)]\} = 5,0$; $C_p = (5,0 + 0,0000141 \cdot 800^{3/2}) \cdot 21 = 5,32 \cdot 21 = 111,72 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$ При $T = 1100 \text{ °К}$ $C_{V_{\text{ат}}} = 6,6 - \{864,2/[298 + 0,45(1100 - 298)]\} = 5,3$; $C_p = (5,3 + 0,0000141 \cdot 1100^{3/2}) \cdot 21 = 5,81 \cdot 21 = 122,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

По трем полученным значениям C_p методом наименьших квадратов находим коэффициенты степенного уравнения теплоемкости мусковита $C_p = 93,47 + 28,14 \cdot 10^{-3} T - 29,27 \cdot 10^5 T^{-2}$, которое близко совпадает с уравнением $C_p = 97,56 + 26,38 \cdot 10^{-3} T - 25,44 \cdot 10^5 T^{-2}$, рекомендованным для мусковита Панкратцем [268].

Для берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ $S_{\text{ат}} = S^0/n = 92,84 : 29 = 3,2$; температура плавления 1420 °С, или 1693 °К [75]; $a = 507 + 1070/3,2 = 841$; $b = 0,8 \cdot 841 = 672,8$; $K = 2535/3,2 \cdot 1693 \cdot \lg 29 = 0,32$; $C_{V_{\text{ат}}} = 4,9 - 3,6/3,2 = 3,78$; $a_{\text{ат}} = 1,24 \cdot 10^{-3} \cdot (3,78)^2/1693 = 0,000014$. При $T = 500 \text{ °К}$ $C_{V_{\text{ат}}} = 6,6 - 841/500 = 4,92$ ($b > T$ и $K = 1$); $C_p = (4,92 + 0,000014 \cdot 500^{3/2}) \cdot 29 = 146,16 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$ При $T = 1100 \text{ °К}$ $C_{V_{\text{ат}}} = 6,6 - \{841/[672,8 + 0,32(1100 - 672,8)]\} = 5,60$ $C_p = (5,60 + 0,000014 \cdot 1100^{3/2}) \cdot 29 = 173,43 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$ При $T = 1600 \text{ °С}$ $C_{V_{\text{ат}}} = 6,6 - \{841/[672,8 + 0,32(1600 - 672,8)]\} = 5,73$; $C_p = (5,73 + 0,000014 \cdot 1600^{3/2}) \cdot 29 = 185,60 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$ Степенное уравнение теплоемкости берилла: $C_p = 154,54 + 20,91 \cdot 10^{-3} T - 47,48 \cdot 10^5 T^{-2}$.

Как видно из приведенных примеров, вычисления, связанные с энтропийным методом, не сложны, но довольно трудоемки, особенно при обработке результатов способом наименьших квадратов. Поэтому в данном исследовании все операции расчета степенных уравнений теплоемкости начиная с вычисления коэффициентов a , b , K , а также температурных приращений изобарного потенциала минералов были выполнены на электронной вычислительной машине "Минск-1". Исходными данными

являлись подготовленные нами величины S^0 , n , $C_{\text{Ват}}^{298}$, $T_{\text{прев}}$. Использование вычислительной техники позволило не только сократить в десятки раз затраты труда, но и повысить точность расчетов, так как вывод степенных уравнений производился не по трем, а по пяти значениям теплоемкости в интервале от 473 до $T_{\text{прев}} - 100\text{ K}$.

Принятые для расчетов температуры физических превращений, а также вычисленные значения энтропии и коэффициенты степенных уравнений теплоемкости минералов приведены в приложении II.

Зависимость изобарного потенциала от температуры

Термодинамический расчет ионно-минеральных равновесий при повышенных температурах имеет ту особенность, что прямая экстраполяция изобарного потенциала реакции от нормальной температуры по алгебраической сумме степенных уравнений теплоемкости отдельных реагентов невозможна в связи с отсутствием степенных уравнений теплоемкости для ионов в водном растворе. Поэтому в данном случае следует производить экстраполяцию до требуемой температуры изобарного потенциала каждого соединения и иона в отдельности, а затем уже находить путем алгебраического сложения изобарный потенциал реакции при требуемой повышенной температуре. Законность такого приема легко доказывается при выводе зависимости изобарного потенциала реакции от температуры. Основой математических операций является уравнение Гиббса—Гельмгольца, согласно которому при температуре T изобарный потенциал реакции $\Delta Z_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$. Исходя из уравнения Кирхгофа $Q_T = \Delta H_T - Q_0 + \int_0^T (\sum C_K - \sum C_H) dT$, для $T_0 = 298^\circ\text{K}$ и $P = 1\text{ атм}$ можем написать

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \text{ где } \Delta C_p = \sum C_K - \sum C_H.$$

Зависимость энтропии реакции от температуры выражается следующим уравнением:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

Подставляя эти выражения для ΔH_T^0 и ΔS_T^0 в уравнение Гиббса—Гельмгольца, получаем

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

Если выразить зависимость теплоемкости реакции от температуры степенным рядом $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2}$ и заменить ΔH_{298}^0 выражением $\Delta Z_{298}^0 + 298\Delta S_{298}^0$, то уравнение примет вид

$$\Delta Z_T^0 = \Delta Z_{298}^0 - (T - 298)\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2}) dT - \\ - T \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2}) \frac{dT}{T}.$$

Проведя интегрирование и собрав члены с общими множителями Δa , Δb , Δc , окончательно получаем

$$\Delta Z_T^0 = \Delta Z_{298}^0 - (T-298) \Delta S_{298}^0 - \Delta a A_Z - \Delta b B_Z + \Delta c C_Z,$$

где ΔZ_{298}^0 , Δa , Δb , Δc — алгебраические суммы стандартных изобарных потенциалов и коэффициентов a , b , c степенных уравнений теплоемкости отдельных реагентов;

$$A_Z = T \ln T - T - T \ln 298,15 + 298,15;$$

$$B_Z = \frac{(T - 298,15)^2}{2}; \quad C_Z = \frac{T}{2(298,15)^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298,15}.$$

В таком виде зависимость изобарного потенциала реакции от температуры дается в монографии В.А. Николаева и В.В. Доливо-Добровольского [151]. В несколько иной форме она была выведена прежде М.И. Темкиным и Л.А. Шварцманом [188]. Принципиальной разницы между двумя этими уравнениями не существует. Следует только иметь в виду, что коэффициенты A_Z , B_Z , C_Z уравнения В.А. Николаева и В.В. Доливо-Добровольского равны соответственно коэффициентам TM_0 , TM_1 , TM_{-2} уравнения М.И. Темкина и Л.А. Шварцмана. Аналогичное уравнение получено В.А. Николаевым и В.В. Доливо-Добровольским и для температурной зависимости изобарного потенциала фазы: $Z_T = Z_{298} - (T - 298) \cdot$

$\cdot S_{298} - a A_Z - b B_Z + c C_Z$. Так как энтропия фазы и все коэффициенты данного уравнения — величины положительные, то очевидно, что нагревание уменьшает изобарный потенциал твердых соединений, т.е. отрицательное значение этой функции с ростом температуры увеличивается. Такой же вывод следует и из известного соотношения $(dZ)_p = -SdT$, путем интегрирования которого В.А. Николаев и В.В. Доливо-Добровольский получают уравнение изобарного потенциала фазы. Хотя в этом уравнении Z_T и Z_{298} — неизвестные величины истинного изобарного потенциала, но, развертывая выражение для изобарного потенциала реакции, легко показать, что в подсчете изобарного потенциала реакции при повышенных температурах функция Z_{298} может быть заменена стандартным потенциалом ΔZ_{298}^0 . Так, для твердофазовой реакции $A + B = C + D$, согласно выведенному выше уравнению, имеем $\Delta Z_{\text{реак}}^T = Z_C^T + Z_D^T - Z_A^T - Z_B^T = (\Delta Z_C^{298} + \Delta Z_D^{298} - \Delta Z_A^{298} - \Delta Z_B^{298}) - (T - 298) \cdot (S_C^{298} + S_D^{298} - S_A^{298} - S_B^{298}) - (a_C + a_D - a_A - a_B) A_Z - (b_C + b_D - b_A - b_B) B_Z + (c_C + c_D - c_A - c_B) C_Z = [\Delta Z_C^{298} - (T-298) S_C^{298} - a_C A_Z - b_C B_Z + c_C C_Z] + [\Delta Z_D^{298} - (T-298) S_D^{298} - a_D A_Z - b_D B_Z + c_D C_Z] - [\Delta Z_B^{298} - (T-298) S_B^{298} - a_B A_Z - b_B B_Z + c_B C_Z]$.

Следует еще раз подчеркнуть, что выражения в квадратных скобках не идентичны величинам истинного изобарного потенциала твердых фаз (Z_A^T , B , C , D), но алгебраически суммы величин того и другого рода

равнозначны. Этот вывод является прямым следствием закона Гесса. Действительно, истинный изобарный потенциал твердого соединения при $T = 298$ К представляет собой сумму стандартного изобарного потенциала ΔZ_{298}^0 и истинных изобарных потенциалов элементов, входящих в состав соединения при этой температуре, т.е. в стандартном состоянии. Если соединения, принимающие участие в твердофазовой реакции $A + B = C + D$, состоят из элементов a, b, c, d , то для изобарного потенциала реакции будем иметь следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{реак}}^{298} = & (Z_C^{298} + Z_D^{298}) - (Z_A^{298} + Z_B^{298}) = (\Delta Z_C^{298} + \Delta Z_D^{298} + \\ & + Z_a^{298} + Z_b^{298} + Z_c^{298} + Z_d^{298}) - (\Delta Z_A^{298} + \Delta Z_B^{298} + Z_a^{298} + Z_b^{298} + \\ & + Z_c^{298} + Z_d^{298}) = \Delta Z_C^{298} + \Delta Z_D^{298} - \Delta Z_A^{298} - \Delta Z_B^{298}. \end{aligned}$$

Из закона Гесса и данного частного равенства следует, что если величины изобарного потенциала элементов и простых веществ при стандартных условиях приняты равными нулю, то стандартный изобарный потенциал твердого соединения ΔZ_{298}^0 вместе с тем является и его полным изобарным потенциалом Z_{298} , а

$$Z_{\text{фазы}}^T = \Delta Z_{298}^0 - (T - 298) S_{298}^0 - a A_Z - b B_Z + c C_Z.$$

С данной температурной зависимостью изобарного потенциала твердых фаз не следует путать уравнения зависимости от температуры для изобарного потенциала реакций образования соединений из элементов и простых веществ. Такие уравнения и полученные с их помощью величины изобарных потенциалов широко используются, например, в монографиях Я.И. Герасимова, А.Н. Крестовникова и А.С. Шахова [31], Ф.А. Летникова [125], А.А. Маракушева [127].

Поясним этот вопрос на примере кварца. При температуре, близкой к полиморфному превращению (550°C), изобарный потенциал реакции образования β -кварца $\text{Si (крис.)} + \text{O}_2 (\text{газ}) = \text{SiO}_2 (\text{крис.})$ составляет -181980 кал/моль, т.е. почти на 23 ккал больше величины стандартного изобарного потенциала ($\Delta Z_{298}^0 = -204,66$ ккал/моль): $\Delta Z_{\text{реак}}^{298} = -204660 - 0 - 0 = -204660$ кал/моль; $\Delta S_{\text{реак}}^{298} = 10 - 4,5 - 49,0 = -43,5$ э.е.; $\Delta a = 11,22 - 5,66 - 7,52 = -1,96$; $\Delta b = (8,20 - 0,79 - 0,81) \cdot 10^{-3} = 6,60 \cdot 10^{-3}$; $\Delta c = (2,70 - 1,04 - 0,90) \cdot 10^5 = 0,76 \cdot 10^5$; $\Delta Z_{\text{реак}}^{823} = -204660 + (823 - 298) 43,5 + 1,96 \cdot 310,94 - 6,60 \cdot 137,81 + 0,76 \cdot 188,32 = -204660 + 22837 + 609 - 909 + 143 = -181980$ кал/моль.

Точно такое же значение изобарного потенциала образования кварца получается и путем непосредственного суммирования величин ΔZ_{823} , вычисленных для каждого реагента в отдельности: $\Delta Z_{823}(\text{SiO}_2) = -204660 - (823 - 298) \cdot 10 - 11,22 \cdot 310,94 - 8,20 \cdot 137,81 + 2,70 \cdot 188,32 = -204660 - 5250 - 3489 - 1130 + 508 = -214020$ кал/моль. $\Delta Z_{823}(\text{Si}) = 0 - (823 - 298) \cdot 4,5 - 5,66 \cdot 310,94 - 0,79 \cdot 137,81 + 1,04 \cdot 188,32 = 0 - 2362 - 1760 - 109 +$

$$\begin{aligned}
 + 196 &= -4035 \text{ кал/моль}; \Delta Z_{823}(\text{O}_2) = 0 - (823-298) \cdot 49,0 - 7,52 \cdot 310,94 - \\
 &- 0,81 \cdot 137,81 + 0,90 \cdot 188,32 = 0 - 25725 - 2338 - 112 + 169 = -28006 \text{ кал/моль}; \\
 \Delta Z_{\text{реак}}^{823} &= \Delta Z_{823}(\text{SiO}_2) - \Delta Z_{823}(\text{Si}) - \Delta Z_{823}(\text{O}_2) = -214020 + 4035 + \\
 + 28006 &= -181979 \text{ кал/моль}.
 \end{aligned}$$

Таким образом, приведенные расчеты показывают, что при подсчете изобарного потенциала реакций для повышенных температур вместо неизвестных величин истинного изобарного потенциала конденсированных соединений (Z_T) могут суммироваться величины, представляющие сумму стандартного изобарного потенциала (ΔZ_{298}^0) и температурного приращения истинного изобарного потенциала

$$(\Delta Z_T = - (T-298) S_{298}^0 - a A_Z - b B_Z + c C_Z).$$

Глава 2

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ИОНОВ И ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Для вычисления констант ионно-минеральных равновесий при повышенных температурах и давлениях, помимо термодинамических свойств твердых фаз, необходимо знать изобарные потенциалы, энтропии, теплостемкости и парциальные объемы соединений и ионов в водном растворе при стандартных условиях. Под стандартными условиями в данном случае понимаются не только условия температуры (298,15 К) и давления (1 атм), но и состояние гипотетического раствора, в котором концентрация и активность каждого растворенного соединения и иона равна единице, т.е. 1 г·молю или 1 г·иону на 1 л раствора или на 1 кг воды. Это условие выполняется, когда коэффициент активности также равен единице при всех температурах и давлениях, что в общем соответствует бесконечному разведению раствора.

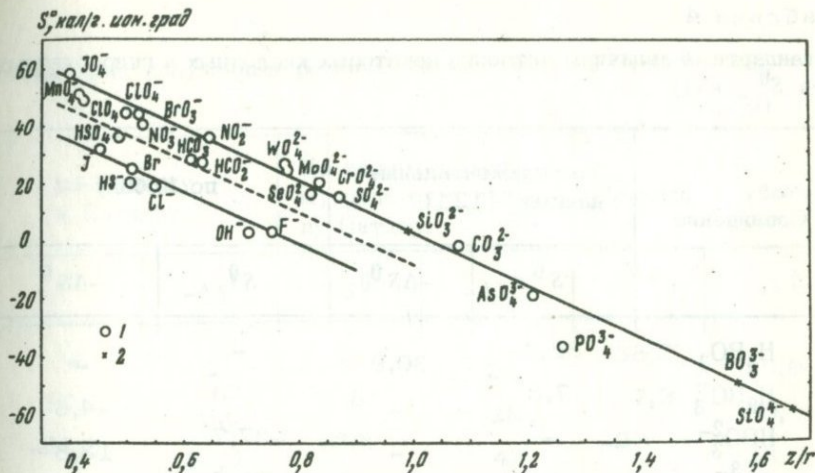
Однако Р.Робинсон и Р.Сток [167] подчеркивают ошибочность полной аналогии стандартного состояния с бесконечно разбавленным раствором, отмечая, что если энтальпии, теплостемкости и парциальные объемы соединений и ионов в гипотетическом стандартном состоянии имеют такое же значение, как и при бесконечном разведении, то стандартные парциальные величины изобарного потенциала и энтропии не совпадают со значениями, которые следует предполагать для бесконечно разбавленного раствора. Исходя из анализа математических выражений для изобарного потенциала и энтропии, они считают, что по мере разбавления раствора значения этих величин должны стремиться к бесконечности. Парциальные термодинамические константы растворов электролитов поддаются экспериментальному определению и в настоящее время известны для многих ионов и соединений. Не охарактеризованы в основном продукты ступенчатой диссоциации слабых кислот и оснований, а также комплексные ионы. Приближенная оценка их термодинамических констант, необходимых для расчета минеральных равновесий, может быть сделана при помощи рассматриваемых ниже эмпирических зависимостей.

Существование простой зависимости между энтропией одноатомных ионов в водном растворе и их кристаллохимическим радиусом было установлено А.Ф.Капустинским [78, 79]. Он показал, что энтропия водных ионов одинаковой валентности представляет линейную функцию обратной величины ионного радиуса и вычислил коэффициенты уравнения $S_{298}^0 = -A/r + B$ для анионов галогенов и одноатомных катионов различной валентности.

Позднее А.Ф.Капустинский с соавторами [83] установили, что взаимосвязь энтропии, радиуса и заряда можно выразить одним линейным уравнением $S_{298}^0 = 98 - 97 \sqrt{e/r_{aq}}$ для всех одноатомных катионов и анионов, если брать энтропии в абсолютной шкале и относить их к радиусам ионов в водном растворе (r_{aq}). Абсолютная система энтропий построена авторами на основе представления о равенстве парциальных величин для ионов цезия и иода в водном растворе. В этом случае абсолютные значения энтропии ионов цезия и иода получаются путем деления пополам величины энтропии иодистого цезия. Абсолютное значение энтропии иона водорода, составляющее по расчетам А.Ф.Капустинского и его сотрудников $-3,2$ э.е., хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной, что доказывает правильность выбранного способа.

Аналогичным путем установлены радиусы растворенных ионов. Исходя из межионного расстояния для иодистого цезия, равного $3,85 \text{ \AA}$, авторы получили величину "водного" ионного радиуса цезия и иода $r_{aq}(Cs^+) = r_{aq}(I^-) = 1,93 \text{ \AA}$, которая на $0,28 \text{ \AA}$ отличается от гольдшмидтовских радиусов цезия ($1,65 \text{ \AA}$) и иода ($2,20 \text{ \AA}$). Считая эту разницу постоянной для всех ионов, А.Ф.Капустинский и соавторы предложили для перехода к системе водных радиусов прибавлять указанную величину к радиусам катионов и отнимать ее от радиусов анионов по Гольдшмидту. Вопросу о зависимости энтропии водных ионов от их радиусов посвящены также работы Е.Н.Гапона, К.Б.Яцимирского, Пауэлла, В.М.Латимера, Конника, Коббля. Е.Н.Гапон [26] уточнил формулы, предложенные в ранней статье А.Ф.Капустинского [79], и выявил количественные закономерности энтропий растворенных ионов в связи с их положением в периодической системе элементов. Исходя из этого, Е.Н.Гапон предложил следующее уравнение для энтропии катионов: $S_{(M+n)}^0 = 61,2[2/3(68,9 - S_{(x-)}^0)] \cdot n$, где $S_{(x-)}^0$ — энтропия аниона галогена того периода, в котором находится данный катион, а n — валентность последнего.

Важное значение для решения поставленной задачи имеет работа К.Б.Яцимирского [228], в которой закономерности, установленные А.Ф.Капустинским [78, 79], распространены на энтропии многоатомных анионов. К.Б.Яцимирский показал, что энтропии анионов типа RO_n^- находятся в линейной зависимости от обратной величины термодинамических радиусов, причем прямая для этих ионов не совпадает с прямой для галогенов, но имеет одинаковый с нею угол наклона. Под термодинамическим радиусом понимается радиус гипотетического сферического иона,



Фиг. 3. Зависимость энтропии анионов в водном растворе от обратной величины термохимического радиуса (S^0 — в абсолютной шкале при $S^0_{H^+} = -5,0$ э.е.)

z — заряд аниона; r — термохимический радиус, в Å); 1 — экспериментальные величины; 2 — величины, найденные экстраполяцией

изознергетически замещающего данный ион в кристаллической решетке соли [228]. Из определения следует, что величины термохимического и кристаллохимического радиусов точно совпадают для сферических и приближающихся к ним по форме (октаэдрических, кубических, тетраэдрических и т.п.) ионов и отличаются друг от друга, иногда довольно значительно, для ионов несимметричного строения, линейной, плоской и тому подобной формы.

К.Б.Яшимирский вычислил термохимические радиусы многих комплексных ионов, в том числе и радиусы интересующих нас ионов SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} , SiF_6^{2-} и другие, энтропии которых точно не установлены. Чтобы найти эти величины путем экстраполяции, необходимо получить одну общую прямую для зависимости энтропии и радиуса многоатомных анионов различного заряда. Учитывая приемы, использованные А.Ф.Капустинским [83], для построения такого графика (фиг. 3) нами взяты абсолютные значения энтропии и отношения зарядов аниона к его термохимическому радиусу по К.Б.Яшимирскому. Абсолютные энтропии ионов вычислены по данным В.П.Васильева с соавторами [19], т.е. к указанному в их статье относительным значениям энтропии в случае катионов алгебраически прибавляли, а в случае анионов — отнимали произведение заряда соответствующего иона на абсолютную энтропию иона водорода в растворе, равную по последним данным $-5,0$ э.е. [244, 245].

Как видно из фиг. 3, даже при выбранных координатах взаимосвязь энтропии и радиуса имеет различное выражение для галогенов и много-

Таблица 4

Стандартные величины энтропии некоторых кислотных и гидроокисных при $S_{H^+}^0 = 0$)

Соединение	Экспериментальные данные [121]		по Кобблү	
	S^0	$-\Delta S^0$	S^0	$-\Delta S^0$
H_3BO_3	38,2	30,9	-	-
$H_2BO_3^-$	7,3	-	6,9	44,6
HBO_3^{2-}	-	-	-37,7	13,8
BO_3^{3-}	-	-	-51,5	-
H_2CO_3	45,7	23,0	-	-
HCO_3^-	22,7	35,4	19,9	29,2
CO_3^{2-}	-12,7	-	-9,3	-
H_2SiO_3	-	-	-	-
$HSiO_3^-$	-	-	30,3	33,4
SiO_3^{2-}	-	-	-3,1	-
H_2SiO_4	-	-	-	-
$H_3SiO_4^-$	-	-	12,3	46,2
$H_2SiO_4^{2-}$	-	-	-33,9	23,1
$HSiO_4^{3-}$	-	-	-57,0	43,4
SiO_4^{4-}	-	-	-100,4	-
H_3PO_4	42,1	20,8	-	-
$H_2PO_4^-$	21,3	29,9	21,3	37,5
HPO_4^{2-}	-8,6	43,4	-16,2	33,8
PO_4^{3-}	-52	-	-50,0	-
H_3AsO_4	49,3	21,3	-	-
$H_2AsO_4^-$	28	27,1	20	36,5
$HAsO_4^{2-}$	0,9	35,5	-16,5	37,7
AsO_4^{3-}	34,6	-	-52,2	-
$Al(OH)_2^+$	-	-	30,9	71,7

соединений, полученные различными методами (S^0 и ΔS^0 в э.е.

по Коннику и Пауэллу		По термохимическо- му радиусу и прави- лу Питцера		Принято в работе	
S^0	$-\Delta S^0$	S^0	$-\Delta S^0$	S^0	$-\Delta S^0$
-	-	26	21	38,2	30,9
10,1	33,6	5	28	7,3	30,3
-23,5	33,4	-23	42	-23	38
-56,9		-65,2		-61	
-	-	33	21	45,7	23,0
23,0	33,4	12	28	22,7	35,4
-10,4		-16,5		-12,7	
-	-	41	21	43	21
23,0	33,4	20	28	22	32
-10,4		-8,4		-10	
-	-	54	21	48	21
10,1	33,6	33	28	27	28
-23,5	33,4	5	42	-1	42
-56,9	33,5	-37	42	-43	42
-90,4		-78,8		-85	
-	-	53,5	21	42,1	20,8
23,0	33,4	32,5	28	21,3	29,9
-10,4	33,5	4,5	42	-8,6	43,4
-43,9		-37,5		-52	
-	-	58	21	49,3	21,3
23,0	33,4	37	28	28	27,1
-10,4	33,5	9	42	0,9	35,5
-43,9		-33		-34,6	
-	-	-10	28	-10	28

Таблица 4 (окончание)

Соединение	Экспериментальные данные [121]		по Кобблү	
	S^0	$-\Delta S^0$	S^0	$-\Delta S^0$
Al(OH) ²⁺	-	-	-38,3	39,1
Al ³⁺	-74,9	-	-74,9	-
Fe(OH) ⁺	-	-	19,7	49,3
Fe ²⁺	-27,1	-	-27,1	-
Fe(OH) ₂ ⁺	-	-	34,9	66,7
Fe(OH) ²⁺	-23,2	49,4	-29,3	43,3
Fe ³⁺	-70,1	-	70,1	-

атомных кислородных анионов. Вместе с тем углы наклона всех прямых одинаковы, причем линия для кислых анионов проходит посередине между линиями для галогенов и многоатомных кислородных анионов, не содержащих гидроксильных групп. Взаимосвязь энтропии (при $S^0_{H^+} = -5,0$ э.е.), термодинамического радиуса (r , Å) и заряда иона (z) выражается следующими уравнениями: для одноатомных анионов галогенов $S^0_{298} = 70 - 89,3/r$; для многоатомных кислородных анионов $S^0_{298} = 90 - 89,3/r$; для кислых многоатомных кислородных анионов $S^0_{298} = 80 - 89,3/r$. Вычисленные по этим формулам энтропии сложных кислородных анионов приведены в табл. 4.

Пауэлл и Латимер [121], анализируя вычисленные ими значения энтропии большого числа одноатомных ионов, нашли, что эти значения хорошо укладываются в формулу

$$S^0_{298} = 3/2 R \ln A + 37 - 270 z/r^2,$$

где R — газовая постоянная, A — атомный вес, z — величина заряда иона, r — радиус иона в растворе, превышающий величину кристаллохимического радиуса по Полингу на 2 Å для катионов и на 1 Å для анионов. Позднее Пауэлл [273] представил эту зависимость более простым выражением $S^0_{298} = 47 - 154/r^2$, близким по своему типу к уравнению Капустинского [83], причем величина радиуса в формуле Пауэлла берется на 1,3 Å больше кристаллохимического радиуса для катионов и на 0,4 Å больше — для анионов.

Развивая принципы, принятые при рассмотрении энтропии одноатомных ионов, Конник и Пауэлл [242] вывели очень простую эмпирическую

по Коннику и Пауэллу		По термохимическо- му радиусу и прави- лу Питцера		Принято в работе	
S^0	$-\Delta S^0$	S^0	$-\Delta S^0$	S^0	$-\Delta S^0$
-	-	-35,4	42	-35	42
-	-	-74,9		-74,9	
-	-	-1,6	28	-2	28
-	-	-27,1		-27,1	
-	-	-5	28	2	28
-	-	-30,6	42	-23,2	49,4
-	-	-70,1		-70,1	

зависимость для энтропий многоатомных кислородных анионов, в том числе содержащих гидроксильные группы. Общая формула, полученная этими авторами, имеет вид $S_{298}^0 = 43,5 - 46,5(z - 0,28n)$, где z — заряд иона, а n — количество атомов кислорода. В случае кислых анионов в число атомов кислорода, несущих заряды (n), не включаются атомы, связанные с водородом в гидроксильных группах. Например, ионы HCO_3^- и H_2PO_4^- изображаются в виде HOCO_2^- и $(\text{HO})_2\text{PO}_2^-$, т.е. учитываются как ионы типа XO_2^- . Такой характер энтропийной зависимости кислых анионов, по мнению авторов, связан с тем, что гидроксильная группа несет очень малую долю отрицательного заряда и ее отрицательный вклад в общую энтропию иона близок к нулю.

Примеры расчета энтропии некоторых кислот по методу Конника и Пауэлла приведены в табл. 4. Почти одновременно с работой Конника и Пауэлла вышла статья Коббля [240], в которой предложен другой способ расчета энтропии кислородных анионов. Исходя из выражения для энтропии одноатомных ионов, выведенного Пауэллом и Латимером, Коббл получил формулу

$$S_{298}^0 = 3/2 R \ln M + 66 - 81z/\rho,$$

где R — газовая постоянная, M — масса иона, z — заряд и ρ — эффективный ионный радиус (в ангстремах), равный отношению межатомного расстояния ($r_{12} = r_1 + r_2$) к структурному фактору (f). Последний зависит в основном от строения аниона и определялся автором путем деления вычисленной величины r_{12} на величину ρ , полученную по указанной выше формуле для анионов с известной энтропией. Погрешность величин, вычисленных по формуле Коббля, лишь немногим ниже погрешности

уравнений Конника и Пауэлла. В то же время использование зависимости, выведенной Кобблом, сильно затрудняется из-за отсутствия сложных констант для большинства сложных анионов.

В другой статье Коббл [241] предложил способ приближенного расчета энтропии комплексных ионов, к которым отнесены и гидроксо-комплексы типа $M(OH)^{n+}$. Поскольку энтропии этих ионов не показывают корреляций, установленных для кислородных анионов, автор вводит квазитермодинамическую функцию — исправленную энтропию (S'), которая подчиняется линейной зависимости от заряда и межатомного расстояния. Исправленная энтропия связана с нормальной соотношением $S' = S^0 - nS^0(H_2O)$, где n — число лигандов в комплексном ионе или число молекул воды, замещенные лигандами в гидратной оболочке иона. Взаимосвязь исправленной энтропии с зарядом и размером комплексного иона выражается формулой $S' = 49 - 99z/r_{12}$, а для нейтральных соединений — формулой $S' = 132 - 354/r_{12}$. Эффективный радиус для одноатомных лигандов и гидроксильной группы принимается равным межатомному расстоянию ($f = 1$), а для молекулярных и многоатомных ионных лигандов — межатомному расстоянию, деленному на структурный фактор, равный 0,65. Как отмечает сам автор, приведенные формулы в ряде случаев дают значительные расхождения с данными, известными в литературе. В первую очередь это относится к комплексным анионам с большим числом лигандов. Рассмотрим в качестве примера расчет энтропии иона SiF_6^{2-} . Экспериментально установленное межатомное расстояние для него равно $1,71 \text{ \AA}$ [218]. Отсюда $S' = 49 - 99(2/1,71) = -66,8$ э.е. и $S^0 = S' + 6S^0(H_2O) = -66,8 + 6 \cdot 16,7 = 33,4$ э.е., т.е. значительно больше величины $S^0(SiF_6^{2-}) = -12$ э.е., приведенной в сводке В.М.Латимера [121].

Следует подчеркнуть, что в основе выводов Коббля лежит допущение, что все величины имеют одинаковое координационное число, равное 6, т.е. при отсутствии лигандов заключают в своей гидратной оболочке 6 молекул воды. Между тем А.Ф.Капустинским и О.Я.Самойловым [82] показано, что координационные числа простых катионов в разбавленных растворах колеблются в зависимости от радиуса и заряда между 3 и 5 и в среднем близки к 4. Исходя из этого, в формуле Коббля, связывающей энтропию комплексного иона с его исправленной энтропией, множитель n при $S^0(H_2O)$ в общем случае не должен превышать 4. Тогда в примере с SiF_6^{2-} имеем $S^0 = S' + 4S^0(H_2O) = -66,8 + 4 \cdot 16,7 = -66,8 + 66,8 = 0$, т.е. результат, гораздо более близкий к результату Латимера. Особенно ненадежными кажутся данные, полученные по формулам Коббля для гидроксильных комплексных катионов, образующихся в процессе ступенчатой диссоциации гидроокисей (см. табл. 4). Поэтому для приближенной оценки величин энтропии этих продуктов, а также промежуточных форм диссоциации слабых кислот наряду с методами Конника, Пауэлла и Коббля нами использовано правило Питцера [271].

Анализируя данные по изменению теплоты, свободной энергии, энтропии и теплоемкости при ионизации слабых кислот, Питцер установил, что величины ΔS^0 и ΔCp^0 всегда отрицательны и, колеблясь в сравни-

тельно узких пределах, составляют в среднем для первой ступени диссоциации -22 и -40 кал/моль · град соответственно. Питцер сделал попытку теоретически обосновать полученную величину энтропии ионизации. По его представлению, изменение энтропии в реакции $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ является суммой трех слагаемых: абсолютной энтропии иона водорода ($-4,6$ э.е.), разности энтропий иона (A^-) и молекулы (HA) в газовом состоянии (около -4 э.е.) и разности энтропий газового иона и молекулы в водном растворе. Последняя величина принимается автором в значительной степени условно как половина энтропии растворения газового иона OH^- (-26 э.е./2 = -13 э.е.), исходя из особенностей распределения заряда между атомами кислорода в анионе. Колебания величины изменения энтропии у различных кислот для одной ступени диссоциации связаны по Питцеру с силой кислоты, а по Коббл [240] — с размером эффективного радиуса аниона. Питцер указывает, что энтропии второй и третьей ступеней диссоциации более значительны, так как энтропия водного аниона зависит от заряда во второй степени. Последнее предположение основано, очевидно, на известной модели Борна, согласно которой электростатический член энтропии ионов в водном растворе пропорционален заряду во второй степени. Но, как показали Пауэлл и Латимер [273] и Коббл [240], зависимость энтропии водных ионов от заряда носит линейный характер и находится в явном несоответствии с электростатической теорией Борна.

Учитывая это, нужно считать, что возрастание отрицательной величины ΔS в процессе последовательной диссоциации многоосновных кислот связано скорее всего с тем, что при увеличении отрицательной валентности кислотного остатка заряд распределяется между соответственно возрастающим числом атомов кислорода. Отсюда следует, что третье слагаемое ΔS в теории Питцера для последовательных ступеней диссоциации должно возрастать на какую-то величину, близкую к -13 э.е. Ознакомление с табл. 5, составленной с учетом имеющихся в литературе данных, показывает, что в большинстве случаев такая закономерность в действительности наблюдается, причем не только для кислот, но и для оснований. Средние значения энтропии диссоциации кислот и оснований, полученные суммированием данных табл. 5, составляют: для I ступени — 21 э.е., для II ступени — 28 э.е., для III ступени — 42 э.е. Так как данные по более высоким ступеням диссоциации отсутствуют, ΔS для IV ступени принято таким же, как и для III ступени, т.е. — 42 э.е.

Рассчитанные с использованием указанных величин ΔS энтропии сложных кислотных и гидроокисных ионов в сравнении с данными, полученными другими методами, приведены в табл. 4. Как видно из таблицы, хотя метод Коббла в ряде случаев дает величины, более близкие к экспериментальным, чем методы, использованные Конником и Пауэллом, а также нами, этот метод вместе с тем менее надежен, так как приводит к самым нерегулярным колебаниям величин энтропии диссоциации как кислот, так и оснований. В то же время в основе способа Конника и Пауэлла лежит вполне вероятное допущение о равенстве энтропий диссоциации по второй и более высоким ступеням (около -33 э.е.). Кроме того, для кислот наши данные в большинстве случаев более близки

Таблица 5

Изменение термодинамических свойств кислот и оснований в процессе диссоциации (при 25°C)*

Соединение	Константа диссоциации	$-\Delta S^0$, кал/град· моль (г·ион)	$-\Delta C_p^0$, кал/град· моль (г·ион)	$-\Delta U^0$, см ³ /моль (г·ион)
Кислоты				
I ступень				
Муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$	17,2	41	8,8
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	22,1	34	12,2
Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	22,9	38	12,9
Масляная	$1,52 \cdot 10^{-5}$	24,4	46	-
Хлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	17,0	35	-
Молочная	$1,37 \cdot 10^{-4}$	18,0	40,7	-
Гликолевая	$1,48 \cdot 10^{-4}$	16,9	38,8	-
Бензойная	$6,6 \cdot 10^{-5}$	(18,9)	(48,1)	-
Лимонная	$7,45 \cdot 10^{-4}$	(11)	(31,8)	-
Вода	$1,81 \cdot 10^{-16}$	19,24	50,0	23,4
Фтористоводородная	$6,61 \cdot 10^{-4}$	(25,1)	(39,3)	-
Метаборная	$7,5 \cdot 10^{-10}(18^\circ)$	31,0	43	-
Хлористая	$5 \cdot 10^{-3}(18^\circ)$	22,7	-	-
Хлорноватистая	$5,01 \cdot 10^{-8}$	22,8	-	-
Сероводородная	$1,05 \cdot 10^{-7}$	14,2	-	-
Угольная	$4,45 \cdot 10^{-7}$	23,0	(60)	-
Сернистая	$1,58 \cdot 10^{-2}$	22,6	-	-
Селенистая	$3,5 \cdot 10^{-3}$	15,3	-	-
Германиевая	$1,7 \cdot 10^{-9}$	22	-	-
Борная	$5,8 \cdot 10^{-10}$	30,9	45,0	-
Фосфорная	$7,52 \cdot 10^{-3}$	20,8	50,7	-
Мышьяковая	$5,98 \cdot 10^{-3}$	21,3	-	-
II ступень				
Шавелевая	$5,4 \cdot 10^{-5}$	24,9	57,8	-
Малоновая	$2,01 \cdot 10^{-6}$	29,9	60,0	-
Фенолсульфоновая	$8,5 \cdot 10^{-10}$	(27,9)	(31,1)	-

Таблица 5 (окончание)

Соединение	Константа диссоциации	$-\Delta S^0$, кал/град· моль (г·ион)	$-\Delta Cp^0$, кал/град· моль (г·ион)	$-\Delta V^0$, см ³ /моль (г·ион)
Лимонная	$1,7 \cdot 10^{-5}$	(19,2)	(44,1)	-
Сероводородная	$2,4 \cdot 10^{-13}$	19,0	(45,2)	-
Угольная	$4,69 \cdot 10^{-11}$	35,4	(60)	27,7
Сернистая	$6,31 \cdot 10^{-8}$	33	-	-
Серная	$1,2 \cdot 10^{-2}$	26,2	(48,2)	-
Селенистая	$5 \cdot 10^{-8}$	26,5	-	-
Фосфорная	$6,31 \cdot 10^{-8}$	29,9	(49,6)	-
Мышьяковая	$1,05 \cdot 10^{-7}$	27,1	-	-
III ступень				
Лимонная	$4,0 \cdot 10^{-7}$	(32)	(61)	-
Фосфорная	$1,26 \cdot 10^{-12}$	43,4	-	-
Мышьяковая	$3,89 \cdot 10^{-12}(18^0)$	35,5	-	-
Основания				
Метиламин	$4,19 \cdot 10^{-4}$	-	-	26,4
Диметиламин	$5,89 \cdot 10^{-4}$	-	-	27,2
Триметиламин	$6,28 \cdot 10^{-5}$	-	-	28,1
Гидразин (I ступень)	$7,85 \cdot 10^{-7}$	21,2	-	-
(II ступень)	$5,0 \cdot 10^{-15}$ (комн.)	31,2	-	-
Гидроксиламин	$1,1 \cdot 10^{-8}$ (комн.)	22,2	-	-
Гидроокись аммония	$1,79 \cdot 10^{-5}$	18,5	(58,7)	28,9
Гидрат окиси железа (III ступень)	$1,35 \cdot 10^{-12}$	49,4	-	-
Гидрат окиси (III) хрома (III ступень)	$1,02 \cdot 10^{-10}$	51,1	-	-

* Данные взяты из работ [55, 104, 121, 137, 175, 183, 200, 210, 266, 271, 277]. Величины в скобках вычислены по уравнениям системы Харнеда и Оуэна исходя из температурной зависимости константы диссоциации.

к данным, вычисленным по формулам Конника и Пауэлла. Исходя из этого, в качестве наиболее достоверных величин энтропии окси-анионов без гидроксильных групп приняты средние значения из величин, полученных по формуле Конника и Пауэлла и из зависимости от термодимического радиуса. Энтропии гидроксилсодержащих ионов рассчитаны по правилу Питцера, исходя из выведенных нами величин ΔS .

Теплоемкость

Первые данные по теплоемкости ионов в водном растворе при бесконечном разведении были опубликованы Россини [276] и Питцером [271]. Оба автора исходили из предположений о равенстве теплоемкости ионов калия и хлора и оценивали эти величины, деля пополам экспериментально установленное значение теплоемкости хлористого калия. Теплоемкость иона водорода в этой системе, по Питцеру, составляет $C_{p2}^0(H^+) = -15,9$ кал/г·ион·град. А.Ф.Капустинский впервые установил линейную зависимость теплоемкости растворенных ионов от обратной величины кристаллохимического радиуса. Однако ограниченность экспериментального материала не позволила ему в то время создать абсолютную систему теплоемкостей ионов, что обусловило неточность данных для отдельных ионов и частный характер выведенных зависимостей. Критические замечания по работе А.Ф.Капустинского были сделаны К.П.Мищенко и А.М.Пономаревой [133], которые обобщили все имевшиеся материалы по теплоемкости электролитов в водном растворе и вычислили абсолютные теплоемкости многих ионов. Данные, полученные этими исследователями, значительно отличаются как от данных Питцера, так и от данных более поздней работы А.Ф.Капустинского и др. [84]. Причиной этого является неудачный выбор исходных величин, за которые взяты теплоемкости ионов аммония и хлора, полученные при делении пополам теплоемкости хлористого аммония.

Наиболее точные значения теплоемкости ионов приведены в статье А.Ф.Капустинского с соавторами [84], в которой за отправные величины приняты, как и для расчета энтропии, теплоемкости ионов цезия и иода, равные половине экспериментально установленной авторами величины теплоемкости иодистого цезия ($C_{p2}^0 = -31,6 \pm 1$ кал/моль·град). Большинство рассчитанных этим способом абсолютных теплоемкостей одноатомных ионов удовлетворительно описывается уравнением $C_{p2}^0 = -27,7/r_{aq} - 31,1z$, где r_{aq} — водный радиус в системе А.Ф.Капустинского, а z — заряд иона [84, 64]. При переходе от абсолютной системы к относительной, как в случае энтропии, из абсолютных значений теплоемкости катионов алгебраически вычитается, а к абсолютным значениям теплоемкости анионов — прибавляется произведение заряда иона на абсолютную теплоемкость иона водорода, которая в системе А.Ф.Капустинского составляет $C_{p2}^0(H^+) = -16,2$ г·кал/г·ион·град.

В последнее время большая экспериментальная работа по определению теплоемкостей электролитов в водных растворах проделана Коблом и др. [229, 230, 257, 264]. Колориметрические определения авторов

проведены в интервале температур от 0 до 100° С. Это позволило Криссу и Коббл [244, 245], обобщившим также литературные данные, установить влияние температуры на теплоемкость и вывести простые зависимости между энтропией и теплоемкостью водных ионов при различных температурах.

Основой системы Крисса и Коббла является установленная ими линейная зависимость абсолютных величин энтропии при повышенных температурах от абсолютной энтропии водного иона при 25°С ($S_t^0 = a_t + b_t S_{25}^0$).

Коэффициенты a_t и b_t , имеющие различные значения для ионов разного типа, меняются в зависимости от температуры, причем выше 100°С эта зависимость носит почти линейный характер. Абсолютное значение энтропии иона водорода в системе Крисса и Коббла также связано с температурой, составляя - 5,0 э.е. при 25°С и линейно возрастаая выше 100°С. Величины энтропии иона водорода и коэффициентов a_t и b_t при различных температурах приведены в табл. 6. Второе важное положение системы Крисса и Коббла состоит в установлении линейной зависимости теплоемкости при нормальной и повышенных температурах от стандартной энтропии ионов в водном растворе. Как и в предыдущем случае, все величины берутся в абсолютной шкале, причем для стандартной теплоемкости иона водорода авторы получили величину ($Cp_2^0 = 28$ кал/г-ион-град при 25°С), противоположную по знаку значению, принятому ранее Питчером и Капустинским. Эта величина рассчитана по соотношению $Cp_2^0 = -dS^0/dt$ исходя из принятой температурной зависимости энтропии иона водорода, которая для $T = 298,15$ К дает $dS/dt = 0,0922$. Таким же образом получены значения $Cp_2^0(H^+)$ для других температур. Вычисление средней величины парциальной молярной теплоемкости между 25°С и t производится по формулам

$$Cp_2^0|_{25}^t = \frac{S_t^0 - S_{25}^0}{\ln(T/298,2)} = \frac{a_t - S_{25}^0(1,000 - b_t)}{\ln(T/298,2)}$$

или

$$Cp_2^0|_{25}^t = a_t + \beta_t S_{25}^0,$$

где $a_t = a_t/\ln(T/298,2)$ и $\beta_t = -(1,000 - b_t)/\ln(T/298,2)$.

Величины $Cp_2^0(H^+)$, a_t , β_t для различных температур приведены в табл. 6, а рассчитанные по ним относительные значения средней теплоемкости отдельных ионов - в приложении III. Следует заметить, что в случае многоосновных кислот и оснований величины теплоемкости, полученные по формулам Крисса и Коббла, дают резкие колебания теплоемкости диссоциации в последовательных ступенях. Между тем, как видно из табл. 5, изменения теплоемкости выражаются близкими величинами для различных ступеней диссоциации. Следовательно, в данном случае, как и при рассмотрении энтропийных зависимостей, мы можем распространить правило Питчера на различные ступени диссоциации

Таблица 6

Параметры уравнений для расчета энтропии и теплоемкости ионов

t°, C	H^{+}	Катионы		Простые и OH^{-}
	S_t^0	a	b	a
25	-5,0	0	1,000	0
100	2,0	10,3	0,876	-13,0
200	11,1	23,3	0,711	-30,2
300	20,7	36,6	0,548	-49,2
400	(30,2)	(50,2)	(0,390)	(-66,6)
500	(39,5)	(63,8)	(0,228)	(-84,0)
600	(48,6)	(77,6)	(0,071)	(-101,4)

t°, C	H^{+}	Катионы		Простые и OH^{-}
	Cp_{25}^0	a	β	a
25	28	41,6	-0,523	-56,5
25-100	31	46	-0,55	-58
25-200	35	50	-0,63	-65
25-300	39	56	-0,69	-75
25-400	(43)	(62)	(-0,75)	(-82)
25-500	(47)	(67)	(-0,81)	(-88)
25-600	(51)	(71)	(-0,87)	(-93)

* Величины в скобках получены автором путем линейной экстраполяции

слабых кислот и оснований и принять для них как среднюю величину $\Delta Cp^0 = -46$ кал/моль(г·ион)·град при 25°C . При повышенных температурах теплоемкость диссоциации может иметь другие значения. Однако при каждой температуре последовательные ступени диссоциации характеризуются, очевидно, близкой величиной изменения теплоемкости. Исходя из этого, величины теплоемкости, полученные по формулам Крисса и Коббла, в ряде случаев были пересчитаны и приведены в соответствие с правилом постоянства теплоемкости диссоциации для каждой температуры.

Кажающийся парциальный объем молекул и ионов в водных растворах

Зависимость кажущихся объемов ионов ($\phi^0 = V_2^0$) от их радиусов в водном растворе при бесконечном разведении исследовалась А.Ф.Капустинским и др. [83]. При расчете объемов в абсолютной системе авторы ис-

(в абсолютной шкале) при повышенных температурах по Криссу и Кобблун*

анионы		Окси-анионы		Кислые окси-анионы	
	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
1000		0	1,000	0	1,000
1,000		-31,0	1,476	-30,3	1,894
0,981		-67,0	2,020	-70,0	2,960
0,972		-106	2,618	(-110)	(4,10)
(0,966)		(-145)	(3,220)	(-150)	(5,27)
(0,960)		(-184)	(3,826)	(-190)	(6,44)
(0,956)		(-223)	(4,436)	(-230)	(7,61)

анионы		Окси-анионы		Кислые окси-анионы	
	β	α	β	α	β
0,179		-145	2,20	-136	3,07
0,000		-138	2,24	-135	3,97
-0,04		-145	2,30	-152	4,24
-0,04		-162	2,47	(-168)	(4,74)
(-0,04)		(-178)	(2,73)	(-184)	(5,25)
(-0,04)		(-194)	(2,99)	(-200)	(5,73)
(-0,04)		(-200)	(3,25)	(-216)	(6,18)

ходили из равенства кажущихся объемов ионов цезия и иода, которые определены путем деления пополам объема иодистого цезия ($57,8 \text{ см}^3/\text{моль}$) в бесконечно разбавленном водном растворе. В [83] приведены кажущиеся парциальные объемы в абсолютной шкале для 27 одноатомных ионов, вычисленные на основании данных Фаянса и Джонсона. Сопоставление найденных кажущихся объемов с геометрическими объемами ионов в растворе ($V_{\text{геом.}} = 4/3 N \pi r_{\text{ион}}^3$) показало, что даже для одно- и двухвалентных ионов с конфигурацией инертных газов корреляционные точки попадают на две кривые сложной формы [83]. На одной кривой, находящейся в пределах положительных значений кажущегося объема, расположены точки для однозарядных ионов первой группы и галогенов. Вторая кривая, принадлежащая двухвалентным катионам второй группы, занимает более низкое положение, что связано, по мнению А.Ф.Капустинского и других, с явлением электрострикции растворителя, т.е. сжатием воды под действием электрического поля, которое у двухзарядных ионов сильнее, чем у однозарядных. Обе кривые проходят через минимум (около 5 см^3 на $1 \text{ г} \cdot \text{ион}$), соответствующий радиусу иона в растворе

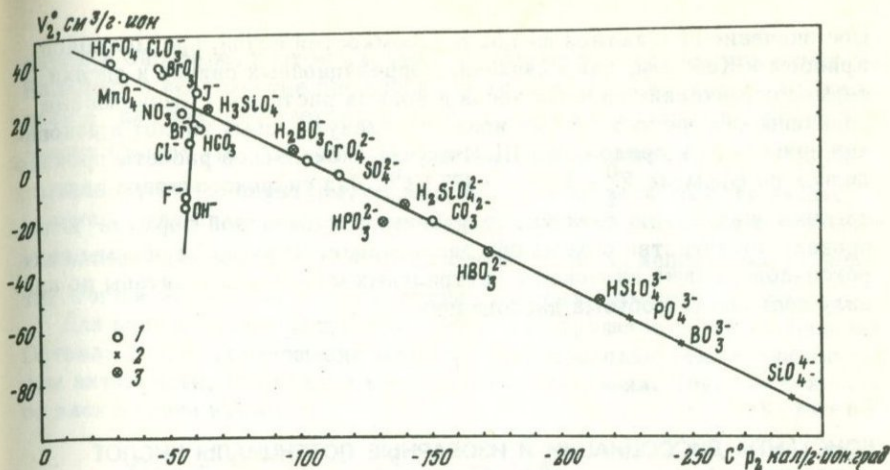
1,3 Å (близкому к r_{aq} для Na^+ и Ca^{2+}) – величине, приблизительно равной радиусу молекулы воды (1,35 Å). Положение этого минимума обусловлено тем, что ион размером, равным радиусу молекулы воды, занимает ее место, не нарушая тетраэдрической структуры данной жидкости, тогда как ионы с большим или меньшим радиусом будут разрушать (разрыхлять) квазикристаллическую структуру воды, что и приводит к увеличению кажущегося объема [83].

Сложный характер взаимосвязи парциальных объемов и радиусов ионов в водном растворе, не позволяющий находить неизвестные величины путем экстраполяции, заставляет искать другие способы приближенного расчета величин кажущегося объема. Одним из таких способов является метод сравнительного расчета термодинамических величин, разработанный М.Х.Карапетьяном. Подробная характеристика этого метода давалась в связи с расчетом величин энтальпии и изобарного потенциала твердых соединений. Однако метод сопоставления термодинамических свойств сходных веществ, как показал М.Х.Карапетьянц [88, 90], может быть использован и для приближенной оценки таких парциальных величин ионов в водном растворе, как энтальпия, изобарный потенциал, теплоемкость, кажущийся объем, коэффициент активности. Примером успешного применения метода сравнения к изучению растворов электролитов является вся система зависимостей между теплоемкостью и энтропией ионов, разработанная Криссом и Кобблом.

Поскольку кажущиеся объемы и теплоемкости многоатомных ионов имеют близкий по сложности характер зависимости от размера иона, можно ожидать, что между собой указанные величины связаны более простым соотношением. Как видно из рассмотрения фиг. 4, высказанное предположение действительно подтверждается, и кажущиеся объемы многоатомных кислородных анионов, как и простых анионов галогенов, находятся в линейной зависимости от величин теплоемкости. Для построения графика фиг. 4 все величины взяты в абсолютной системе. Данные по кажущимся объемам сложных анионов и гидроксидов получены путем пересчета относительных величин, приведенных в монографии М.Г.Гоникберга [55]. Согласно общему правилу, при пересчете из относительных величин вычиталось произведение заряда аниона на абсолютный объем иона водорода, равный $8,0 \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{ион}$, по А.Ф.Капустинскому [83]. Абсолютные значения кажущегося объема галоидных анионов заимствованы из указанной статьи А.Ф.Капустинского с соавторами. Величины теплоемкости анионов взяты в системе Крисса и Коббла, т.е. при $Cp_2^0(H^+) = 28 \text{ кал/г} \cdot \text{ион} \cdot \text{град}$. Математическая обработка данных, использованных при построении графика фиг. 4, дает следующие соотношения абсолютных величин кажущегося объема и теплоемкости:

- 1) для простых галоидных анионов, OH^- и SH^- $V_2^0 = -628,2 - 10,71 Cp_2^0$;
- 2) для многоатомных окси- и гидроксиданионов $V_2^0 = 52,8 + 0,477 Cp_2^0$.

Второй использованный нами способ приближенного расчета кажущихся объемов ионов и нейтральных соединений при бесконечном разведении раствора заключается в распространении на это свойство электролитов правила, установленного Питцером для энтропии и теплоем-



Фиг. 4. Взаимосвязь парциальных величин кажущегося объема (V_2^0) и теплоемкости (Cp_2^0) анионов при бесконечном разведении (в абсолютной системе при $Cp_2^0(H^+) = 28$ кал/г-ион-град и $V_2^0(H^+) = 8,0$ см³/г-ион)

1 — экспериментальные величины; 2 — экстраполированные величины; 3 — величины, вычисленные по экстраполированным значениям кажущегося объема оксианионов (2) исходя из постоянства изменения объема при диссоциации

кости диссоциации. Немногие известные в литературе [55] и подсчитанные нами на основании экспериментальных данных величины изменения кажущегося объема слабых кислот и оснований в процессе диссоциации (ΔV^0) приведены в табл. 5. Сравнение этих величин позволяет прийти к заключению, что изменение кажущегося объема (так же, как энтропии и теплоемкости) при диссоциации представляет довольно постоянную величину, которая может быть использована для приближенных расчетов. Хотя имеющиеся экспериментальные данные явно недостаточны для окончательных обобщений, но сугубо ориентировочно можно принять следующие величины изменения кажущегося объема при диссоциации в стандартных условиях: 1) для кислот по I ступени — 14 см³/моль, 2) для кислот по высшим и оснований по всем ступеням — 28 см³/моль (г-ион).

Вычисленные по данному правилу из значений кажущегося объема окси-анионов SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} , CrO_4^{2-} величины кажущегося объема соответствующих гидроксиданионов показаны на графике фиг. 4. Как видно, корреляционные точки этих анионов (кружки с крестиками внутри) почти точно ложатся на прямую общей зависимости $V_2^0 - Cp_2^0$ для многоатомных анионов. Такое совпадение не только подтверждает правомерность распространения правила Питцера на данное свойство слабых электролитов, но и свидетельствует о достоверности принятой величины ΔV^0 . Вместе с тем полученные результаты указывают на боль-

шее значение абсолютной шкалы теплоемкостей ионов, предложенной Криссом и Кобблом, для выявления корреляционных связей и оценки термодинамических свойств ионов в водных растворах. Вычисленные величины кажущегося объема ионов и молекул слабых кислот и оснований приведены в приложении III. В случае оксианионов расчеты производились по формуле $V_2^0 = 52,8 - 0,477 Cp_2^0$. Для гидроксоанионов взяты средние значения из величин, полученных по указанной формуле и по правилу постоянства объема при диссоциации. Кажущиеся объемы гидроксилсодержащих катионов и нейтральных молекул рассчитаны по правилу постоянства объема диссоциации.

Глава 3

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ И ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Процесс диссоциации (ионизации) электролитов в растворах описывается величинами степени и константы диссоциации. Степень диссоциации (α) выражается отношением числа грамм-молекул, распавшихся на ионы, к общему числу грамм-молекул вещества, находящихся в растворе. Важнейшим способом определения степени диссоциации является измерение электропроводности растворов электролитов, так как по Аррениусу $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$, где Λ — эквивалентная электропроводность при разведении V , а Λ_0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении. Очевидно, что электропроводность раствора и степень диссоциации электролита возрастают с разбавлением, причем если $c \rightarrow 0$, то $\alpha \rightarrow 1$, т.е. по мере приближения к этому пределу различия между сильно и слабо диссоциированными электролитами в известной мере сглаживаются. По Аррениусу, к сильным относятся электролиты с $\alpha > 0,3$, электролиты средней силы имеют $\alpha = 0,3-0,05$, слабые $\alpha < 0,05$ [137]. Метода прямого определения величины Λ_0 не существует, вследствие чего она всегда находится путем экстраполяции значений Λ , полученных для растворов с различным разведением, на нулевую концентрацию. В основе приемов экстраполирования лежит закон Кольрауша, согласно которому в разбавленных растворах сильных электролитов $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$. Физическая сущность коэффициента A , не зависящего от концентрации c , показана Онзагером. Согласно его уравнению, аналогичному по форме закону Кольрауша,

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B_1\Lambda_0 + B_2)\sqrt{c}, \quad (3.1)$$

где B_1 и B_2 — коэффициенты, включающие значения валентности катиона и аниона, абсолютной температуры, диэлектрической проницаемости и вязкости раствора [15, 200, 167]. Уравнение Онзагера применимо для крайне разбавленных растворов, в которых $\alpha = \Lambda/\Lambda_0 > 0,97$ [15]. В растворах слабых электролитов даже при очень больших разбавлениях степень диссоциации имеет более высокую величину, что не позволяет определять Λ_0 путем экстраполяций, основанных на уравнениях Коль-

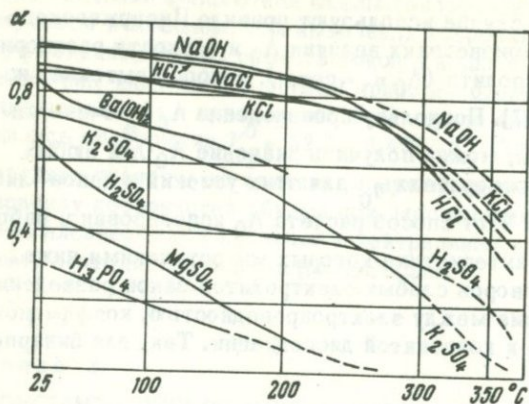
рауша и Онзагера. В этом случае используют правило Писаржевского — Вальдена о постоянстве произведения величин Λ_0 и вязкости растворителя η_0 для каждого электролита ($\Lambda_0 \eta_0 = \text{const}$), которое вытекает из закона Стокса [15, 200, 167]. Поскольку произведение $\Lambda_0 \eta_0$ очень мало зависит от температуры, можно получить значение Λ_0 для любых условий, зная вязкость растворителя η_0 для этих условий и какое-либо известное значение $\Lambda_0 \eta_0$. Этот способ расчета Λ_0 использован в работах Фога и Франка, на характеристике которых мы остановимся ниже.

Для разбавленных растворов слабых электролитов закон разведения Оствальда дает соотношение между электропроводностью, коэффициентом активности, степенью и константой диссоциации. Так, для бинарного электролита имеем

$$K_a = \frac{\gamma_K^c \cdot \gamma_A^c \cdot c_A}{\gamma_{KA}^c \cdot c_{KA}} = \frac{c \gamma_{\pm}^2 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{c \gamma_{\pm} \cdot \Lambda^2}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}, \quad (3.2)$$

где K_a — константа диссоциации электролита KA с молярной концентрацией c , в г·моль/л, c_{KA} — молярная концентрация недиссоциированного электролита, γ_{KA} — молярный коэффициент активности недиссоциированного электролита, принимаемый равным 1, c_K и c_A — молярные концентрации, а γ_K и γ_A — молярные коэффициенты активности катиона и аниона, $\gamma_{\pm}$ — средний молярный коэффициент активности электролита, α — степень диссоциации, Λ — эквивалентная электропроводность при концентрации c , Λ_0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении. С целью повышения точности расчета константы диссоциации для растворов с $d > 0,6$ г/см³ при $T < 500^\circ\text{C}$ рекомендуется [249, 250] вводить в уравнение (3.2) в качестве множителя величин Λ^2 и Λ функцию Шидловского, равную $s(z) = 1 + z + z^2$, где $z = (B_1 \Lambda_0 + B_2) \sqrt{\Lambda c} (\Lambda_0)^{-3/2}$; коэффициенты B_1 и B_2 имеют такое же значение, как и в уравнении (3.1) [200, 167].

Экспериментальные данные по определению электропроводности, степени и констант диссоциации электролитов при повышенных температурах и давлениях немногочисленны. Первые классические исследования в этой области были проведены Нойесом и др. [265, 266], определившими электропроводность ряда солей (KCl , $NaCl$, $AgNO_3$, K_2SO_4 , $KHSO_4$, $MgSO_4$ и др.), гидроокисей (NH_4OH , $NaOH$, $Ba(OH)_2$) и кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH) в растворах концентрации 0,0005 — 0,1 моль/л при температурах 100, 156, 218, 281, 306°C и давлении насыщенных паров воды. Основываясь на полученных данных, указанные авторы рассчитали константы диссоциации серной кислоты по второй ступени, уксусной кислоты, гидроокиси аммония и воды при указанных температурах. В последние годы большие работы по измерению электропроводности растворов электролитов (Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, HCO_3 , HF , NaF , $KHSO_4$, Na_2SiO_3 , $Na_2Si_2O_5$, $Na_6Al_4O_9$) при давлении



Фиг. 5. Зависимость степени диссоциации (α) электролитов в водных растворах (концентрация для H_3PO_3 0,08М, для всех других — 0,08н) от температуры, по данным Нойеса и др. [265]

насыщенных паров воды в интервале температур 50–250°C выполнены под руководством Н.И.Хитарова в лаборатории магматогенных процессов Института геохимии и аналитической химии АН СССР [208, 172–173, 177]. Б.Н.Рыженко рассчитаны до температур 250–350°C константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням, серной кислоты — по второй ступени, фтористоводородной кислоты и ортокремневой кислоты — по первой и второй ступеням.

Изучение электропроводности и диссоциации электролитов в надкритических растворах проводилось Фоги и др. [247], Франком [249, 250], Корвином и др. [243] и Квистом и др. [274, 275]. В первой работе получены данные по электропроводности растворов NaCl, CsCl и HCl с концентрацией $9 \cdot 10^{-6}$ –0,0025 моль/л при плотности 0,2–0,4 г/см³ и температурах 378, 383, 388, 393°C; для температуры 388°C определены величины Λ_0 и константы диссоциации NaCl. Корвином с сотрудниками измерена электропроводность растворов NaCl с концентрацией 0,0001–0,1 моль/л при плотности 0,2–0,5 г/см³ и температуре 390°C. Исследования Франка охватили наиболее широкий диапазон надкритической области. Им определена электропроводность и рассчитаны константы диссоциации для KCl, LiCl, NaCl, RbCl, CsCl, NaF, KOH, HCl, HF в растворах с концентрацией $1,8 \cdot 10^{-5}$ –0,009 моль/л при плотности 0,3–0,8 г/см³ и температурах 400–750°C (до давления 2800 бар). В исследованиях Квиста с сотрудниками определены значения констант диссоциации NaCl и серной кислоты на основании измерений электропроводности растворов NaCl, K₂SO₄ и H₂SO₄ при температурах до 800°C и давлениях до 4000 бар.

Анализ данных перечисленных работ позволил выяснить многие важные особенности поведения электролитов в водных растворах при повышенных температурах и давлениях. Как было указано еще Нойесом, с повышением температуры степень диссоциации всех электролитов заметно уменьшается, хотя электролиты с высокой степенью диссоциации при нормальной температуре сохраняют свою силу до 350°C. Из диаграмм фиг.5 видно, что выше 300°C наклон экстраполированных кривых становится значительно круче и, вероятно, близ критической тем-

пературы воды даже такие электролиты, как KCl, NaCl, NaOH, HCl, становятся слабо диссоциированными.

Температурная зависимость констант диссоциации слабых электролитов носит более сложный характер. Харнед и Оуэн [200], обобщившие экспериментальные данные по константам диссоциации минеральных и органических кислот в температурном интервале 0–60°C, установили наличие максимума константы, приходящегося на определенную температуру у каждого электролита. При математической обработке данных авторами был найден тип уравнения, дающий наиболее точное приближение к исходным экспериментальным величинам и позволяющий рассчитывать необходимые термодинамические константы для стандартных условий

$$\lg K = -A/T - CT + D, \quad (3.3)$$

откуда

$$\Delta Z_{\text{дисс}}^0 = 4,5757(A - DT + CT^2),$$

$$\Delta H_{\text{дисс}}^0 = 4,5757(A - CT^2),$$

$$\Delta C_{p_{\text{дисс}}}^0 = -9,1514 CT,$$

$$\Delta S_{\text{дисс}}^0 = 4,5757(D - 2CT),$$

$$T_{\text{max}} = \sqrt{A/C},$$

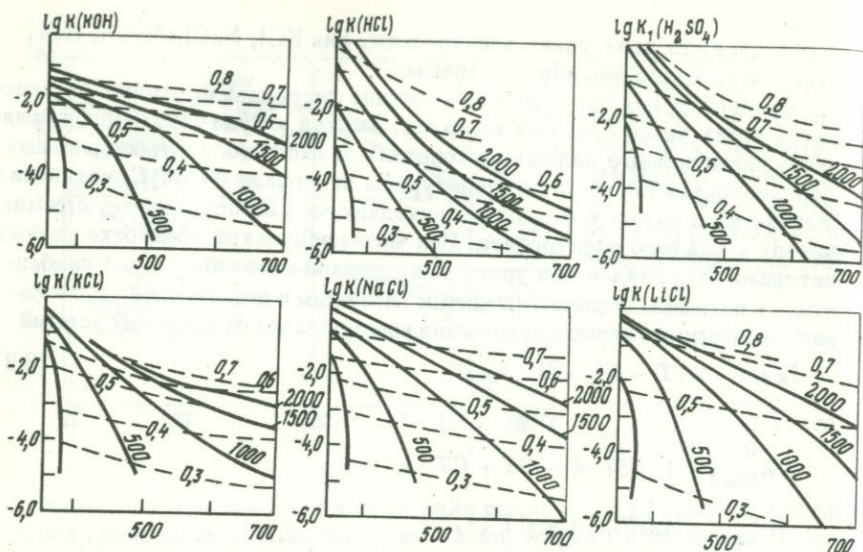
$$\lg K_{\text{max}} = D - 2\sqrt{CA}.$$

Результаты расчетов, приведенные в монографии Харнеда и Оуэна [200], а также в справочнике Наумова, Рыженко и Ходаковского [144], обработавших новые данные по уравнениям Харнеда, показывают, что температуры максимальных значений констант диссоциации (T_{max}) различных кислот колеблются от $-(12-8)^\circ\text{C}$ (фосфорная и борная – по первой ступени) до 200°C (сероводородная – по второй ступени) и 250°C (вода). Перепад величин констант в интервале применимости уравнения от 0 до 350°C находится для большинства кислот в пределах 1–2 порядков, но для некоторых соединений достигает трех–пяти порядков (вода, фосфорная и мышьяковая кислоты – по первой ступени). Например, для воды по уравнению Харнеда

$$\lg K_W = -4470,99/T + 6,0875 - 0,017060 T. \quad (3.4)$$

ионное произведение при 0°C составляет $1,12 \cdot 10^{-15}$, а при температуре 239°C , которая рассчитана из соотношения $T_{\text{max}} = \sqrt{A/C}$ (3.3), достигает $4,17 \cdot 10^{-12}$. По экспериментальным данным Нойеса и др. [266], полученным из измерений электропроводности растворов уксусной кислоты, гидроокиси и ацетата аммония, константа диссоциации воды имеет максимальное значение, равное $4,61 \cdot 10^{-12}$ при 218°C .

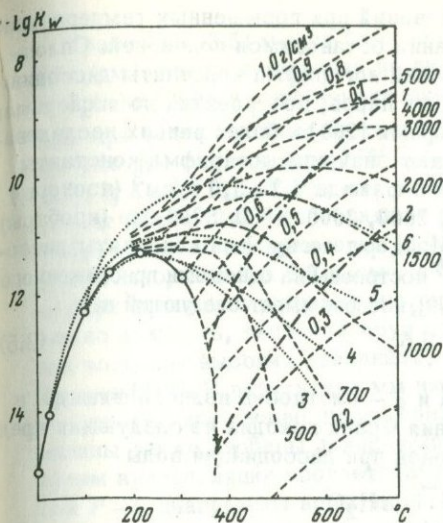
Поведение электролитов в надкритических растворах определяется соотношением давления и температуры: увеличение давления при постоянной температуре, т.е. возрастание плотности флюида, всегда ве-



Фиг. 6. Зависимость константы диссоциации электролитов от температуры и давления (изохоры 0,3 – 0,8 г/см³, изобары 500 – 2000 бар) по данным Фого [247], Франка [249, 250] и Квиста [274, 275]

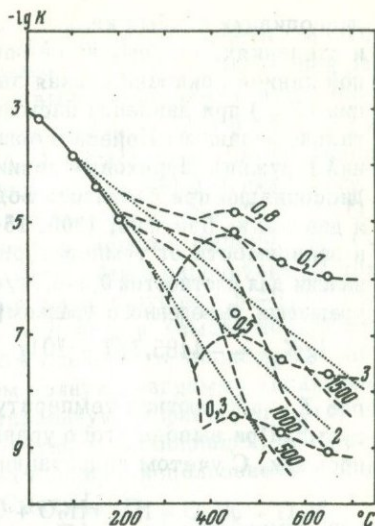
дет к увеличению степени и константы диссоциации электролита, увеличение температуры при постоянном давлении вызывает уменьшение этих характеристик. Влияние температуры на диссоциацию в значительной мере зависит от типа электролита и от величины давления (плотности раствора). На фиг.6 показаны изобары и изохоры констант диссоциации сильных электролитов в надкритических водных растворах, построенные по данным Фого, Франка и Квиста и др. Из диаграмм видно, что в области температур, расположенной правее кривой равновесия воды, все соединения теряют свойства сильных электролитов при плотности водяного флюида ниже 0,7 – 0,6 г/см³, так как значения констант их диссоциации становятся меньше 0,01. При более высоких плотностях флюида наблюдается резкое возрастание констант диссоциации ниже температуры 500 – 550°C, и в растворах с плотностью > 0,8 г/см³ все рассматриваемые электролиты ведут себя, очевидно, как сильные до температуры около 800°C.

Особого внимания заслуживает соотношение изохор и изобар констант диссоциации кислот и оснований. Как видно из диаграмм фиг.6, если при низких плотностях пара константы диссоциации соляной и серной кислот намного ниже константы диссоциации гидроокиси калия, то при плотности больше 0,7 г/см³ константы диссоциации кислот приобретают более высокое значение ниже 500°C. Это обращение величин констант диссоциации, как подчеркивалось нами ранее [38, 40], имеет большое геохимическое значение, определяя в значительной степени переход надкритических щелочных растворов (ранняя щелочная стадия) в собственно гидротермальные кислые растворы (кислотная стадия).



Фиг. 7. Зависимость константы диссоциации воды и водяного пара от температуры и давления (изохоры 0,2 – 1,0 г/см³, изобары 500–5000 бар). Диаграмма составлена на основании экспериментальных данных Нойеса [266] для кривой кипения воды и расчетов по приближенному уравнению Франка [249] для водяного пара

1 и 2 – кривые, фиксирующие состояние пара с диэлектрической проницаемостью $D=10$ и $D=5$, ограничивают надкритическую (флюидную) область; 3 – кривая, рассчитанная по уравнению (3.4); 4 – вычислено по методу и данным Крисса и Коббла [244, 245]; 5 – расчет по уравнению (3.12); 6 – расчет по уравнению (3.15)



Фиг. 8. Зависимость константы диссоциации фтористо-водородной кислоты от температуры и давления (изохоры 0,3 – 0,8 г/см³, изобары 500–1500 бар)

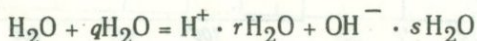
1 – кривая построена по уравнению (3.13); 2 – по уравнению (3.14); 3 – по уравнению (3.16); кружками показаны экспериментальные величины, полученные Б.Н.Рыженко [175] и Франком [250]

Сопоставляя диаграммы фиг.6, можно заметить различное влияние температуры на диссоциацию сильных электролитов: изохоры и высокие изобары (1500, 2000 бар) кислот имеют более крутой наклон, чем соответствующие изолинии КОН. Однако гораздо более резкие различия устанавливаются при сравнении характеристик сильных и слабых электролитов. Наиболее показательна в этом отношении физико–химическая диаграмма воды (фиг.7), представляющей собой очень слабый электролит. Переходный характер имеет диаграмма фтористоводородной кислоты (фиг.8), относящейся к электролитам средней силы. Диаграмма воды служит основой предлагаемого нами способа расчета констант

диссоциации слабых кислот и оснований при повышенных температурах и давлениях, поэтому на ее описании остановимся подробнее. Сплошной линией показана кривая значений логарифма константы диссоциации (K_W) при давлении насыщенных паров, построенная по экспериментальным данным Нойеса с соавторами [266] и более ранних исследований (кружки). Штриховые линии дают значения логарифма константы диссоциации при плотности водного флюида 0,2–1,0 г/см³ (изохоры) и давлениях 500, 700, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000 бар (изобары) в зависимости от температуры. Изохоры логарифма константы диссоциации для плотностей 0,3–0,7 г/см³ построены на основании приближенного уравнения, выведенного Франком [249], которое имеет следующий вид:

$$\lg K_W = -4485,7/T + 10 \lg \rho - 2,6, \quad (3.5)$$

где T – абсолютная температура и ρ – плотность водного флюида в г/см³. При выводе этого уравнения Франк исходил из следующих предположений. С учетом гидратации ионов при диссоциации воды



ее полная термодинамическая константа может быть выражена как

$$K'(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}^+ \cdot r\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{OH}^- \cdot s\text{H}_2\text{O})}{[\text{a}(\text{H}_2\text{O})]^{q+1}} = \frac{K_W}{[\text{a}(\text{H}_2\text{O})]^{q+1}}$$

и

$$\lg K'(\text{H}_2\text{O}) = \lg K_W - (q+1) \lg \rho - (q+1) \lg 55,5, \quad (3.6)$$

так как активность воды, если принять $f_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, составляет

$$a(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ см}^3 \cdot \rho / 18 = 55,5 \rho \text{ моль/л.}$$

Далее Франк допускает, что HCl ведет себя в надкритическом паре так же, как и молекула воды, т.е. рассчитанные им для HCl величины (число гидратации) и энтропии диссоциации, соответственно равные 9 и –92 кал/моль·град, могут быть взяты для процесса диссоциации воды. Подставляя в уравнение (3.6) эти величины, а также данные Нойеса для диссоциации воды при 306°C ($\lg \rho = \lg 0,7 = -0,15$; $\lg K_W = \lg (1,68 \cdot 10^{-12}) = -11,8$), Франк получает, согласно общему уравнению $\lg K_T = -\Delta Z_T / 4,57 T = -\Delta H_T / 4,57 T + T \Delta S / 4,57 T$, значение ΔH_{579} диссоциации воды, которое, так же как ΔS , принимает постоянным для всей изученной термодинамической области $\lg K'(\text{H}_2\text{O}) = -11,8 + 1,5 - 17,5 = -27,8 = -\Delta H / 2650 - 20,1$ и $\Delta H = 20,5$ ккал/моль.

На основании этих данных получаются следующие общие уравнения для константы диссоциации воды:

$$\lg K'(\text{H}_2\text{O}) = -20500 / 4,57 T - 20,1 = \lg K_W - 10 \lg \rho - 17,5,$$

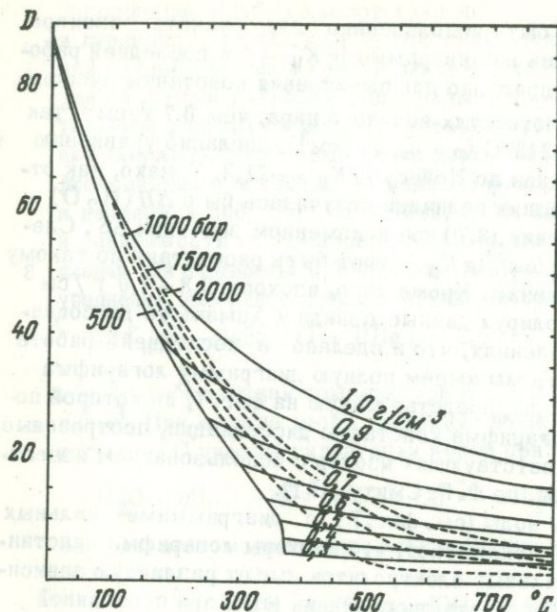
$$\lg K_W = -4485,7 / T + 10 \lg \rho - 2,6. \quad (3.7)$$

Уравнение (3.5) может быть использовано для расчета изохоры $0,2 \text{ г/см}^3$, которая показана на диаграмме $\lg K_W - t$ в последней работе Франка [250], но оно непригодно для вычисления константы диссоциации при более высоких плотностях водяного пара, чем $0,7 \text{ г/см}^3$, так как уже при температуре 218°C ($\rho = 0,84 \text{ г/см}^3$), согласно уравнению (3.5), $\lg K_W = -12,5$, тогда как по Нойесу $\lg K_W = -11,3$. Однако, как отмечает Франк [249], последняя величина получилась бы с $\Delta H(\text{H}_2\text{O}) = 18,3 \text{ ккал/моль}$ в уравнении (3.7) при неизменном значении ΔS . Следовательно, изохора $0,8 \text{ г/см}^3$ $\lg K_W$ может быть рассчитана по такому модифицированному уравнению. Кроме того, изохоры $0,8 - 1,0 \text{ г/см}^3$ можно получить, экстраполируя данные Дэвида и Хамана по диссоциации воды при высоких давлениях, что и сделано в последней работе Франка [249]. В результате мы имеем полную диаграмму логарифма константы диссоциации воды, представленную на фиг. 7, на которой показаны также изобары логарифма константы диссоциации, построенные путем интерполяции соответствующих изохор с использованием известной $P - T$ диаграммы воды, по Ф. Г. Смиту [181].

Сравнение диаграммы воды (см. фиг. 7) с диаграммами сильных электролитов (см. фиг. 6) показывает, что изохоры логарифма константы диссоциации воды и сильных электролитов имеют различную зависимость от температуры. Константа диссоциации воды при постоянной плотности возрастает с увеличением температуры, а константы диссоциации сильных электролитов — уменьшаются. Изобары констант диссоциации сильных электролитов имеют отрицательную температурную зависимость, тогда как для изобар K_W устанавливается температурный максимум, который по мере увеличения давления все более возрастает и сдвигается в область более высоких температур. Из диаграммы фиг. 8 для фтористоводородной кислоты видно, что температурная зависимость константы диссоциации электролита средней силы носит промежуточный характер: с увеличением температуры изохоры сначала возрастают, как у воды, а затем уменьшаются, как у сильных электролитов, переходя через максимум у 450°C . Изобары уменьшаются с увеличением температуры, но имеют резкий перегиб, который с увеличением давления сдвигается в сторону более высоких температур.

Температурная зависимость констант диссоциации электролитов в общем связана с диэлектрической проницаемостью растворителя, убывающей с возрастанием температуры и уменьшением плотности растворов, так как при уменьшении диэлектрической постоянной возрастает вероятность соединения положительных и отрицательных ионов в растворе, т.е. происходит их ассоциация. Уменьшение констант диссоциации сильных электролитов в растворителях с низкой диэлектрической постоянной показано многочисленными экспериментами, проведенными при нормальной температуре [200]. Вместе с тем температурные изменения диэлектрической постоянной воды не объясняют всех различий диссоциации сильных и слабых электролитов, о которых говорилось выше.

На фиг. 9 показана температурная зависимость диэлектрической постоянной воды при давлении насыщенных паров, а также в надкритических флюидах с плотностью $0,3 - 1,0 \text{ г/см}^3$ (изохоры) и при давлении $500 - 2000 \text{ бар}$ (изобары). Диаграмма составлена по данным Харнеда и



Фиг. 9. Зависимость диэлектрической проницаемости (D) воды и водяного пара от температуры и давления (изохоры 0,3–1,0 г/см³, изобары 500–2000 бар) по данным Г.Харнеда и Б.Оуэна [200], Акерлефа и Ошри [231], Фого [248], Франка [249]

Оуэна (0–100°C) и Акерлефа и Ошри (100–370°C) для равновесного состояния воды, Фого с сотрудниками (380–390°C) и Франка (100–300, 400–800°C) для надкритического пара различной плотности. Все эти данные сведены в табл. 7. Сопоставляя диаграмму фиг. 9 с диаграммами фиг. 6–8, мы обнаруживаем, что более или менее полная аналогия в характере изохор и изобар диэлектрической постоянной воды и логарифма константа диссоциации имеется только в случае соляной кислоты, тогда как изобары $\lg K$ других сильных электролитов, имея одинаковый наклон с изобарами $D_{\text{H}_2\text{O}}$, все же отличаются от них характером кривизны. Очень резко выражено несоответствие конфигурации изохор и изобар $\lg K \text{H}_2\text{O}$ и HF и изолиний $D_{\text{H}_2\text{O}}$.

Теории, дающей количественную интерпретацию особенностей поведения слабых электролитов при повышенных температурах и давлениях, не существует. Но физическая сущность этих явлений в общих чертах намечена. Полагают [200], что полный изобарный потенциал (свободная энергия) диссоциации получается из двух составляющих – химической $\Delta Z^0_{(D=\infty)}$ и электрической ΔZ^0 (эл.), причем последняя, по Борну, выражается следующим уравнением:

$$\Delta Z^0_{(\text{эл.})} = \frac{Ne^2}{2D} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right),$$

где N – число Авогадро, e – заряд электрона, D – диэлектрическая постоянная раствора, r_+ и r_- – радиусы катиона и аниона в растворе.

Таким образом, из уравнений

$$\Delta Z^0 = \Delta Z^0_{(D=\infty)} + \Delta Z^0_{(\text{эл.})},$$

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K = -RT \ln K_{(D=\infty)} + \frac{Ne^2}{2D} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right),$$

$$-\ln K = -\ln K_{(D=\infty)} + \frac{Ne^2}{2DRT} \left(\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right)$$

следует, что константа диссоциации лишь частично зависит от диэлектрической постоянной, возрастая в логарифмическом масштабе при увеличении последней, не менее важное влияние на величину константы диссоциации оказывает ее химическая (тепловая) составляющая, которая не остается постоянной при изменении температуры.

Основываясь на температурной зависимости изобар $\lg K$ для H_2O и HF , можно получить приближенные уравнения для расчета изобар $\lg K$ других слабых электролитов при повышенных температурах и давлениях. С этой целью на диаграммах фиг. 7 и 8 нанесены кривые значений $\lg K$, вычисленных по уравнениям типа, предложенного Харнедом (кривые 3 на фиг. 7 и 1 — на фиг. 8), по способу Крисса и Коббла (кривая 4 на фиг. 7 и 2 — на фиг. 8). Общий вид уравнения Харнеда (3.3) и полученное им уравнение $\lg K_W$ (3.4) приведены выше. В способе Крисса и Коббла [244, 245] для расчета изобарного потенциала и константы диссоциации используются полученные по формулам этих авторов (см. табл. 6) средние значения теплоемкости отдельных ионов для определенных температурных интервалов, т.е. общие термодинамические соотношения имеют следующий вид:

$$C_p^0]_{298}^T = \frac{s_T^0 - s_{298}^0}{2,3026 (\lg T - \lg 298)} = \frac{a_t - s_{298}^0 (1 - b_t)}{2,3026 (\lg T - \lg 298)}, \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 = & \Delta Z_{298}^0 - s_{298}^0 (T - 298) + C_p^0]_{298}^T (T - 298) - \\ & - C_p^0]_{298}^T \cdot T \cdot 2,3026 \cdot (\lg T - \lg 298), \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} -\lg K \cdot 4,5757 T = & \Delta Z_{\text{дисс}}^T = \Delta Z_{\text{дисс}}^{298} - \Delta s_{\text{дисс}}^{298} (T - 298) + \\ & + \Delta C_p^0]_{298}^T (T - 298) - \Delta C_p^0]_{298}^T \cdot T \cdot 2,3026 \cdot (\lg T - \lg 298). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Для воды Писториусом и Шарпом [270] вычислены значения мольной энтропии для различных температур и давлений. Взяв эти данные для давления равновесных паров при 100, 200 и 300°C, находим по формуле

Таблица 7

Диэлектрическая постоянная воды при давлении насыщенных паров

$T, ^\circ\text{C}$	D	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	D
0	88,0	320	-	16,88
5	86,04	340	-	14,10
10	84,11	350	-	12,61
15	82,22	360	-	11,22
20	80,36	370	-	9,74
25	78,54	373	-	7,1
30	76,75	374	-	4,9
40	73,28	100	1,0	61
50	69,94	200	1,0	46
60	66,74	200	0,9	37
70	63,68	300	1,0	37
80	60,76	300	0,9	30
90	57,98	300	0,8	24,2
100	55,33	380	0,5	9,90
120	50,48	380	0,4	7,24
140	46,00	380	0,3	4,79
150	43,89	380	0,2	2,96
160	41,87	380	0,1	1,85
180	38,10	390	0,5	9,68
200	34,59	390	0,4	7,09
220	31,32	390	0,3	4,70
240	28,24	390	0,2	2,90
250	26,75	390	0,1	1,83
260	25,29	400	1,0	31
300	19,66	400	0,9	25,4

*Данные взяты из работ [200,231, 248,249].

(3.9) значения средней теплоемкости, составляющие соответственно 18,04; 22,34; 20,93 кал/моль. Графическая экстраполяция по этим значениям дает для 400° - 19,52 кал/моль и для 500° - 18,11 кал/моль. Значения средней теплоемкости иона OH^- , полученные по формуле Крисса и Коббла (см. табл. 6), составляют для 100, 200, 300, 400, 500°С соответственно -27, -30, -36, -39, -41 кал/г·ион. Таким образом, $\Delta C_{p_{\text{дисс}}}^0(\text{H}_2\text{O}) = C_p^0(\text{OH}^-) - C_p^0(\text{H}_2\text{O})$ для указанных температур имеет следующие значения -45,0; -52,3; -56,9; -58,5; -59,1 кал/моль.

Теперь по соотношению (3.11) находим $\Delta Z_{\text{дисс}}^T(\text{H}_2\text{O})$ и $\lg K_W$. Эти величины при 100, 200 и 300°С совпадают с величинами, полученными по

(0-374°C) и водяного пара различной плотности (100-800°C)*

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	D	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	D
400	0,8	20,4	600	0,4	5,3
400	0,7	16,7	600	0,3	3,9
400	0,6	12,5	600	0,2	2,6
400	0,5	9,4	600	0,1	1,62
400	0,4	6,9	800	1,0	18,7
400	0,3	4,8	800	0,9	15,4
400	0,2	3,1	800	0,8	13,0
400	0,1	1,81	800	0,7	10,0
500	1,0	26,6	800	0,6	7,9
500	0,9	21,8	800	0,5	6,1
500	0,8	17,6	800	0,4	4,6
500	0,7	14,0	800	0,3	3,3
500	0,6	10,9	800	0,2	2,2
500	0,5	8,3	800	0,1	1,50
500	0,4	6,1			
500	0,3	4,3			
500	0,2	2,8			
500	0,1	1,70			
600	1,0	23,4			
600	0,9	19,2			
600	0,8	15,5			
600	0,7	12,3			
600	0,6	9,7			
600	0,5	7,3			

уравнению Харнеда (3.4), а при 400 и 500°C отличаются от них более низкими значениями $\Delta Z_{\text{дисс}}^0$ и более высокими $\lg K_W$ (фиг.7).

Способ Питцера [271], дающий первое приближение в расчете констант диссоциации при повышенных температурах, основывается на предположении о постоянстве величин ΔS_{298}^0 и $\Delta C_p_{298}^0$ диссоциации. Обобщение имеющихся в литературе данных показывает, что в качестве среднего значения $\Delta C_p_{298}^0$ диссоциации слабых кислот и оснований можно принять величину -46 кал/моль(г·ион)·град; средние значения энтропии диссоциации составляют: для I ступени - 21 э.е., для II ступени - 28 э.е., для III и более высоких ступеней - 42 э.е. В том слу-

чае, когда величины ΔS_{298}^0 и ΔCp_{298}^0 известны, расчет уравнения температурной зависимости $\lg K$ ведется с использованием этих конкретных, а не средних величин. Для воды при $\Delta S_{298}^0 = -19,24$ э.е. и $\Delta Cp_{298}^0 = -50,0$ э.е. по способу Питцера получаем уравнение

$$\lg K = -6178,38/T + 69,205 - 25,1650 \lg T. \quad (3.12)$$

Для фтористоводородной кислоты уравнение $\lg K$ по способу Харнеда выведено Б.Н.Рыженко [175] на основании его экспериментальных данных. По этому уравнению, которое имеет вид

$$\lg K = -583,61/T + 3,092 - 0,01440 T, \quad (3.13)$$

построены кривая $\lg K$ для давления насыщенных паров ($0 - 250^\circ$) и ее продолжение до температуры 500° (кривая 1 на фиг.8). Используя стандартные показатели диссоциации HF ($\Delta Z^0 = 4,33$ ккал/моль, $\Delta S^0 = 25$ э.е., $\Delta Cp^0 = 39$ э.е.), получаем уравнение по способу Питцера

$$\lg K = -1858,09/T + 51,555 - 19,6254, \quad (3.14)$$

с помощью которого рассчитана кривая 2 на фиг.8.

Сопоставление расчетных кривых с изобарами логарифмов констант диссоциации фиг.7 и 8 показывает, что кривые, полученные с помощью методов Харнеда, Крисса и Коббля по своему положению на диаграммах близки к изобаре 500 бар, а кривые, полученные по способу Питцера, — к изобаре 1000 бар. Аналогичное соотношение с изобарами $\lg K_W$ и $\lg K_{HF}$ для 1500 бар имеют кривые 6 на фиг.7 и 3 на фиг.8, построенные по уравнениям

$$\lg K_W = -7103,8/T + 71,52 - 25,165 \lg T, \quad (3.15)$$

$$\lg K_{HF} = -2574,9/T + 53,53 - 19,625 \lg T, \quad (3.16)$$

которые рассчитаны на основании общего соотношения

$$\begin{aligned} -\lg K_T \cdot 4,5757 T = \Delta Z_{\text{дисс}}^T &= \Delta Z_{\text{дисс}}^{373} - \Delta S_{\text{дисс}}^{298} (T - 373) + \\ + \Delta Cp_{\text{дисс}}^{298} \cdot (T - 373) - \Delta Cp_{\text{дисс}}^{298} \cdot T \cdot 2,3026 (\lg T - \lg 373). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Как видно, соотношение (3.17) представляет модификацию уравнения, использованного Питцером, отличаясь от него тем, что за уровень отсчета взят изобарный потенциал диссоциации при 100°C и 1 атм. Аналогичный прием был использован Франком при выводе уравнения (3.5).

Несмотря на общую близость кривых 3–6 на фиг.7 и 1–3 на фиг.8 и соответствующих экспериментальных изобар $\lg K$, имеются все же значительные отклонения, причем для H_2O и HF они иногда неодинаковы по знаку. Более простые соотношения наблюдаются на диаграмме

HF. Наибольшее отклонение расчетных изобар от экспериментальных, выражающееся в уменьшении значений $\lg K$, приходится на участки резкого перегиба последних (350–450°C). При температурах 200–250° и 450–600°C те и другие значения очень близки, причем в высокотемпературном интервале расчетные значения константы несколько ниже для изобары 500 бар и значительно выше — для изобар 1000 и 1500 бар. Для диаграммы воды расчетные значения константы диссоциации в высокотемпературном интервале для всех изобар выше, чем значения, полученные Франком, при этом в отличие от HF более значительное отклонение отмечается для изобары 500 бар выше 450°. Наибольшие отклонения, имеющие, как и для HF, отрицательное значение, приходится на участки максимумов изобар 500 и 1000 бар. Для изобары 1500 бар они сдвинуты в низкотемпературную область и имеют положительный знак.

Описанный нерегулярный характер отклонений расчетных изобар $\lg K_W$ и $\lg K_{HF}$ от экспериментальных, во-первых, указывает на нерациональность поиска более точных расчетных уравнений до получения новых экспериментальных данных по диссоциации слабых кислот и оснований при повышенных температурах; во-вторых, заставляет ограничить применимость расчетных уравнений определенными температурными рамками для каждой изобары. Начальные температуры принимаются для 500 бар — 300°C, для 1000 и 1500 бар — 200°C; конечные — для 500 бар — 450°C, для 1000 бар — 550°C и для 1500 бар — 650°C.

Верхний температурный предел можно объяснить нарушением жидкостной структуры воды, а следовательно, и режима диссоциации при уменьшении плотности и диэлектрической постоянной ниже критических значений. Как видно из табл. 7 и диаграммы фиг. 9, на кривой диэлектрической проницаемости воды в ее равновесном состоянии отмечается резкий перегиб при 370°C, после которого величина D резко падает от 10 до 5 единиц при критической температуре. При этих же значениях D происходит и резкое выполаживание изобар диэлектрической постоянной воды. Таким образом, состояние воды с диэлектрической постоянной между 10 и 5 единицами может рассматриваться как переходное между типично жидкостными и типично газовыми, т.е. как флюидное. Эта термодинамическая область выделена на диаграмме фиг. 7 кривыми 1 и 2, фиксирующими состояние надкритической воды с диэлектрической постоянной, равной соответственно 10 и 5 единицам.

Предлагаемый способ расчета трех изобар констант диссоциации дает лишь самое первое приближение, но, кроме своей универсальности, имеет то преимущество, что может постепенно совершенствоваться путем вывода более точных расчетных уравнений для выбранных нами и более высоких давлений по мере получения новых экспериментальных данных по константам диссоциации слабых кислот и оснований при сверхкритических параметрах. Рассчитанные значения констант диссоциации различных кислот и оснований сведены в приложении V, а ниже отмечены особенности и детали расчетов для отдельных соединений. В приложении VI даны таблицы относительных долей молекул и ионов при различных значениях давления, температуры и pH растворов, вычисленных при помощи данных по константам дис-

ссоциации приложения V. Расчеты этого типа, использующиеся в некоторых работах последних лет [3], производятся следующим образом. Для кислоты H_nA с константами диссоциации $K_1, K_2, \dots, K_n$ можно написать систему n уравнений ступенчатой диссоциации

$$K_1 = \frac{[(H_{n-1}A)^{-1}][H^+]}{[H_nA]}, \quad K_2 = \frac{[(H_{n-2}A)^{-2}][H^+]}{[(H_{n-1}A)^{-1}]}, \dots$$

$$K_n = \frac{[A^{-n}][H^+]}{[(HA)^{-n+1}]}$$

и еще одно уравнение

$$[H_nA] + [(H_{n-1}A)^{-1}] + [(H_{n-2}A)^{-2}] + \dots + [(HA)^{-n+1}] + [A^{-n}] = 1,$$

в котором по условию задачи сумма всех ионно-молекулярных долей принимается равной единице. Решая эту систему уравнений, получаем соотношения для определения относительной доли диссоциированной кислоты и ее анионов в растворе в зависимости от концентрации (активности) иона водорода, т.е. pH,

$$[H_nA] = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n},$$

$$[(H_{n-1}A)^{-1}] = \frac{K_1[H^+]^{n-1}}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n},$$

$$[(H_{n-2}A)^{-2}] = \frac{K_1K_2[H^+]^{n-2}}{\text{тот же}}, \quad [A^{-n}] = \frac{K_1K_2 \dots K_n}{\text{тот же}}.$$

Аналогичный подсчет дает для основания $M(OH)_n$

$$[M(OH)_n] = \frac{[OH^-]^n}{[OH^-]^n + K_1[OH^-]^{n-1} + K_1K_2[OH^-]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n}$$

$$[\{M(OH)_{n-1}\}^{+1}] = \frac{K_1[OH^-]^{n-1}}{[OH^-]^n + K_1[OH^-]^{n-1} + K_1K_2[OH^-]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n}$$

$$[M^{+n}] = \frac{K_1K_2 \dots K_n}{\text{тот же}}.$$

Зная изобарные потенциалы диссоциации кислот и оснований по каждой ступени, можно определить стандартные изобарные потенциалы самих молекул и ионов при рассматриваемых температурах и давлениях. Для этого необходимо выбрать уровень отсчета, приняв его постоянным при определенных термодинамических условиях. Прежде всего мы принимаем единую водородную шкалу, в которой при каждой температуре все термодинамические свойства иона водорода в растворе (энтропия, теплоемкость, изобарный потенциал, энтальпия, кажущийся парциальный объем) приравняются нулю. Для стандартных условий эта шкала является общепризнанной. Но она с таким же правом может быть использована и для других условий температуры и давления. Только в этом случае термодинамические величины ионов, полученные для одной температуры, даже при постоянном давлении не могут непосредственно сравниваться с величинами, вычисленными для другой температуры. Однако термодинамические характеристики нейтральных молекул и ионных равновесий (реакций диссоциации и ионного обмена) уже лишены этой неравнозначности из-за нулевого значения алгебраической суммы истинных изобарных потенциалов или других термодинамических величин иона водорода, различных для разных температур. Удобство применения единой водородной шкалы для термодинамических расчетов ионных реакций при повышенных температурах отмечалось независимо от нашей работы [42] Г.Б. Наумовым и соавторами [143, 145].

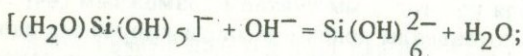
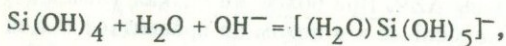
Введение единой водородной шкалы не решает еще всей проблемы, так как не дает уровня для расчета величин изобарных потенциалов растворенных ионов при различных давлениях и постоянной температуре. Полученные данные для констант диссоциации (приложение V) показывают, что с увеличением давления происходит существенное уменьшение изобарных потенциалов диссоциации. В то же время величины изобарного потенциала недиссоциированных молекул в диапазоне умеренных давлений меняются, по-видимому, незначительно. Так, согласно данным Писториуса и Шарпа, изобарный потенциал воды в интервале давлений 500–2000 бар даже при 600°C изменяется всего на 1,7 ккал/моль, т.е. примерно на 2% величины ΔZ^0 . При более же низких температурах это отклонение значительно меньше и в целом не превышает общей погрешности метода. Исходя из этого, мы считаем возможным [44] рассчитывать изобарные потенциалы ионов в области умеренных давлений (500–2000 бар) и температур (100–600°C) путем алгебраического суммирования соответствующих изобарных потенциалов диссоциации и величин изобарного потенциала нейтральных молекул, полученных по методу Крисса и Кобба с использованием имеющихся экспериментальных данных. Вычисленные величины стандартного изобарного потенциала ионов и молекул при повышенных температурах и давлениях приведены в таблицах приложений III и IV.

Кремневая кислота. Поведению кремнекислоты в водных растворах — ее растворимости, формам нахождения, константам диссоциации в поверхностных и гидротермальных условиях — посвящена обширная литература. Данные по растворимости кварца в воде, полученные иностранными исследователями до 1955 г., сведены в статье Мозебаха

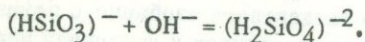
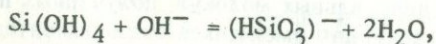
[134]. Айлер [1] обобщил материалы по химии кремнезема. Результаты более поздних работ обсуждаются в публикациях [33, 233, 3, 177, 178, 23]. Согласно полученным данным, растворимость кварца в чистой воде, находящейся в равновесии с насыщенным паром, меняется от 0,012 г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ при 100°C до 0,316 г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ при 374°C, достигая максимума 0,744 г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ при 340°C [134]. В тех же условиях растворимость аморфного кремнезема значительно выше и составляет, например, для 100°C около 0,4 г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ [1]. В надкритических растворах растворимость кварца в воде достигает (г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$): при 500 бар 0,8–1,2 (300–400°C); при 1000 бар 0,9–2,4 (300–500°C); при 1500 бар 2,2–4 (400–600°C) [134, 233]. В общем растворимость кварца в воде при повышенных температурах и давлениях, по Мозебаху, пропорциональна квадрату плотности газовой фазы.

Концентрация водородных ионов в кислых растворах мало влияет на растворимость кремнезема, если не образует с кремнием комплексного соединения, подобного SiF_6^{2-} . Так, при изменении pH раствора от 7,7 до 1 за счет прибавления сильной кислоты растворимость аморфного кремнезема в нормальных условиях возрастает лишь с 0,10 до 0,14 г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ [1]. В противоположность этому повышение концентрации гидроксил-иона в щелочной области ведет к значительному увеличению растворимости кремнезема. Особенно сильное возрастание этой величины отмечается при $\text{pH} > 10$ в температурном интервале 150–200°C равновесного состояния воды [177]. Повышение растворимости кремнезема в растворах щелочей связано, по Айлеру [1], с действием гидроксил-иона на растворенную молекулярную форму и образованием силикатных анионов. Допуская для последних как шестерную, так и четверную координацию кремния, Айлер дает две схемы ионизации кремнекислоты:

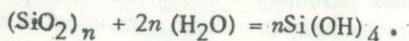
а) координационное число 6



б) координационное число 4



Первоначальное растворение кристаллического или аморфного кремнезема в чистой воде Айлер рассматривает как одновременный процесс гидратации и деполимеризации



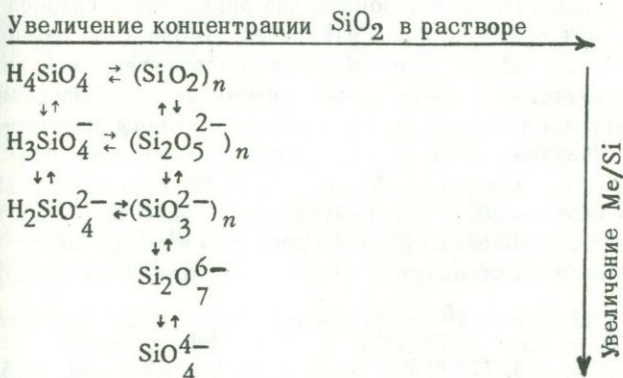
В надкритических условиях при высокой плотности флюидной фазы и повышенном значении K_W этот процесс, как указывают И.Г. Ганеев и В.Н. Румянцев [24], правильнее связывать с действием гидроксильных ионов представляя реакцию растворения в следующем виде:



или



Н.И.Хитаров и Б.Н.Рыженко [178, 209] на основании проведенного ими изучения электропроводности растворов силикатов щелочей предлагают следующую схему ионно-молекулярных равновесий кремнекислоты в гидротермальных растворах:



Предпочтительность координационного числа 4 для кремния в водных растворах кремнекислоты как при нормальной, так и при повышенных температурах подчеркивалась также Краускопфом [262], И.И.Гинзбургом и Е.С. Кабановой [33], Кэмпбеллом и Файфом [239], Б.И.Мархасевым и И.Д. Седлицким [128], В.И. Бабушкиным и др. [3]. Исходя из приведенных данных, а также учитывая, что избранные потенциалы образования различных кремниевых кислот отличаются друг от друга незначительно [121], мы приняли для всех последующих расчетов в качестве стандартных форм кремнекислоты в растворах H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_3^- , SiO_4^{4-} . Значения стандартного изобарного потенциала H_4SiO_4 и H_3SiO_4^- , равные соответственно $-300,2$ ккал/моль и $-286,8$ ккал/г⁺ ион, впервые опубликованы Р.М. Гаррелсом [28]. Пересчет этих величин исходя из нового значения изобарного потенциала кварца дает следующие значения: $-312,46$ и $-299,06$ ккал. Взятые Р.М. Гаррелсом значения изобарного потенциала диссоциации ортокремневой кислоты по первой ступени ($13,40$ ккал) соответствует величине константы диссоциации $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-10}$, очень близкой к величине, экспериментально установленной Гринбергом и Прайсом [255].

Принятые в данной работе величины констант диссоциации по более высоким ступеням составляют $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$, $K_4 = 1 \cdot 10^{-12}$ [183, 3]. Используя эти величины, получаем следующие значения стандартного изобарного потенциала (в ккал/г·ион)

$$\Delta Z_{298}^0 (\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) = -283,1;$$

$$\Delta Z_{298}^0 (\text{HSiO}_4^{3-}) = -226,7;$$

$$\Delta Z_{298}^0 (\text{SiO}_4^{4-}) = -250,3.$$

Способы подсчета стандартной энтропии ортокремневой кислоты и продуктов ее диссоциации подробно излагались ранее. Полученные величины (см. приложение III) использованы для определения средней теплоемкости ионов в температурном интервале 25–600°C по уравнению (3.9) и коэффициентам табл. 6 с дополнительной корректировкой, исходя из условия постоянства ΔCp^0 по всем ступеням диссоциации для каждого температурного интервала. Как видно из таблицы приложения III, для ΔCp^0 получены следующие значения (в кал/г·ион·град): –46 при 25°, –(42–43) в интервале 25–100°, –(40–39) в интервале 25–200°, –44 в интервале 25–300°, –50 в интервале 25–400° и –(55–57) в интервале 25–500°C. Дальнейшие расчеты сводятся к следующему:

1) вычисление величин стандартного изобарного потенциала H_3SiO_4^- по формуле (3.10), исходя из $S_{298}^0 = 27$ э.е. и $Cp^0]_{298}^T$, составляющих при $T = 373, 473, 573, 673, 773, 873^\circ\text{K}$ соответственно –33, –36, –35, –31, –29 кал/г·ион·град;

2) вычисление величин изобарного потенциала диссоциации H_4SiO_4 по первой ступени для указанных выше температур с использованием уравнения $pK_1 = 3405,9/T - 6,368 + 0,016346T$, выведенного Б.Н. Рыженко [177] на основании его экспериментальных данных;

3) расчет величин стандартного изобарного потенциала H_4SiO_4 алгебраическим суммированием величин первого и второго рядов. Эти величины принимаются постоянными для всего интервала давления от 1 до 1500 бар;

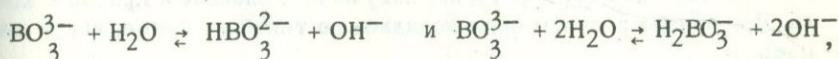
4) вычисление величин стандартного изобарного потенциала $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , а также K_2 , K_3 , K_4 для 100, 200, 300, 400°C с использованием соответствующих значений S_{298}^0 и $Cp^0]_{298}^T$ приложения III по уравнениям (3.10) и (3.11). Эти величины принимаются для давления насыщенных паров (100, 200°) и 500 бар (300, 400°);

5) расчет значений стандартного изобарного потенциала диссоциации и соответствующих им величин K_1 , K_2 , K_3 , K_4 для температур 200, 300, 400, 500°C по способу Питцера, исходя из $\Delta S_{1\text{ ст}}^0 = -21$ э.е., $\Delta S_{2\text{ ст}}^0 =$

$= -28$ э.е., $\Delta S_{3,4 \text{ ст}}^0 = -42$ э.е., $\Delta Cp^0 = -46$ э.е., для всех ступеней диссоциации. Определение величин стандартного изобарного потенциала H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSiO_4^{3-} , SiO_4^{4-} для указанных температур алгебраическим сложением вычисленных по способу Питцера величин изобарного потенциала диссоциации и величин изобарного потенциала H_4SiO_4 . Полученные данные принимаются для давления 1000 бар;

6) расчеты, аналогичные предыдущей операции, по уравнению типа (3.17), дающие значения констант диссоциаций и стандартных изобарных потенциалов кремневой кислоты и ее анионов для давления 1500 бар и температур 200, 300, 400, 500, 600°C.

Борная кислота. Твердая борная кислота H_3BO_3 умеренно растворяется в холодной воде и хорошо — в горячей. При 25°C растворимость ее составляет 0,933 моля на 1 кг H_2O [121]. В воде анион ортоборной кислоты гидролизуеться по схемам



из которых следует, что в сильнощелочной среде будет преобладать ортоборат-ион, а по мере уменьшения щелочности раствора равновесие сдвигается сначала в сторону иона HBO_3^{2-} , а затем — иона H_2BO_3^- . В кислых растворах преобладает недиссоциированная форма. В кислых растворах наряду с молекулами H_3BO_3 присутствуют молекулы метаборной кислоты HBO_2 , которые при повышении концентрации бора в нормальных условиях полимеризуются с образованием тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, а возможно, и более сложных поликислот [121]. В близнеитральных и щелочных условиях при нормальной температуре наряду с ионами ортоборной кислоты присутствуют анионы BO_2^- , HB_4O_7^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{3-}$ [121] или $\text{B}(\text{OH})_4^-$ и $\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_9^{2-}$ [7].

Поскольку существование громоздких сильно гидратированных тетраборатных форм при повышенных температурах маловероятно, а расчет равновесий орто- и метаборной кислот затруднителен [121], мы применяли для расчетов только ортоборатные формы (H_3BO_3 , H_2BO_3^- , HBO_3^{2-} , BO_3^{3-}).

Стандартные термодинамические характеристики H_3BO_3 и H_2BO_3^- в водном растворе взяты по Латимеру [121], причем величины энтальпии и изобарного потенциала пересчитаны, исходя из новых значений ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 для борного ангидрида B_2O_3 (по Латимеру соответственно $-302,0$ и $-283,0$ ккал/моль; по табл. 2, $-303,64$ и $-284,725$ ккал/моль). Способ расчета S_{298}^0 для HBO_3^{2-} и BO_3^{3-} описан выше (см. табл. 4).

Значения констант диссоциации при нормальной температуре взяты: K_1 — Харнеду и Оуэну [200], K_2 и K_3 — по Справочнику химика [183]. На основании значений $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ и $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$ и $\Delta Z_{298}^0 (\text{H}_2\text{BO}_3^-) = -218,4$ ккал/г·ион рассчитаны величины стандартных изобарных потенциалов $\Delta Z_{298}^0 (\text{HBO}_3^{2-}) = -198,6$ ккал/г·ион и $\Delta Z_{298}^0 (\text{BO}_3^{3-}) = -176,9$ ккал/г·ион.

Для вычисления величин стандартного изобарного потенциала H_3BO_3 при повышенных температурах (до 600°C) использованы уравнение температурной зависимости константы диссоциации по первой ступени, введенное Харнедом и Оуэном [200],

$$\lg K_1 = -2193,55/T + 3,0395 - 0,016499T$$

и значения стандартного изобарного потенциала аниона H_2BO_3^- при соответствующих температурах, полученные способом Крисса и Коббла. Все другие расчеты производились по такой же схеме, как и для H_4SiO_4 .

Угольная кислота. Водные растворы угольной кислоты и ее солей характеризуются равновесными соотношениями H_2CO_3 , HCO_3^- , и CO_3^{2-} . В качестве исходных данных для расчета изобарных потенциалов и констант диссоциации этих форм при повышенных температурах и давлениях нами взяты:

- 1) стандартные термодинамические характеристики, приведенные в монографии Латимера [121];
- 2) средние теплоемкости ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в температурном интервале $25\text{--}600^\circ\text{C}$, вычисленные по способу Крисса и Коббла;
- 3) уравнения температурной зависимости констант диссоциации по первой и второй ступеням, полученные Б.И. Рыженко [175],

$$\lg K_1 = -2382,8/T + 8,153 - 0,02194T,$$

$$\lg K_2 = -2730,7/T + 5,388 - 0,02199T.$$

Фтористоводородная кислота. Расчет изобарного потенциала молекулы HF произведен путем алгебраического суммирования величин изобарного потенциала F^- , полученных по методу Крисса и Коббла, и значений изобарного потенциала диссоциации, вычисленных по уравнению (3.13). Для константы диссоциации взяты значения: при давлении насыщенных паров ($100\text{--}200^\circ$) — по уравнению (3.13), при 500 бар ($300\text{--}400^\circ$), 1000 бар ($200\text{--}500^\circ$), 1500 бар ($200\text{--}600^\circ\text{C}$) — по диаграмме фиг. 8, построенной на основании данных Франка. Суммированием величин $\Delta Z_{\text{дисс}}^T$, соответствующих этим значениям константы диссоциации,

Таблица 8

Величины стандартного потенциала гидроксил-иона (ккал/г·ион), найденные различными способами

P	$T, ^\circ C$	Вычислено из данных Нойеса, Франка, Писториуса и Шарпа	Приближенный расчет по способу автора
1 атм	100	37,09	37,17
16 атм	200	35,99	35,88
500 бар	300	33,40	33,34
	400	29,98	29,91
1000 бар	200	35,66	36,40
	300	33,92	34,58
	400	32,07	32,04
	500	29,23	28,84
1500 бар	200	35,64	37,17
	300	34,19	36,40
	400	32,81	34,94
	500	31,77	32,79
	600	29,38	29,90

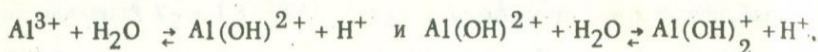
ции, и величин ΔZ_T^0 (HF) получены величины ΔZ_T^0 (F⁻) при различных давлениях и температурах.

Вода. Величины стандартного изобарного потенциала воды для всех изобарных состояний взяты по таблицам Писториуса и Шарпа. Изобарные потенциалы гидроксил-иона вычислены путем алгебраического сложения этих величин и значений изобарного потенциала диссоциации, полученных из экспериментальных данных Нойеса (100–200° при давлении насыщенных паров) и расчетов Франка, обобщенных в виде диаграммы фиг. 7 (300–400° при 500 бар, 200–500° при 1000 бар, 200–600°С при 1500 бар). Сравнение полученных величин ΔZ_T^0 (OH⁻) с ве-

личинами, рассчитанными путем алгебраического суммирования значений изобарного потенциала воды, вычисленных способом Крисса и Коббла, и изобарных потенциалов диссоциации, найденных по уравнениям (3.12) и (3.15), показывает, что существенные отклонения (до 2 ккал или 6%) отмечаются только для температур 200–400° при 1500 бар, все другие величины отличаются менее чем на 1 ккал (табл. 8).

Гидроокись алюминия характеризуется амфотерными свойствами, образуя с кислотами соли, содержащие в растворе катион Al^{3+} , а со щелочами — метаалюминаты, дающие анион AlO_2^- [121]. При сни-

жении кислотности растворов Al^{3+} гидролизуетсся с переходом в гидрокатионы по схемам



Механизм диссоциации гидроокиси алюминия по кислотному типу остается неясным. По расчетам В.И.Бабушкина и др. [3], в комнатных условиях до $pH=12$ преобладает молекулярная форма $HAIO_2$, и только при $pH=11$ появляются ионы AlO_2^- , которые становятся главной формой при $pH > 12$. Н.И. Хитаров и др. [209], принимая координационное число алюминия в водных растворах равным 4 и опираясь на установленные ими экспериментально величины среднего заряда алюминат-ионов, предлагают следующую схему диссоциации гидроокиси по мере увеличения отношения Me/Al или щелочности среды

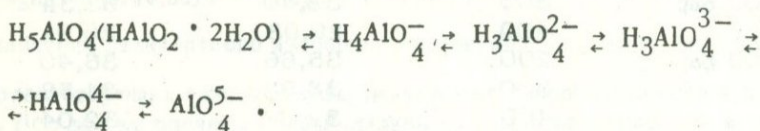
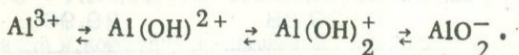


Схема Н.И. Хитарова с соавторами является, видимо, наиболее полной и правильной. Однако, учитывая сложность ее расчета, мы приняли наиболее простой вариант ионного равновесия алюминия в кислых и щелочных растворах



Значения стандартных изобарных потенциалов Al^{3+} и AlO_2^- связаны по В.М. Латимеру [121], а $Al(OH)^{2+}$ и $Al(OH)_2^+$ по И.К. Карпову и др. [95] с поправкой на новую величину $\Delta Z_{298}^0 (Al_2O_3) - 378,08$ ккал (см. табл. 2). Исходя из значений ΔZ_{298}^0 ионов рассчитаны константы диссоциации

$$K_{3b} = [Al^{3+}] \cdot [OH^-] / [Al(OH)^{2+}] = 1,38 \cdot 10^{-9},$$

$$K_{2b} = [Al(OH)^{2+}] \cdot [OH^-] / [Al(OH)_2^+] = 5,81 \cdot 10^{-10},$$

$$K_{ab} = [AlO_2^-] \cdot [H^+]^2 / [Al(OH)_2^+] = 2,40 \cdot 10^{-8}.$$

Кроме того, использовано значение $K_a = [AlO_2^-] [H^+] / [HAIO_2] = 6 \cdot 10^{-13}$ [183], на основании которого рассчитан $\Delta Z_{298}^0 (HAIO_2) = -221,4$ ккал/моль.

Принимая, что в равновесии $HAIO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AlO_3$ соотношение двух форм алюминиевой кислоты близко к 1, т.е. $\Delta Z^0 = 0$, получаем величину стандартного изобарного потенциала H_3AlO_3 или $Al(OH)_3$ в растворе, равную $-278,1$ ккал/моль.

Расчет энтропии при 25°C и теплоемкости при 25°C и повышенных температурах для $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ произведен по методу Питцера исходя из данных Латимера по энтропии Al^{3+} и AlO_2^- и значений средней теплоемкости этих ионов, вычисленных способом Крисса и Коббла. Все исходные и рассчитанные величины приведены в приложении III.

Изобарные потенциалы ионов при повышенных температурах и давлениях определялись по той же схеме, что и для кислот. Для давления насыщенных паров ($100\text{--}200^\circ\text{C}$) и 500 бар ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) величины стандартного потенциала всех растворенных форм получены способом Крисса и Коббла, так как экспериментальные данные по температурной зависимости констант диссоциации гидроокиси алюминия отсутствуют. Значения стандартного изобарного потенциала для 1000 и 1500 бар вычислены путем алгебраического сложения величин $\Delta Z_T^0 [\text{Al}(\text{OH})_3]$, $\Delta Z_T^0 (\text{OH}^-)$ и соответствующих изобарных потенциалов диссоциации, рассчитанных по уравнениям, предложенным Питцером и автором.

Следует заметить, что при расчетах подобного типа величины стандартных изобарных потенциалов ионов при повышенных температурах и давлениях не зависят от принятой величины $\Delta Z_{298}^0 [\text{Al}(\text{OH})_3]$, а определяются только значениями S_{298}^0 и $Cp^0 T_{298}$ данной молекулярной формы. Действительно, в каждой операции алгебраического сложения величина $\Delta Z_{298}^0 [\text{Al}(\text{OH})_3]$ фигурирует дважды — один раз со знаком плюса, другой — со знаком минуса, поэтому в конечном счете сокращается. Так, $\Delta Z_T^0 [\text{Al}(\text{OH})_2^+] = \Delta Z_T^0 [\text{Al}(\text{OH})_3] - \Delta Z_T^0 (\text{OH}^-) + \Delta Z_T^{\text{дисс}}$, где $\Delta Z_T^0 [\text{Al}(\text{OH})_3] = \Delta Z_{298}^0 [\text{Al}(\text{OH})_3] + \Delta Z_T[f(S_{298}^0, Cp^0 T_{298})]$ и $\Delta Z_T^{\text{дисс}} = \Delta Z_{298}^0 [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + \Delta Z_{298}^0 (\text{OH}^-) - \Delta Z_{298}^0 [\text{Al}(\text{OH})_3] + \Delta Z_T[f(\Delta S_{298}^0, \Delta Cp^0 T_{298})]$.

Гидрат окиси железа отличается от гидроокиси алюминия менее четко проявленными кислотными свойствами, вследствие чего растворяется с образованием феррит-иона FeO_2^- только в горячих концентрированных растворах щелочей [121, 148]. В качестве производного железистой кислоты HFeO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ как основания, по Б.В. Некрасову, следует рассматривать магнетит. В связи с трудностью растворения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в щелочных растворах константы диссоциации его по кислотному типу и термодинамическим свойствам железистой кислоты неизвестны. Вместе с тем при повышенных температурах в щелочных растворах железистая кислота и феррит-ион играют, по-видимому, большую роль, и расчет равновесий без учета их в таких условиях нецелесообразен. Одним из возможных вариантов, позволяющих рассчитывать реакции с участием окисно-железистых

минералов в щелочной среде, является замена растворенной формы гематитом. Именно таким путем рассчитана обсуждаемая ниже система с турмалином и рибекитом.

В качестве опорных термодинамических данных взяты величины ΔZ_{298}^0 и ΔS_{298}^0 для Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, рекомендуемые В.М. Латимером [121]. Расчеты произведены по той же схеме, что и для гидроокиси алюминия, причем вместо неизвестной величины ΔZ_{198}^0 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ использованы только ее температурные приращения, рассчитанные по методу Крисса и Коббла, а также температурные приращения изобарного потенциала диссоциации по первой ступени, вычисленные соответствующим способом для разных давлений.

Гидрат закиси железа. Для гидрата закиси железа принята обычная схема ионных равновесий по Пурбэ [272]

$$K_{2b} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{FeOH}^+] = 1,30 \cdot 10^{-4},$$

$$K_{ab} = [\text{HFeO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]^2 / [\text{FeOH}^+] = 3,39 \cdot 10^{-22},$$

причем величины ΔZ_{298}^0 и S_{298}^0 для Fe^{2+} взяты по В.М. Латимеру [121], величина ΔZ_{298}^0 (FeOH^+) рассчитана по K_{2b} [183], а величина ΔZ_{298}^0 (HFeO_2^-) — по уравнению, приведенному в работе Пурбэ [272] $\lg([\text{HFeO}_2^-] / [\text{Fe}^{2+}]) = -31,58 + 3 \text{ pH}$. Другие вычисления аналогичны расчетам для $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Гидроокись магния. Термодинамические свойства иона MgOH^+ вычислены на основании данных для Mg^{2+} [121] и $K_{2b} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ [183]. Расчеты величин стандартных изобарных потенциалов ионов Mg^{2+} и MgOH^+ при повышенных температурах и давлениях произведены, как и в других случаях, с использованием ΔZ_T^0 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ в качестве уровней отсчета.

Гидроокись кальция. Термодинамические свойства CaOH^+ рассчитаны исходя из данных В.М. Латимера для Ca^{2+} и $K_{2b} = 4,3 \cdot 10^{-2}$ [183]. Последующие вычисления полностью аналогичны расчетам для гидроокиси магния.

Гидроокиси натрия и калия полностью диссоциированы в гидротермальных растворах вплоть до переходной (флюидной) области. Для этих условий стандартные изобарные потенциалы Na^+ и K^+ рассчитаны по методу Крисса и Коббла и приняты постоянными для давлений 500–1500 бар. Для граничных условий — 400° при 500 бар, 500° при 1000 бар, 500–600°С при 1500 бар — величины стандартных изобарных потенциалов катионов вычислены путем алгебраического сложения величин ΔZ_T^0 гидроокисей, рассчитанных по методу Крисса и Коббла, ΔZ_T^0 (OH^-) и изобарных потенциалов диссоциации, соответствующих константам диссоциации KOH и NaCl (вместо NaOH), которые взяты по изобарам фиг. 6.

Граничные параметры гидротермальных систем
и пределы применимости принятых расчетных уравнений

В основе предлагаемого метода лежит модель—реакция между твердыми фазами и водным раствором, компоненты которого представлены простыми катионами и кислородными анионами, гидролизванными в той или иной степени в зависимости от силы основания и кислоты, температуры, давления и pH раствора. Свойства воды как ионизирующего растворителя определяются ее плотностью (или удельным объемом) и диэлектрической проницаемостью, которые сильно зависят от температуры и давления. Увеличение температуры и снижение давления ведут к уменьшению плотности и диэлектрической проницаемости, что вызывает уменьшение степени диссоциации электролитов. Как видно из рассмотрения фиг. 5, 6, с приближением к критической области степень диссоциации всех электролитов сильно уменьшается, а при сверхкритических температурах и низких плотностях ($< 0,6 \text{ г/см}^3$) даже самые сильные электролиты (HCl , KCl , KOH , NaCl) ведут себя как слабо диссоциированные соединения. Поэтому при расчете ионных реакций необходимо определить термодинамические границы жидкой и газовой областей, а отсюда — и пределы применимости расчетных уравнений констант диссоциации растворенных соединений.

Для критической точки чистой воды определены температура $374,15^\circ\text{C}$, давление $221,3 \text{ бар}$ ($218,4 \text{ атм}$), плотность $0,32 \text{ г/см}^3$, удельный объем $3,13 \text{ см}^3/\text{г}$, диэлектрическая проницаемость $5,5\text{--}6$. Критические параметры водных растворов зависят не только от их концентрации, но и от состава растворенных веществ. Так, по Н.И. Хитарову и др. [207], критическая температура растворов некоторых индивидуальных соединений ($0,75 \text{ моль/л K}_2\text{SiO}_3$, $0,22 \text{ моль/л NaOH}$) поднимается до $440\text{--}450^\circ\text{C}$, но для большинства электролитов и особенно многокомпонентных растворов она колеблется в пределах $300\text{--}400^\circ\text{C}$. При сверхкритических температурах и давлениях разграничение полей жидкой и газовой фаз становится затруднительным не только в случае сложных по составу природных растворов, но и для чистой воды вследствие появления широкой переходной (надкритической) области.

Для чистой воды области жидкого, надкритического и газового состояния могут быть выделены по изменению плотности (удельного объема) и диэлектрической проницаемости. На P - T -диаграмме воды изохоры, т.е. линии одинакового удельного объема или плотности, для области более низких температур наклонены под небольшим углом к оси давления (абсциссе), отображая малую сжимаемость жидкой воды. В поле низких давлений и высоких температур изохоры приобретают все более крутой наклон и становятся почти параллельными оси температур (ординате), что отвечает известному газовому закону. Пучок изолиний с

промежуточными углами наклона, расходящийся от критической точки, будет, очевидно, ограничивать переходную область, в которой, по Ф.Г. Смиту [181], растворы газа в жидкости непрерывно переходят в растворы жидкости в газе воды. В.А. Николаев [150] и В.С. Соболев [61, 71] предлагают ограничивать этой переходной областью понятие флюидных или пневматолитовых растворов. По В.А. Калюжному [71], границы переходной области соответствуют изохорам 2,0 и 6,25 см³/г, по В.С. Соболеву и др. [61], — изохорам 1,81 и 7,87 см³/г (исходящим из точки с $T = 355^{\circ}\text{C}$ на кривой кипения).

Поскольку величины констант диссоциации электролитов, а следовательно, и их изобарные потенциалы находятся в прямой зависимости от диэлектрической постоянной воды, мы приняли в качестве границ термодинамических полей воды точки изменения диэлектрической проницаемости на кривой двухфазового равновесия. Сопоставление экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости воды и водяного пара, использованных для построения диаграммы фиг. 9, показывает, что диэлектрическая проницаемость воды, находящейся в равновесии с паром, плавно падает от 88,00 при 0 до 9,74 при 370°C . Затем происходит резкое уменьшение диэлектрической постоянной, и в критической точке ее величина составляет 6—5,5. Надкритическая фаза при 378°C и плотности 0,3 г/см³ имеет диэлектрическую проницаемость 4,8. Таким образом, в интервале падения диэлектрической проницаемости воды от 10 до 5 происходит основная перестройка жидкостной структуры в газовую, сопровождающаяся резким изменением всех свойств растворенных электролитов. Исходя из этого указанные величины диэлектрической постоянной приняты нами за границы переходной (надкритической) области.

Как видно из диаграмм фиг. 7 и 13, граница жидкого и надкритического состояния, соответствующая величине $D = 10$, начинаясь от температуры $T = 370^{\circ}\text{C}$ на кривой кипения, пересекает изолинии 0,50 г/см³ при $T = 381^{\circ}\text{C}$, 0,60 г/см³ — при $T = 556^{\circ}\text{C}$, 0,70 г/см³ — при $T = 800^{\circ}\text{C}$. Граница полей надкритической и газовой фаз, выраженная через величину $D = 5$, проходит от близкритической изохоры 0,30 г/см³ к изохоре 0,40 г/см³ при $T = 700^{\circ}\text{C}$ и далее к изохоре 0,41 г/см³ при $T = 950^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, нижняя граница флюидной области нашей диаграммы расположена несколько ниже границы, принятой в последней работе В.С. Соболева и других (изохора 1,8 см³/г), а верхняя граница в области умеренных давлений почти совпадает с критической изохорой воды и критической кривой системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, по Сарираяну и Кенеди [278].

Применимость расчетных уравнений констант диссоциации растворенных кислот и оснований, выведенных для изобар 500, 1000, 1500 бар, ограничивается областью жидких и частично флюидных растворов. Как видно из диаграммы фиг. 7, с приближением к границе флюидной и газовой областей изобары воды, построенные по расчетным уравнениям, начинают сильно отклоняться от соответствующих экспериментальных кривых. Особенно сильные отклонения характерны для изобары 500.

Исходя из этого, применимость расчетных уравнений принимается для 500 бар до $T = 450^\circ\text{C}$, для 1000 бар до $T = 550^\circ\text{C}$ и для 1500 бар до $T = 650^\circ\text{C}$. В качестве нижней границы гидротермальной области условно берется $T = 100^\circ\text{C}$.

Учет объемного эффекта и рН растворов при расчете ионно-минеральных равновесий

Природные минеральные реакции в общем случае протекают в условиях меняющегося объема системы. Так, при метаморфизме объемный эффект реакций, обусловленный усадкой пород под действием давления нагрузки вышележащих толщ, является главным фактором минеральных равновесий. При формировании рудных жил объем системы меняется вследствие перманентного расширения и замыкания трещин под воздействием тектонических движений, так и в результате переотложения минерального вещества растворения вмещающих пород и осаждения новообразованных минералов в полостях. Относительная стабильность контуров реагирующих масс наблюдается только при метасоматозе, т.е. в условиях низких и умеренных давлений и отсутствия усадки пород. Однако эта стабильность, констатированная Линдгреном в качестве правила постоянства объема при метасоматозе, имеет чисто геологический, но не термодинамический смысл. Действительно, как подчеркнул Н.И. Наковник [138, 141], в процессе метасоматоза происходит изменение пористости породы, т.е. меняются объемные соотношения твердых фаз и раствора. Но и объем последнего не остается в строгом понятии постоянным, так как в ходе ионно-обменных реакций происходит изменение объема ионной компоненты. Исходя из этого, при расчете метасоматических реакций, так же как и других типов гидротермальных систем, следует использовать изобарно-изотермические потенциалы твердых и растворенных компонентов [43].

В связи с отсутствием уравнений теплоемкости типа $C_p = a + bT - cT^{-2}$ для растворенных ионов стандартный изобарный потенциал реакции при повышенных температурах вычислялся путем алгебраического суммирования стандартных изобарных потенциалов каждого реагента в отдельности при избранной температуре. В качестве таких условных потенциалов для твердых фаз взяты алгебраические суммы стандартных изобарных потенциалов (ΔZ_{198}^0) и температурных приращений, отсчитанных от 298,15 К для истинных изобарных потенциалов (Z_0), т.е. $\Delta Z_{\phi}^T = \Delta Z_{\phi}^{298} - (T - 298,15) S_{\phi}^0 - a A_Z - b B_Z + c C_Z$.

Величина стандартных изобарных потенциалов ионов и молекул в растворе рассчитаны в водородной шкале, т.е. отнесены к стандартному изобарному потенциалу иона водорода $\Delta Z_{298}^0(\text{H}^+) = 0$. Поскольку изобарные потенциалы растворенных компонентов при $T > 250^\circ\text{C}$ и 500 бар, $T > 200^\circ\text{C}$, 1000 и 1500 бар вычислены так, что уже включают поправку за давление, объемный эффект реакций для указанных температур и давлений

рассчитывался только по сумме молярных объемов твердых фаз. Для 100°C при всех избранных давлениях и 200°C для 500 бар объемная поправка изобарного потенциала реакции находилась с учетом парциальных (кажущихся) объемов ионов и молекул в стандартном растворе. Расчет константы равновесия производился по уравнению изотермы химической реакции $\Delta Z_T^0 = -RT \ln K$ в форме $\ln K_T = -\Delta Z_T^0 / 4,5757T$ (так как $\ln x = 2,0326 \lg x$, а универсальная газовая постоянная $R = 1,9872$ кал/моль·град). Если выражать ΔZ_T^0 в килокалориях, то делитель 4,5757T при $T = 100, 200, 300, 400, 500, 600^\circ\text{C}$ будет соответственно равен 1,7067; 2,1643; 2,6219; 3,0794; 3,5370; 3,9946.

Главная особенность предлагаемого метода заключается в учете всех возможных ионных форм гидролизovaných кислот и оснований, возникающих в зависимости от температуры, давления и pH растворов. Исходя из этого, нами предварительно был рассчитан и табулирован (см. приложение VI) ионный состав главных минералообразующих кислот и оснований для следующих параметров: давление насыщенных паров — 100, 200°; 500 бар — 300, 400°; 1000 бар — 200, 300, 400, 500°; 1500 бар — 200, 300, 400, 500, 600°C; для каждой температуры при pH 1, 3, 5 или 6, 8 или 9, 10, 11 или 12 (т.е. пять точек). Такой же расчет был проделан для ионного состава воды, поскольку при различных стехиометрических соотношениях H_2O , OH^- и H^+ стандартные термодинамические функции (ΔH_T^0 , ΔZ_T^0 , ΔS_T^0) ионных равновесий имеют разные величины.

Знание этих величин необходимо для определения истинного значения констант равновесия и направления реакций в условиях меняющейся кислотности—щелочности растворов. Но при расчете уравнений и диаграмм $\lg a$ (иона) = $A + B \text{pH}$ и $Eh = A + B \text{pH}$ разница констант равновесия реакции, рассчитанной с учетом ионов H^+ и OH^- или только H^+ , равная $[\Delta Z_T^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta Z_T^0(\text{OH}^-)] / 4,5757T$, уничтожается, так как $\lg[\text{OH}^-] = \lg K_W - \lg[\text{H}^+]$, а $\lg K_W^T = [\Delta Z_T^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta Z_T^0(\text{OH}^-)] / 4,5757T$. Поэтому в термодинамической литературе [28, 29, 129, 212, 272] в выражение ионных равновесий принято вводить только ионы H^+ , т.е. относить их к $\text{pH} = 0$, когда концентрация гидроксильных ионов в растворе ничтожная. Учитывая сказанное и приводя величины изобарных потенциалов и констант равновесия реакций, мы всегда делаем примечание, при каком способе составления химических равенств рассчитаны эти величины: с учетом ионов H^+ и OH^- или только H^+ .

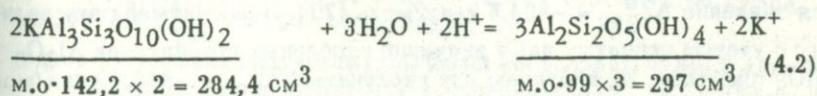
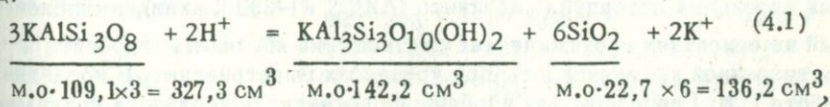
Расчет ионно-минеральных равновесий предлагаемым методом показывает, что режим кислотности—щелочности, выраженный через меняющийся ионный состав растворов, даже при постоянных температуре и давлении оказывает большое влияние не только на величину изобарного потенциала реакции, но и на ее направление, меняя в ряде случаев его на обратное и тем самым обуславливая экстремальные состояния равновесия. Только в том случае, когда в реакции участвуют одни сильные электролиты, полностью диссоциированные на простые катионы и анионы, pH растворов не влияет на наклон равновесных линий, и на диаграммах $\lg a$ (иона) — pH они представлены прямыми.

Расчет некоторых экспериментальных равновесий и нахождение неизвестных величин стандартных изобарных потенциалов минералов

В последние годы в американской литературе появилось много новых данных по экспериментальному определению термодинамических констант минералов. Для ряда минералов эти новые данные существенно расходятся с ранее опубликованными. Например, для калиевого полевого шпата были известны три значения теплоты образования (в ккал/моль): 62,10 (адуляр); 56,5 (ортоклаз) и 49 (микроклин) [151], а в последней сводке для ортоклаза дается величина 51,03 ккал/моль [102]. Для альбита ранее приводилась величина теплоты образования из окислов, равная 42,3 ккал/моль [151], а теперь рекомендуется величина 35,90 ккал/моль [102]. Значительные колебания определений термодинамических величин отмечаются также для мусковита, каолинита и других силикатов сложного состава. Вероятно, причина этого заключена не только в точности методов различных экспериментальных работ, но и в колебаниях химического состава образцов, взятых для исследования.

В связи с изложенным становится очень важным выбор таких термодинамических констант минералов, которые были бы связаны между собой системой термодинамических уравнений, полученных с помощью наиболее надежных и близких к природным условиям экспериментов. При расчете минеральных равновесий грейзенового процесса в качестве такой опорной системы лучше всего принять данные Хемли по равновесиям каолинита и пиррофиллита с мусковитом и мусковита с калиевым полевым шпатом в гидротермальных условиях [256]. Экстраполяция данных Хемли к температуре 25°C и атмосферному давлению, проведенная И.К. Карповым и В.Д. Пампурой [96] с помощью электронно-вычислительной машины, показала удовлетворительное совпадение этих данных с расчетами Р.М. Гаррелса [27], основанными на изучении взаимоотношений каолинита, мусковита и калиевого полевого шпата при процессах выветривания. Таким образом, объединяя данные Хемли и Р.М. Гаррелса, можно получить взаимоувязанные величины изобарных потенциалов четырех названных минералов и положить их в основу дальнейших термодинамических расчетов.

Реакции, изученные Р.М. Гаррелсом и Хемли, имеют следующий вид:



Как указывалось, расчеты Р.М. Гаррелса относятся к 25°C и атмосферному давлению. Опыты Хемли проводились при давлении 15 000 psi,

что составляет 1020,7 атм (1 psi = 0,068046 физ. атм), и температурах от 200 до 550°C, причем выше 352° каолинит замещался пирофиллитом и бёмитом, и в равновесии с мусковитом находились пирофиллит и бемит

$$\frac{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4}{\text{м.о.} 99 \text{ см}^3} = \frac{0,5\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о.} 127 \times 0,5 = 63,5 \text{ см}^3} + \frac{0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+}{\text{м.о.} 39,7 \times 0,5 = 19,9 \text{ см}^3}$$

$$\frac{2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о.} 142,2 \times 2 = 284,4 \text{ см}^3} + 2\text{H}^+ = \frac{1,5\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о.} 127 \times 1,5 = 190,5 \text{ см}^3} + \quad (4.3)$$

$$+ \frac{1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+}{39,7 \times 1,5 = 59,6 \text{ см}^3} \quad (4.4)$$

Изобарные потенциалы указанных реакций по Хемли, Р.М. Гаррелсу, И.К. Карпову и В.Д. Пампуре (отмечены звездочкой) имеют следующие значения (ккал):

реакция (4.1)

25° - 20,2
- 25,22 ± 1,0*
200° - 21,20 ± 0,86
300° - 18,60 ± 1,04
400° - 16,62 ± 1,22
500° - 14,84 ± 1,42

реакция (4.2)

25° - 17,7
- 17,54 ± 1,0*
200° - 13,40 ± 0,86
300° - 10,48 ± 1,04

реакция (4.4)

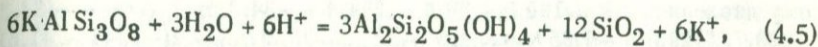
400° - 8,00 ± 1,22.

Как видно из приведенных данных, изобарный потенциал реакции (4.2) при стандартных условиях, рассчитанный И.К. Карповым и В.Д. Пампурой из данных Хемли, почти точно совпадает с величиной, которую дает Р.М. Гаррелс. В то же время значения изобарного потенциала реакции (4.1), полученные Р.М. Гаррелсом и В.Д. Пампурой, отличаются друг от друга на 5 ккал, что значительно превосходит допустимые погрешности как экспериментальных, так и расчетных определений.

В своем расчете изобарных потенциалов мусковита и калиевого полевого шпата Р.М. Гаррелс [27] за опорную величину принимал стандартный изобарный потенциал каолинита ($\Delta Z_{298}^0 = -883,0$ ккал), вычисленный на основании геохимических соотношений каолинита, гиббсита и растворенной кремнекислоты при процессах выветривания. В последней работе Р.М. Гаррелсом для изобарного потенциала каолинита принимается значение $\Delta Z_{298}^0 = -884,5$ ккал/моль [29]. Пересчитывая эту величину с учетом принятых нами значений изобарных потенциалов Al_2O_3 и SiO_2 (см. табл. 2), получаем для каолинита $\Delta Z_{298}^0 = -910,4$ ккал/моль. Энтропия каолинита по последним экспериментальным определениям составляет $S_{298}^0 = 48,5 \pm 0,3$ кал/моль · град, а теплоемкость $Cp_{298}^0 = 58,62$ кал/моль · град [260]. Исходя из этих данных, нами вычислено

степенное уравнение теплоемкости каолинита по методу Ландия $C_p = 62,77 + 36,26 \cdot 10^{-3}T - 14,65 \cdot 10^5 T^{-2}$ и стандартная энтальпия $\Delta H_{298}^0 = -987,0$ ккал/моль.

Для определения стандартного изобарного потенциала калиевого полевого шпата по величине изобарного потенциала каолинита, произведя алгебраическое сложение уравнений (4.1) и (4.2), получим следующее равенство:



$\Delta Z_{298}^0 = -20,2 \times 2 - 17,7 = -58,1$ ккал (по Гаррелсу). Подставляя известные величины изобарных потенциалов, имеем $6\Delta Z_{298}^0$ (к.п.ш.) = $-910,4 \cdot 3 - 204,7 \cdot 12 - 67,46 \cdot 3 + 56,69 \cdot 3 + 58,1 = -5364,19$ ккал; ΔZ_{298}^0 (к.п.ш.) = $-894,0$ ккал/моль. Это значение изобарного потенциала калиевого полевого шпата точно совпадает с величиной, приведенной в последнем американском справочнике [102] для ортоклаза ($-894,3$ ккал/моль). Другие термодинамические константы минерала составляют: $\Delta H_{298}^0 = 947,7$ ккал/моль; $S_{298}^0 = 52,5$ э.е.; $C_p = 68,42 + 11,89 \cdot 10^{-3}T - 16,89 \cdot 10^5 T^{-2}$.

Теперь, принимая за основу согласованные и наиболее надежные данные для ортоклаза и каолинита, вычислим изобарный потенциал мусковита по уравнениям (3.1) и (3.2). ΔZ_{298}^0 (Мус) = $-894,3 \cdot 3 - 20,2 + 204,7 \cdot 6 + 67,46 \cdot 2 = -1340,0$ ккал/моль (3.1 при 25°). $2\Delta Z_{298}^0$ (Мус) = $-910,4 \cdot 3 - 67,46 \cdot 2 + 59,69 \cdot 3 + 17,7 = -2678,33$ ккал (3.2 при 25°); $\Delta Z_{298}^0 = -1339,2$ ккал/моль.

Для нахождения стандартного изобарного потенциала мусковита по реакции (4.2) при 200 и 300°C используем приводившиеся выше значения энтропии $S_{298}^0 = 69,0$ ккал/моль. гради степенное уравнение теплоемкости $C_p = 97,56 + 26,38 \cdot 10^{-3}T - 25,44 \cdot 10^5 T^{-2}$. Отсюда приращение изобарного потенциала составят для 200°C $15,8$ ккал/моль, для 300°C $27,8$ ккал/моль. Поправка изобарного потенциала реакции при переходе от давления $1020,7$ атм к нормальному будет измеряться: $\Delta V = 297 \text{ см}^3 - 284,4 \text{ см}^3 = 12,6 \text{ см}^3$; $\Delta Z_V = 12,6 \cdot 1020,7/41293 = 0,31$ ккал, где 41293 — коэффициент для перехода от единицы работы с размерностью $\text{см}^3 \cdot \text{атм}$ к ккал [151]. $2(\Delta Z_{298}^0 - 15,8)_{\text{Мус}} = 3(-910,4 - 11,2) + 2(-67,46 - 4,1) + 3(56,69 + 4,0) + 13,40 + 0,31 = -2714,5$ ккал (4.2 при 200°); $\Delta Z_{298}^0 = -1341,5$ ккал/моль. $2(\Delta Z_{298}^0 - 27,8)_{\text{Мус}} = 3(-910,4 - 19,9) + 2(-67,46 - 6,3) + 3(56,69 + 5,8) + 10,48 + 0,31 = -2740,2$ ккал (4.2 при 300°); $\Delta Z_{298}^0 = -1342,3$ ккал/моль.

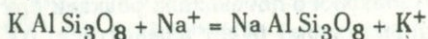
Среднее из четырех полученных значений составляет $-1340,8$ ккал/моль. Отсюда, округляя, принимаем для мусковита $\Delta Z_{298}^0 = -1341$ ккал/моль и $\Delta H_{298}^0 = -1432$ ккал/моль.

Исходя из вычисленного изобарного потенциала мусковита, определяем стандартный изобарный потенциал пирофиллита по реакции (4.4)

при 400°C. Для пиррофиллита нами рассчитана энтропия $S_{298}^0 = 59,7$ э.е. и степенное уравнение теплоемкости $C_p = 82,41 + 31,70 \cdot 10^{-3} T + 23,33 \cdot 10^{-5} T^{-2}$, из которых выводится приращение изобарного потенциала для 400°, равное -36,2 ккал/моль. Необходимые термодинамические данные бёмита $Al_2O_3 \cdot H_2O$ составляют: $\Delta Z_{298}^0 = 435,5$ ккал/моль; $S_{298}^0 = 23,15$ э.е.; $C_p = 30,00 + 15,46 \cdot 10^{-3} T - 7,98 \cdot 10^{-5} T^{-2}$; $\Delta(\Delta Z^0)_{673} = -14,0$ ккал/моль. Поправка изобарного потенциала реакции (4.4) при переходе к нормальному давлению: $\Delta V = 190,5 + 59,6 - 284,4 = -34,3$ см³; $\Delta Z_V = -(34,3 \cdot 1020,7/41293) = -0,85$ ккал. $1,5 (\Delta Z_{298}^0 - 36,2)_{\text{пир}} = 2(-1341 - 41,6) + 1,5(435,5 + 14,0) + 2(67,46 + 8,5) - 8,00 + 0,85 = -1946,1$ ккал (4.4 при 400°); $\Delta Z_{298}^0 = -1261,2$ ккал/моль; $\Delta H_{298}^0 = -1350$ ккал/моль.

Найденное значение стандартного изобарного потенциала пиррофиллита хорошо согласуется с величинами, рассчитанными В.И. Фонаревым [198] по реакциям дегидратации пиррофиллита; среднее из данных этого автора -1262,14 и -1260,74 ккал/моль. Близкое значение изобарного потенциала пиррофиллита ($-1260,0 \pm 1,6$ ккал/моль при $\Delta Z_{298}^0(Al_2O_3) = -378,078$ ккал/моль) получено И.К. Карповым и С.А. Кашиком [94] совершенно другим расчетным методом. Таким образом, принимаемая нами величина стандартного изобарного потенциала пиррофиллита представляется вполне надежной, что в свою очередь дополнительно подтверждает правильность вычисленного значения стандартного изобарного потенциала мусковита. Все это позволяет считать, что величина изобарного потенциала мусковита, рекомендуемая Барани [192, 95], сильно завышена и не может использоваться при термодинамическом расчете систем, в которых для калиевого полевого шпата, каолинита и пиррофиллита принимаются указанные выше величины стандартных изобарных потенциалов.

Принятой величине стандартного изобарного потенциала калиевого полевого шпата соответствует значение изобарного потенциала альбита $\Delta Z_{298}^0 = -887,7$ ккал/моль, которое получено нами из данных Орвиля [267], экспериментально изучившего равновесие



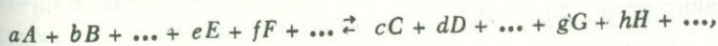
при температурах 400–670 °C и давлении 2000 бар. Указанная цифра на 2 ккал отличается от величины стандартного изобарного потенциала альбита, рекомендуемой справочником под редакцией С. Кларка [102].

Полученное значение стандартной энтальпии пиррофиллита позволяет рассчитать эту функцию для топаза – минерала, часто ассоциирующего с пиррофиллитом и близкого ему по условиям образования. Изокатиона пиррофиллита, полученная из величины $\Delta H_{298}^0 = -1350$ ккал/моль, составляет -1,8 ккал. Такую же изокатиону можно принять и для чистого фтор-топаза. Максимальное содержание гидроксильной молекулы в природных топазах достигает 0,25, причем такие разности встречаются исключительно редко [20]. Следовательно, соединение, содержащее 0,3 гидроксильной молекулы $Al_2 Si O_4 (F_{1,4} OH_{0,6})$, в природе неустой-

чиво, и его изокатиона может быть принята близкой нулю. Между указанными крайними составами абсолютная величина изокатионы будет возрастать на 0,15 ккал на каждые 0,05 атомного количества фтора, т.е. для наиболее распространенного и взятого нами для расчетов топаза с формулой $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}_{1,75}\text{OH}_{0,25})$ изокатиона должна составлять — 1,05 ккал. Представляя указанный состав как $0,708 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,583 \text{ AlF}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,125 \text{ H}_2\text{O}$, получим $\Delta H_{298}^0 = -400,4 \cdot 0,708 - 358,0 \cdot 0,583 - 217,63 - 68,32 \cdot 0,125 - 1,05 \cdot 3 = -721,5$ ккал/моль. Для чистого фтор-топаза аналогичный расчет дает величину $\Delta H_{298}^0 = -727,2$ ккал/моль. При значениях энтропии 28,5 э.е. и 27,3 э.е. стандартные изобарные потенциалы гидроксилсодержащего ($\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1,75}\text{OH}_{0,25}$) и чисто фтористого членов изоморфного ряда соответственно составляют —679,8 и —686,3 ккал/моль.

Общие принципы и примеры термодинамического расчета и анализа минералообразующих реакций

В основе анализа минералообразующих процессов лежит уравнение константы равновесия химической реакции, известное также под названием закона действия масс. Закон действия масс был установлен исходя из представления о пропорциональности скорости реакции концентрациям реагирующих веществ. Поскольку скорость реакции при постоянной температуре определяется числом возможных столкновений реагирующих между собой частиц (молекул, ионов) в растворе, константа равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций (активностей) продуктов реакции к произведению концентраций (активностей) исходных веществ, исключая твердые фазы и растворитель. Если реакция выражается уравнением



где A, B, C, D — твердые фазы, а E, F, G, H — молекулы или ионы в жидком или газовом растворе, то

$$K_a = \frac{a_G^g \cdot a_H^h \dots}{a_E^e \cdot a_F^f \dots} = \frac{[a]^g \cdot [H]^h \dots}{[E]^e \cdot [F]^f \dots} \cdot \frac{\gamma_G^g \cdot \gamma_H^h \dots}{\gamma_E^e \cdot \gamma_F^f \dots}, \quad (4.6)$$

где a — активности и γ — коэффициенты активности растворенных веществ. Термодинамическое обоснование закона действия масс дано работами Гиббса (1878 г.), Гельмгольца (1884 г.) и Вант-Гоффа (1885 г.). Вывод уравнения константы равновесия и ее соотношений со стандартными термодинамическими функциями производится с помощью величин химических потенциалов, введенных Гиббсом.

Химический потенциал вещества можно рассматривать как любой термодинамический потенциал одного моля вещества, т.е. парциальное

мольное значение термодинамического потенциала, при постоянстве соответствующих параметров состояния системы [86]. Поскольку химические равновесия изучаются большей частью при $P, T = \text{const}$, т.е. с помощью величин изобарно-изотермического потенциала ($Z, \Delta Z$), химический потенциал (μ) также выражается как парциальный мольный изобарный потенциал ($\bar{Z}, \Delta \bar{Z}$).

Физический смысл понятия химического потенциала открывается, если считать его потенциалом, напряженностью химической энергии. Подобно тому, как температура является движущей силой при теплоотдаче, так и химический потенциал является движущей силой при переходе массы, которая определяет количество химической энергии, составляя ее экстенсивное свойство. По мере протекания реакции химический потенциал вещества выравнивается, и в момент наступления равновесия он становится одинаковым во всех сосуществующих фазах, в которых находится данное вещество [86].

Математическим выражением химического потенциала является частная производная термодинамического потенциала системы (или отдельной фазы) по числу молей данного вещества (компонента). Если в качестве термодинамического потенциала берется изобарно-изотермический, то $\mu_i = \bar{Z}_i = \left(\frac{\partial z}{\partial m_i} \right)_{P, T, m_{k-1}}$, где m_i — бесконечно малое

приращение мольного количества данного компонента (или увеличение на 1 моль при бесконечно большой массе системы или фазы), m_{k-1} — сумма мольных количеств всех других компонентов системы (фазы), остающаяся неизменной. Из указанного определения химического потенциала и из уравнения $dZ = -SdT + Vdp$ следует, что при $T = \text{const}$ для каждой фазы постоянного состава $dZ = Vdp$ и $d\mu = Vdp$. Для 1 моля идеального газа $V = RT/p$, значит, $d\mu = RTdp/p = RTd \ln p$.

Интегрирование последнего уравнения в пределах от μ_0 до μ и соответственно от p_0 до p дает

$$\mu - \mu_0 = RT \ln (p/p_0) \quad (4.7)$$

Если $p_0 = 1$, то $\mu = \mu_0 + RT \ln p$. Для реальных газов $\mu = \mu_0 + RT \ln f$, где f — летучесть, или фугитивность, равная $f = \gamma p$. Из приведенных уравнений химического потенциала для газов легко выводятся соответствующие уравнения для идеальных и реальных растворов. Так, согласно обобщенному закону Рауля, давление p пара компонента i , находящегося в растворе, равно давлению p_0 пара чистого компонента i в жидком состоянии, помноженному на концентрацию в растворе (в мольных долях): $p = p_0 N_i$ или $N_i = p/p_0$. Так как при равновесии раствора с паром $\mu_i^G = \mu_i^L$, то в уравнении (4.7) p/p_0 можно заменить на N_i и получить для идеального раствора

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln N_i. \quad (4.8)$$

Для реальных растворов соответственно имеем

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i, \quad (4.9)$$

где a_i — активность (эффективная концентрация) компонента, выраженная либо в мольных долях $a_i = f N_i$, либо в моляльной размерности $a_i = \gamma m_i$ (f — рациональный и γ — моляльный коэффициенты активности).

Во всех уравнениях химического потенциала член μ_0 — стандартный химический потенциал или стандартное состояние. Выбор стандартного состояния совершенно произволен. Для газов в качестве стандартного обычно берется состояние идеального газа при давлении 1 атм, для водных растворов электролитов — стандартное состояние чистой воды (растворитель) и стандартные изобарные потенциалы растворенных веществ и ионов в гипотетическом растворе, свойства которого характеризовались выше [167]. Величина μ_0 зависит от температуры и давления, но не зависит от концентраций (активностей) данного вещества и раствора в целом. Если T и P постоянны, то, дифференцируя уравнение (4.9), получим

$$d\mu_i = RT d \ln a_i (T, P = \text{const}). \quad (4.10)$$

Из уравнения (4.10) следует, что с увеличением активности (концентрации) компонента i , когда $T, P = \text{const}$, химический потенциал его возрастает, а с уменьшением — понижается, так как при $da_i > 0$ $d \ln a_i > 0$ и $d\mu_i > 0$, при $da_i < 0$ $d \ln a_i < 0$ и $d\mu_i < 0$ [102].

Приведенные выражения химического потенциала позволяют легко вывести зависимость константы диссоциации от стандартного изобарного потенциала реакции. Так, для реакции (4.6) в любой момент ее протекания от начального состояния ($\Delta Z_{\text{реак}} < 0$) до равновесного ($\Delta Z_{\text{реак}} = 0$) полный изобарный потенциал ($\Delta Z_{\text{реак}}$) равняется сумме изобарных потенциалов всех веществ, показанных в правой части уравнения (Z_2), за вычетом суммы изобарных потенциалов веществ левой части уравнения (Z_1)

$$\Delta Z_{\text{реак}} = Z_2 - Z_1 = (cZ_C + dZ_D + \dots + gZ_G + hZ_H + \dots) - (aZ_A + bZ_B + \dots + eZ_E + fZ_F + \dots).$$

Если все вещества находятся в стандартном состоянии, то изменение изобарного потенциала реакции будет равно стандартному изобарному потенциалу ($\Delta Z_{\text{реак}}^0$)

$$\Delta Z_{\text{реак}}^0 = (cZ_C^0 + dZ_D^0 + \dots + gZ_G^0 + hZ_H^0 + \dots) - (aZ_A^0 + bZ_B^0 + \dots + eZ_E^0 + fZ_F^0 + \dots).$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$\Delta Z_{\text{реак}} - \Delta Z_{\text{реак}}^0 = [c(Z_C - Z_C^0) + d(Z_D - Z_D^0) + \dots + g(Z_G - Z_G^0) + \\ + h(Z_H - Z_H^0) + \dots] - [a(Z_A - Z_A^0) + b(Z_B - Z_B^0) + \dots + \\ + e(Z_E - Z_E^0) + f(Z_F - Z_F^0) + \dots].$$

Поскольку стандартное состояние для твердых фаз, участвующих в реакции (A, B, C, D), а также для растворителя — воды, выбрано так, что изобарные потенциалы этих веществ в любой момент реакции при постоянстве температуры и давления ничем не отличаются от их стандартных изобарных потенциалов, первый, второй, пятый и шестой члены последнего уравнения будут равны нулю. Разности изобарных потенциалов растворенных веществ в соответствии с уравнением (4.9) составляют

$$n(\bar{Z}_i - Z_i^0) = n(\mu_i - \mu_0) = nRT \ln a_i.$$

Производя соответствующие подстановки, получаем рассматриваемое уравнение в следующем виде:

$$\Delta Z_{\text{реак}} - \Delta Z_{\text{реак}}^0 = RT(g \ln a_G + h \ln a_H + \dots - e \ln a_E - f \ln a_F - \dots) = \\ = RT \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h \dots}{a_E^e \cdot a_F^f \dots}. \quad (4.11)$$

Но при равновесии $\Delta Z = 0$, поэтому

$$-\Delta Z_{\text{реак}}^0 = RT \ln \left[\frac{a_G^g \cdot a_H^h \dots}{a_E^e \cdot a_F^f \dots} \right]_{\text{равн}}. \quad (4.12)$$

Величины a_G, a_H и другие в уравнении (4.12) являются равновесными активностями реагентов в отличие от значений этих величин в уравнении (4.11), где они представляют активности, соответствующие любому моменту протекающей реакции, в частности исходному состоянию системы [86]. Член в квадратных скобках уравнения (4.12) дает выражение константы равновесия, идентичное уравнению (4.6). Поэтому уравнение (4.12) можно написать в виде

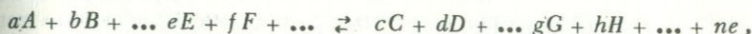
$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_a = -4,5757 T \lg K_a, \quad (4.13)$$

который носит название уравнения изотермы химической реакции. Вы-

ражение (4.11), записанное в форме

$$\Delta Z_{\text{реак}}^0 = \Delta Z_{\text{реак}}^0 + RT \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h \dots}{a_E^e \cdot a_F^f \dots},$$

служит также основой для вывода уравнения электродвижущей силы или напряжения E электрохимического элемента и окислительно-восстановительного потенциала E_h химической реакции. Принимая изобарный и окислительно-восстановительный потенциалы реакции $H_{\text{водн}}^+ + e = 0,5 H_{2 \text{ газ}}$, равными нулю, и записывая уравнение окислительно-восстановительной реакции в форме



имеем

$$E_T^0 = \Delta Z_T^0 / nF, \quad E_T^0 = -RT \ln K / nF,$$

$$E_T = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h \dots}{a_E^e \cdot a_F^f \dots},$$

$$E_h = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h \dots}{a_E^e \cdot a_F^f \dots},$$

$$E_h = \frac{\Delta Z_T^0}{23,03n} + \frac{0,000198 T}{n} (\lg a_G + h \lg a_H + \dots - e \lg a_E - f \lg a_F - \dots),$$

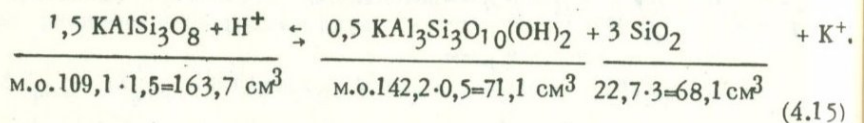
(4.14)

где n — число электронов, участвующих в реакции, F — число Фарадея, равное 23,06 ккал/в на г. экв, E_T, E_h, E_T^0 — в вольтах. Таким образом, приведенный термодинамический вывод закона действия масс не основывается на каких-либо представлениях о механизме процесса и пригоден для любых типов реакций, протекающих как в закрытых, так и в открытых системах. Единственное условие правомерности этого вывода — наличие равновесия или состояния, самопроизвольно приближающегося к равновесию. Отрицательное значение величины стандартного изобарного потенциала реакции является мерой отклонения последней от равновесия, при котором $\Delta Z_{\text{реак}}^0 = 0$, в том случае, когда все реаги-

рующие вещества находятся в их стандартных состояниях. В то же время вычисленная по величине стандартного изобарного потенциала константа равновесия дает соотношение активностей реагентов в реальных условиях, которые в случае растворов электролитов существенно отличаются от гипотетического стандартного состояния. В отношении гете-

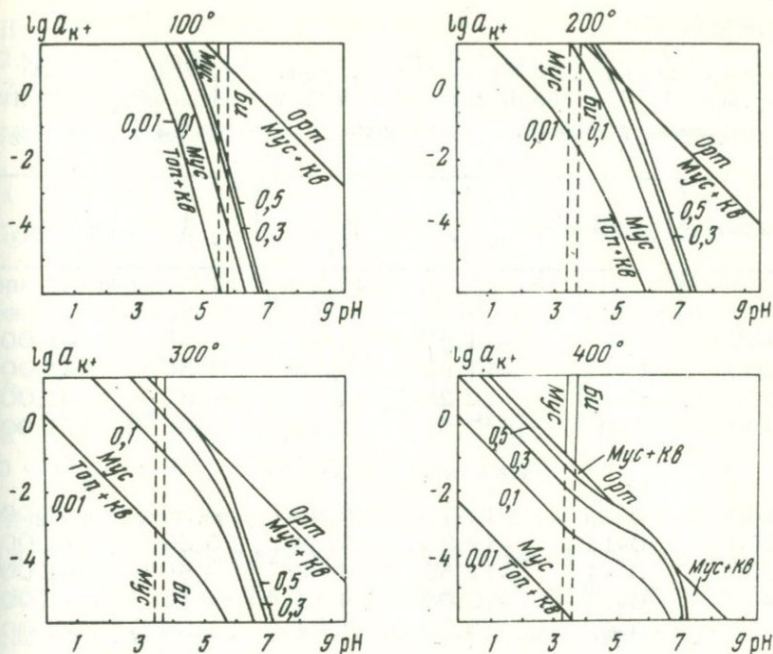
рогенных реакций с участием твердых фаз, воды и растворенных веществ (молекул, ионов) следует еще раз заметить, что подсчет стандартного изобарного потенциала для этих реакций ведется по всем веществам, а константа равновесия включает только активности растворенных электролитов.

Рассмотрим последовательность и приемы термодинамических расчетов на примере ионно-минеральных реакций, протекающих при грейзенизации гранита. Наиболее типично здесь следующее расположение минеральных зон (от центральной части грейзеновых тел к их периферии): 1) топаз + кварц, 2) топаз + мусковит + кварц, 3) мусковит + кварц, 4) мусковит + калиевый полевой шпат + кварц, 5) мусковит + биотит + калишпат + кварц. Изучение парагенетических взаимоотношений минералов показывает, что формирование данной метасоматической колонки определялось тремя равновесными реакциями: мусковит $\rightleftharpoons$ топаз + кварц, калишпат $\rightleftharpoons$ мусковит + кварц, биотит $\rightleftharpoons$ мусковит. Наиболее распространено замещение калишпата мусковитом и кварцем. Экспериментальное изучение этой реакции при повышенных температурах и давлениях произведено Хемли [256]. Запишем реакцию (4.1), сократив вдвое все стехиометрические коэффициенты



Исходные данные для расчета реакции берем из приложений I, II, III. Расчеты производим по следующей схеме: 100°C , 500 бар $\Delta Z^0 = -673,5 - 616,5 + 1348,0 = -11,3$ ккал; $\Delta V = 71,1 + 68,1 + 8,2 - 163,7 = -16,3 \text{ см}^3$; $\Delta Z_V = -16,3 \cdot 500 / 41840 = -0,2$ ккал, где 41840 — коэффициент для перехода от механических единиц работы (в $\text{см}^3 \cdot \text{бар}$) к тепловым (в ккал); $\Delta Z_{\text{реак}}^0 = -11,3 - 0,2 = -11,5$ ккал, откуда $\lg K_a = 11,5 / 1,7067 = 6,68$ и $K_a = a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+} = 4,79 \cdot 10^6$; $\lg a_{\text{K}^+} = 6,68 - \text{pH}$.

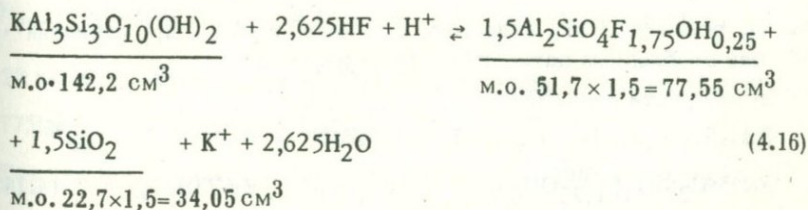
Результаты расчета реакции (4.15) при других температурах и давлениях приведены в табл. 9, а на фиг. 10 показано положение линий равновесия при 100, 200, 300, 400°C и давлении 500 бар на диаграмме $\lg a_{\text{K}^+} - \text{pH}$. Активные концентрации в данной работе исчислялись в моляльной шкале (m , в г · ион / кг H_2O). Как видно из табл. 9 и диаграмм фиг. 10, повышение температуры смещает равновесие в сторону ортоклаза и вызывает понижение активности калия при повышении активности ионов водорода, причем наиболее значительное, скачкообразное, уменьшение константы равновесия и соответствующее расширение термодинамического поля ортоклаза происходит при 400°C для 500 бар и при 500°C для 1000 и 1500 бар. Эта особенность поведения системы связана с тем, что при указанных значениях температуры и давления происходит резкое снижение силы электролитов, т.е. уменьшается степень их диссоциации, а это выражается в уменьшении отрицательного значения величин изобарного потенциала ионных продуктов, в данном случае — иона калия.



Фиг. 10. Поля устойчивости минеральных парагенезисов грейзенов при избыточном кварце (давление около 500 бар)

Активности растворенных компонентов: фтор в равновесии $Top = Mus + Kv$ — 0,01; 0,1; 0,3; 0,5 m ; другие в равновесии $Bt = Mus$ — $10^{-2} m$ (левая линия) и $10^{-6} m$ (правая линия)

Равновесная ассоциация топаз + мусковит + кварц может быть представлена следующей реакцией:



Реакция (4.16) в отношении фтористого компонента отвечает сильнокислотной среде. В зависимости от pH раствора, температуры и давления соотношения HF и F^- в растворах, а следовательно, и стехиометрические коэффициенты при HF и F^- в реакции меняются, что определяет изменение угла наклона линии равновесия (4.16) и ее кривизну на диаграммах $\lg a_{K^+} - pH$ (см. фиг. 10). Пользуясь приложением

Таблица 9

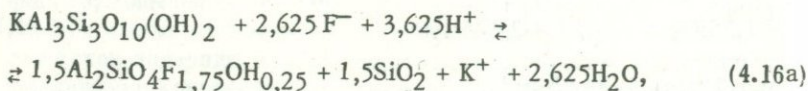
Величины стандартного изобарного потенциала (ΔZ^0), константы равновесия ($\lg K_a$), коэффициентов A и B в уравнении $\lg a_{K^+} = A + B \text{ pH}$ равновесия ортоклаза с мусковитом и кварцем (4.15)*

$T, ^\circ\text{C}$	pH	ΔZ^0 , ккал	$\lg K_a$	A	B
Давление 500 бар					
100	0-12	-11,50	6,68	6,68	-1,00
200	0-11	-11,90	5,50	5,50	-1,00
300	0-11	-12,25	4,67	4,67	-1,00
400	0-6	- 7,50	2,43	2,43	-1,00
Давление 1000 бар					
100	0-12	-11,70	6,80	6,80	-1,00
200	0-11	-12,30	5,68	5,68	-1,00
300	0-11	-12,55	4,80	4,80	-1,00
400	0-11	-12,65	4,11	4,11	-1,00
500	0-6	- 3,70	1,04	1,04	-1,00
Давление 1500 бар					
100	0-12	-11,90	6,97	6,97	-1,00
200	0-11	-12,60	5,82	5,82	-1,00
300	0-11	-12,90	4,92	4,92	-1,00
400	0-11	-12,95	4,21	4,21	-1,00
500	0-5	- 3,25	0,92	0,92	-1,00
600	0-5	+ 1,50	-0,375	-0,375	-1,00

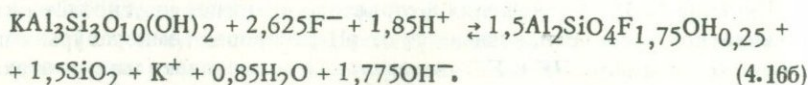
* Реакции рассчитаны с учетом ионов H^+ .

ем VI, реакцию (4.17), например, для 100°C и $\text{pH} = 6$ при давлении 500 бар необходимо написать в следующем виде:

а) без учета ионов OH^-



б) с учетом ионов OH^-



Приведем термодинамические расчеты трех указанных вариантов реакции для давления 500 бар.

При 100°C и $\text{pH} = 0$ (4.16) $\Delta Z^0 = 1,5 \cdot 682,2 - 1,5 \cdot 205,5 - 69,3 -$
 $- 2,625 \cdot 58,1 + 2,625 \cdot 72,2 = 16,83$ ккал; $\Delta V = 111,6 +$
 $+ 8,2 + 2,625 \cdot 18,1 - 142,2 - 2,625 \cdot 12 = -6,4$ см³; $\Delta Z_V^0 = -6,4 \cdot 500 /$
 $/41840 = -0,07$ ккал; $\Delta Z_{\text{реак}}^0 = -16,83 - 0,07 = -16,90$ ккал, откуда
 $\lg K_a = 16,90 / 1,7067 = 9,90$;

$\lg K_a = 9,90 = \lg a_K - 2,625 \lg a_{\text{HF}} - \lg a_{\text{H}^+}$. Если брать активность
фтористоводородной кислоты 0,5m, 0,3m, 0,1m и 0,01m, то соответ-
ственно получим уравнения $9,90 = \lg a_K + - 2,625 (-0,301) - \lg a_{\text{H}^+}$ и
 $\lg a_{\text{K}^+} = 9,11 - \text{pH}$; $9,90 = \lg a_{\text{K}^+} - 2,625 (-0,5229) - \lg a_{\text{K}^+}$ и
 $\lg a_{\text{K}^+} = 8,53 - \text{pH}$; $9,90 = \lg a_{\text{K}^+} - 2,625 (-1) - \lg a_{\text{H}^+}$ и $\lg a_{\text{K}^+} = 7,27 - \text{pH}$;
 $9,90 = \lg a_{\text{K}^+} - 2,625 (-2) - \lg a_{\text{H}^+}$ и $\lg a_{\text{K}^+} = 4,65 - \text{pH}$.

При 100°C и $\text{pH} = 6$ (4.16a) $\Delta Z^0 = -1,5 \cdot 682,2 - 1,5 \cdot 205,5 - 69,3 -$
 $- 2,625 \cdot 58,1 + 1347 + 2,625 \cdot 65,7 = -33,90$ ккал; $\Delta V = 111,6 + 8,2 +$
 $+ 2,625 \cdot 18,1 - 142,2 - 2,625 \cdot 1,6 = 29,31$ см³; $\Delta Z_V^0 = 29,31 \cdot 500 / 41840 =$
 $= 0,35$ ккал; $\Delta Z_{\text{реак}}^0 = -33,90 + 0,35 = -33,35$ ккал, откуда $\lg K_a =$
 $= 33,55 / 1,7067 = 19,66$;

$\lg K_a = 19,66 = \lg a_{\text{K}^+} - 2,625 \lg a_{\text{F}^-} - 3,625 \lg a_{\text{H}^+}$; $\lg a_{\text{K}^+} = 18,87 -$
 $- 3,63 \text{ pH}$ ($a_{\text{F}^-} = 0,5m$); $\lg a_{\text{K}^+} = 18,29 - 3,63 \text{ pH}$ ($a_{\text{F}^-} = 0,3m$);
 $\lg a_{\text{K}^+} = 17,03 - 3,63 \text{ pH}$ ($a_{\text{F}^-} = 0,1m$); $\lg a_{\text{K}^+} = 14,41 - 3,63 \text{ pH}$ ($a_{\text{F}^-} = 0,01m$).

100°C $\text{pH} = 6$ (4.16b) $\Delta Z^0 = -1,5 \cdot 682,2 - 1,5 \cdot 205,5 - 69,5 - 0,85 \cdot 58,1 -$
 $- 1,775 \cdot 37,1 + 1347 + 2,625 \cdot 65,7 = +3,37$ ккал; $\Delta V = 111,6 + 8,2 +$
 $+ 0,85 \cdot 18,1 + 1,775 \cdot (-5,3) - 142,2 - 2,625 \cdot (-1,6) = -12,22$ см³;
 $\Delta Z_V^0 = -12,22 \cdot 500 / 41840 = -0,15$ ккал; $\Delta Z_{\text{реак}}^0 = +3,37 - 0,15 =$
 $= 3,22$ ккал, откуда $\lg K_a = -3,22 / 1,7067 = -1,88$; $\lg K_a = -1,88 = \lg a_{\text{K}^+} +$
 $+ 1,775 \lg a_{\text{OH}^-} - 2,625 \lg a_{\text{F}^-} - 1,85 \lg a_{\text{H}^+}$.

Так как $\lg K_W = \lg a_{\text{H}^+} + \lg a_{\text{OH}^-}$, то, имея для 100° и 1 атм $\lg K_W =$
 $= -12,3$, заменяем $\lg a_{\text{OH}^-}$ равным ему значением $-12,3 - \lg a_{\text{H}^+}$:
 $-1,88 = \lg a_{\text{K}^+} + 1,775 (-12,3 - \lg a_{\text{H}^+}) - 2,625 \lg a_{\text{F}^-} - 1,85 \lg a_{\text{H}^+}$.

Производя арифметические преобразования, получаем те же урав-
нения, что и для предыдущего варианта, но с тем лишь различием, что
коэффициент А в них больше на 0,29, — величину, представляющую

Таблица 10

Значения стандартного изобарного потенциала (ΔZ^0), константы равновесия $Myc = Top + K\phi$ (4.16) при 500 бар*

T, °C	pH	ΔZ^0 , ккал	$\lg K_a$	Активность	
				0,5 m	
				A	B
100	0	-16,90	9,90	9,11	-1,00
	3	-18,91 ^{2*}	11,08 ^{2*}	10,29	-1,32
		-11,98	7,01	10,34	-1,32
	6	-33,55 ^{2*}	19,66 ^{2*}	18,87	-3,63
		3,22	-1,88	19,16	-3,63
200	0	-16,81	7,76	6,97	-1,00
	3	-10,22	4,71	6,97	-1,00
	6	1,98	-0,92	18,74	-3,42
300	0	-14,68	5,60	4,81	-1,00
	3	-6,74	2,57	4,81	-1,00
	6	3,58	-1,37	16,46	-3,13
400	0	-8,95	2,90	2,11	-1,00
	3	0,26	-0,08	2,11	-1,00
	6	7,30	-2,37	14,64	-2,95

* Реакции рассчитаны с учетом ионов H^+ и OH^- .

2* Реакции рассчитаны только с учетом ионов H^+ .

разницу объемных поправок констант равновесий (4.16a) и (4.16b): $[\Delta Z^0_V(a) - \Delta Z^0_V(b)]/1,7067 = [0,35 + 0,15]/1,7067 = 0,29$. Таким образом, учет обоих ионных продуктов воды при составлении реакций

мало влияет на конечные уравнения типа $\lg a_{HCl(a)} = A + BpH$, но имеет очень большое значение в том случае, если по величинам стандартного изобарного потенциала и константы равновесия мы хотим оценить возможность осуществления реакции в данных условиях, не прибегая к построению графиков. Так, расчет равновесия (4.16) при pH=6 без учета ионов OH^- (вариант 4.16a) дает величину изобарного потенциала $\Delta Z^0_{100^\circ} = -33,55$ ккал, указывающую на сильное смещение равновесия в сторону образования топаза, тогда как при учете ионов OH^- (вариант 4.16b) получается величина стандартного изобарного потенциала $\Delta Z^0_{100^\circ} = +3,22$ ккал, свидетельствующая о малой вероятности образования топаза за счет мусковита в нейтральной среде.

новесия ($\lg K_a$), коэффициентов A и B в уравнении $\lg a_{K^+} = A + BpH$

фтора в растворах

0,3 m		0,1 m		0,01 m	
A	B	A	B	A	B
8,53	-1,00	7,27	-1,00	4,65	-1,00
9,71	-1,32	8,45	-1,32	5,83	-1,32
9,76	-1,32	8,50	-1,32	5,88	-1,32
18,29	-3,63	17,03	-3,63	14,41	-3,63
18,58	-3,63	17,32	-3,63	14,70	-3,63
6,39	-1,00	5,13	-1,00	2,51	-1,00
6,39	-1,00	5,13	-1,00	2,51	-1,00
18,16	-3,42	16,90	-3,42	14,28	-3,42
4,23	-1,00	2,97	-1,00	0,35	-1,00
4,23	-1,00	2,97	-1,00	0,35	-1,00
15,88	-3,13	14,62	-3,13	12,00	-3,13
1,53	-1,00	0,27	-1,00	-2,35	-1,00
1,53	-1,00	0,27	-1,00	-2,35	-1,00
14,06	-2,95	12,80	-2,95	10,18	-2,95

Режим кислотности-щелочности растворов оказывал решающее влияние на формирование рассматриваемой метасоматической колонки грейзеновых зон. Как видно из табл. 10, в которой сведены результаты расчета реакции (4.16) для различных значений температуры и pH среды, стандартный изобарный потенциал реакции уменьшается с падением кислотности раствора и при температурах выше 100°C. Особенно резкое уменьшение ΔZ^0 отмечается при 400°C, когда он приобретает положительное значение уже при pH = 3, что с учетом реальных активностей калия ($\geq 0,02m$) и фтора ($\geq 0,5m$) в грейзенизирующих растворах ограничивает возможность развития топаза кислой областью.

Влияние активности водородных ионов на направление реакции (4.16) можно показать также путем расчета ее теплового эффекта, т.е. величины стандартной энтальпии. Поскольку уже известны величины стандартного изобарного потенциала, проще вычислить энтропию реакции для каждого значения температуры и pH раствора, а затем

найти ΔH_T^0 по формуле Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0.$$

Расчет энтропии минералов производится исходя из степенных уравнений теплоемкости с помощью таблицы, данной в монографии В.А. Николаева и В.В. Доливо-Добровольского [102]. Согласно этим авторам, если $Cp^0 = a + bT - cT^{-2}$, то $S_T^0 = S_{298}^0 + aA_S + bB_S - cC_S$, где A_S, B_S, C_S — коэффициенты, связанные простой зависимостью с абсолютной температурой.

Значения энтропии воды для соответствующих температур и давлений берем из таблиц, составленных Писториусом и Шарпом [270]. Энтропии ионов OH^- , F^- и K^+ легко находятся по эмпирическим уравнениям, предложенным Криссом и Кобблом [244, 245]. В табл. 6 приведены коэффициенты a и b уравнения $S_t^0 = a + bS_{25}^0$. В качестве

примера рассчитаем энтропию иона K^+ при 300°C . Абсолютная энтропия K^+ при 25° составляет: $S_{25}^0 \text{ K}^+ = 24,5 - 5,0 = 19,5$ э.е. Из этих данных и данных табл. 6 следует, что при 300°C абсолютная энтропия K^+ $S_{300}^0 (\text{K}^+) = 36,6 + 0,548 \cdot 19,5 = 47,3$ э.е., а энтропия при $S_{300}^0 (\text{H}^+) = 0$ $S_{300}^0 (\text{K}^+) = 47,3 - 20,7 = 26,6$ э.е.

Расчет энтропии фтористоводородной кислоты при повышенных температурах более сложен. Пользуясь величинами изобарного потенциала диссоциации HF при 100, 200, 300, 400°C , которые находятся при помощи уравнения — $\lg K_a = 583,61/T - 3,092 + 0,0144T$ [175], вычисляем среднее значение теплоемкости диссоциации ΔCp_{298}^0 из соотношения $\Delta Z_{\text{дисс}}^T = \Delta Z_{\text{дисс}}^{298} - \Delta S_{\text{дисс}}^{298} (T - 298) + Cp_{298}^0 T (T - 298) - \Delta Cp_{298}^0 T \cdot T \cdot 2,3026 (\lg T - \lg 298)$ [244, 245]. Зная ΔCp_{298}^0 для диссоциации HF и Cp_{298}^0 иона F^- [244, 245], находим $Cp_{298}^0 \text{ HF}$ по соотношению $Cp_{298}^0 (\text{HF}) = Cp_{298}^0 (\text{F}^-) - \Delta Cp_{298}^0 (\text{HF})$ ($Cp_{298}^0 (\text{H}^+) = 0$). Энтропия фтористоводородной кислоты при повышенных температурах вычисляется из уравнения

$$Cp_{298}^0 T = (S_T^0 - S_{298}^0) / 2,3026 (\lg T - \lg 298) \quad [244, 245].$$

Аналогичным путем находим энтропию KOH для 400°C . Окончательные результаты расчета величин стандартной энтропии минералов и растворенных веществ реакций (4.15) и (4.16) для повышенных температур приведены в табл. 11.

В табл. 12 показаны величины энтальпии, изобарного потенциала и энтропии реакций (4.15) и (4.16) для различных значений температуры и pH растворов при стандартных активностях растворенных веществ. Как видно из таблицы, замещение мусковита топазом и кварцем представ-

Таблица 11

Стандартная энтропия (в э.е.) некоторых минералов и растворенных соединений при повышенных температурах (в °C)

Соединение	100	200	300	400
$KAlSi_3O_8$ ортоклаз	65,31	80,45	93,55	105,04
$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ мусковит	87,70	112,04	129,57	146,84
$Al_2SiO_4F_{1,75}OH_{0,25}$ топаз	36,11	45,29	53,37	60,54
SiO_2 кварц	12,54	15,70	18,48	21,00
H_2O (жидкость)	20,80*	25,30*	28,53**	32,25**
OH^-	-8,52	-16,67	-26,09	-34,00
F^-	-8,3	-16,5	-25,9	-33,8
HF	25,5	30,4	31,8	35,5
K^+	25,4	26,1	26,6	27,6
KOH	-	-	-	48,1

* При давлении насыщенных паров.

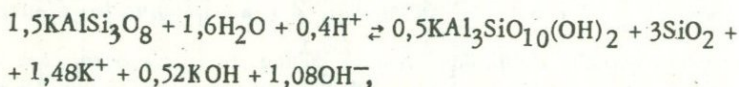
** При давлении 500 бар.

Таблица 12

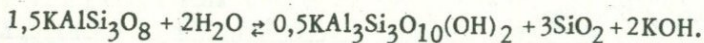
Стандартные термодинамические величины реакций (4.15) и (4.16) при давлении 500 бар и различных значениях температуры и pH растворов

T, °C	pH	Реакция (4.15)			Реакция (4.16)		
		ΔH^0 , ккал	ΔZ^0 , ккал	ΔS^0 , э.е.	ΔH^0 , ккал	ΔZ^0 , ккал	ΔS^0 , э.е.
100	0	-8,12	-11,50	9,05	-17,49	-16,90	-1,58
	3	-5,62	-6,26	1,72	-12,20	-11,98	-0,60
	6	-3,18	-1,09	-5,60	16,32	3,22	35,11
	9	-0,93	3,68	-12,35	-	-	-
200	2	-7,86	-11,90	8,54	-20,52	-16,81	-7,84
	3	-6,60	-5,35	-2,64	-19,29	-10,22	-19,17
	6	-5,48	1,00	-13,70	15,86	1,98	29,35
	9	-4,25	7,59	-25,03	-	-	-
	11	-3,34	12,47	-33,43	-	-	-
300	0	-8,53	-12,25	6,50	-16,85	-14,68	-3,78
	3	-9,05	-4,95	-7,16	-17,35	-6,74	-18,52
	6	-9,52	2,40	-20,81	19,88	3,58	28,44
	11	-10,47	17,10	-48,12	-	-	-
400	0	-3,15	-7,50	6,46	-10,85	-8,95	-2,83
	3	-5,35	1,45	-10,10	-13,24	0,26	-20,06
	6	-7,54	10,40	-26,66	26,35	7,30	28,31
	9	-2,32	19,47	-32,38	-	-	-
	11	18,79	21,52	-4,06	-	-	-

ляет экзотермическую реакцию, т.е. идет с выделением тепла, только в кислых растворах, а при нейтрализации последних сопровождается большим эндотермическим эффектом и не может происходить самопроизвольно. Приращение энтропии реакции (4.16) отрицательное в случае экзотермического процесса и положительное в случае процесса эндотермического. Реакция замещения калиевого полевого шпата мусковитом и кварцем при стандартном состоянии раствора имеет экзотермический эффект при всех значениях температур и pH среды за исключением крайней щелочной области при 400°C, когда термодинамическое поле мусковита и кварца в равновесии с ортоклазом вообще минимально. Эндотермический эффект реакции обусловлен резким возрастанием ее энтропии в связи с ассоциированным характером КОН. Так, если для 400°C и pH = 9 реакция (4.15) может быть представлена уравнением



то при pH = 11 она должна быть записана в таком виде:

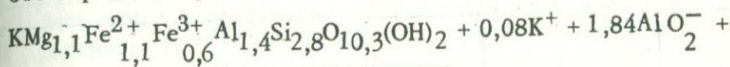


Во всех других случаях энтропия реакции (4.15) последовательно уменьшается с увеличением pH раствора. Однако однозначное указание на направление хода реакции, как это и должно быть, дает только величина изобарного потенциала: она уменьшается от большого отрицательного значения до нуля в кислой области, а затем приобретает положительное значение и возрастает по мере увеличения pH растворов, что свидетельствует о невозможности развития мусковита и кварца за счет калиевого полевого шпата в щелочной среде. Таким образом, формирование описанной выше сложной метасоматической колонки связано, очевидно, с поступлением кислых фторсодержащих растворов, которые, вызывая замещения полевых шпатов гранита мусковитом и кварцем, а затем — мусковита топазом и кварцем, постепенно обедняются ионами водорода и фтора и обогащаются ионами гидроксила, а также калия, вынесенными из твердых фаз. В результате раствор нейтрализуется и приходит в равновесие с гранитом, что обуславливает прекращение метасоматического процесса на флангах грейзеновых тел.

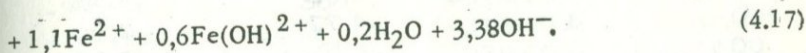
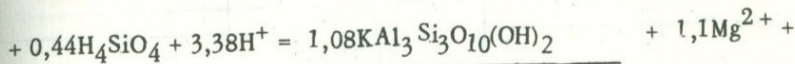
Замещение биотита мусковитом при отсутствии новообразований мусковита и кварца по полевым шпатам, т.е. при полной сохранности последних, наблюдается в самой краевой части грейзеновых тел (мусковитизированный или двуслюдяной гранит) и определяет границу распространения процессов грейзенизации, переходя которую грейзенизирующие растворы приобретают такой же состав, как и поровые растворы гранита. Мусковит образует полные псевдоморфозы по биотиту, бесцветные в проходящем свете (полный вынос железа) или окрашенные в бледные буроватые и зеленоватые тона (частичный вынос железа биотита). На границе с неизмененным гранитом часто наблюдаются тонкие взаимопрорастания биотита и мусковита, указывающие на до-

стижение равновесных соотношений этих минералов. Исходя из этого можем написать реакцию:

500 бар 1000°C pH = 6



м.о. 154,5 см³



$$\begin{aligned} \Delta Z^0 &= -1,08 \cdot 1347 - 1,1 \cdot 106,9 - 1,1 \cdot 18,3 - 0,6 \cdot 106,7 - 0,2 \cdot 58,1 - \\ &- 3,38 \cdot 37,1 + 1279,5 + 0,08 \cdot 69,3 + 1,84 \cdot 206,2 + 0,44 \cdot 315,9 = \\ &= +9,71 \text{ ккал;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= 153,6 - 1,1 \cdot 21,8 - 1,1 \cdot 24,7 - 0,6 \cdot 21 + 0,2 \cdot 18,1 - 3,38 \cdot 5,3 - \\ &- 154,5 - 0,08 \cdot 8,2 - 1,84 \cdot 23 - 0,44 \cdot 44 = -141,22 \text{ см}^3; \end{aligned}$$

$$\Delta Z_V^0 = -141,22 \cdot 500/41840 = -1,68 \text{ ккал};$$

$$\Delta Z_{\text{реак}}^0 = 9,71 - 1,68 = 8,03 \text{ ккал};$$

$$\lg K_a = -8,01/1,7067 = -4,70.$$

Принимая наиболее высокую для реальных условий грейзенового процесса активность растворенных соединений алюминия, кремния, магния, закисного и окисного железа в 0,01m и подставляя вместо $\lg a_{\text{OH}^-}$ равное ему значение $-12,3 - \lg a_{\text{H}^+}$, получим следующее уравнение константы равновесия:

$$\begin{aligned} \lg K_a &= -4,70 = -1,1 \cdot 2 - 1,1 \cdot 2 - 0,6 \cdot 2 - 12,3 \cdot 3,38 - 3,38 \lg a_{\text{H}^+} - \\ &- 0,08 \lg a_{\text{K}^+} + 1,84 \cdot 2 + 0,44 \cdot 2 - 3,38 \lg a_{\text{H}^+} = -42,61 - 0,08 \lg a_{\text{K}^+} - \\ &- 6,67 \lg a_{\text{H}^+}; \end{aligned}$$

$$\lg a_{\text{K}^+} = -471,0 + 84,5 \text{ pH}.$$

При минимальном значении активностей растворенных соединений, равном 0,000001m, коэффициент A в уравнении примет другую величину: $-4,93 = -1,1 \cdot 6 - 1,1 \cdot 6 - 0,6 \cdot 6 - 41,57 - 6,76;$

$$\lg a_{\text{H}^+} - 0,08 \lg a_{\text{K}^+} + 1,84 \cdot 6 + 0,44 \cdot 6 = -44,69 - 6,76;$$

Таблица 13

Значения стандартного изобарного потенциала (ΔZ^0), константы рН равновесия биотита с мусковитом (4.17)*

$T, ^\circ\text{C}$	рН	ΔZ^0 , ккал	$\lg K_a$
Давление 500 бар			
100	6	8,03	-4,70
200	3	-4,77	2,20
300	3	-6,00	2,29
400	3	-5,55	1,80
Давление 1000 бар			
100	6	7,13	-4,18
200	3	-6,83	3,15
300	3	-6,95	2,65
400	3	0,47	-0,15
500	3	0,82	-0,23
Давление 1500 бар			
100	6	5,83	-3,41
	6	-65,142*	38,162*
200	3	-10,85	5,01
300	3	-3,00	1,14
400	3	1,80	-0,58
	3	-56,222*	18,272*
500	3	13,66	-3,86
600	3	16,65	-4,17
	3	-51,352*	12,882*

* Реакции рассчитаны с учетом ионов H^+ и OH^- .

** Реакции рассчитаны без учета OH^- .

$$\lg a_{\text{H}^+} = 0,08 \lg a_{\text{K}^+};$$

$$\lg a_{\text{K}^+} = -497,0 + 85,4 \text{ рН}.$$

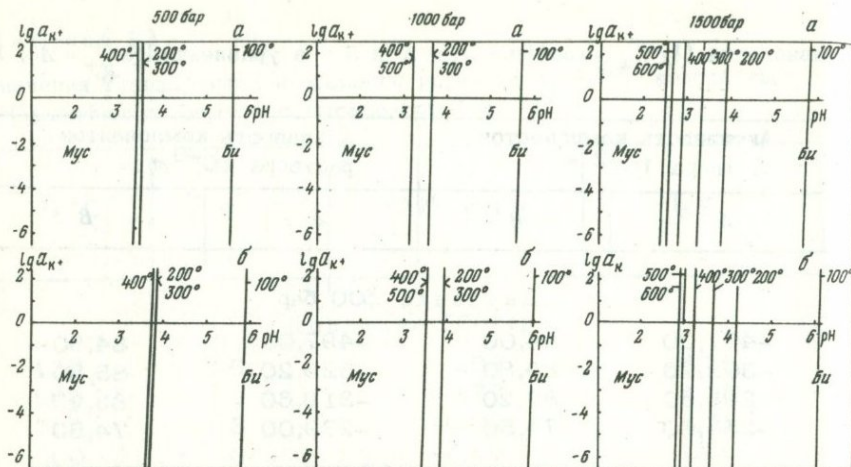
Результаты расчета реакции (4.17) для различных значений температуры и давления приведены в табл. 13, а на диаграммах фиг. 11 показаны соответствующие им линии равновесия биотита с мусковитом. Эти линии нанесены также на свободные диаграммы фиг. 10. Как видно из таблицы, стандартный изобарный потенциал реакции, рассчитан-

равновесия ($\lg K_a$), коэффициентов А и В в уравнении $\lg a_{\text{K}^+} = A + B$

Активность компонентов раствора $10^{-2} m$		Активность компонентов раствора $10^{-6} m$	
А	В	А	В
Давление 500 бар			
-471,00	84,00	-497,00	84,50
-303,20	85,80	-329,20	85,80
-293,60	83,20	-319,60	83,20
-253,00	74,50	-279,00	74,50
Давление 1000 бар			
-480,40	84,50	-506,40	84,50
-318,40	87,80	-344,40	87,80
-305,00	84,50	-331,00	84,50
-254,12	79,50	-280,12	79,20
-234,10	73,20	-260,10	73,20
Давление 1500 бар			
-490,00	84,50	-516,00	84,50
-	-	-	-
-333,75	85,80	-359,75	85,80
-281,38	84,80	-307,38	84,50
-242,00	83,20	-268,00	83,20
-	-	-	-
-199,25	75,75	-255,25	75,75
-172,85	69,50	-198,85	69,50
-	-	-	-

ный без учета ионов OH^- , имеют большую отрицательную величину, которая уменьшается с возрастанием температуры, т.е. в общем с увеличением температуры термодинамическое поле мусковита уменьшается за счет увеличения поля биотита. Это хорошо прослеживается и на диаграммах фиг. 11. При расчете стандартного изобарного потенциала реакции (4.17) с учетом ионов H^+ и OH^- для рН = 3 величина $\Delta Z^0_{\text{реак}}$

с увеличением температуры вначале падает до нуля, а затем приобретает положительное значение и возрастает. Такое изменение изобар-



Фиг. 11. Поля устойчивости и положение равновесной кривой мусковит – биотит при различных температурах и давлениях. Активности растворенных компонентов: а – $10^{-2} m$, б – $10^{-6} m$

ного потенциала показывает смещение равновесия (4.17) при стандартных активностях растворенных веществ в зависимости от температуры, а также давления. Например, при 500°C и 1000 бар равновесные соотношения стандартных активностей ($1m$) наступают при pH, очень близком к 3 ($\Delta Z^0 = 0,82$ ккал), а при 500 и 600°C и 1500 бар они имеют место уже при pH около 2,5, т.е. поле биотита более увеличивается и смещается в кислую область (см. фиг. 11).

Диаграммы фиг. 10 и 11 показывают, что равновесие биотита и мусковита, как это вытекает и из уравнения реакции (4.17), почти полностью определяется pH раствора и незначительно зависит от активности калия. Это равновесие мало зависит и от активностей всех реагентов раствора, если они меняются пропорционально, т.е. нет чрезмерного преобладания какого-либо одного реагента. При пропорциональном изменении активностей от 10^{-2} до $10^{-6} m$ линия равновесия смещается в пределах увеличения pH всего на 0,5 единицы. Изменения давления в интервале 1–1500 бар и температуры в интервале 200 – 600°C также мало влияют на смещение линии равновесия. Только при 1500 бар это смещение достигает 1,5 единицы pH для 200°C , а от 600 до 300°C оно опять-таки находится в пределах 0,5 единицы pH. Таким образом, равновесие биотита и мусковита может рассматриваться как природный минералогический индикатор pH среды минералообразования: pH 2,5 – 4 в интервале 1 – 1500 бар и 200 – 600°C .

При рассмотрении грейзеновой колонки на фиг. 10 мы видим, что только при температуре около 400° и выше в условиях реальной активности калия ($1m > a_{K^+} > 0,02m$) последовательность расположения линий равновесия на диаграммах фиг. 10 соответствует последователь-

ности размещения грейзеновых зон, а именно (при постоянном присутствии кварца): топаз — топаз + мусковит — мусковит — мусковит + калиевый полевой шпат — полевые шпаты + мусковит + биотит — полевые шпаты + биотит (гранит). При температурах, более низких чем 400° , линия равновесия биотита с мусковитом падает в безмусковитное поле устойчивости топаза, т.е. ассоциация биотит + мусковит здесь метастабильна.

Заключая разбор выбранных примеров минералообразующих реакций необходимо подчеркнуть, что в условиях открытых систем, когда концентрации компонентов раствора задаются внешней средой и могут меняться независимо друг от друга, границы бивариантных термодинамических полей, представленные моновариантными минеральными равновесиями, как правило, будут выражаться не линиями, а также полями, хотя и более узкими. Например, судя по диаграммам фиг. 10, поле топаза будет отделено от поля мусковита не линией, а также полем сосуществования топаза и мусковита, возникающем вследствие колебаний активности фтора, которые, не нарушая равновесия, лишь смещают его в ту и другую сторону. Точно такое же, но более узкое поле характеризует и равновесие биотита с мусковитом. Эта особенность фазовых диаграмм отмечалась ранее Л.Л. Перчуком на примере $T-P$ диаграммы минеральных фаций метаморфических пород, хотя в этом случае "размазанность" границ связана с переменностью состава минералов [159].

Глава 5

О ТИПАХ ИНЕРТНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Математическое исследование метасоматической зональности и обоснование применимости термодинамических потенциалов и правила фаз Гиббса к открытым системам дано Д.С. Коржинским на основе понятий о дифференциальной подвижности компонентов и о системах с вполне подвижными компонентами [109, 111 и др.]. Компоненты (химически индивидуализированные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех сосуществующих фаз) подразделяются Д.С. Коржинским на инертные и вполне подвижные. К инертным относятся компоненты, массы которых являются факторами равновесия системы, а к вполне подвижным — компоненты, химические потенциалы (активности или концентрации) которых вместо их масс служат факторами равновесия. Из этого определения следует, что вполне подвижные компоненты воздействуют на равновесие только своим интенсивным свойством — химическим потенциалом, активностью или концентрацией, которое относится к числу интенсивных параметров или степеней свободы n в правиле фаз Гиббса $n = K + 2 - \phi$ (K — число независимых компонентов, ϕ — количество фаз). Поскольку температура и давление в природных процессах в общем меняются независимо, то $n = K_i + 2$, где K_i — число вполне подвижных компонентов. Подставляя вместо n $K_i + 2$

в уравнение правила фаз, получаем $K_i + 2 = K + 2 - \phi$ или $\phi = K - K_i = K_m$, где K_m — число инертных компонентов. Последнее соотношение представляет минералогическое правило фаз Гольдшмидта [252] в выражении, приемлемом для открытых систем с вполне подвижными компонентами [109].

Введенные Д.С. Коржинским понятия о инертных и вполне подвижных компонентах вызвали дискуссию в печати [109, 151, 184]. Критические выступления В.А. Николаева [151] и А.В. Сторонкина [184], по нашему мнению, во многом связаны с тем, что в работах Д.С. Коржинского недостаточно охарактеризованы физико-химические механизмы поведения инертных и вполне подвижных компонентов. Рассмотрим эти механизмы на примере грейзеновой системы, термодинамический расчет которой давался в предыдущей главе, причем вначале возьмем условия закрытой (автоклавной) системы. Если такая система состоит из постоянных по составу минералов и водного раствора, то последний может рассматриваться как фаза переменного состава в самопроизвольном процессе, стремящемся к равновесию. Изменение состава раствора происходит при постоянной массе системы за счет взаимоуравновешенного изменения масс реагирующих твердых фаз.

Пользуясь величиной константы равновесия, можно легко рассчитать массы и объем твердых фаз, а также концентрации ионов в растворе, характеризующие состояние равновесия при каждой температуре. Если принять за исходное состояние системы реакцию между веществами, находящимися в стандартном состоянии, то по реакции (4.15) можно составить следующую систему уравнений:

$$3[\text{Oрт}] + 3[\text{Мус}] + [\text{Кс}] = 9 \text{ (так как } [\text{Si}] = 4,5 + 1,5 + 3 = 9\text{);}$$

$$[\text{Oрт}] + [\text{Мус}] + [\text{K}^+] = 3 \text{ (так как } [\text{K}] = 1,5 + 0,5 + 1 = 3\text{);}$$

$$[\text{Oрт}] + 3[\text{Мус}] = 3 \text{ (так как } [\text{Al}] = 1,5 + 1,5 = 3\text{);}$$

$$2[\text{Мус}] + [\text{H}^+] = 2 \text{ (так как } [\text{H}] = 1 + 1 = 2\text{);}$$

$a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+} = \gamma_1 [\text{K}^+]/\gamma_2 [\text{H}^+] = K_a$; если принять $\gamma_1 = \gamma_2$, что вполне допустимо, то $[\text{K}^+]/[\text{H}^+] = K_a$. Квадратными скобками обозначены содержания фаз, компонентов и ионов соответственно в грамм-молях, грамм-атомах и грамм-ионах на килограмм H_2O .

Результаты решения уравнений для наиболее типичных состояний системы приведены в табл. 14. Правильность вычислений контролируется подсчетом массы системы в граммах, в которую, кроме указанной в табл. 14 величины (837,00), входит еще 1000 г H_2O как растворителя. Соответственно этому массы K^+ и H^+ представляют собой моляльные концентрации этих ионов. Как видно из таблицы, при 100°C равновесие (4.15) настолько сдвинуто в правую сторону, что система практически состоит только из мусковита и кварца, а в растворе рез-

Таблица 14

Материальный баланс закрытой системы $1,5 \text{ Орт} + \text{Н}^+ = 0,5 \text{ Мус} + 3 \text{ Кс} + \text{К}^+$ (4.15)

Фаза, компонент $K_{\text{равн}}$	$T, ^\circ\text{C}; \quad P, \text{ бар}$			
	100; 500	400; 500	500; 1000	600; 1500
$K = a_{\text{К}^+}/a_{\text{Н}^+}$	$4,79 \cdot 10^6$	63,1	11,0	0,422
Масса, г·моль (г·ион)				
Ортоклаз	$6 \cdot 10^{-7}$	0,471	0,2499	2,1099
Мусковит	1,0000	0,9843	0,9167	0,2967
Кварц	6,0000	5,9058	5,5002	1,7802
К^+	2,0000	1,9687	1,8334	0,5935
Н^+	$4 \cdot 10^{-7}$	0,0312	0,1666	1,4065
Общая масса, г	837,0040	837,0080	837,0085	837,0090
Объем твердых фаз, %				
Ортоклаз	0,0	1,9	9,7	73,6
Мусковит	51,0	50,1	46,1	13,5
Кварц	49,0	48,0	44,2	12,9
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0

ко преобладают ионы калия. Раствор имеет щелочную реакцию: его $\text{pH} > 6,4$, при показателе нейтральной точки, равном 6,15. При увеличении температуры до 500°C соотношение твердых фаз меняется незначительно; содержание ортоклаза достигает 9,7 объемн. %, но заметно возрастает концентрация ионов Н^+ , и раствор становится кислым. При 600°C в системе преобладают ортоклазы и ионы водорода (сильнокислая среда).

Равновесное состояние выражается точкой на изотермах реакции, положение которой определяется равновесными активностями ионов, а следовательно, и массой закрытой системы. При активности калия больше 1 г·иона/кг H_2O точки равновесия будут расположены выше 0 на ординате диаграмм фиг. 10, при более низкой активности — ниже 0. Таким образом, в полностью закрытой системе факторами равновесия являются изменения температуры и давления, но не изменения активностей (концентраций) растворенных реагентов, хотя последние и меняются в зависимости от температуры и давления, т.е. рассмотрение таких систем собственно и не требует применения закона действия масс, позволяющего прежде всего оценить влияние внешнего химического воздействия — привноса и выноса вещества — на смещение равновесия.

Покажем справедливость сделанного вывода на примере той же реакции (4.15), но протекающей в условиях относительно закрытой системы, т.е. когда в автоклав, не изменяя температуры и давления и соответствующего им состояния равновесия, например при 500°C и 1000 бар, можно добавлять какой-либо реагент раствора. Будем добавлять калий в виде какой-нибудь нейтральной соли, например KNO_3 , существенно не меняющей концентрации водородных ионов. При добавлении 0,2 г·ион калия в виде такой соли концентрация его в растворе станет, согласно данным табл. 14, $1,8334 + 0,2000 = 2,0334$. Поскольку равновесная концентрация H^+ , соответствующая новой концентрации K^+ , составляет $2,0334 : 11 = 0,1848$ г·ион, т.е. на 0,0182 г·ион ($0,1848 - 0,1666$) больше первоначальной концентрации H^+ , восстановление равновесного состояния повлечет замещение какого-то количества молей мусковита (n) и кварца ($6n$) эквивалентным количеством молей ортоклаза ($3n$). Решая указанную выше систему уравнений, найдем, что новое состояние равновесия восстановится, когда количество мусковита уменьшается на 0,084 г·моль, кварца — на 0,0504 г·моль, количество ортоклаза увеличится на 0,0252 г·моль, концентрация калия в растворе составит 2,0166 г·ион/кг H_2O , а ионов водорода — 0,1833 г·ион/кг H_2O .

Если мы прибавим не 0,2, а 1,0 г·ион калия, то, повторяя предыдущие расчеты, получим для нового состояния равновесия уменьшение количества мусковита на 0,0417 г·моль и кварца — на 0,2502 г·моль, увеличение количества ортоклаза на 0,1251 г·моль, концентрацию калия в растворе 2,750 г·ион/кг H_2O и ионов водорода — 0,2500 г·ион/кг H_2O . Мы можем внести в систему дополнительно еще более 20 г·ион калия, но и тогда равновесие в ней сохранится, хотя масса мусковита и кварца сильно уменьшится, а масса ортоклаза возрастет. Так, при добавлении 21 г·ион калия баланс системы будет следующим: масса мусковита — 0,0410 г·моль, кварца — 0,2460 г·моль, ортоклаза — 2,8770 г·моль; концентрация ионов калия — 21,0820 г·ион/кг H_2O , ионов водорода — 1,9180 г·ион/кг H_2O . Только при добавлении 22 г·ион калия мусковит и кварц полностью замещаются ортоклазом, и равновесие нарушается.

Таким образом, равновесное состояние в относительно закрытых системах по своему механизму ничем не отличается от равновесия в полностью закрытых системах. Как в том, так и в другом случае равновесное состояние поддерживается благодаря буферным свойствам сосуществующих твердых фаз и нарушается только при полном израсходовании какой-либо одной фазы или их ассоциации. Вторым общим свойством полностью закрытых и относительно закрытых систем является их монофазальность, т.е. любое их состояние характеризуется существованием только одной ассоциации твердых фаз, в рассмотренном случае — либо ортоклаз + мусковит + кварц (равновесная ассоциация), либо мусковит + кварц, либо один ортоклаз.

В природе существование относительно закрытых равновесных систем не представляет собой редкости. Так, в куполах гранитоидных инт-

рузивов часто встречаются иногда значительные по объему блоки грейзенизированных пород, сложенных полевыми шпатами, кварцем и мусковитом, причем повсеместное и довольно равномерное распространение мусковита, развивающегося в ассоциации с кварцем за счет замещения полевых шпатов, указывает на равновесные соотношения минералов. Поскольку, как видно из диаграммы фиг. 10, замещение ортоклаза мусковитом и кварцем при повышенных температурах определяется пониженным значением рН растворов, образование блоков грейзенизированных (мусковитизированных) гранитов связано с поступлением кислых растворов в интрузивные купола. Количество прореагировавших растворов, очевидно, было соизмеримо с массой пород, так как при значительном преобладании массы растворов над массой дренируемых пород равновесные соотношения в системе были бы нарушены и гранитная ассоциация была бы полностью вытеснена грейзеновой — кварцево-мусковитовой.

Для грейзеновых тел с интенсивным проявлением постмагматического метасоматоза характерна колонка последовательно сменяющих друг друга зон различного минерального состава. Эта полифациальность системы является главным признаком ее открытого характера. В данном случае метасоматоз осуществлялся движущимся потоком растворов и сопровождался существенным привнесом и выносом минерального вещества, участвовавшего в химических реакциях между компонентами раствора и минералами замещаемой породы. По мере поступления и просачивания растворов в стороны от подводящих трещин минеральные зоны разрастались в направлении течения растворов, последовательно наступая друг на друга. В отличие от закрытых и относительно закрытых систем, в открытых системах процесс имеет динамический характер, при котором концентрации (активности) реагентов раствора, непрерывно меняясь в направлении течения растворов, в определенных зонах колонки имеют отношения, обеспечивающие существование тех или иных равновесных состояний. Таким образом, если в закрытых и относительно закрытых системах равновесие поддерживается в основном благодаря буферным свойствам твердых фаз, то в открытых динамических системах равновесные состояния определяются в первую очередь активностями компонентов раствора и их соотношениями. Эти же факторы обуславливают нарушение равновесий и завершение процесса, его необратимость в других зонах колонки, чаще в ее тыловой и передовой частях, а при наличии нескольких равновесных зон — еще и в промежутках между ними.

Вместе с тем, и в открытых системах "донорно-акцепторное" действие реагирующих твердых фаз оказывает определенное влияние на установление равновесий. Например, при формировании рассматриваемой грейзеновой колонки равновесные концентрации ионов водорода и калия, требуемые реакцией (4.16), устанавливаются благодаря тому, что замещение мусковита топазом при надвигании кварцево-топазовой зоны на кварц-топаз-мусковитовую вызывают скачкообразное уменьшение концентрации водородных ионов и увеличение концентрации ионов калия в растворах.

Разбор ионно-минеральных систем различных термодинамических типов, как нам кажется, позволяет высказать некоторые соображения о различиях в поведении отдельных компонентов при процессах минералообразования. Прежде всего на примере реакции (4.15) в закрытой и относительно закрытой системах четко устанавливается различное поведение отдельных инертных компонентов. Равновесное состояние определяется здесь существованием трех твердых фаз — ортоклаза, мусковита и кварца, на основании чего, согласно правилу фаз, компоненты системы глинозем, кремнезем и калий нужно рассматривать как инертные. Но массы двух первых компонентов постоянны как в закрытой, так и в относительно закрытой системе, а масса калия постоянна в первом случае и переменна в связи с его привносом извне — во втором. Концентрации соединений алюминия и кремния в растворах как в закрытой, так и в относительно закрытой системах также постоянны и в общем незначительны, так как эти компоненты участвуют в реакции только путем обмена между твердыми фазами, составляя устойчивые каркасы последних, а в растворе они находятся в количестве, определяемых константами произведения растворимости соответствующих минералов. В отличие от алюминия и кремния концентрация калия меняется в самых широких пределах как в случае закрытой, так и в случае относительно закрытой системы.

Точно такие же различия существуют между инертными компонентами — алюминием и кремнием, с одной стороны, калием (в равновесных триминеральных ассоциациях) — с другой, в полифазальной открытой системе с топазом, мусковитом, ортоклазом и кварцем. Однако если в закрытой и относительно закрытой системах именно масса калия является фактором равновесия, то в открытой системе фактором состояния всей системы в целом служит концентрация (активность) калия. В триминеральных равновесных зонах, там, где калий выступает как инертный компонент, его равновесная концентрация поддерживается благодаря изменению массы калия в твердых фазах, т.е. опять-таки масса калия определяется главным фактором равновесия.

В системах последнего из рассмотренных типов, к которым относится равновесие биотита и мусковита, массы всех компонентов, включая алюминий и кремний, могут меняться в широких пределах вследствие привноса и выноса веществ растворами. Установление дифференциальной подвижности компонентов производится в этом случае на основании анализа всей минеральной совокупности системы. Так, в рассмотренной метасоматической колонке в краевой зоне грейзенизированного гранита с мусковитом и биотитом ассоциируются кварц, калиевый полевой шпат и плагиоклаз, существование которых обеспечивается инертностью кремния, калия и натрия. Следовательно, для равновесия (4.17) инертными компонентами должны являться алюминий и железо, а магний и кислотный компонент, дающий при диссоциации водородные ионы, вполне подвижны. Концентрации инертных компонентов более или менее постоянны. Концентрации (активности) вполне подвижных компонентов меняются в зависимости от состава раствора, по-

ступавшего в систему извне, а также — от характера реакций, протекавших в системе.

Если равновесное замещение биотита мусковитом наблюдается в экзоконтактовой зоне биотитово-кварцевого роговика, не содержащего полевых шпатов, кордиерита и других алюмосиликатов, то к инертным компонентам следует отнести прежде всего алюминий и кремний — элементы тетраэдрического алюмо-кремнекислородного каркаса, а затем железо, пониженная подвижность которого фиксируется его остаточным содержанием в мусковите (буроватые или зеленоватые тона плеохроичной окраски) или включениями окисных новообразований в этом минерале. Поведение калия, магния и кислотного компонента вполне подвижное. Все изложенное достаточно убедительно показывает, что инертные компоненты должны быть разделены на две группы: 1) твердофазовые, или неактивные и 2) растворенные, или активные.

Компоненты первой группы находятся только в твердых фазах, если не считать незначительных и постоянных их концентраций, определяемых константами произведения растворимости минералов, и участвуют в реакциях путем обмена между твердыми фазами, не переходя в раствор, т.е. не проявляя себя через активность в растворе (поэтому их можно называть неактивными). Эти компоненты не привносятся и не выносятся из системы, и массы их в ней, так же как и концентрации при $I, p = \text{const}$, постоянны. Инертные компоненты второй группы находятся как в твердых фазах, так и в растворе, причем концентрации (активности) их в системах всех типов могут меняться в широких пределах. Массы их постоянны только в полностью закрытых системах. В системах других типов эти компоненты привносятся извне и выносятся из системы растворами. Активные инертные компоненты во всех типах термодинамических систем, кроме закрытых, могут в определенных участках (зонах) или на определенной стадии процесса (необратимое нарушение равновесия) переходить во вполне подвижное состояние. Следовательно, инертные компоненты второй группы составляют переходное звено между неактивными инертными и вполне подвижными компонентами в общем ряду дифференциальной подвижности компонентов данной открытой системы.

Несмотря на резкие различия между инертными компонентами первой и второй групп и на большое сходство в поведении инертных компонентов второй группы и вполне подвижных компонентов, общим главным термодинамическим свойством инертных компонентов является то, что в отличие от вполне подвижных компонентов они воздействуют на равновесие в первую очередь своими массами. В случае инертных компонентов второй группы это воздействие проявляется посредством убыли или увеличения масс в твердых фазах, что поддерживает равновесие соотношения концентраций (активностей) в растворе. Таким образом, фундаментальное положение теории Д.С. Коржинского о массах инертных компонентов и активностях вполне подвижных компонентов как факторах состояния равновесий имеет не только математический, но и физико-химический смысл.

Инертное поведение компонентов, по нашему мнению, определяется действием многих физико-химических механизмов или факторов, главными из которых являются кристаллохимический, собственно химический (гидролизационный), термохимический, гидратационный и фильтрационный.

Действие кристаллохимического механизма связано с различным структурно-геометрическим и энергетическим положением ионов (атомов) в кристаллических решетках. Ионы кремния и алюминия, образующие тетраэдрический каркас силикатов, при обработке минералов химическими реагентами переходят в раствор гораздо труднее, чем ионы октаэдрических ячеек (литий, магний, железо и др.) и еще более высокой координации (кальций, натрий, калий). Учитывая присутствие в силикатах алюминия в шестерной координации (октаэдрические ячейки), следовало бы ожидать большей его подвижности по сравнению с кремнием. Однако чаще в рядах дифференциальной подвижности кремний занимает более высокое положение, чем алюминий. Эту особенность поведения кремния можно объяснить более высокой подвижностью (химической прочностью) его соединений с фтором (кремнефтористоводородная кислота и ее соли) в кислых растворах и силикатов — в щелочных.

Химический фактор связан с различной силой оснований, т.е. с их различной растворимостью в водных растворах и способностью подвергаться гидролизу с осаждением труднорастворимых гидроокисей. Действие этого механизма определяет последовательность перехода в инертное состояние большинства катионов раствора, за исключением самых сильных оснований — калия, натрия, бария, т.е. играет особенно важную роль в случае систем с интенсивным привносом и выносом компонентов.

Миграционная способность ионов в зависимости от их склонности к образованию гидроокислов довольно подробно разбирается в курсах геохимии и минералогии. В. Гольдшмидт показал, что поведение ионов в растворах находится в хорошем соответствии с так называемыми ионными потенциалами Кортледжа (z_i/r_i). Эта зависимость иллюстрируется очень наглядными диаграммами, которые приведены в курсе "Минералогии" А.Г. Бетехтина [11]. А.Е. Ферсман [196] дал ряд гидролизуемости катионов, в котором величина pH при выпадении гидратов возрастает с увеличением вэка катиона. К наиболее легко гидролизуемым относятся четырехвалентные катионы, в том числе Si^{4+} (pH выпадения гидрата около 2) и Ti^{4+} . Далее идут трехвалентные, а затем двухвалентные катионы с Mg^{2+} (pH = 10,5) и Ca^{2+} (pH > 11) в самом конце ряда. Очевидно, основываясь на этих данных, воспроизведенных в курсе "Минералогии", А.Г. Бетехтин [11] пишет, что брусит образуется при гидролизе растворенных соединений магния в сильнощелочной среде.

Величины pH осаждения гидратов, указанные А.Е. Ферсманом [196], относятся к комнатным условиям, и естественно, не могут применяться в анализе гидротермального процесса. С увеличением температуры степень гидролиза возрастает, а с увеличением давления — уменьша-

ется. Эта зависимость хорошо прослеживается при рассмотрении таблиц приложения VI, в которых приведены молярные доли гидролизированных ионов при различных значениях pH, t и p растворов. Более детальные расчеты позволяют дать следующие величины pH начала выпадения гидратов при повышенных температурах ($^{\circ}\text{C}$) для главных породообразующих оснований:

Гидрат	25	100	200	300	400	500
	1 атм		1000 бар			
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3-4	2-3	2	1-2	1	0-1
$\text{Al}(\text{OH})_3$	4-5	2-3	2	1-2	1	0-1
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	10	8	6	5	4	3
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	11	9	7	6	4	4
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12	11	9	7	6	5

Приведенные цифры показывают, что pH начала выпадения гидратов сильно снижается с увеличением температуры, так, что, если образование брусита и портландита происходило в интервале температур $200-500^{\circ}$, то наличие сильнощелочной среды было при этом совершенно необязательным. Низкие значения pH гидролиза катионов при повышенных температурах нельзя, конечно, рассматривать как показатель полного отсутствия соответствующих ионов в слабокислых — слабощелочных средах, так как в случае слабых оснований, способных входить в комплексные анионы (Si^{IV} , Ti^{IV} , Sn^{IV} , Al^{III} , Fe^{III} и др.), почти одновременно с выпадением гидроамфотеров начинается их растворение, а основания средней силы имеют достаточно высокую растворимость, обеспечивающую ту или иную концентрацию их гидролизированных ионов в растворах. Отмеченные особенности поведения катионов объясняют более высокую подвижность и меньшую инертность кремния по сравнению с алюминием, что особенно характерно для фтористых сред, так как соединения комплексного аниона SiF_6^{2-} более растворимы, чем соединения AlF_6^{3-} [120, 227].

Под термохимическим фактором мы подразумеваем большое химическое сродство растворенных компонентов (ионов) к тем или иным твердофазовым соединениям. Например, инертность калия в равновесиях (4.15) и (4.16) связана с экзотермическим характером и высоким значением изобарного потенциала реакций.

Сущность гидратационного механизма определяется влиянием скорости движения ионов в электрическом поле или при градиенте концентрации (диффузия) размеров гидратированных ионов, которые находятся в зависимости от кристаллохимических радиусов и зарядов [167]. Чем больше кристаллохимический радиус и чем меньше заряд иона, тем меньше размер гидратированной сферы и тем больше скорость ее дви-

жения в электрическом поле или при диффузии, обусловленной градиентом концентрации. Более точно подвижность ионов можно оценить по величине электропроводности соответствующих растворов или рассчитав с использованием этой величины гидродинамический (стоксовский) радиус иона по формуле Стокса. В упомянутом виде последняя дается в монографии [167]:

$$r = \frac{0,820 |z|}{\lambda^0 \eta^0} \left(\frac{r}{r_S} \right) (\text{\AA}),$$

где z — заряд иона, λ^0 — эквивалентная электропроводность иона при бесконечном разведении, η^0 — вязкость воды, r/r_S — поправочный коэффициент, который определяется по графику, приведенному в указанной монографии. В работе [167] вычислены радиусы гидратированных ионов для ряда элементов I, II и III групп. Такие же расчеты производились Л.Н. Овчинниковым [164]. Д.С. Коржинский [110] оценивал гидратацию и подвижность ионов по величине приведенной электропроводности (λ^0/z), которая, как видно из формулы Стокса, обратно пропорциональна радиусу гидратированной сферы.

К сожалению, данные по электропроводности растворов комплексных соединений слабых оснований отсутствуют. Поэтому оценка гидратации комплексных анионов может быть сделана только в самом грубом приближении по величинам кристаллохимических радиусов и валентности. Так, для фторокомплексных анионов, которые, очевидно, являются главной формой переноса слабых оснований во фторсодержащих растворах, известны следующие данные:

Анион	$r_i, \text{\AA}$	Лит. источник	r_i/z
AlF_6^{3-}	(2,76)	Вычислено автором	0,92
SiF_6^{2-}	2,58	[120]	1,29
SiF_6^{2-}	2,37	[218]	1,19
BeF_4^{2-}	2,9	[227]	1,45
BF_4^-	2,27	[218]	2,27

Величина r_i/z , обратно пропорциональная гидродинамическому радиусу, показывает, что подвижность алюминия будет меньше подвижности кремния. Далее в ряду подвижности стоит бериллий и наиболее высокое положение занимает бор. Такой ряд инертности указанных компонентов был установлен и на основании минералогического изучения месторождений апокарбонатных грейзенов [36].

Геохимическое значение гидратации ионов было впервые отмечено Д.С. Коржинским [106, 110] и Л.Н. Овчинниковым [154, 156] в связи с рассмотрением фильтрационного эффекта. Однако последующие экспериментальные работы показали, что природа этого явления гораздо

сложнее и в основном связана с электрокинетическим механизмом [69, 219, 220]. В.А. Жариков в указанной работе отмечал соответствие ряда убывающего значения коэффициента фильтрации¹ некоторых катионов с последовательностью отложения их минералов в березитах. Однако более общее, хотя и косвенное влияние фильтрационного эффекта на проявление инертности в поведении компонентов сказывается в том, что опережающая миграция кислотных компонентов вызывает в каждом участке дренируемой растворами зоны сначала повышение кислотности среды, а затем ее понижение [110]. Последнее приводит к гидролизу слабых оснований и образованию соответствующих минералов.

Пользуясь предложенной классификацией инертных компонентов, можно подразделить открытые системы на два типа: 1) ограниченно открытые — с инертными компонентами первой (твёрдофазовые, или неактивные) и второй (растворенные, или активные) групп и вполне подвижными компонентами; 2) полностью открытые — только с растворёнными инертными и вполне подвижными компонентами.

В природе одинаково широко распространены как ограниченно открытые, так и полностью открытые системы. К ограниченно открытым относятся все собственно метаморфические процессы, протекающие при участии очень слабо минерализованных растворов без существенного выноса и привноса вещества за исключением воды и углекислоты. Метасоматические процессы могут проходить и в ограниченно открытых и в полностью открытых условиях. Характер системы при метасоматозе определяется в основном двумя факторами: составом поступающего в систему раствора и динамическими условиями циркуляции последнего. Кислые и щелочные сильно минерализованные растворы будут способствовать интенсивному привносу и выносу вещества, т.е. создавать условия полностью открытой системы. Близнеутральные слабо минерализованные растворы определяют ограниченно открытый характер метасоматического процесса. Инфильтрационный тип метасоматоза, особенно при большой скорости потока растворов, очевидно, будет способствовать формированию полностью открытой системы, а диффузионный метасоматоз — ограниченно открытой системы.

Рассмотренная выше колонка грейзеновых зон, сформировавшаяся в условиях ограниченно открытой системы, очевидно, представляет пример процесса, происходившего при относительно медленной инфильтрации растворов или же при диффузии ионов через застойные поровые воды, причем первоначально поступающие по трещинам растворы имели, вероятно, умеренно кислую реакцию. Однако описаны многие случаи, когда грейзенизация гранита происходила при интенсивной миграции глинозема и кремнекислоты и осуществлялись путем мономинеральных замещений полевых шпатов мусковитом и мусковита топазом без образования кварца. Такой полностью открытый тип процесса, несомненно, был связан с интенсивной инфильтрацией грейзенизирующих

¹ $\phi_i = W_i / W_0$, W_i — скорость фильтрации иона, W_0 — скорость фильтрации растворителя.

растворов и первоначально высокой кислотностью последних. Обильные взаимозамещения полевых шпатов и слюд (мусковит и биотит) без развития кварца характерны для альбититовых и альбитит-грейзеновых месторождений, формировавшихся при воздействии на гранитоидные породы растворов повышенной щелочности.

Проделанный термодинамический анализ минеральных систем убеждает в том, что условия образования минералов и их парагенезисов, состояние минеральных равновесий в первую очередь определяются интенсивными параметрами: температурой, давлением и составом растворов. Сами же термодинамические свойства минералов, особенно если рассматривать их обособленно, вне связи с минеральными парагенезисами, не могут отображать всей сложности природного процесса. Таким образом, попытки выразить условия образования минералов и характер процесса посредством каких-либо геохимических и термодинамических констант — величин энергии кристаллической решетки и экзотермических (экзотермических) процессов, как предлагал в свое время А.Е. Ферсман, изобарных потенциалов образования минералов [125], внутренней энергии пород [76] — не могут иметь большого успеха. Именно поэтому парагенетический метод Д.С. Коржинского, основанный на анализе минеральных ассоциаций и их возможных взаимодействий с минералообразующими растворами, завоевал широкое признание и быстро вошел в практику научных и практических работ.

Глава 6

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И pH РАСТВОРОВ НА АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

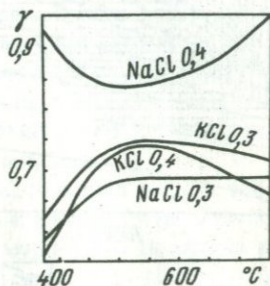
Коэффициент активности электролитов и их ионов при различных температурах может быть вычислен по уравнению Дебая-Хюккеля, которое для водных растворов бинарных электролитов имеет следующий вид:

$$\lg \gamma = - \frac{A |z_1 z_2| \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}} + b c - \lg (1 + 0,018 \sum \nu m), \quad (6.1)$$

где $A = 1,8246 \cdot 10^6 / \sqrt{(DT)^3}$, $B = 50,29 \cdot 10^8 / \sqrt{DT}$, μ — ионная сила, равная $\mu = 0,5 \sum c_i z_i^2$, которая вычисляется по всем электролитам раствора, a — среднее расстояние сближения ионов без образования ионных ассоциатов, b — эмпирический коэффициент, ν — число молей ионов, образованных при диссоциации одного моля каждого из электролитов, присутствующего в растворе, m — моляльная концентрация (г·моль/кг H_2O) каждого из электролитов раствора, c_i и c — молярные концентрации (г·моль/л) ионов и электролитов, z — заряд иона, T — температура в абсолютной шкале, D — диэлектрическая постоянная воды при данной температуре. Уравнение (6.1) пригодно для вычисле-

ния коэффициентов активности в растворах любой ионной силы, если опытным путем установлены величины b и a . Поскольку последние для повышенных температур неизвестны, уравнение (6.1) может использоваться в этой области только для слабо минерализованных растворов с ионной силой менее 0,1. При этом отпадает необходимость учитывать и третий член уравнения, дающий зависимость моляльного коэффициента активности γ от рационального коэффициента активности

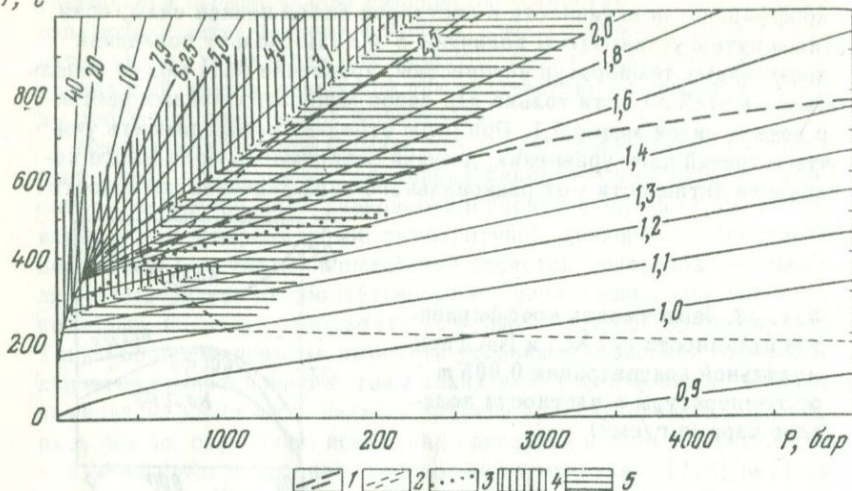
Фиг. 12. Зависимость коэффициента активности (γ) KCl и NaCl при моляльной концентрации 0,005 m от температуры и плотности водяного пара (в г./см³)



f , для которого выведено соотношение, выраженное первым членом уравнения (6.1). Для растворов с $\mu < 0,1$ параметр сближения ионов a принимается равным $2 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$ см, причем до температуры 300°C различные значения a в указанных пределах мало влияют на величину коэффициента активности [172, 173].

При расчетах высокотемпературных систем, в которых вследствие уменьшения плотности и диэлектрической постоянной водной фазы происходит ассоциация ионов даже в сильных электролитах, знание точного значения параметра сближения ионов становится необходимым. В этом случае достоверное определение коэффициента активности может быть сделано только на основе величины константы диссоциации по уравнению (3.2), так как в процессе вычисления константы производится последовательная многократная корректировка величин предельной электропроводности и коэффициента активности, полученного по уравнению Дебая-Хюккеля.

Нами рассчитаны коэффициенты активности хлоридов калия и натрия для растворов с плотностью 0,3 и 0,4 г/см³ на основании данных Франка для KCl и данных Квиста для NaCl. Как видно из диаграммы фиг. 12, в паре с плотностью 0,3 г/см³ коэффициент активности калия больше коэффициента активности натрия при всех температурах, а при плотности раствора 0,4 г/см³ коэффициент активности натрия значительно превышает коэффициент активности калия. Это обращение величин γ_{KCl} и γ_{NaCl} совпадающее с аналогичным соотношением констант диссоциации данных электролитов (см. фиг. 6), во многом объясняет, как указывалось нами ранее [38, 40], особенности высокотемпературного щелочного метасоматоза в гранитоидных плутонах, а именно постоянную смену микроклинизации альбитизацией по мере снижения температуры (при постоянном давлении), т.е. с увеличением плотности растворов.

$T, ^\circ\text{C}$ 

Фиг. 13. P - T -диаграмма воды с изохорами (в $\text{см}^3/\text{г}$; по Ф.Г.Смиту) и физико-химическими полями растворов

1 — границы переходной области надкритических (флюидных) растворов; 2 — граница области с высокой константой диссоциации воды ($K_W > 4,6 \cdot 10^{-12}$); 3 — граница полей с различным соотношением величин констант диссоциации кислот и оснований (в верхнем поле $K_b > K_a$, в нижнем поле — $K_a > K_b$); 4 — поле растворов с повышенной активностью калия; 5 — поле растворов с повышенной активностью натрия

Анализ диаграмм фиг. 6, а также фиг. 5 выявляет второй относительный максимум константы и степени диссоциации хлористого калия, приходящийся на температуры $230\text{--}380^\circ\text{C}$ и давления до 1000 бар. Интересно, что в этой же области отмечается резкое повышение константы диссоциации LiCl до значений, превосходящих константу диссоциации NaCl . Граница обращения величин констант диссоциации оснований (KOH) и кислот (HCl , H_2SO_4) проходит при температуре от 500° и примерно до 300°C и давлениях соответственно от 2000 бар и примерно до 250 бар. Указанные соотношения нанесены на известную P - T -диаграмму воды, на которой также показаны границы надкритической (флюидной) области, переходной от типично жидкостного к типично газовому состоянию, и граница области с повышенной константой диссоциации воды (фиг. 13).

Поле растворов с повышенной активностью калия выше 550°C , т.е. в температурном диапазоне калиевого метасоматоза ранней щелочной стадии, лежит выше верхней границы флюидной области и границы области с повышенной диссоциацией воды, т.е. соответствует газовому состоянию водной фазы. Это объясняет особенности ранних метасоматических процессов — калишпатизации и биотитизации, которые мо-

гут охватывать огромные объемы пород, но, как правило, не приводят к развитию типичных метасоматических зон с полным замещением исходной породы и равновесными взаимоотношениями новообразованных минералов. Поле растворов с повышенной активностью натрия занимает переходную и гидротермальную области, ограничиваясь со стороны пониженных давлений полем растворов с повышенной активностью калия. Граница полей с различным соотношением констант диссоциации кислот и оснований проходит несколько ниже границы гидротермальной области. Таким образом, проявление альбитизации указывает на переход к гидротермальному процессу, а грейзенизация — на типично гидротермальные условия, причем в собственно грейзеновом замещении характерны смена ранней альбитизации отложением литиево-калиевых слюд, а в последних — развитием позднего альбита.

Поле растворов с высокой константой диссоциации воды в той его части, где давление превышает 2,5–3 кбар, а температуры 300–350°C, характеризует условия регионального метаморфизма. Величина константы диссоциации воды здесь не опускается ниже $1 \cdot 10^{-10}$ (см. фиг. 7), а активность водородных и гидроксильных ионов соответственно на два-три порядка выше их активности при низких температурах и давлениях. Поскольку активность водородных и гидроксильных ионов определяет реакционную способность растворов, можно ожидать, что вода в этих условиях будет отличаться весьма агрессивными свойствами: то кислотными, то щелочными в зависимости от типа реакции. В частности, проявлением щелочных свойств воды при высоких температурах и давлениях объясняется, очевидно, ее повышенная способность к растворению кремнекислоты и силикатов. Следовательно, в области типичного регионального метаморфизма глубокие преобразования пород могут осуществляться даже очень слабо минерализованными водными растворами.

Рассмотренная физико-химическая диаграмма фиг. 13 построена на основании данных для растворов с ионной силой $< 0,1$ и в количественном смысле применима только к процессам контактового и регионального метаморфизма. Для постмагматического метасоматоза и рудообразования характерны сильно минерализованные растворы с ионной силой от десятых долей и до 9 [41, 53], что ведет не только к смещению фазовых границ, но может выразиться в существенных отклонениях от стандартных соотношений калиевых и натриевых, щелочных и кислотных растворов. Что касается фазовых границ, то они будут проходить в интервале более высоких температур, поскольку критическая точка воды при увеличении концентрации растворенных соединений повышается на несколько десятков градусов.

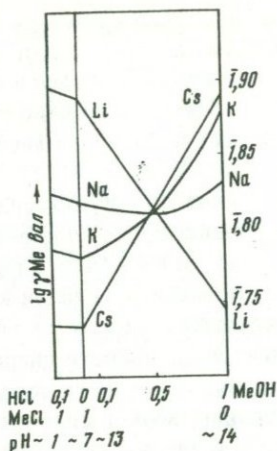
Методы точного расчета коэффициентов активности концентрированных растворов электролитов при повышенных температурах отсутствуют. Хелгесоном [201] предложен приближенный способ, названный им Дельта-приближением и основанный на расчете коэффициента активности угольной кислоты по экспериментально усатновленным величинам ее растворимости в концентрированных растворах хлористого натрия.

Расчеты, проведенные Хелгесоном, а также Коренбаумом [112] по методу Хелгесона, показывают, что при концентрации NaCl около 1 *m* коэффициенты активности одновалентных ионов (Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , HS^- , F^- и др.) уменьшаются с увеличением температуры до величины 0,3 при 400°, двухвалентных ионов (CO_3^{2-} , S^{2-} , Ca^{2+} , Fe^{2+} и др.) — от 0,2 при 25° до 0,02 при 400°C. Имеются все основания считать, что повышение температуры при сохранении плотности раствора будет приводить к увеличению, а не снижению указанных величин коэффициентов активности. Таким образом, в пределах рассматриваемого интервала температур и давлений изменения величин коэффициентов активности электролитов не выходят за границы одного порядка вплоть до высоких значений ионной силы, установленных для природных гидротерм.

Зависимость коэффициентов активности катионов и анионов от pH среды минералообразования устанавливается с помощью теории специфического взаимодействия ионов в растворах. Первые положения этой теории были сформулированы Д. Бренстедом. Позднее она разрабатывалась Е. Гуггенгеймом, Г. Скэтчардом, а также Г. Харчедом и Б. Оуэном, давшими ее полный критический обзор [200]. В основе теории специфического взаимодействия применительно к водным растворам лежит эффект гидратации катионов и сродства анионов к протону (иону водорода), что не учитывается в общей теории растворов, разработанной Дебаем и Хюккелем.

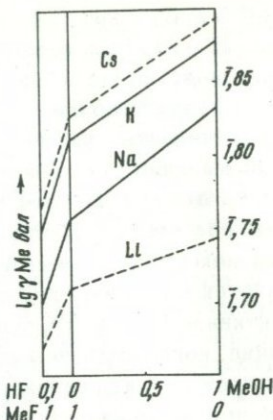
Коэффициенты активности соединений типа благородных газов с хлором, не обладающим способностью к присоединению ионов водорода, уменьшаются с увеличением радиуса катиона, т.е. в последовательности: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ и $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$. Такой порядок расположения коэффициентов активности связан с уменьшением среднего расстояния сближения ионов a в уравнении (6.1) от LiCl к CsCl и от MgCl_2 к BaCl_2 вследствие убывания степени гидратации, находящейся в обратной зависимости от величины радиуса катиона. Кроме того, увеличение a для хлоридов ведет к возрастанию параметра высаливания b в уравнении (6.1), что дополнительно повышает коэффициент активности, особенно с увеличением ионной силы раствора.

Анионы-акцепторы протонов, к которым относятся OH^- и F^- , имеют совершенно иной характер взаимодействия с водой, выражающийся в образовании связей анионов с протонами (ионами водорода), которые как бы выталкиваются из гидратной оболочки катионов. В результате возникают ассоциированные группы типа ионных пар катион — анион, связанные через гидроксил и протон диполей воды. Данное явление приводит к уменьшению числа свободных ионов в растворе, а следовательно, — к уменьшению коэффициента активности электролита, причем это понижение тем больше, чем прочнее связь катиона с гидроксильной группой, т.е. чем меньше радиус катиона. Таким образом, для гидро-



Фиг. 14. Зависимость логарифмов валовых средних коэффициентов активности щелочных катионов в хлоридных растворах от концентрации гидроксильных и водородных ионов (при 25°C)

Фиг. 15. Зависимость логарифмов валовых средних коэффициентов активности щелочных катионов во фторидных растворах от концентрации гидроксильных и водородных ионов (при 25°C)



окисей и фторидов щелочных металлов последовательность уменьшения коэффициентов активности будет противоположной по сравнению с хлоридами: $Cs > Rb > K > Na > Li$.

Вопрос о зависимости коэффициентов активности от pH растворов специально в физико-химической литературе не рассматривался. Однако обобщение имеющихся экспериментальных и теоретических данных по смесям электролитов с использованием упрощений, допускаемых теорией специфического взаимодействия, позволило нам [38, 41] получить значения коэффициентов активности щелочных элементов в галогенидных системах с различной концентрацией водородных ионов (фиг. 14, 15). Валовый средний коэффициент активности катионов рассчитан по формуле: $\lg \gamma (\text{Me}_{\text{вал}}) = m_1 \lg \gamma (\text{MeF}) + m_2 \lg \gamma (\text{MeOH})$, где m_1 и m_2 — концентрации галогенида и гидроокиси при постоянной общей моляльности $1 m$. Как видно из диаграмм фиг. 14 и 15, зависимость коэффициентов активности щелочных катионов от концентрации гидроксильных и водородных ионов имеет сложный характер. Для смесей хлоридов с гидроокисями и соляной кислотой коэффициенты активности калия, рубидия и цезия последовательно возрастают с увеличением щелочности растворов в интервале pH от 7 и выше. Коэффициент активности натрия в этом интервале pH почти не меняется, несколько убывая вначале и возрастая в сильнощелочной области, а коэффициент активности лития значительно уменьшается. При увеличении кислотности раство-

ров от pH 7 и ниже коэффициенты активности всех щелочных катионов в хлоридных растворах несколько возрастают. Совсем другая зависимость активностей катионов наблюдается в смесях фторидов с гидроокисями и фтористоводородной кислотой. Здесь коэффициенты активности всех щелочных элементов возрастают по мере увеличения pH от низких до высоких значений.

Сопоставление диаграмм фиг. 14 и 15 позволяет сформулировать эмпирическое правило: общий характер зависимости коэффициентов активности щелочных элементов от кислотности-щелочности раствора определяется в первом приближении соотношением величин коэффициентов активности соли, гидроокиси и кислоты в чистых растворах. В том случае, когда величины коэффициентов активности гидроокиси и кислоты превосходят величину коэффициента активности соответствующей соли при какой-либо одной концентрации (ионной силе), коэффициент активности катиона будет возрастать с увеличением концентрации как гидроксильных, так и водородных ионов при удалении от области близей нейтральных растворов. Если же величина коэффициента активности соли больше, чем величина коэффициентов активности гидроокиси и кислоты, то при изменении pH растворов коэффициент активности катиона будет уменьшаться.

Графики фиг. 14 и 15 относятся к условиям низких температур 18–35°, возможно, до 100°C. Но отмеченные общие закономерности могут быть применены и к высокотемпературным системам, если для них известны коэффициенты активности соответствующих индивидуальных электролитов. Так, величины коэффициентов активности KCl, KOH и HCl, вычисленные из экспериментальных данных Франка, позволяют приблизительно оценить влияние pH на активность калия в высокотемпературных слабо минерализованных растворах. При температурах от 600 до 500°C и давлениях от 2000 до 1000 бар коэффициент активности KOH больше коэффициента активности KCl, а последний значительно превышает коэффициент активности HCl. Следовательно, валовый коэффициент активности калия в этих условиях должен неуклонно возрастать с увеличением pH растворов, подобно зависимостям фиг. 15. При снижении температуры коэффициент активности KOH становится меньше коэффициента активности KCl. Соответственно этому валовый коэффициент активности калия ниже 500° будет иметь наибольшую величину в области близей нейтральных, но не щелочных растворов. Наконец, при температурах 350–400° и давлениях 1500–2000 бар наиболее высокое значение приобретает коэффициент активности HCl, т.е. средний коэффициент активности калия уменьшается с увеличением щелочности, аналогично поведению коэффициента активности хлористого лития при низких температурах.

Таким образом, эффект взаимного повышения активности оснований при метасоматозе, установленный Д.С.Коржинским [108], для калия в полной мере должен проявляться только при повышенных температурах и давлениях в условиях ранней щелочной стадии. В грейзеновом

процессе, при температуре ниже 500°C и давлениях ниже 1500 бар, этот эффект, вероятно, имеет ограниченное действие, так как коэффициент активности калия проходит через максимум в нейтральной среде. В области температур $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ и давлении более 1500 бар, которая может быть отнесена к верхней серицит-хлоритовой зоне зеленосланцевой фации, отсутствие эффекта взаимного повышения активности оснований во многом обуславливает, вероятно, особенности химического состава серицита — общий недостаток щелочей и замещение их ионами оксония, калия или железа [62].

Практическое приложение теории специфического взаимодействия ионов не ограничивается рассмотренными примерами. Пользуясь указанными выше зависимостями коэффициентов активности различных электролитов, можно в общих чертах оценить влияние щелочей на устойчивость комплексных соединений рудогенных металлов и их перенос гидротермальными растворами. Поскольку в хлоридных растворах межатомные расстояния $\text{Me}^{+} - \text{Cl}^{-}$ и коэффициенты активности катионов вследствие эффекта гидратации увеличиваются от Cs к Li, комплексные соединения металлов с хлором более устойчивы в присутствии Li^{+} и Na^{+} , чем K^{+} в качестве внесферных катионов. Наоборот, в растворах с повышенной щелочностью или содержащих фтор, где сила связи катиона с гидроксидом или фтором уменьшается, а коэффициенты активности возрастают от Li к Cs, гидроксокомплексные и фторокомплексные соединения рудных металлов более устойчивы и транспортабельны в присутствии калия, чем натрия и лития.

Глава 7

ТЕМПЕРАТУРА, ДАВЛЕНИЕ И ХИМИЗМ
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ
ПО ДАННЫМ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Температурные условия эндогенных рудных процессов в последние годы были существенно уточнены методами геологической термометрии. Наиболее высокие температуры определены для образований редкометально-альбититовой (апогранитной) формации. Ранние автометасоматические изменения гранита, выразившиеся в мусковитизации биотита и плагиоклаза, в развитии микроклина и альбита, близко смыкались с окончанием метасоматического процесса и происходили в температурном интервале от 800 до 700°C [4, 18]. Главные минеральные ассоциации альбититов отлагались при 700–400°C до развития грейзенового топаза, причем в процессе кристаллизации минералов агрегатное состояние растворов неоднократно менялось, что было связано с повторным образованием трещин при понижении температуры [4].

Развитие метасоматического микроклина, альбита и кварца в месторождениях альбитит-грейзеновой формации происходило при менее высоких температурах. Так, для исследованных нами образцов Вознесенского рудного района и Малого Хингана они составляли 550–450°C [52]. В топазах альбитит-грейзеновых месторождений Вознесенского района А.К.Рубом установлены двухфазовые газово-жидкие включения, гомогенизирующиеся в жидкую фазу при 386–410° (короткопризматическая метасоматическая разность), 325–380° (длиннопризматические кристаллы из жил выполнения) и 180–305° (микросферолитовая разность из топазово-флюоритовых руд). Для флюорита апокарбонатных грейзенов характерны включения с жидкой углекислотой трехфазовые (газ и две жидкости) и четырехфазовые (газ, две жидкости, твердая фаза), которые гомогенизируются в жидкую фазу при 300–360° (метасоматический флюорит Вознесенского месторождения), 250–260° (метасоматический флюорит Южного участка Ярославского месторождения) и 200–230° (флюорит из поздних прожилков Вознесенского месторождения) [52]. Таким образом, топазовые альбититы и кварц-топазовые грейзены образовались в интервале температур 450–300°, а топазово-флюоритовые, слюдисто-флюоритозные и турмалин-флюоритовые грейзены – в интервале 360–250°. Пониженные температуры образования топазово-флюоритовых руд можно рассматривать, исходя

из представлений Ю.А.Долгова [63], как следствие адиабатического расширения трещинных полостей и локального вскипания растворов в куполе интрузива.

Наиболее представительные данные по температурам образования минералов кварцевожильно-грейзеновой формации получены для месторождений Центрального Казахстана [221]. Преобладающее количество замеров укладывается здесь в интервал $450-250^{\circ}\text{C}$, который совпадает с температурным диапазоном альбитит-грейзеновых и апокарбонатно-грейзеновых месторождений. Аналогичные температуры установлены для вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья [116] и касситерит-вольфрамит-кварцевых месторождений Чукотки [146].

Температурные условия касситерит-силикатно-сульфидной минерализации лучше всего изучены в Комсомольском рудном районе А.М.Кокориным и Д.К.Кокориной [103, 162]. Формирование оловоносных кварцевых жил происходило здесь в процессе понижения температур от 460 до 220°C , причем отложение касситерита и вольфрамита, начинаясь при 380° , заканчивалось при 300° . Таким образом, по температурному режиму месторождения касситерит-силикатно-сульфидной формации очень близки к месторождениям редкометалльных грейзенов и кварцевых жил.

Температуры образования скарново-сульфидных месторождений (Дальнегорский рудный район) определялись Н.П.Ермаковым [66], Л.Н.Хетчиковым и П.С.Гарбузовым [206], М.И.Ефимовой [67, 68] и А.М.Кокориным. Данные последнего (1972 г.) особенно интересны тем, что включают замеры гомогенизации газово-жидких вакуолей не только в традиционных для данного метода минералах (кварц, кальцит, дацит, флюорит), но и в главных минералах скарново-рудного комплекса: геденбергите и сфалерите. Наиболее высокие температуры определены А.М.Кокориным для дорудного (сопоставимого по времени отложения с геденбергитом) кварца из Первого Советского месторождения. Первичные газово-жидкие включения в этом кварце характеризуются двумя точками гомогенизации: в ходе непрерывного нагревания препаратов они сначала гомогенизируются в жидкую фазу при $370-400^{\circ}$, а затем после повторного появления газового пузырька ($390-420^{\circ}$) — в газовую фазу при $460-470^{\circ}\text{C}$. Повторное превращение испытывают и более низкотемпературные включения в кварце ($307-321^{\circ}$ — заполнение включений жидкостью, $325-330^{\circ}$ — заполнение газом). Отмеченные явления указывают на участие пневматолитовых растворов наряду с гидротермальными в минералообразовании в начальный период формирования рудных тел. В то же время термометрия газово-жидких включений в геденбергите Николаевского месторождения показала, что гомогенизация их происходит в жидкую фазу в интервале температур $363-372^{\circ}\text{C}$. Образование предрудного пропилитового комплекса (кварц, эпидот, кальцит) Садового месторождения происходило в диапазоне $335-375^{\circ}$. Для сульфидных руд термометрические определения, проведенные различными исследователями (в том числе А.М.Кокориным — по сфалериту) дают интервал температур $350-250^{\circ}$.

Немногие определения давления по газово-жидким включениям в минералах [10, 142] и геологические данные показывают, что подавля-

ющее число грейзеновых месторождений формировалось в условиях средних глубин (2–4 км), т.е. при давлении 500–1000 бар. Глубина образования некоторых месторождений, особенно корней грейзеново-жильных тел, могла достигать до 5–6 км (1300–1600 бар) [10, 221]. Касситерит-силикатно-сульфидные месторождения в большинстве своем формировались на менее значительных глубинах. Так, по данным Е.А.Радкевич и др. [164], в Комсомольском районе верхние части минерализованных зон подходили на расстояние 200–300 м к поверхности, существовавшей в период рудообразования, а корни рудных тел могли опускаться до глубины 1,5–2 км. Примерно такими же цифрами определяется глубина формирования Дубровского месторождения [97].

Касситерит-силикатно-сульфидные месторождения Вознесенского района, так же как и грейзеновые месторождения, представляют образования средних глубин. Геологические реконструкции позволяют оценить вариации глубины залегания рудных тел (с учетом протяженности минерализации по вертикали) в интервале 2000–4500 м. Следовательно, давление при метасоматическом минералообразовании в вознесенских месторождениях могло варьировать в пределах 500–1200 бар.

Глубина формирования скарново-сульфидных месторождений Дальнегорского района по геологическим данным составляла от 500 до 1500 м, т.е. давление при метасоматическом минералообразовании варьировало в пределах 130–400 бар. При отложении минералов в продушинах, как показали термобарометрические определения [68], давление менялось от 62 до 4,5 атм.

Изучение газово-жидких включений в минералах грейзенов, редкометальных и оловоносных кварцевых жил, сульфидных руд, проведенное рядом исследователей методом водных вытяжек [51–53, 186, 187, 206], позволило получить интересные данные по химизму минералообразующих растворов, необходимые для количественных термодинамических расчетов. Сравнение результатов анализов показывает, что включенные растворы как грейзеновых, так и касситерит-силикатно-сульфидных месторождений относятся к щелочно-галогенидному ряду рудоносных гидротерм, который противопоставляется щелочноземельно-сернистому ряду, включающему растворы касситерит-сульфидных и скарново-свинцово-цинковых месторождений.

Внутри щелочно-галогенидного ряда по преобладанию тех или иных ионов выделяются четыре типа гидротерм: I – щелочно-галогено-бикарбонатный (альбитит-грейзеновая формация); II – щелочно-фторидный (апокарбонатные грейзены); III – натриево-хлоридный (кварцево-жильно-грейзеновая формация, силикатно-сульфидные месторождения Вознесенского и Комсомольского районов); IV – щелочно-хлоридно-бикарбонатный (силикатно-сульфидные месторождения Кавалеровского района). Во всех типах гидротерм общая минерализация растворов включений колеблется для жильных минералов от 1 до 5%, для метасоматических – от 5 до 12%, а концентрация натрия поддерживается на довольно высоком постоянном уровне (0,1–1 г·ион/кг H₂O). В противоположность этому концентрация калия показывает более значительные колебания – от 0,001 до 1 г·ион/кг H₂O. Таким образом, в условиях постмагматического процесса калий менее подвижен, чем натрий, и опреде-

ляет развитие тех или иных минеральных ассоциаций. Аналогично калию распределяются такие ионы, как Cl^- , F^- , HCO_3^- , Ca^{2+} , а также борной и кремневой кислот. Концентрации лития, магния, сернистых соединений, железа, алюминия находятся в пределах тысячных-сотых долей и лишь в отдельных случаях поднимаются до десятых долей грамма-иона (моля) на 1 кг H_2O .

Глава 8

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АПОГРАНИТНЫХ ГРЕЙЗЕНОВ И АЛЬБИТИТОВ

Со времени выхода классической монографии О.Д. Левицкого по вольфрамовым месторождениям Восточного Забайкалья (1939 г.) опубликовано большое число работ, посвященных различным вопросам геологии редкометалльных грейзеновых месторождений и, в частности, особенностям зональности грейзеновых тел. Анализ этих материалов позволяет свести многообразные пространственные и парагенетические соотношения минеральных ассоциаций отдельных грейзеновых месторождений к двум типам термодинамических систем — ограниченно открытым и полностью открытым и нескольким вариантам метасоматических колонок, связанным главным образом с различиями химизма исходных пород и метасоматирующих растворов.

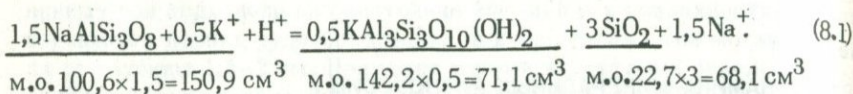
1. К системам первого типа относится колонка горизонтальной (латеральной) околожильной зональности, в которой изменение гранита, начинаясь с замещения биотита мусковитом (серицитом), распространялось затем на плагиоклаз и заканчивалось разложением калиевого полевого шпата. Кислый плагиоклаз вначале подвергался серицитизации. При усилении метасоматоза по плагиоклазу, а также по калиевому шпату развивались агрегаты мусковита и кварца. Кварц гранита сохранялся полностью и лишь в бесполовошпатовой внутренней зоне испытывал перекристаллизацию с обрастанием первичных зерен грейзеновым кварцем, включающим выделение мусковита [58, 123, 139]. В случае привноса растворами фтора при замещении плагиоклаза в ассоциации с мусковитом отлагался флюорит, а во внутренней части метасоматической колонки развивались зона топазово-кварцевого грейзена и переходная к мусковит-кварцевой — зона топаз-мусковит-кварцевого грейзена [58, 123, 169].

Для грейзенизации гранодиорита в подобных условиях характерно первоначальное замещение биотита хлоритом с последующей серицитизацией последнего, а также предпочтительное замещение плагиоклаза (андезин) бескварцевой ассоциацией серицита, флюорита и альбита [5].

При формировании колонки с избыточным кварцем полностью выносятся натрий, частично калий и привносился фтор, а кремний и алюминий не испытывали существенных перемещений, т.е. вели себя как твердофазовые (неактивные) инертные компоненты. Такие условия метасо-

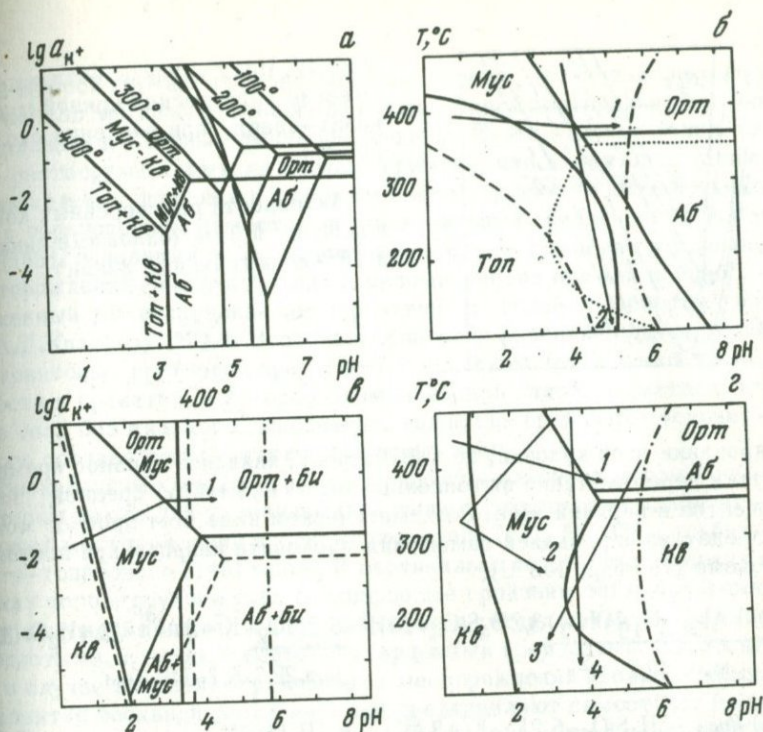
матоза были связаны, очевидно, с относительно медленной инфильтрацией растворов или же диффузией ионов через застойные поровые воды, причем первоначальный состав растворов отличался относительно невысокой минерализацией и умеренно кислой реакцией.

Расчет равновесий калишпата с мусковитом и кварцем (4.15) и мусковита с топазом и кварцем (4.16) приведен в гл. 4. Аналогичное равновесие кислого плагиоклаза или альбита с мусковитом и кварцем имеет следующий вид:



Сводные диаграммы трех перечисленных равновесий представлены на фиг. 16, а, б. При построении их активность фтора в растворах принята равной 0,1 *m*, а активность натрия 0,4 *m*. Эти цифры получены из средних значений концентраций фтора (0,2 *m*) и натрия (1 *m*) в растворах включений и соответствующих им коэффициентов активности (0,5 и 0,4) для температурного интервала 100–400°С [201]. На основании этих данных средняя активность калия при построении диаграммы *T* – рН (фиг. 16, б) принята равной 0,04 *m*. Как видно из диаграмм, поле устойчивости мусковита при избыточном кварце в равновесии с полевыми шпатами расположено в кислой области выше 275°, а ниже этой температуры переходит в щелочную область. Топаз ниже 400° устойчив в широких пределах – до рН = 5, но с уменьшением активности фтора в растворах его термодинамическое поле резко сокращается в области повышенных температур за счет расширения поля устойчивости мусковита. Устойчивость топаза при 100–200° определяется, очевидно, концентрацией кальция в растворах, повышенные значения которой обуславливают замещение топаза флюоритом.

Диаграммы а и б (см. фиг. 16) дают возможность оценивать рН образования грейзеновых зон при различных температурах и активностях калия. Так, при температуре около 400° и средней активности калия 0,04 *m* (разрез 1 на диаграмме фиг. 16, б) ассоциация топаза и кварца устойчива только в сильнокислой среде и при рН около 2 переходит в ассоциацию топаза и мусковита с кварцем. В интервале рН до 4 существует ассоциация мусковита и кварца без топаза, к которой при рН около 4 присоединяется калишпат. Поля устойчивости кварцсодержащих ассоциаций калишпата и альбита с мусковитом и биотитом, а также мусковита и биотита в зависимости от активности калия при 400° показаны на диаграмме фиг. 16, в. Из нее видно, что в ассоциации с мусковитом полевые шпаты могут находиться при более низких значениях рН, чем биотит, т.е. мусковитизация последнего при воздействии кислых растворов должна начинаться раньше, чем замещение полевых шпатов мусковитом. Более высокая устойчивость калишпата по сравнению с альбитом определяется тем, что линия равновесия $\text{Орт} = \text{Мус} + \text{Кв}$ проходит левее (в более кислой области), чем линия равновесия $\text{Аб} = \text{Мус} + \text{Кв}$. Но при 300° и ниже положение этих линий в области реальной активности калия ($\leq 0,1 \text{ m}$) меняется, т.е. воздействие растворов повышающей



Фиг. 16. Поля устойчивости минеральных парагенезисов грейзенов при избыточном кварце (давление около 500 бар)

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий 0,4т, калий 0,04т, другие — 0,01т (сплошные линии); натрий 0,1т, калий 0,04т, фтор 0,01т, другие 10^{-6} т (штриховые линии), штрих-пунктир — pH нейтральной точки воды. Стрелками показана последовательность расположения метасоматических зон: 1 — латеральной зональности, 2, 3, 4 — вертикальной зональности

ся кислотности должно вызывать в первую очередь изменение калишпата, а затем уже плагиоклаза.

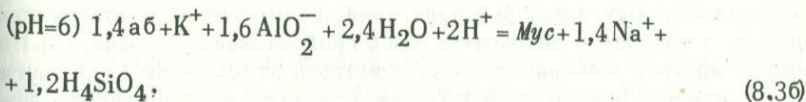
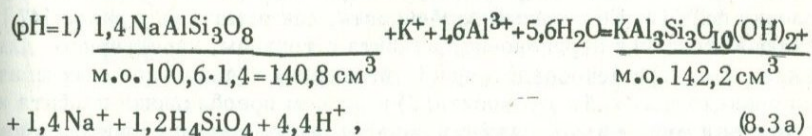
2. Одним из типичных примеров полностью открытых систем является вертикальная метасоматическая колонка околожильной зоны молибденового месторождения Восточный Коунрад в Центральном Казахстане, описанная Ф.В.Чухровым [215–217]. В нижнем (подрудном) поясе околожильный грейзен имеет существенно кварцевый состав, нередко с примесью плагиоклаза в переходной зоне к граниту. В среднем (рудном) поясе кварцевый грейзен наряду с молибденитом и пиритом содержит небольшое количество мусковита, а при переходе к граниту приобретает мусковит-кварцевый состав. В верхнем (надрудном) поясе развита мусковит-кварцевый грейзен с оторочками существенно мусковитового грейзена на контактах кварцевой жилы. Главными факторами в

3. Второй вариант грейзенизации в условиях полностью открытой системы по химизму противоположен описанной вертикальной колонке окварцевания. Главным фактором процесса в этом случае являлся привнос растворами алюминия и вынос кремния, что выражалось в замещении полевых шпатов и в конечном счете первичного кварца мусковитом с образованием существенно мусковитовых грейзенов. М. Ф. Стрелкин [185], описавший этот тип метасоматоза на примере грейзеновых месторождений Восточной Калбы, рассматривает его как процесс, сопряженный с окварцеванием гранитов в более глубоких зонах. По А. Д. Калену [77], в Восточной Монголии развитие существенно мусковитовых грейзенов приурочено к участкам интенсивной трещиноватости в гранитах, в которых формировались сплошные метасоматические тела без жильного выполнения, тогда как грейзены мусковит-кварцевого состава сопровождают кварцевые жилы.

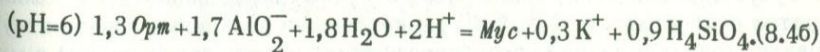
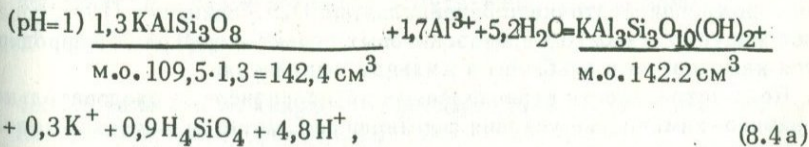
Бескварцевые мусковитовые и слюдисто-альбитовые грейзены характерны также для упоминавшихся выше штокверковых альбитит-грейзеновых месторождений альбит-слюдистого [147, 50, 37] и альбит-слюдисто-топазового [149] типов. В вертикальных метасоматических колонках того и другого типа бескварцевые грейзены занимают нижнюю зону и с уменьшением глубины сменяются сначала альбит-кварцево-слюдистыми, а затем слюдисто-кварцевыми грейзенами. Следовательно, в случае альбитит-грейзеновых месторождений привнос алюминия и развитие бескварцевых грейзенов представляют самостоятельное явление, обусловленное первичным составом гидротермальных растворов.

Процесс формирования бескварцевых грейзенов отображается реакциями мусковитизации кварца (8.2) и полевых шпатов при постоянном объеме:

Альбит — мусковит (500 бар, 100°C)



Ортоклаз — мусковит (500 бар, 100°C)



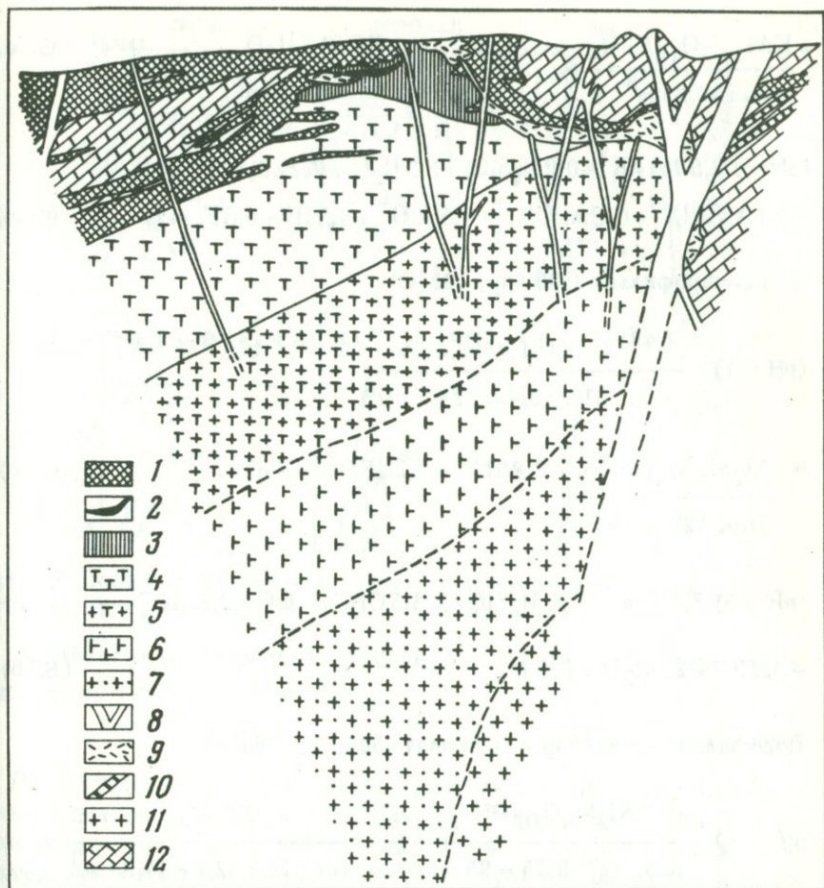
Как видно из реакций и результатов их термодинамического расчета, равновесия альбита и ортоклаза с мусковитом имеют ту же особен-

ность, что и равновесие мусковита с кварцем, т.е. поля устойчивости полевых шпатов, подобно полю кварца в равновесии с мусковитом, окружают поле мусковита как со стороны щелочной, так и со стороны кислой области. Однако дополнительный расчет равновесий альбита и калишпата с кварцем показывает, что при реальной активности натрия и калия (< 1 *m*) полевые шпаты в кислой области неустойчивы и замещаются кварцем. Исходя из этого, на диаграммах фиг. 23, 24 показаны линии равновесия, ограничивающие поле мусковита только со стороны щелочной области.

Сравнение реакций (4.15) и (8.1) с соответствующими им реакциями (8.4 б) и (8.3 б), а также диаграмм фиг. 16, 23, 24 показывает, что если наклон линий равновесия в реакциях (8.1) и (8.3 б) одинаков, то в реакции (8.4 б) он значительно круче, чем в реакции (4.15). Таким образом, мусковитизация калишпата без кварца сравнительно мало зависит от активности калия и определяется рН раствора, температурой и давлением. При реальной активности калия (0,1–0,01 *m*) область равновесия мусковита и ортоклаза перемещается в зависимости от температуры в пределах рН 4,5–5,5 для 500 бар и 450–200° и 3,0–5,5 для 1000 бар и 550–200°С. Следовательно, корневые зоны бескварцевых слюдисто-альбитовых грейзенов с температурой образования около 400° [50, 147] формировались под воздействием слабокислых (рН = 4–5) растворов (фиг. 23 г, 24 в), которые с приближением к поверхности и охлаждением до 280–250° нейтрализовались (линия равновесия $Ab = Mus + Kfs$ на диаграмме (фиг. 16, б) вследствие частичного выноса из гранитоидов оснований (щелочной эффект реакций 8.3 б и 8.4 б), а также связывания фтора в виде топаза или флюорита.

4. К самостоятельному, третьему, варианту полностью открытых грейзеновых систем следует отнести вертикальную метасоматическую колонку фиг. 18. Ее главные особенности, как отмечалось ранее [47], заключаются: 1) в парагенезисе альбита с топазом, характерном для нижних зон; 2) в непосредственном замещении топазом полевых шпатов без реакционных кайм мусковита; 3) в резком преобладании альбита и топаза над мусковитом в нижних зонах и топаза над мусковитом в верхних безальбитовых зонах; 4) в появлении пирофиллита и диаспора в ассоциации с топазом в эндоконтактной грейзеновой зоне (фиг. 18). Некоторые из этих особенностей метасоматоза отмечаются и для других месторождений. Например, М.М.Повилайтис [160] описано непосредственное замещение топаза микроклином в фельдшпатизированных грейзенах месторождения Куу Центрального Казахстана. На Этыкинском месторождении Восточного Забайкалья, по О.Д.Левецкому [124], топаз ассоциирует с альбитом в амазонитовых гранит-порфирах и корродируется калишпатом и альбитом в жильном выполнении.

Поля устойчивости перечисленных парагенезисов, а следовательно, и физико-химические условия формирования метасоматической колонки будут определяться, кроме рассмотренных выше равновесий полевых шпатов с мусковитом (8.3, 8.4), равновесными реакциями топаза и мусковита, топаза и пирофиллита, пирофиллита и диаспора (корунда) с мусковитом, каолинита и мусковита. В качестве примеров приведем уравнения следующих реакций (для топаза принят состав короткопризматич-

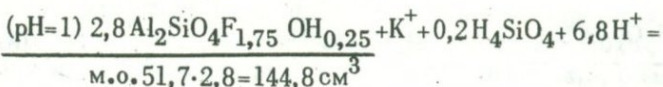


Фиг. 18. Схематический поперечный геологический разрез месторождения (по И.Н.Говорову, Г.П.Луговскому, А.К.Руб, Э.И.Шкурко)

1 — глинисто-флюоритовый грейзен; 2 — пиррофиллит-диаспор-флюоритовый грейзен; 3 — топазово-флюоритовый грейзен; 4 — кварц-топазовый грейзен; 5 — сильно грейзенизированный аляскит; 6 — топазовый альбитит; 7 — альбитизированный и топазированный гранит; 8 — порфирит; 9 — глинисто-кварцевый грейзен; 10 — скарны; 11 — гранит; 12 — известняк

ческой разности из кварцево-топазовых грейзенов Кировского участка Пограничного месторождения):

Топаз — мусковит (500 бар, 100°C)



$$= \frac{\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о. } 142,2 \text{ см}^3} + 2,6 \text{ Al}^{3+} + 4,9 \text{ HF} + 0,7 \text{ H}_2\text{O}, \quad (8.5a)$$

$$(\text{pH}=3) \quad 2,8 \text{ Ton} + \text{K}^+ + 0,2 \text{ H}_4\text{SiO}_4 + 3,3 \text{ H}_2\text{O} = \text{Myc} + 0,4 \text{ Al}^{3+} + 0,4 \text{ Al}(\text{OH})^{2+} + 0,2 \text{ Al}(\text{OH})_2^+ + 1,6 \text{ AlO}_2^- + 4,3 \text{ HF} + 0,6 \text{ F}^- + \text{H}^+; \quad (8.56)$$

Топаз-пирофиллит (500 бар, 100°C)

$$(\text{pH} = 1) \quad \frac{2,4 \text{ Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_{1,75}\text{OH}_{0,25}}{\text{м.о. } 51,7 \cdot 2,4 = 124,1 \text{ см}^3} + 1,6 \text{ H}_4\text{SiO}_4 + 8,4 \text{ H}^+ =$$

$$= \frac{\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о. } 127,0 \text{ см}^3} + 2,8 \text{ Al}^{3+} + 4,2 \text{ HF} + 4,6 \text{ H}_2\text{O} \quad (8.6a)$$

$$(\text{pH} = 6) \quad 2,4 \text{ Ton} + 1,6 \text{ H}_4\text{SiO}_4 + 3,5 \text{ OH}^- = \text{Пф} + 2,8 \text{ AlO}_2^- + 4,2 \text{ F}^- + 2,5 \text{ H}_2\text{O} + 3,5 \text{ H}^+. \quad (8.66)$$

Пирофиллит + диаспор = мусковит (500 бар, 300°C)

$$(\text{pH} = 1) \quad \frac{0,75 \text{ Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о. } 127 \cdot 0,75 = 95,3 \text{ см}^3} + \frac{2,5 \text{ HAlO}_2}{\text{м.о. } 17,8 \cdot 2,5 = 44,5 \text{ см}^3} +$$

$$+ \text{K}^+ + 0,8 \text{ H}^+ = \frac{\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о. } 142,2 \text{ см}^3} + 0,1 \text{ Al}^{3+} + 0,6 \text{ Al}(\text{OH})_2^+ +$$

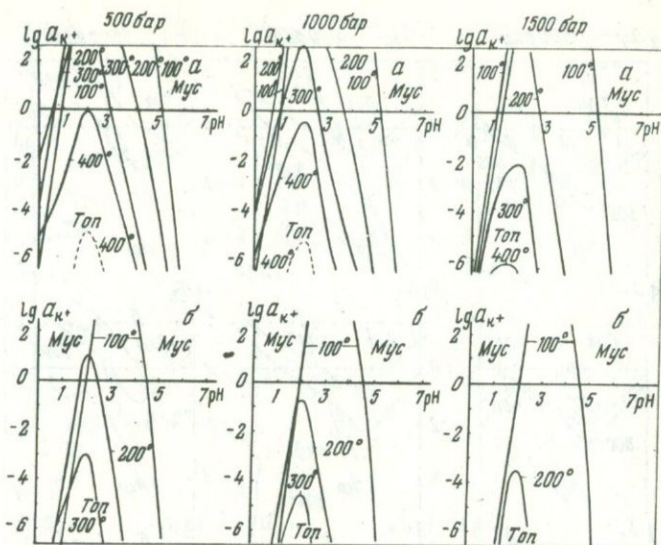
$$+ 0,3 \text{ Al}(\text{OH})_2^+ + 0,8 \text{ H}_2\text{O}; \quad (8.7a)$$

$$(\text{pH} = 3) \quad 0,75 \text{ Пф} + 2,5 \text{ Ду} + \text{K}^+ = \text{Myc} + \text{AlO}_2^- + 2 \text{ H}^+; \quad (8.76)$$

Каолинит – мусковит (500 бар, 100°C)

$$(\text{pH} = 1) \quad \frac{1,4 \text{ Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4}{\text{м.о. } 99 \cdot 1,4 = 138,6 \text{ см}^3} + \text{K}^+ + 0,2 \text{ Al}^{3+} + 0,2 \text{ H}_4\text{SiO}_4 =$$

$$= \frac{\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2}{\text{м.о. } 142,2 \text{ см}^3} + 1,4 \text{ H}_2\text{O} + 1,6 \text{ H}^+. \quad (8.8)$$

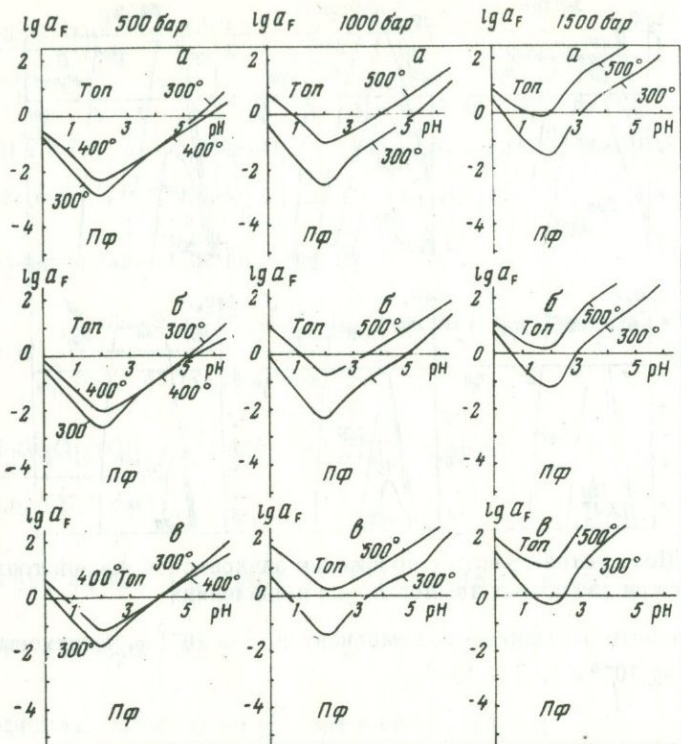


Фиг. 19. Поля устойчивости и положение равновесной кривой топаз—мусковит при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: а — $10^{-2} m$ (штриховые линии — фтор $10^{-3} m$), б — $10^{-3} m$

Результаты термодинамического расчета реакций (8.5 — 8.8) показаны на диаграммах фиг. 19–22. Как видно из диаграмм фиг. 19 и 21, равновесия $Топ = Мус$ и $Пф + Ди (Жор) = Мус$ имеют такой же характер, как и равновесие $Мус = Кв$, т.е. мусковит окружает поля устойчивости топаза и пиррофиллита как со стороны нейтральной, так и со стороны кислой области. Но в кислой области при температурах 400° и ниже мусковит неустойчив в равновесии с каолинитом, поэтому более правильное представление о парагенетических соотношениях минералов в данной системе дают сводки диаграммы, представленные на фиг. 23, 24.

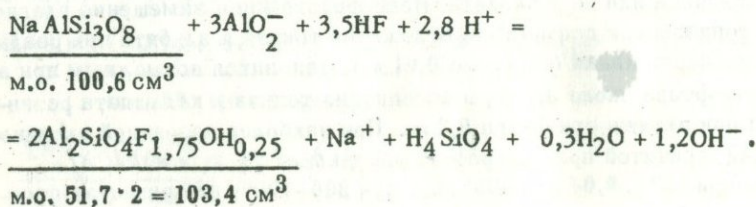
Сравнение диаграмм фиг. 23 и 24 показывает, что при умеренной и низкой активности фтора ($\leq 0,01 m$) топаз не может находиться в устойчивой ассоциации ни с одним из полевых шпатов и будет отделяться от них реакционной каймой мусковита (что наблюдается очень часто), каолинита или пиррофиллита. Непосредственное замещение плагиоклаза топазом или совместное отложение топаза и альбита при реальной активности калия (не менее $0,01 m$) становится возможным при активности фтора около $0,1 m$, а ассоциация топаза и калишпата развивается при активности фтора $0,3 m$. При наиболее вероятной активности калия, принятой при построении диаграммы 23, д, е и 24, д, е ($0,02 m$ при 500° , $0,04 m$ при 400° , $0,1 m$ при $300-100^\circ$) для развития ассо-

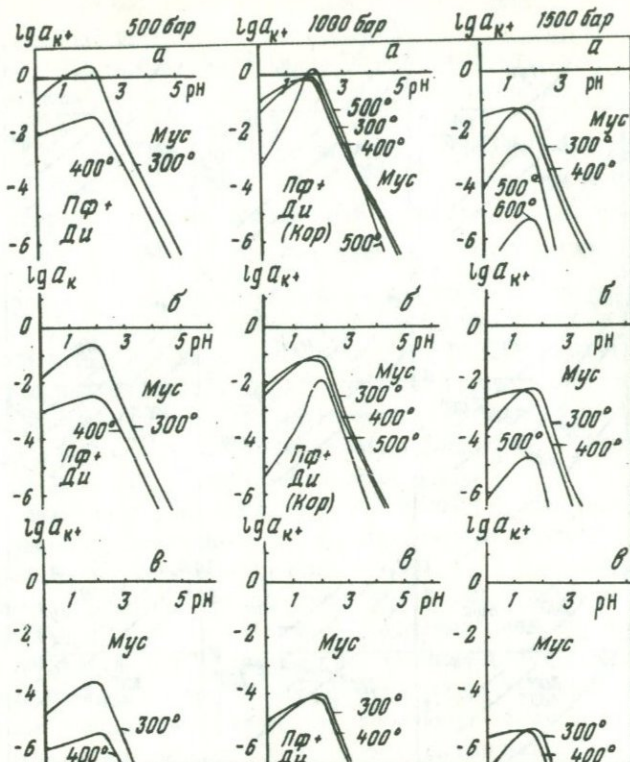


Фиг. 20. Поля устойчивости и положение равновесной кривой топаз—пиррофиллит при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: а — 10^{-2} м, б — 10^{-3} м, в — 10^{-6} м

циаций альбита и калишпата с топазом более благоприятны условия повышенного давления около 1000 бар. В этом случае формирование топазовых альбититов может начаться при температуре 500° в умеренно кислой среде (pH около 3) и проходить до $400\text{--}375^{\circ}$ с повышением pH растворов до 4–5,5. Причиной последнего служило, очевидно, поглощение водородных и выделение гидроксильных ионов в реакции замещения плагиоклаза топазом (1000 бар, 500°C , pH = 3):

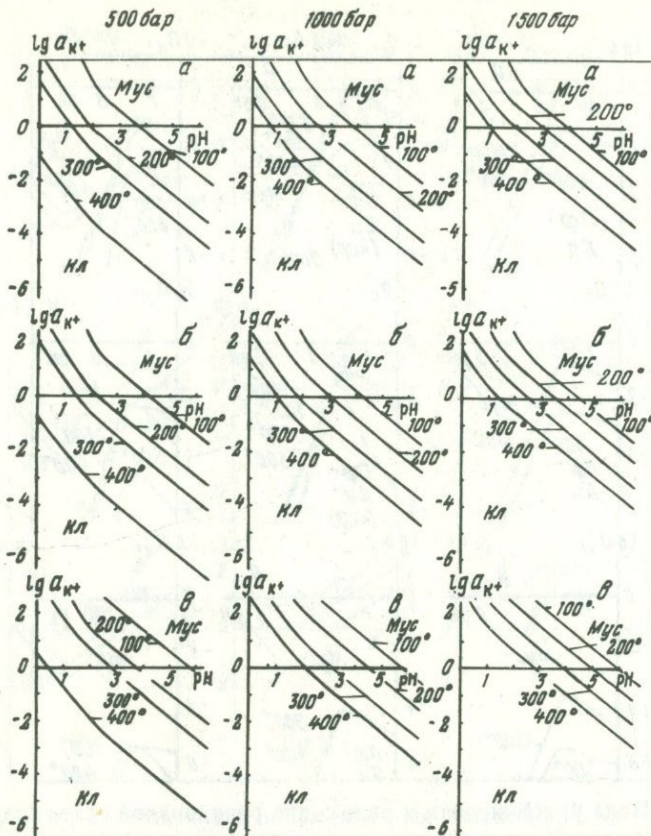




Фиг. 21. Поля устойчивости и положение равновесной кривой мусковита с пиррофиллитом и диаспором при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: а — $10^{-2} m$, б — $10^{-3} m$, в — $10^{-6} m$

При дальнейшем снижении температуры параллельно с отложением альбита и топаза происходило замещение калиевого полевого шпата и частично кварца аляскитов топазом ($375-275^\circ$, $pH = 4,5-5$) с образованием кварцево-топазовых и топазово-флюоритовых грейзенов. Интенсивная альбитизация аляскита, начавшаяся при температуре около 500° , и последующая топазизация калиевого полевого шпата приводили к накоплению калия в растворах ($0,03-0,06 m$), что обуславливало прекращение альбитизации. Развитие диаспора и пиррофиллита в ассоциации с топазом ниже 500° , согласно диаграммам фиг. 24 и 19-21, указывает на снижение активности фтора до $0,1 m$ и меньше, а также на относительно кислую среду минералообразования (pH около 2-3). Эти условия отклонялись от общей направленности процесса (понижение кислотности растворов) и возникали, вероятно, в участках интенсивного дробления пород и наибольшего понижения давления, где локальное вскипание растворов



Фиг. 22. Поля устойчивости и положение равновесной кривой мусковит-каолинит при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: а — 10^{-2} т, б — 10^{-3} т, в — 10^{-6} т

приводило к появлению свободной фтористоводородной кислоты и гидролитическому осаждению глинозема.

Из сравнения диаграмм фиг. 23 и 24 видно, что с увеличением давления поле устойчивости топаза существенно сокращается. Еще более сильное его уменьшение имеет место при переходе к давлению 1500 бар [43].

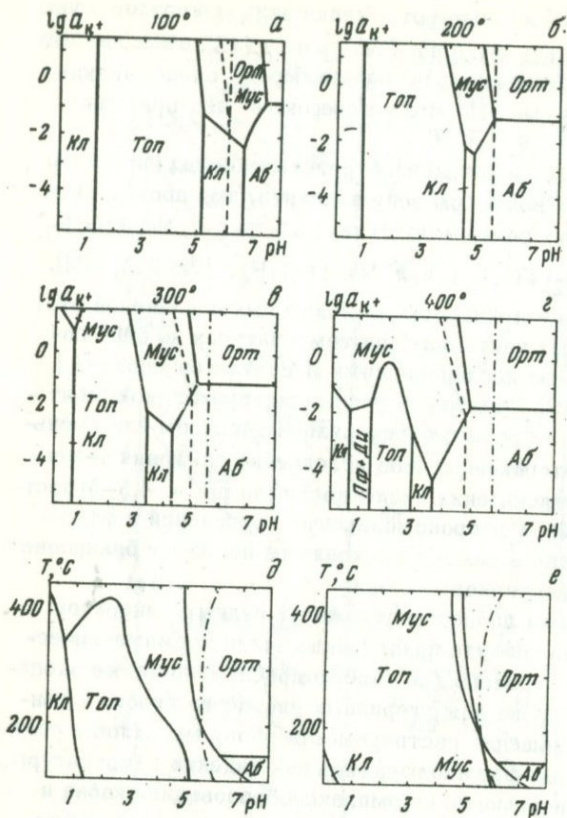
Таким образом, при давлениях выше 1000 бар возникновение топазовых альбититов и микроклинов маловероятно. В грейзеновых зонах с избыточным инертным кварцем (ограниченно открытая система) топазовые альбититы могут формироваться при активности фтора более 0,1 т, если активность калия реальна, т.е. не меньше 0,01 т (фиг. 10, 16). Однако непосредственное замещение калиевого полево-

го шпата топазом или одновременное отложение этих минералов в указанных условиях требует, как было показано ранее [45], очень высоких активностей фтора ($\geq 0,5m$), высоких ($\geq 1m$) или, наоборот, очень низких ($< 0,003m$) активностей калия (фиг. 10), что маловероятно для природных систем.

Перенос редких металлов в натриево-фтористых кислых (pH около 3) растворах, поступавших в нижнюю зону аляскита, мог происходить в форме фторокомплексных соединений типа $\text{Na}_2[\text{TaF}_7]$, $\text{Na}_2[\text{Nb}_2\text{F}_7]$, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{F}_n\text{OH}_{6-n})]$, $\text{Na}_2[\text{WO}_3\text{F}_2]$ или $\text{Na}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$ [72, 223, 224]. Высокая растворимость и устойчивость комплексных соединений этого типа в гидротермальных растворах при температурах до 600° показана экспериментальными исследованиями И.В. Александрова [2] и Г.Е. Курильчиковой [115]. Отложение рудных минералов (колумбит — танталит, касситерит, вольфрамит) определялось распадом или уменьшением растворимости фторокомплексов вследствие снижения температуры (до $400\text{--}300^\circ$) и уменьшения кислотности (до $\text{pH} = 4,5\text{--}5$) растворов; а также перестройкой фторокомплексных соединений в фторокарбонатные и карбонатные в связи с нисходящим подтоком бикарбонатно-кальциевых вод из известняков.

Влияние температуры на процессы отложения рудных минералов выявляется не только при анализе приведенных выше термометрических и термодинамических данных, но хорошо прослежено также экспериментами И.В. Александрова для фторидных растворов ниобия и тантала. Существенное уменьшение растворимости обоих металлов в растворах и отложение твердых фаз наблюдались при падении температуры до $400\text{--}300^\circ\text{C}$ [2]. Растворимость и комплексообразование ниобия и тантала в карбонатных и фторидно-карбонатных растворах изучались нами при 100° [49, 131] и И.В. Александровым с сотрудниками при температурах $150\text{--}600^\circ$ и давлениях $500\text{--}1600\text{ кг/см}^2$ [2]. Во всем обследованном интервале температур растворимость ниобия на порядок и более превышает растворимость тантала, причем концентрация ниобия существенно возрастает от минимума при 300° как с повышением температуры до 600° , так и с понижением ее до 100° . Для карбонатных комплексов ниобия установлены следующие формулы: $[(\text{NbO})\text{CO}_3(\text{OH})_3]^{2-}$, $[(\text{NbO})_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{12}]^3$, $[(\text{NbO})_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12}]^{6-}$ [131].

Приведенные экспериментальные данные хорошо объясняют, по нашему мнению, повышение отношения тантала к ниобию в минералах ряда колумбит-танталит и в касситерите с приближением к контакту интрузива и концентрацию наиболее богатого танталового оруденения в области перехода кварцево-топазового грейзена к вышележащей зоне топазово-флюоритового грейзена. В то время, как нейтрализация кислых фтористых растворов и обогащение их карбонатными ионами в связи с поступлением бикарбонатно-кальциевых растворов из известняков вызывали частичный распад фторокомплексов тантала, ниобий в фор-



Фиг. 23. Поля устойчивости минералов грейзенов и альбититов при давлении около 500 бар

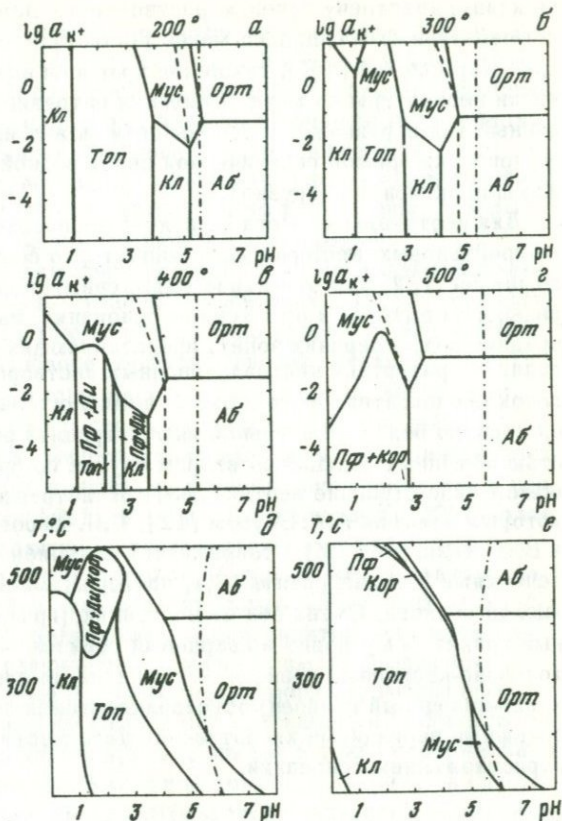
Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: а-г — натрий 0,4 м, фтор 0,01 м (сплошные линии) и 0,3 м (штриховые линии), другие — 0,01 м; д — фтор 0,01 м, калий 0,04 м при 400°C, 0,1 м при 300–100°C; е — фтор 0,3 м, калий — аналогично диаграмме д. Штрих-пунктир — рН нейтральной точки воды

ме фторо-карбонатных и карбонатных комплексов, устойчивых и хорошо растворимых в близонейтральных фтористо-карбонатных растворах, выносился из апогранитных грейзеновых зон.

5. Рассмотренные типы грейзеновых систем нередко проявляются совместно в пределах одного месторождения или даже одного рудного тела, образуя различные зоны метасоматической колонки. Так, наиболее распространенный тип месторождения с осевой кварцевой жилой и окаймляющими ее зонами кварцевого и слюдисто-кварцевого грейзенов представляет собой сочетание описанных систем 1 и 2. Физико-химические условия колонки данного типа отображаются разрезом 1 диаграмм в, г на фиг. 16. Сравнивая разрез 1 с разрезом 3 (см. фиг. 16, г), мы устанавливаем, что в отличие от вертикальной колонки окварцевания (тип Восточного Коунрада), где кварцевая зона формировалась в близонейтральной или слабокислой среде, околожилые кварцевые грейзены горизонтальной колонки должны возникать под воздействием очень кислых растворов, которые еще не взаимодействовали с вмещающей породой и не успели нейтрализоваться вследствие обогащения основаниями.

Фиг. 24. Поля устойчивости минералов грейзенов и альбититов при давлении около 1000 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: а — и — натрий 0,4т, фтор 0,01т (сплошные линии) и 0,3т (штриховые линии), другие — 0,01т; д — фтор 0,01т, калий 0,02т при 500°, 0,04т при 400°, 0,1т при 300–100°С; е — фтор 0,3т, калий — аналогично диаграмме д. Штрих-пунктир рН нейтральной точки воды



Второй вариант системы 1–2 представлен вертикальной метасоматической колонкой приконтактового выщелачивания [107], в которой монокварцевая зона также формировалась в условиях наиболее высокой кислотности раствора (разрез 2 на фиг. 16, в), хотя она и расположена в контактовой зоне, куда поступали растворы, реагировавшие с гранитом при образовании нижних грейзеновых зон. Увеличение кислотности и реактивной способности растворов в данном случае обуславливается, очевидно, их охлаждением и конденсацией, так как уменьшение температуры и увеличение плотности усиливают диссоциацию кислот и ацидокомплексных соединений.

В процессе просачивания растворов экзоконтактовая область расширяется вверх с обычным для метасоматизма надвиганием внутренних более высокотемпературных зон на внешние. Затухание метасоматоза в экзоконтактовой области связано с тем, что замещение биотита мусковитом (реакция 4.17), полевых шпатов мусковитом и кварцем (реакции 4.15, 8.1), мусковита кварцем (реакция 8.2а) происходит с поглощением водородных ионов, т.е. ведет к нейтрализации кислых растворов. В противоположность этому эндоконтактовые зоны разрастаются

ся книзу, навстречу течению растворов и с замещением более высокотемпературных ассоциаций менее высокотемпературными. Как указал Д.С. Коржинский [107], такой ход процесса возможен только при опускании геоизотерм по мере остывания интрузива. Таким образом, описанный тип вертикальной зональности может использоваться в качестве признака прямой генетической связи рудной минерализации с вмещающей активной интрузией.

Для вертикальных метасоматических колонок многих кварцевожильно-грейзеновых месторождений характерно сочетание трех типов метасоматоза (1, 2, 3) с отчетливо выраженным перераспределением минерального вещества и отложением оснований, вынесенных из нижних и средних зон, в верхних зонах, представляющих уже область "ощелачивания" — разгрузки нейтрализованных растворов. Такое различие колонок околоконтактового и околотрещинного выщелачивания объясняется гораздо более интенсивной инфильтрацией растворов и завершенностью обменных реакций во втором случае по сравнению с первым. В общем виде строение вертикальных околотрещинных колонок, примеры которых описаны А.А. Беусом [12], Г.Н. Щербой [221], Я.Д. Готманом и В.М. Малаховой [56], отображается сечением 2 диаграммы 16, 6 или сечениями 3, 4 диаграммы 16, 1, проходящими в близонейтральной, слабокислой области. Смена зон по восстанию (гранит → мусковитизированный гранит → мусковит = кварцевый грейзен → кварцевый грейзен → топазово-кварцевый грейзен → существенно слюдяной грейзен → мусковит-кварцевый грейзен) обуславливается падением температуры, небольшими вариациями кислотности-щелочности растворов, выносом и переотложением оснований.

Глава 9

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АПОКАРБОНАТНЫХ ГРЕЙЗЕНОВ

Апокарбонатными грейзенами мы называем метасоматические породы, состоящие из флюорита, щелочных алюмосиликатов и иногда кварца, образовавшиеся при воздействии на известняки и доломиты кислых постмагматических растворов вблизи контактов активных гранитоидных интрузивов [34–36]. Апокарбонатные грейзены развиваются всегда позднее скарнов, местами замещая последние, одновременно с грейзенизацией гранитов и других алюмосиликатных пород, вмещающих грейзеновые месторождения. По минеральному составу главных метасоматических фаций, который отображает химизм замещаемых пород и грейзенизирующих растворов, месторождения апокарбонатных грейзенов подразделяются на три типа: 1) топаз-кварцево-флюоритовый, 2) слюдисто-флюоритовый и 3) турмалиново-флюоритовый.

Первый тип составляет переходное звено от кварцевожильно-грейзеновой формации к апокарбонатно-грейзеновой и в целом мало отличается от кварцевых жил и грейзенов, развившихся в алюмосиликатной среде. Так, в принадлежащих к этому типу касситеритовых месторождениях Восточного Забайкалья грейзены, образовавшиеся за счет доломитовых мраморов и известняков, обогащены флюоритом и содержат мало кварца, тогда как грейзены, замествившие терригенные породы и граниты, имеют топаз-мусковит-кварцевый состав [59].

Вторым хорошо изученным примером данного типа являются штокерковые зоны в известняках участка Касситерит Крик месторождения Лост Ривер (Аляска). Главное рудное тело этого участка — дайка грейзенизированного кварцевого порфира с густой сетью рудоносных прожилков, состоящих из кварца, циннвальдита, топаза, касситерита и вольфрамита [261]. По обеим сторонам Касситеритовой дайки протягиваются широкие (до 40 м) минерализованные зоны, в которых известняк пересечен густой сетью трещинных и метасоматических жил и прожилков. По данным Кнопфа [261], Штейдтмана и Кэткарта [279], более ранние жилы и сопровождающие их околоконтактовые метасоматические породы сложены флюоритом, роговой обманкой, плагиоклазом, везувианом, зеленой слюдой. Среди поздних метасоматических жил распространены: существенно кварцевые с циннвальдитом (или мусковитом), топазом, кислым плагиоклазом, флюоритом и турмалином; топаз-циннвальдитовые, флюорит-топазовые; флюорит-турмалиновые. В тонких метасоматических профилках все слагающие их минералы образуют тесные сростания друг с другом, причем в узких околожильных зонах встречается парегенезис кальцита, топаза, флюорита и слюды. В отдельных более крупных жилах наблюдается зональное размещение минеральных ассоциаций. Например, для касситерит-кварцевых жил характерно следующее строение околожильной зоны: 1) жильное кварцевое тело; 2) слюдисто-топаз-флюоритовый грейзен; 3) слюдисто-флюоритовый грейзен; 4) известняк.

Месторождения второго типа апокарбонатно-грейзеновой формации формировались независимо от кварцевожильного процесса, иногда ассоциируя с альбитит-грейзеновыми месторождениями. Их индивидуальность подчеркивается многими особенностями минерального состава: преобладанием флюорита, малой распространенностью или полным отсутствием кварца, развитием комплекса недосыщенных кремнекислотой минералов — щелочных хрупких слюд, диаспора и др. Все это свидетельствует как о первичной специализации растворов, так и воздействии карбонатной среды на весь процесс минералообразования, которое проявляется в такой мере благодаря значительной удаленности грейзеновых зон от магматических источников.

Наиболее характерными представителями второго типа являются флюоритовые месторождения Вознесенского рудного района. По их пространственному положению относительно гранитных интрузивов они подразделяются на три структурно-морфологических подтипа: 1) околоинт-

рузивный, или экзоконтактовый; 2) надинтрузивный; 3) удаленный от гранитных интрузивов. Для первого типа характерно сочетание круто падающих жилообразных и пологих пластовых залежей, которые контролируются контактами интрузива и напластованием известняков в своде антиклинальной складки (см. фиг. 18). Главное рудное тело Вознесенского месторождения представляет собой вертикально падающую столбообразную залежь слюдисто-флюоритовой руды в известняках, которая на большой глубине подстилается выступами кровли гранитного интрузива. На участках третьего типа слюдисто-флюоритовые руды образуют пластовые залежи, локализованные на контактах известняков со сланцами, и прожилковые зоны, приуроченные либо к контактам осадочных толщ, либо к тектоническим нарушениям в известняках.

Слюдисто-флюоритовые руды (апокарбонатные грейзены) представляют мелкозернистую породу, состоящую из флюорита (63–66% по весу) и слюдистых минералов (25–53%). В качестве второстепенных компонентов присутствуют (в порядке убывающей распространенности): турмалин, селлаит, касситерит, графит, апатит, топаз, скаполит, диаспор, корунд, сульфиды. Поразительная особенность минерального состава слюдисто-флюоритовых руд – отсутствие парагенного кальцита и чрезвычайная редкость кварца – свидетельствует о высокой активности фтора в растворах и бедности их кремнием при относительно высоком содержании алюминия и щелочей. Внутри слюдисто-флюоритовых залежей нередко ксенолиты недозамещенного известняка. Но границы между слюдисто-флюоритовыми и кальцитовыми агрегатами как здесь, так и на флангах рудных тел (в прожилковых зонах) всегда очень резкие, что указывает на очень высокую подвижность фтора при метасоматозе. Структура руды определяется развитием относительно идиоморфных зерен флюорита изометрично-округлой или удлинненно-овальной формы и обволакивающего их агрегата силикатов. Краевые зоны зерен флюорита часто включают хорошо образованные таблички слюды и призмочки турмалина, т.е. кристаллизация флюорита, начавшись, заканчивалась одновременно с отложением силикатов.

В комплекс слюдистых минералов апокарбонатных грейзенов входят мусковит, эфесит, флогопит, маргарит. Эфесит представлен двумя разновидностями: натриевой с относительно невысоким содержанием кальция [269] и натрий-магниевого с повышенным содержанием кальция и пониженным содержанием алюминия. В распределении различных видов слюд намечается определенная зональность, которая проявлена как в горизонтальной плоскости, т.е. в горизонтальном сечении отдельных рудных тел и метасоматических прожилков, так и в вертикальном направлении, т.е. в ряду указанных выше структурно-морфологических подтипов слюдисто-флюоритовых месторождений. Так, эфесит наиболее распространен в околоинтрузивных залежах, где количество его соизмеримо с содержанием мусковита в рудах. Флогопит развит совместно с мусковитом в среднем и верхнем участках Вознесенского

месторождения. В прожилковых зонах третьего типа встречаются все виды слюд, но более всего распространен мусковит.

В горизонтальном разрезе отдельных метасоматических тел околоинтрузивных залежей устанавливается приуроченность эфесит-флюоритовых и мусковит-эфесит-флюоритовых пород к осевым частям метасоматических зон, а мусковит-флюоритовых — к их периферическим частям. В надинтрузивной столбчатой залежи центральное место в разрезе отдельных метасоматических зон занимают мусковит-флюоритовые руды, в боковых же частях зон преобладают флюоритовые грейзены с флогопитом. Эфесит встречается здесь главным образом в метасоматических жилах на периферии рудных тел среди известняков, причем он представлен магниевой разновидностью, бедной щелочами и глиноземом.

Сопоставление изложенных данных показывает, что отдельные минеральные зоны различных метасоматических колонок и даже в целом залежи экзоконтактового и надинтрузивного типов отличаются в первую очередь количественными соотношениями высокоглиноземистых и умеренно глиноземистых минералов, т.е. различным содержанием в породах глинозема и кремнекислоты. Это объясняется, вероятно, меньшей растворимостью и более легкой гидролизуемостью солей комплексного аниона AlF_6^{3-} по сравнению с соединениями комплексного SiF_6^{2-} , в форме которых должен был преимущественно происходить перенос алюминия и кремния в растворах, богатых фтором. Неравномерность в распределении алюминия и кремния в метасоматических зонах, кроме того, могла обуславливаться и более высокой подвижностью (скоростью перемещения) кремнефторидного аниона по сравнению с фтороалюминатным, что вызывало относительное повышение концентрации алюминия вблизи рудоподводящих трещин и преобладание кремния над алюминием в удалении от них при диффузионном метасоматозе в прожилковых зонах.

Таким образом, если формирование зональных тел при грейзенизации алюмосиликатных пород в полной мере определяется метасоматическими реакциями, то зональность апокарбонатных силикатно-флюоритовых грейзнов связана в основном с дифференциальным гидролизом фторокомплексных соединений и осаждением вещества в межзерновых полостях флюоритового агрегата.

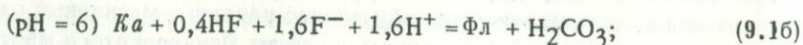
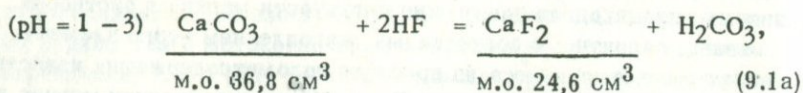
Наряду с общим обеднением растворов алюминием при их восходящем движении, т.е. при переходе от экзоконтактовых залежей к надинтрузивным, происходило повышение активности магния в растворах. Это связано, вероятно, с постепенным накоплением этого элемента в растворах вследствие выноса из прослоев доломитсодержащих известняков при замещении их флюоритом. Повышение концентрации магния при снижении концентрации алюминия обусловило развитие магниевых слюд, а также селлаита в среднем и верхнем участках Вознесенского месторождения.

Турмалин-флюоритовые апокарбонатные грейзены более всего распространены на южном участке Ярославского месторождения. Этот участок занимает обособленное положение в структуре месторождения; он расположен в известняках и сланцах, которые в виде узкого клина зажаты среди гранитов Ярославского интрузива. Рудное тело представляет собой серию параллельных жилообразных метасоматических залежей, согласных с напластованием осадочных пород и контактами вмещающего их интрузива.

В поперечном сечении, т.е. по отношению к контактам интрузива, рудное тело имеет зональное строение. В лежачем (восточном) боку у контакта с гранитами расположены существенно флюоритовые грейзены с переменными количествами ассоциирующих с ним минералов: турмалина, мусковита, микроклина, апатита, скаполита. Этим грейzenам, бедным кварцем, свойственно низкое содержание касситерита. При удалении от гранитов грейзены данной группы постепенно сменяются кварцево-турмалиновыми грейzenами с подчиненным флюоритом, которые залегают висячем (западном) боку рудного тела, часто непосредственно соприкасаясь с замещаемым ими известняком. С приближением к известняку наблюдается постепенное увеличение кварца в породе, т.е. флюорит-турмалиновые грейзены переходят в турмалин-кварцево-флюоритовые, а последние близ контакта с известняком сменяются турмалин-флюорит-кварцевой разновидностью [47]. Для кварц-содержащих грейzenов характерна одинаковая степень идиоморфизма зерен кварца, флюорита, турмалина и касситерита без развития коррозийных соотношений минералов.

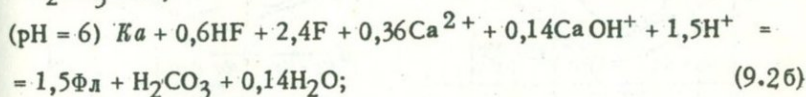
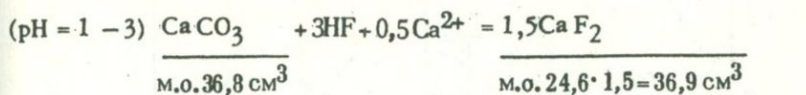
Геологические наблюдения показывают, что слабооловоносные существенно флюоритовые грейзены сформировались в пределах наиболее тектонически нарушенной приконтактной части рудной зоны, где проходили главные каналы циркуляции фтороносных растворов, тогда как кварцево-турмалиновые оловоносные грейзены с подчиненным флюоритом развивались в сравнительно слабо нарушенном висячем боку пластины осадочных пород. Главной реакцией процесса грейзенизации карбонатных пород является замещение кальцита флюоритом или доломита флюоритом и селлаитом. Эта реакция может протекать по трем следующим схемам:

1) без привноса и выноса кальция и магния, когда они ведут себя как твердофазовые (неактивные) инертные компоненты, с освобождением около одной трети объема замещаемой породы, например (500 бар, 300°C),

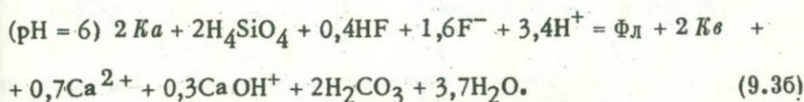
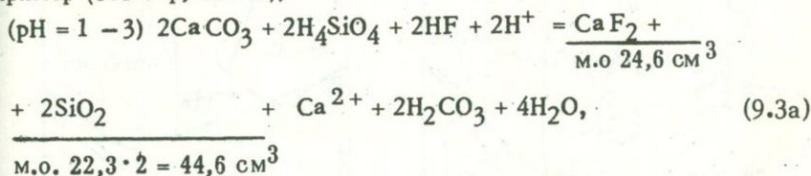


2) с привносом кальция и магния, когда происходит компенсация

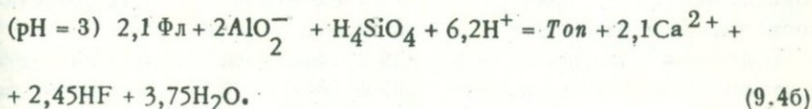
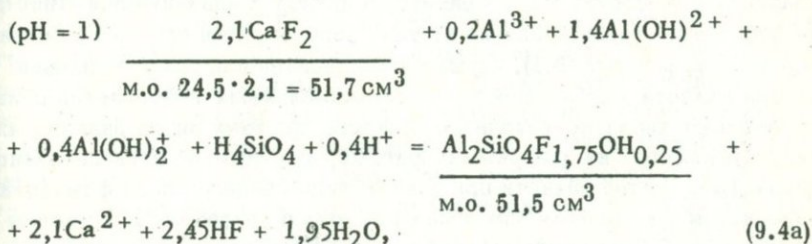
объема замещенных карбонатов за счет осаждения дополнительного количества фторидов, например (500 бар, 300° С),

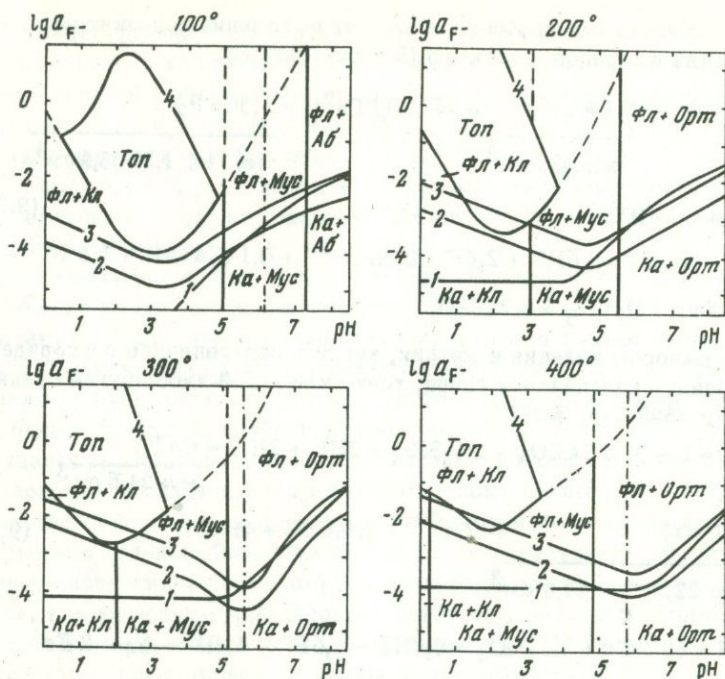


3) с выносом кальция и магния, когда в парагенезисе с фторидами по карбонату развивается кварц, топаз или какой-либо другой силикат, например (500 бар, 300° С),



Результаты термодинамического расчета реакций (9.1) и (9.2) графически изображены на диаграммах фиг. 25, 26, на которых нанесены также поля устойчивости топаза, каолинита, пирофиллита, мусковита, ортоклаза и альбита. В сравнениях перечисленных силикатов с флюоритом коррозионные взаимоотношения наблюдались нами только для топаза. Поэтому для упрощения и наглядности диаграмм фиг. 25, 26 на них не показаны линии равновесий силикатов с флюоритом за исключением линии флюорит — топаз (линия 4). Для 500 бар и 300° эта реакция имеет следующий вид:



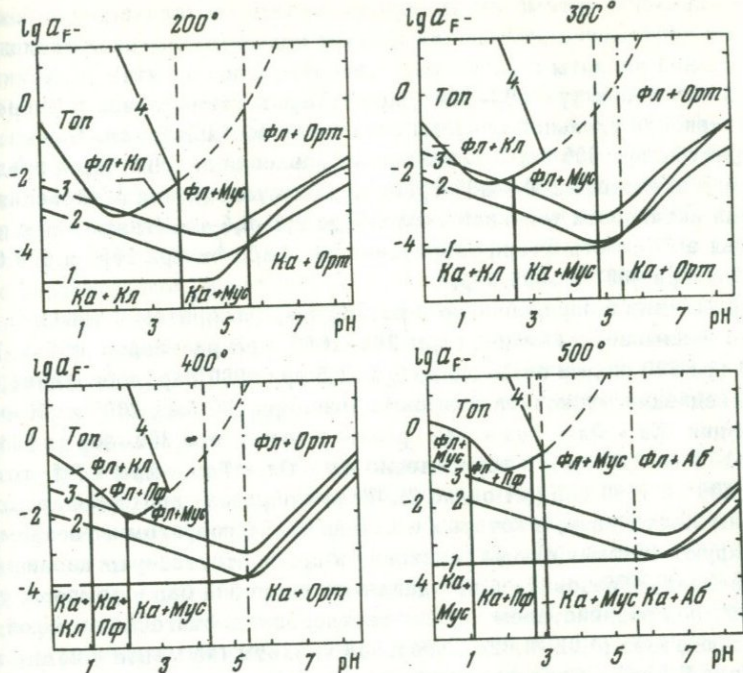


Фиг. 25. Поля устойчивости минералов апокарбонатных грейзенов при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий 0,4т, калий 0,04т при 400°, 0,1т при 300–100°C, другие – 0,01т. Линии равновесия: 1 – $Ka = Фл$ (9.1); 2 – $Ka = Фл$ (9.2) при активности угольной кислоты 0,01т; 3 – $Ka = Фл$ (9.2) при активности угольной кислоты 1т; 4 – $Фл = Top$ (9.4). Штрих-пунктир – pH нейтральной точки воды

Как видно из уравнений реакций и диаграмм, положение равновесия кальцита и флюорита мало меняется в пределах давлений 500–1000 бар, но достаточно сильно зависит от типа реакции, температуры и pH растворов. Так, реакция (9.1), идущая без привноса или выноса кальция, в кислой области и в большей части слабокислой-близнейтральной области не имеет кислотно-щелочного эффекта, поэтому линия равновесия кальцит-флюорит на диаграммах фиг. 25, 26 занимает горизонтальное положение. В этой области при данном типе процесса поле флюорита в равновесии с кальцитом максимально, хотя и сокращается с ростом температуры. В близнейтральной – щелочной области наклон линии равновесия около 45°, причем с увеличением щелочности поле устойчивости кальцита расширяется за счет поля флюорита.

В реакции с привносом кальция (9.2) равновесная кривая кальцит-флюорит, совпадая по наклону с линией реакции (9.1) в близнейтральной –



Фиг. 26. Поля устойчивости минералов апокарбонатных грейзенов при давлении около 1000 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий 0,4 *m*, калий 0,02 *m* при 500°, 0,04 *m* при 400°, 0,1 *m* при 300–200°C, другие – 0,01 *m*. Линии равновесий: 1 – $Ка = Фл$ (9.1); 2 – $Ка = Фл$ (9.2) при активности угольной кислоты 0,01 *m*; 3 – $Ка = Фл$ (9.2) при активности угольной кислоты 1 *m*; 4 – $Фл = Топ$ (9.4). Штрих-пунктир – рН нейтральной точки воды

щелочной области, имеет также довольно крутой, но противоположный наклон в кислой области. Таким образом, термодинамическое поле флюорита, ограниченное в сильнокислой области полем топаза при высоких активностях фтора, в реакции с приносом кальция существенно сокращается также за счет расширения поля кальцита при низких активностях фтора. Особенно сильное сокращение поля устойчивости флюорита отмечается при повышенных активностях угольной кислоты ($\geq 0,01 m$), когда происходит наложение термодинамических полей топаза и кальцита, т.е. становится возможным непосредственное замещение кальцита топазом без развития реакционной зоны флюорита. Указанные взаимоотношения топаза и кальцита, вероятно, очень редки, так как до сего времени были известны только по описаниям Кнопфа [261] для участка Касситерит Крик.

Согласно диаграммам фиг. 25, 26, равновесие топаза и кальцита достигается в интервале 500–1000 бар и 200–400°, так как ниже и вы-

ше этих давлений и температур поле устойчивости топаза резко сокращается и достижение равновесия требует нереально высоких активностей угольной кислоты в растворах. Наиболее благоприятны давления 500 бар и температуры 200–300°, при которых минимальная равновесная активность угольной кислоты снижается до 0,02–0,03 m . Повышение температуры при 500 бар и повышенные давления до 1000 бар и пределах всего интервала 200–400° требует для установления равновесия повышения активности угольной кислоты до 0,3–0,5 m . Минимальная равновесная активность фтора возрастает от 4·10⁻⁴ m при 200° и 500 бар до 0,01 m при 400° и 1000 бар.

Присутствие в парагенезисе с кальцитом, флюоритом и топазом каолинита указывает на температуры 200–300° и pH растворов от 0,5–1 до 2–3 при 500 бар и от 1–1,5 до 2,3–2,5 при 1000 бар; добавление к этой ассоциации мусковита возможно лишь при 500 бар, 300° и pH = 2; ассоциация $Ka + \Phi л + Top + Mus$ реальна только при 300–400° и 500 бар (pH от 1–2 до 2,3–2,6), а парагенезис $Ka + \Phi л + Top + Mus + Пф$ только при 400° и 1000 бар (pH около 2). Таким образом, апокарбонатные грейзены Лост Ривер, в которых с кальцитом, флюоритом и топазом ассоциируют светлые слюды (мусковит и др.) и отсутствуют каолинит и пиррофиллит, образовались при давлении около 500 бар и температуре 300–400° под воздействием кислых растворов с достаточно высокой активностью фтора (0,02–0,02 m), угольной кислоты (не менее 0,05 m) и кальция (около 0,01 m). Сравнительно высокая температура растворов и их повышенная кислотность объясняются близостью активного интрузивного тела – оловоносной дайки грейзенизированного кварцевого порфира. Околоконтактовое положение зоны апокарбонатных грейзенов, если исходить из общих закономерностей процесса, не только не объясняет, но, наоборот, находится в противоречии с высоким содержанием в растворах кальция и угольной кислоты.

Действительно, следует ожидать, что растворы, формирующие эндо- и экзоконтактовые зоны топазосодержащих апогранитных и апокарбонатных грейзенов, при их высокой фтористости и кислотности будут относительно бедны кальцием и угольной кислотой, что обусловит преобладающее развитие процесса по схеме реакции (9.1). Подчиненное значение может иметь здесь реакция, аналогичная (9.3), идущая благодаря повышенной концентрации алюминия и других компонентов в растворах с выносом кальция и дополнительным отложением топаза и других алюмосиликатов. Замещение кальцита флюоритом с привносом кальция (реакция 9.2) станет возможным только в средней или верхней зонах грейзенов ой залежи, когда растворы достаточно обогатятся угольной кислотой и кальцием. Однако здесь вследствие щелочного эффекта реакций типа (9.3) растворы будут иметь уже умереннокислый – близнейт-ральный характер, что сделает невозможным отложение топаза и тем более его равновесное сосуществование с кальцитом. В самой верхней части грейзенового тела и на его флангах в связи с падением концентрации фтора и общей минерализации растворов начинает преобладать

метасоматоз по схеме реакции (9.3), причем в ассоциации с кварцем наряду с мусковитом и турмалином могут находиться щелочные полевые шпаты, появление которых указывает на близнеутральную—щелочную среду.

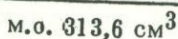
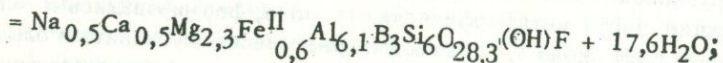
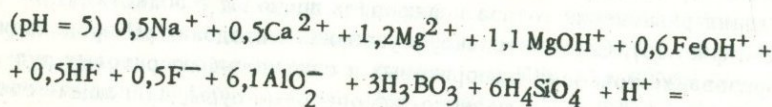
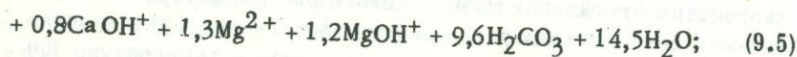
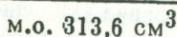
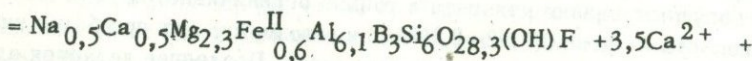
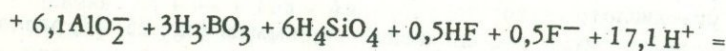
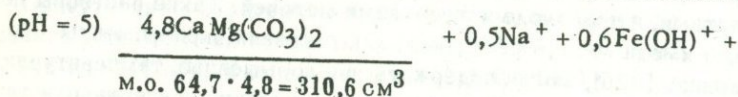
Предлагаемая схема хорошо согласуется с приведенными выше фактическими данными по зональности апокарбонатных грейзеновых залежей Вознесенского района, объясняя отсутствие здесь парагенезисов типа Лост Ривер. Проведенный анализ позволяет предполагать, что развитие минеральных ассоциаций с равновесными соотношениями кальцита и топаза связано с растворами специфического состава, а именно с гидротермами, в которых хлорид кальция преобладал над другими электролитами, в том числе и фторидами щелочей. Такие растворы первоначально имели кислую реакцию и, как показали эксперименты С.Д. Малинина [126], могли содержать при повышенных температурах (200—300°) и давлениях (≥ 400 бар) довольно высокие концентрации растворенной углекислоты.

Следует подчеркнуть, что согласно диаграммам фиг. 25, 26, равновесное сосуществование кальцита и топаза ограничивается умеренными активностями фтора (0,02—0,0004 m) и невозможно как при более низких, так и при более высоких его активностях. Последнее является одной из причин, определивших отсутствие указанного парагенезиса в апокарбонатных грейзенах Вознесенского района, которые в нижних частях метасоматических залежей формировались при активностях фтора около 0,1 m . При таких активностях фтора и температуре 300—400° линия равновесия топаза и флюорита проходит в области pH 3—3,5 (см. фиг. 26). Следовательно, в указанных пределах pH происходило образование топазово-флюоритовых и слюдисто-флюоритовых руд окологинтрузивной зоны. Слюдисто-флюоритовые руды, слагающие средние и верхние части метаморфических столбов, формировались в менее кислой среде с pH около 4, отвечающим равновесию мусковита и бледноокрашенного турмалина дравит-увитового ряда, характерного для этих руд (фиг. 27).

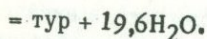
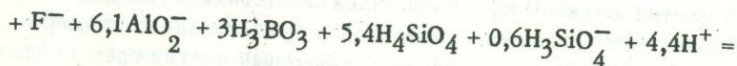
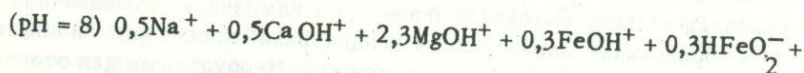
Сравнительно высокая фтористость и кислотность растворов не способствовали распаду высокофторированных комплексных соединений олова и образованию значительных концентраций касситерита в нижних и осевых частях метасоматических залежей. Необходимые для этого условия полной нейтрализации растворов и существенного снижения концентрации фтора в них создавались в боковых частях грейзеновых зон. Как следует из описания Ярославского месторождения, висячем боку метасоматической зоны, где концентрация фтора в растворах падала и часть кальцита замещалась кварцем и турмалином, создавалась более благоприятная обстановка для отложения касситерита.

Диаграмма фиг. 27 дает физико-химическую интерпретацию вертикальной зональности Первомайского месторождения [47]. Рудное тело этого месторождения залегает в гидротермально доломитизированных известняках и представлена штокверковидной системой касситеритопос-

ных прожилков. В нижней части зоны, где доломитизация проявлена слабо, преобладают метасоматические прожилки, в которых ассоциация флюорита и мусковита с подчиненным турмалином развивается непосредственно по известняку. По мере уменьшения глубины и усиления доломитизации метасоматические существенно слюдястые прожилки сменяются существенно турмалиновыми прожилками, выполняющими трещины в доломитах. Соответственно сказанному рассчитаны и нанесены на диаграмму равновесия дравит-увитового турмалина с мусковитом (линия 1), кальцитом (линия 2), доломитом (линия 3), а также реакция образования турмалина из компонентов раствора в полостях (линия 4). Для 1000 бар и 300°C ниже приводятся схемы равновесий 3 и 4:

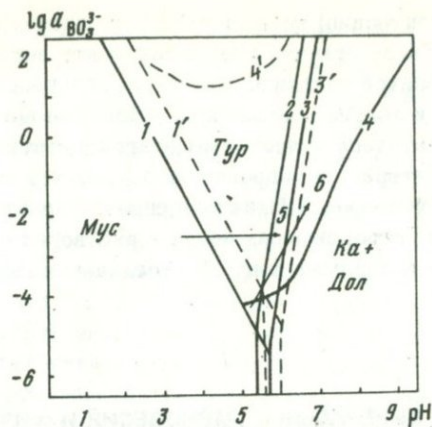


(9,6a)



(9.66)

Из диаграммы фиг. 27 следует, что при метасоматозе карбонатных пород турмалин в ассоциации с мусковитом может развиваться только за счет замещения кальцита и притом в условиях относительно низкой активности компонентов раствора ($Na \ 0,01m$, $K \ 0,005m$, H_3BO_3 около $2 \cdot 10^{-4}m$, другие $10^{-4}m$). При этой же минерализации раствора совместное развитие мусковита и турмалина по доломиту может про-



Фиг. 27. Поля устойчивости минералов оловянных апокарбонатных грейзенов при 300°C и 1000 бар

Линии равновесия: 1 — $\text{Мус} = \text{Тур}$ (натрий и калий 0,1 м, другие — 0,01 м), 1' — то же (натрий 0,01 м, калий 0,005 м, другие — 10^{-4} м); 2 — $\text{Тур} = \text{Ка}$ (натрий 0,1 м, другие — 0,01 м); 3 — $\text{Тур} = \text{Дол}$ (натрий 0,1 м, другие — 0,01 м), 3' — то же (натрий 0,01 м, другие — 10^{-4} м); 4 — раствор = Тур (натрий 0,1 м, другие — 0,01 м), 4' — то же (натрий 0,01 м, другие — 0,001 м). Стрелками показаны: 5 — латеральная зональность мусковит-турмалин-флюоритовых грейзенов, 6 — вертикальная зональность прожилковой зоны Голубой Первомайского месторождения

исходить в случае нереально низкой активности борной кислоты — около $3 \cdot 10^{-5}$ м. Еще более низкие активности борной кислоты (около 10^{-5} м при замещении кальцита и около $4 \cdot 10^{-6}$ м при замещении доломита) необходимы для равновесного сосуществования мусковита, турмалина и карбоната, если растворы имеют относительно высокую минерализацию (Na и K — 0,1 м, другие — 0,01 м).

Таким образом, рудоносные метасоматические прожилки нижней части рудного тела, в которых мусковит резко преобладает над турмалином, но имеются участки совместного развития этих минералов по кальциту известняка, образовались, вероятно, из разбавленных близонейтральных (pH около 5,5) гидротерм с относительно невысоким содержанием бора. Последнее объясняет подчиненное положение турмалина в метасоматических прожилках, а также отсутствие на глубине трещинных турмалиновых прожилков, поскольку кристаллизация турмалина из раствора возможна только при относительно высокой минерализации последнего.

Как видно из диаграммы фиг. 27, в случае реальной активности борной кислоты (0,01–0,1 м) кристаллизация турмалина из раствора будет происходить, если активность каждого из других компонентов не ниже 0,004–0,003 м. Поэтому широкое развитие прожилков выполнения на верхних горизонтах указывает на не менее чем десятикратное возрастание

активности (концентрации) компонентов в растворах по мере их восходящего движения. Такое явление можно объяснить вскипанием гидротермы в сильно трещиноватой пластине доломитов, сопровождавшимся удалением части воды и летучих соединений в боковые породы. Повышение концентрации остаточной гидротермы благоприятствовало отложению турмалина и касситерита и сопровождалось, по-видимому, небольшим повышением pH растворов. Общая тенденция возрастания активностей борной кислоты и гидроксильных ионов в растворах с уменьшением глубины показана на диаграмме фиг. 27 стрелками с индексом 6.

Глава 10

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТУРМАЛИНСОДЕРЖАЩИХ МЕТАСОМАТИТОВ И ОЛОВОНОСНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ

Ранее были рассмотрены специфичные равновесия турмалина с карбонатами, появляющиеся при формировании апокарбонатных грейзенов. Гораздо более широкое распространение турмалин имеет в метасоматических образованиях, развивающихся за счет различных алюмосиликатных пород в ассоциации с оловоносными жилами кварцево-грейзеновой и силикатно-сульфидной формаций. В месторождениях первой формации турмалин чаще всего отлагается в парагенезисе с мусковитом, образуя среднюю зону латеральной метасоматической колонки. Во внутренней ее части иногда наблюдаются парагенетические ассоциации турмалина с тспазом и мусковитом, а в краевой зоне — равновесные сростания турмалина и мусковита с реликтовыми минералами гранита: кислым плагиоклазом и биотитом.

Касситерит-силикатно-сульфидная формация включает типично гидротермальные месторождения, в которых оловянное оруденение тем или иным образом связано с интенсивно проявленным замещением вмещающих пород железистыми силикатами — турмалином (турмалиновый тип) и хлоритом (хлоритовый тип). В общем случае процесс формирования месторождений отображается довольно простой схемой: 1) развитие кварц-турмалиновых, кварц-турмалин-хлоритовых, кварц-хлоритовых, кварц-хлорит-серицитовых метасоматитов чаще с относительно невысоким содержанием касситерита; 2) образование кварцевых жил и прожилков, замещающих метасоматиты или выполняющих открытые трещины и контролирующих главную массу касситерита, который ассоциирует с турмалином, хлоритом и ранними сульфидами — арсенопиритом, пиритом или пирротином; 3) отложение поздних генераций сульфидов железа, а также халькопирита, сфалерита, галенита, станнина; 4) образование карбонатных жил [161]. В отдельных месторождениях эта схема усложняется появлением различных типов предрудных минеральных образований. Так, для месторождений Кавалеровского района, залегающих

в терригенных водах на удалении от крупных интрузивных тел, характерно развитие зон (куполов) предрудной гидротермальной биотитизации, контролировавших распространение оловянного оруденения на глубину [42, 165, 205]. Биотиты подверглись серицитизации, которая непосредственно предшествовала развитию оловоносных турмалинитов и кварцевых жил. На Ярославском месторождении, залегающем в карбонатно-терригенных толщах близ контактов активного гранитного интрузива, оловоносные турмалиниты замещают скарновые породы (скаполит-салитовые, эпидот-актинолитовые и др.).

Для турмалинового типа характерны две фации метасоматитов: мусковит-турмалиновая грейзеноподобная, в которой кварцевые турмалиниты в боковых частях метасоматических зон сменяются серицит-кварцевыми породами (Ярославское, Солнечное и другие месторождения), и хлорит-турмалиновая, в которой турмалиновые породы, часто с парагенным хлоритом, по восстанию и в боках метасоматических зон переходят в турмалин-хлоритовые, хлоритовые или серицит-хлоритовые метасоматиты (Дубровское и другие месторождения). Особое место в первой фации занимают месторождения типа Карадуба (Малый Хинган) с существенным развитием касситеритоносных кварц-топазовых и турмалин-кварц-топазовых грейзенов, слагающих ядро турмалиновых зон в их близповерхностной части [194]. Такие месторождения рассматриваются как переходный тип от касситерит-силикатной к кварцевожилно-грейзеновой формации. В хлоритовой фации месторождения переходных типов характеризуются развитием кварц-мусковитовых (серицитовых) пород с топазом и диккитом в корнях оловоносных хлоритовых зон (Октябрьское месторождение в Сихотэ-Алине) или касситеритсодержащих кварц-топаз-хлоритовых пород с пиррофиллитом, диаспором, зуннитом, диккитом (месторождение Невское). Эти месторождения образовались на малых глубинах, что наряду с характером минеральных парагенезисов сближает их с вторичными кварцитами голоидокислотного типа [190].

Приведенный краткий обзор турмалиносодержащих ассоциаций показывает, что турмалин отлагался в широком диапазоне температур, активностей водородных ионов и других компонентов минералообразующих растворов. Поэтому определение границ его термодинамического поля имеет большое значение для выяснения физико-химических условий образования месторождений. Опубликованные данные по гидротермальному синтезу турмалина носят противоречивый характер: в опытах Мишель-Леви [263], Фронделя [251], Е.Н. Емельяновой и И.Е. Воскресенской [22] он был получен в кислой среде, в опытах же Ф.Г.Смита [181] — в щелочной. Указанные расхождения экспериментальных данных заставляют в первую очередь более детально, чем это было сделано ранее [44], проанализировать возможные реакции автоклавных систем, а затем уже перейти к природным процессам.

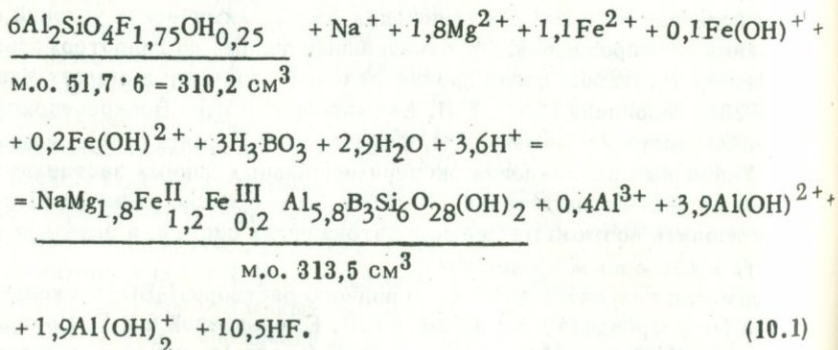
Турмалин получался действием водного раствора H_2BO_3 (с концентрацией $1m$ у Фронделя и около $3m$ у Е.Н. Емельяновой и И.Е. Воскресенской) и NaCl ($0,3m$ у Фронделя) или NaF (около $1m$ у Е.Н. Емельяновой

и И.Е. Воскресенской) на различные минералы при температурах от 350 до 600° и давлениях от 700 до 2000 атм. В том случае, когда в качестве твердых фаз брали пиропсиллит и топаз, магний добавляли в виде растворимой соли, железо переходило в раствор из стенок автоклава, алюминий при растворении исходных минералов и кристаллизации турмалина, видимо, находился в виде фторалюминатного комплекса [22], а кремнезем распределялся только между твердыми фазами. Этим условиям соответствует равнообъемная реакция (10.1), которая, следовательно, отображает также и природное равновесие топаза и турмалина. Реакции $Kл = Тур$ (10.2) и $Пф + Ди (Кор) = Тур$ (10.3), составленные с учетом постоянства объема, также близки к условиям эксперимента, так как при растворении перечисленных исходных минералов выносятся в основном алюминий, а кремнезем переходит в раствор лишь в незначительном количестве.

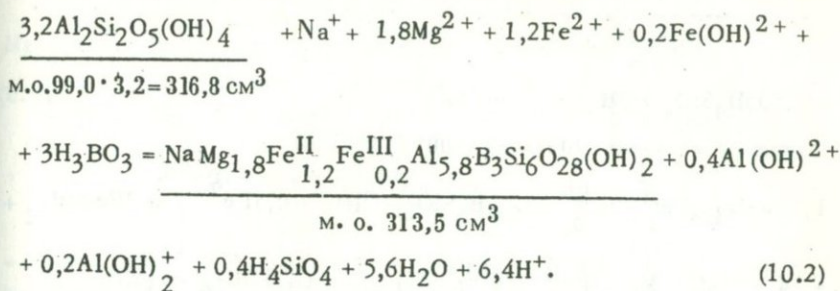
При синтезе турмалина с использованием в качестве твердой фазы хлорита реакция (10.4) идет с привнесом только натрия и борной кислоты. Эта реакция существенно отличается от равнообъемного равновесия (10.5), отображающего природный процесс. Третий вариант равновесия турмалина и хлорита (10.6) относится к опытам Смита, в которых турмалин синтезировался из составляющих компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , H_3BO_3 , $NaOH$ и др.) при избытке кремнекислоты и глинозема, но ограниченном количестве воды (температура опытов 400–450°, давление около 1000 бар). В экспериментах Смита отмечались также ассоциации турмалина, гематита, кварца и рибекита (реакция 10.7), хлорита, гематита, кварца и рибекита (реакция 10.9). Для сравнения этих реакций с природным процессом рассчитаны равнообъемные равновесия (10.8) и (10.10).

Для всех перечисленных равновесий принят один состав турмалина с небольшим преобладанием дравитовой молекулы над шерлитовой, который близок к среднему составу турмалина из кварцево-турмалиновых руд Ярославского месторождения [47]. Соответственно этому и для хлорита взят состав с умеренным содержанием железа.

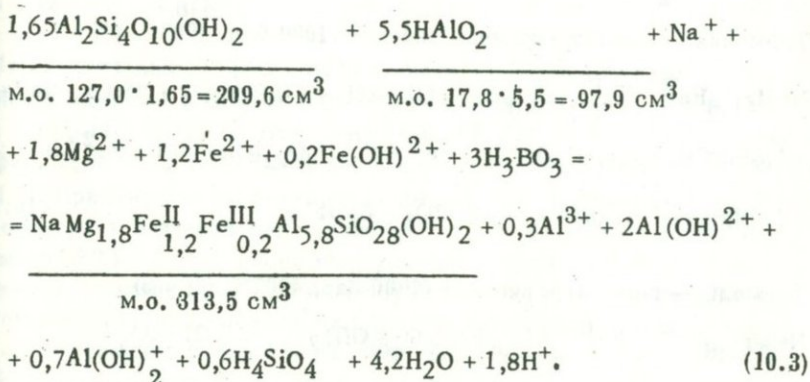
Топаз = турмалин (1000 бар, 300°C, pH = 1)



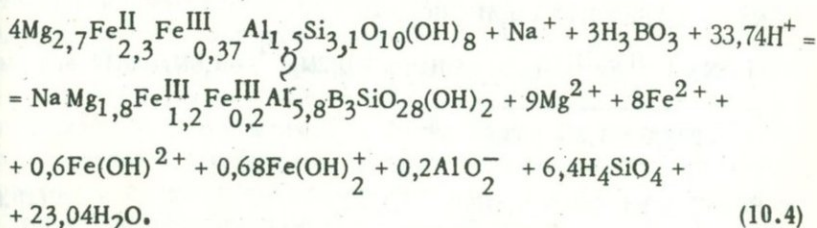
Каолинит = турмалин (1000 бар, 300°C, pH = 1)



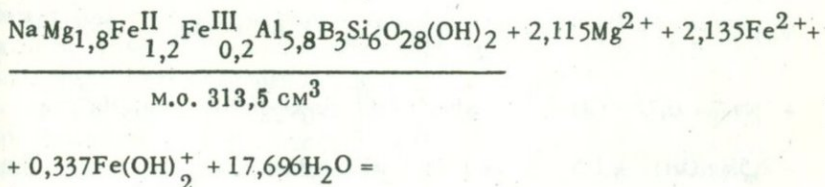
Пирофиллит + диаспор = турмалин (1000 бар, 300°C, pH = 1)

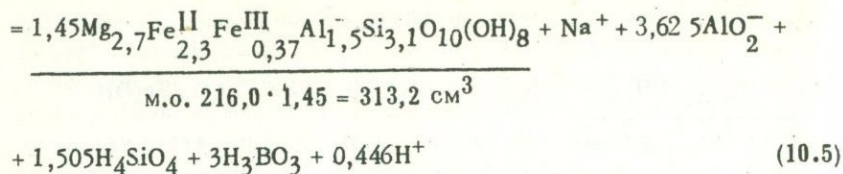


Хлорит = турмалин (1000 бар, 300°C, pH = 3)

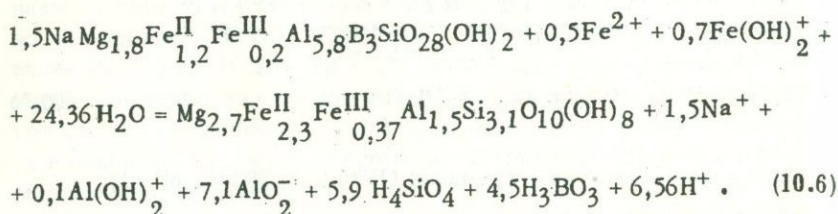


Турмалин = хлорит (1000 бар, 300°C, pH = 3)

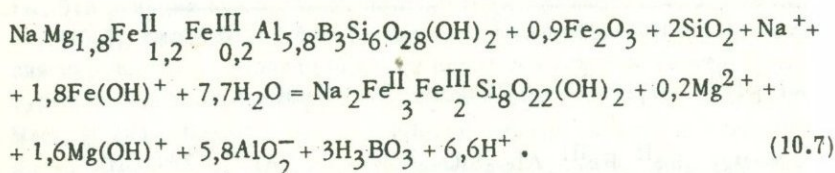




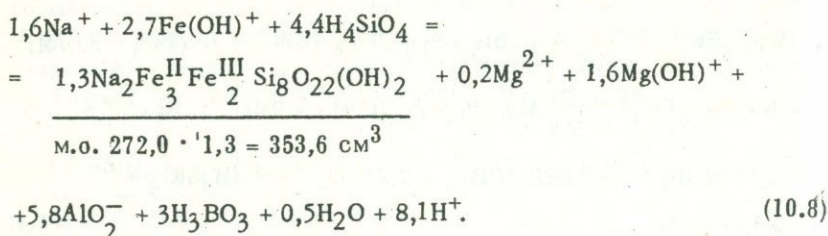
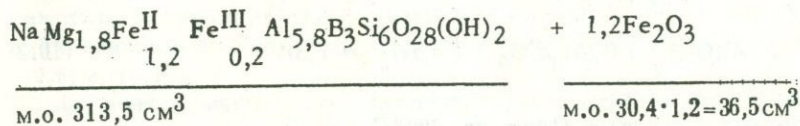
Турмалин = хлорит (1000 бар, 300°C, pH = 3)



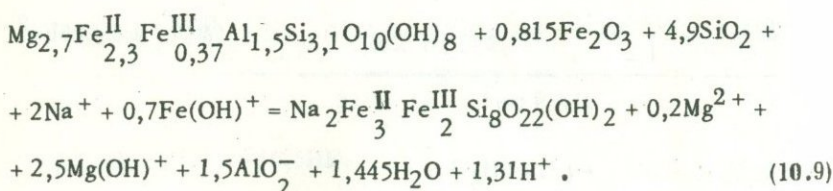
Турмалин + гематит + кварц = рибекит (1000 бар, 400°C, pH = 5)



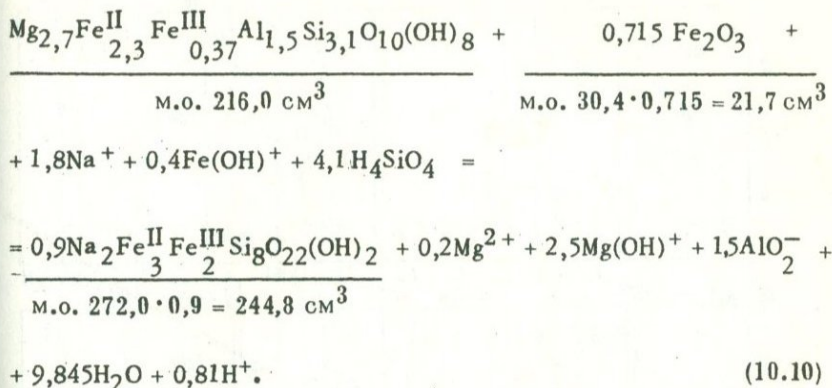
Турмалин + гематит = рибекит (1000 бар, 400°C, pH = 5)



Хлорит + гематит + кварц = рибекит (1000 бар, 400°C, pH = 5)



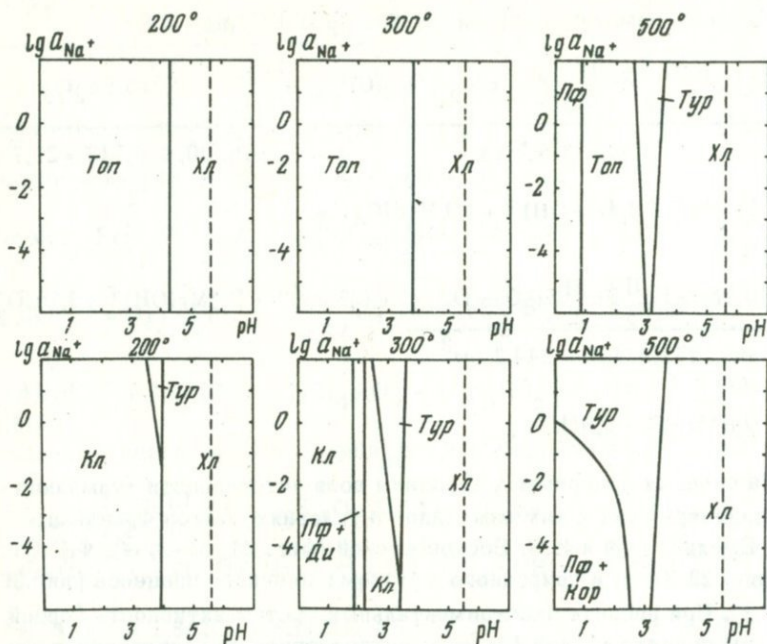
Хлорит + гематит = рибекит (1000 бар 400°C, pH = 5)



На сводных диаграммах показаны поля устойчивости турмалина и ассоциирующих с ним минералов в условиях опытов Фронделя, Е.Н. Емельяновой и И.Е. Воскресенской (фиг. 28, 31–3, 4), Ф.Г. Сми-та (фиг. 29, 31–5) и природного метасоматического процесса (фиг. 30, 31–1, 2). При расчете экспериментальных систем активность борной кислоты принята равной $1m$, что соответствует ее концентрации ($3m$) в опытах [22] с поправкой на коэффициент активности (около 0,3). Природные реакции рассчитаны при трех значениях активности борной кислоты: нереально высокой ($1m$), умеренной ($0,01m$), наиболее ве- роятной в условиях борного метасоматоза, и предельно низкой ($10^{-6}m$).

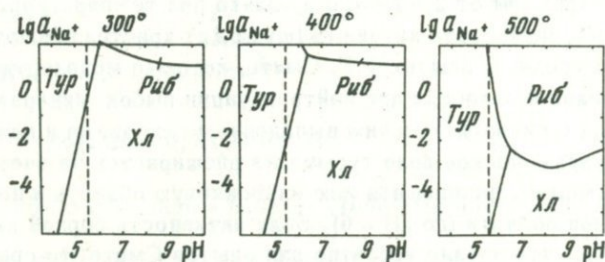
Из диаграмм фиг. 28–31 видно, что в условиях опытов Фронделя, Е.Н. Емельяновой и И.Е. Воскресенской, которые могут сопоставлять- ся с образованием турмалина в полостях за счет замещения алюмоси- ликатов под воздействием галогенидно-натриево-борокислотных гидро- терм, турмалин действительно устойчив главным образом в умеренно кислых растворах (pH от 2,5 до 3,5) и только при температурах более 400° и высокой активности натрия ($\geq 1m$) может кристаллизоваться в сильноокислой среде. В опытах Ф.Г. Сми-та, которые моделируют отло- жения минералов в полостях при нейтрализации высокоминерализован- ных растворов с гидролитическим выпадением глинозема и кремнекис- лоты, термодинамическое поле турмалина расширяется за счет умень- шения поля хлорита, захватывая всю слабокислую область и небольшую часть щелочной области (до pH = 6). Если активность борной кислоты достигает $10m$, что вполне вероятно для опытов Сми-та, то граница ус- тойчивости турмалина сдвигается в щелочную область еще на 0,5–1 единицы показателя водородных ионов, достигая pH = 7.

Условия природного метасоматического процесса более близки к опытам Фронделя, Е.Н. Емельяновой и И.Е. Воскресенской, чем к опы- там Ф.Г. Сми-та, но поле устойчивости турмалина при метасоматозе шире, чем в первом случае, и даже при реальных активностях борной



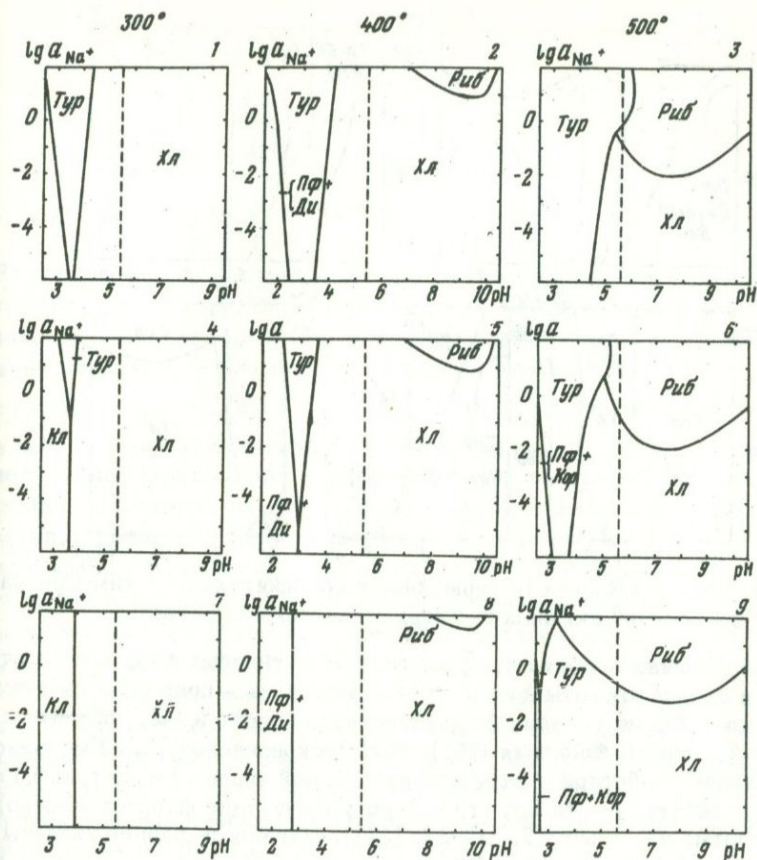
Фиг. 28. Поля устойчивости минералов в условиях опытов Фронделя [251], И.Е.Воскресенской, Е.Н.Емельяновой [22] по синтезу турмалина путем обработки алюмосиликатов растворами борной кислоты и хлорида натрия (давление 1000 бар)

Активности растворенных компонентов: борная кислота 1 *m*, другие - 10^{-2} *m*; нижние диаграммы - системы без фтора



Фиг. 29. Поля устойчивости минералов в условиях опытов Смита по синтезу турмалина из окислов при избытке кремнекислоты и глинозема (давление 1000 бар)

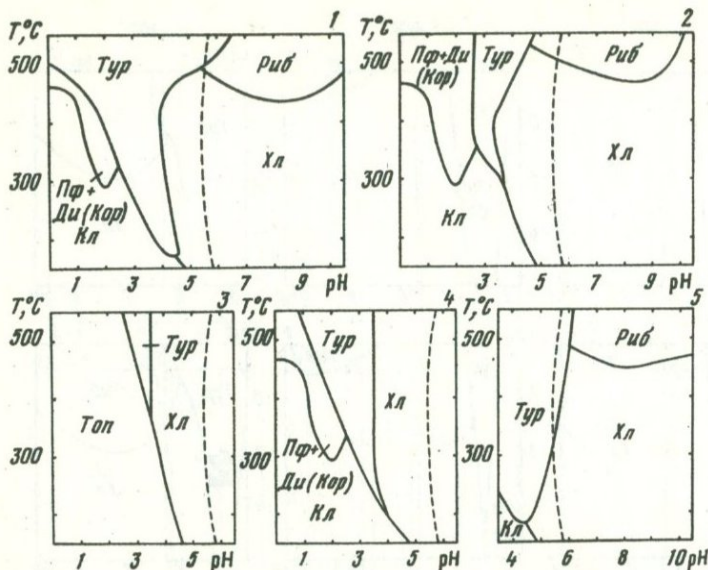
Активности растворенных компонентов: борная кислота 1 *m*, другие 10^{-2} *m*



Фиг. 30. Поля устойчивости турмалина и ассоциирующих с ним минералов в условиях природной системы, т.е. при равном объеме твердых фаз (давление 1000 бар)

Активности компонентов раствора: 1-3 – борная кислота 1 m , другие – $10^{-2} m$, 4-6 – $10^{-2} m$, 7-9 – $10^{-6} m$

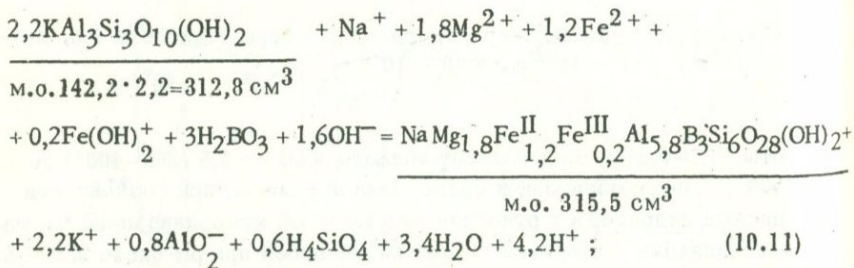
кислоты (0,1–0,01 m) захватывает область с pH от 3,5 (300–400°) до 4,5 (500°). Таким образом, в среде, бедной калием, при воздействии бороносных гидротерм с относительно высокой минерализацией турмалин в ассоциации с хлоритом может развиваться при pH около 3,5–4,5 метасоматическим путем и при pH около 4,5–5 при гидrolитическом осаждении компонентов в открытых трещинах (условия опытов Смита). Ассоциации турмалина с топазом, пирофиллитом, каолинитом указывают на pH растворов около 2,5–3,5. Поле устойчивости турмалина в калийсодержащих средах определяется его равновесиями с мусковитом и биотитом.



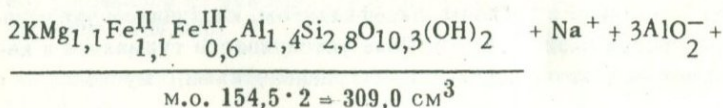
Фиг. 31. Поля устойчивости турмалина и ассоциирующих с ним минералов при постоянной активности натрия (давление 1000 бар)

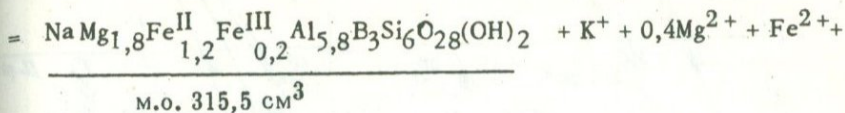
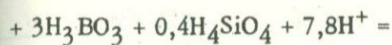
1 — природная система при равном объеме твердых фаз, активность натрия и борной кислоты 1 м, других — 10^{-2} м; 2 — природная система при равном объеме твердых фаз, активность натрия 0,1 м, других — 10^{-2} м; 3 — опыты Фронделя [251], И.Е.Воскресенской, Е.Н.Емельяновой, активность борной и фтористо-водородной кислот 1 м, натрия 0,1 м, других — 10^{-2} м; 4 — то же, что и 3, но в отсутствие фтористоводородной кислоты; 5 — опыты Ф.Г.Смита [181], активность борной кислоты 1 м, натрия 0,1 м, других — 10^{-2} м

Мусковит = турмалин (1000 бар, 300°C, pH = 3)



Биотит = турмалин (1000 бар, 300°C, pH = 3)

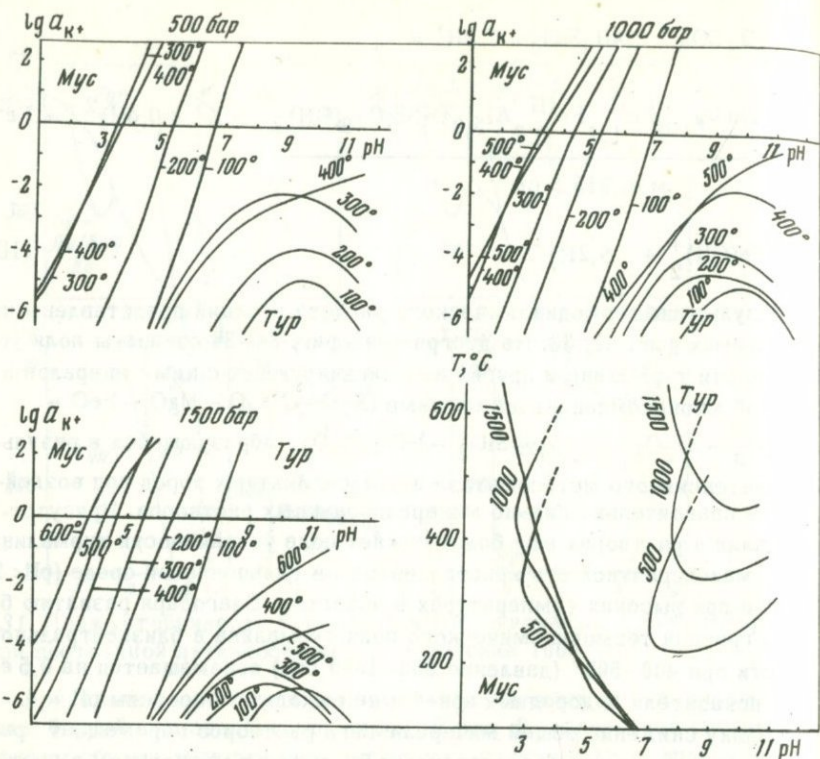




Результаты термодинамического расчета реакций представлены на диаграммах фиг. 32, 33. На диаграммах фиг. 34–36 показаны поля устойчивости турмалина и других ассоциирующих с ним минералов в сложной многокомпонентной системе ($\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$), образующейся в результате интенсивного метасоматоза алюмосиликатных пород под воздействием сравнительно сильно минерализованных растворов. Присутствие калия в растворах еще более сужает поле устойчивости турмалина, делая маловероятной его кристаллизацию в сильнокислой среде ($\text{pH} < 2$; 5) даже при высоких температурах в полостях. Благодаря развитию биотита граница термодинамического поля турмалина в близонейтральной области при $400-500^\circ$ (давление $500-1000$ бар) перемещается на 0,5 единицы показателя водородных ионов и не выходит за пределы $\text{pH} = 4$. Поскольку снижение общей минерализации растворов перемещает границы поля турмалина в равновесиях с биотитом и мусковитом в противоположные стороны (см. диаграммы фиг. 32, 33), стабильное существование турмалина в калийсодержащих системах возможно только в достаточно минерализованных растворах с активностью каждого из компонентов не менее $0,001\text{м}$.

Большое влияние на устойчивость турмалина оказывает также давление: если оно превышает 1000 бар, то термодинамическое поле минерала резко сокращается, перемещаясь в область высоких температур ($> 500^\circ$) и кислой среды (фиг. 36). Сравнение диаграмм фиг. 34–36 и положенных в их основу частных минеральных равновесий позволяет в количественных показателях наметить общие ряды ацидофильности (а) и абиссофильности (б) минералов для гидротермальной области $100-650^\circ$ и $250-1750$ бар: а) хлорит $\rightarrow$ биотит $\rightarrow$ турмалин $\rightarrow$ мусковит $\rightarrow$ топаз $\rightarrow$ пирофиллит $\rightarrow$ каолинит; б) топаз $\rightarrow$ пирофиллит $\rightarrow$ турмалин $\rightarrow$ мусковит $\rightarrow$ каолинит $\rightarrow$ биотит $\rightarrow$ хлорит.

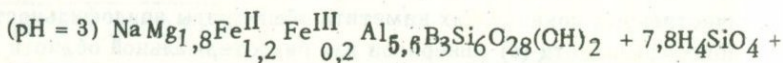
Физико-химические условия оловянной минерализации в турмалинсодержащих метасоматитах выявляются при анализе сводных диаграмм ассоциации турмалина, мусковита, кварца и альбита, представленных на фиг. 38. Исползованные при построении этих диаграмм бинарные равновесия имеют очень сложный характер. В качестве примера приведем уравнения реакций и частные диаграммы (фиг. 37) только для равновесия турмалина с кварцем.



Фиг. 32. Поля устойчивости и положение равновесной кривой мусковит-турмалин при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: левая часть диаграмм — натрий $0,1m$, другие — $10^{-2}m$; правая — натрий $10^{-3}m$, другие — $10^{-6}m$

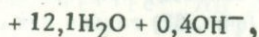
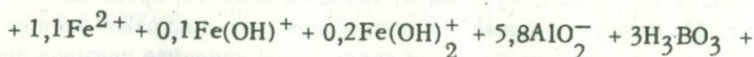
Турмалин = кварц (500 бар, 300°C)



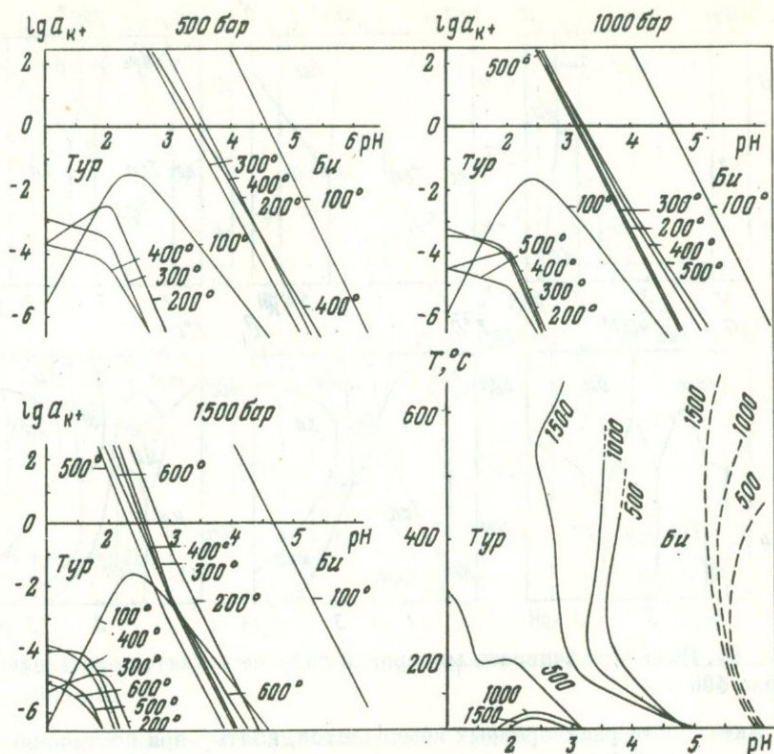
м.о. $313,5 \text{ см}^3$



м.о. $22,7 \cdot 13,8 = 313,3 \text{ см}^3$

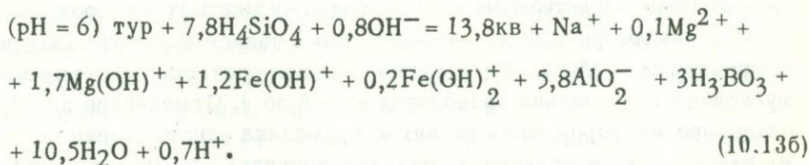


(10.13a)

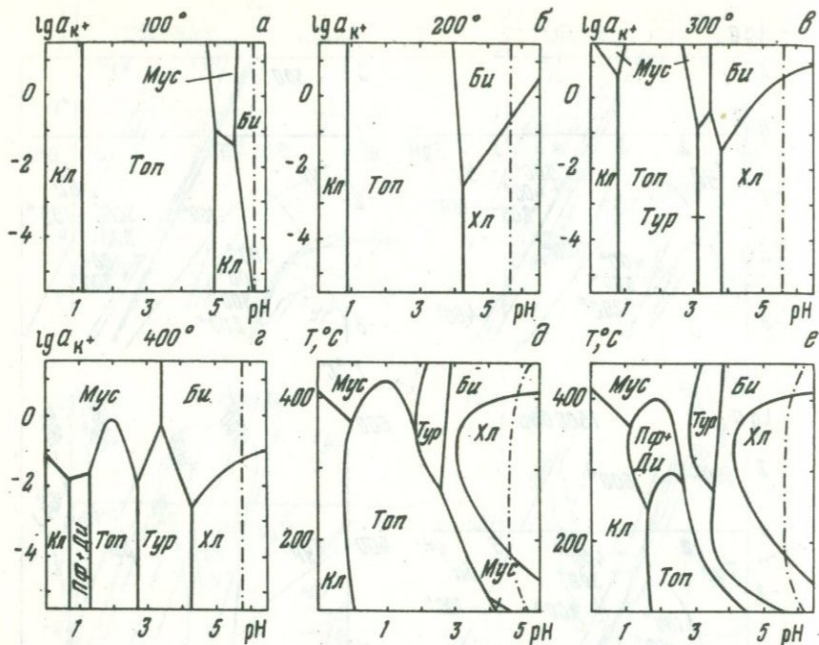


Фиг. 33. Поля устойчивости и положение равновесной кривой турмалин-биотит при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: левая нижняя часть диаграмм — натрий $10^{-3} m$, другие $10^{-6} m$; правая — натрий $0,1 m$, другие — $10^{-2} m$. Штриховые линии — pH нейтральной точки воды



Как видно из диаграммы фиг. 38, при интенсивном борном метасоматозе, т.е. в условиях полностью открытой системы, равновесные соотношения турмалина и кварца возможны только в слабокислой и щелочной среде, тогда как в кислых растворах даже при относительной активности калия (около $0,02m$) кварц полностью вытесняется ассоциацией мусковита и турмалина. Эти особенности системы объясняют возникновение безкварцевых мусковитовых, мусковит-турмалиновых и

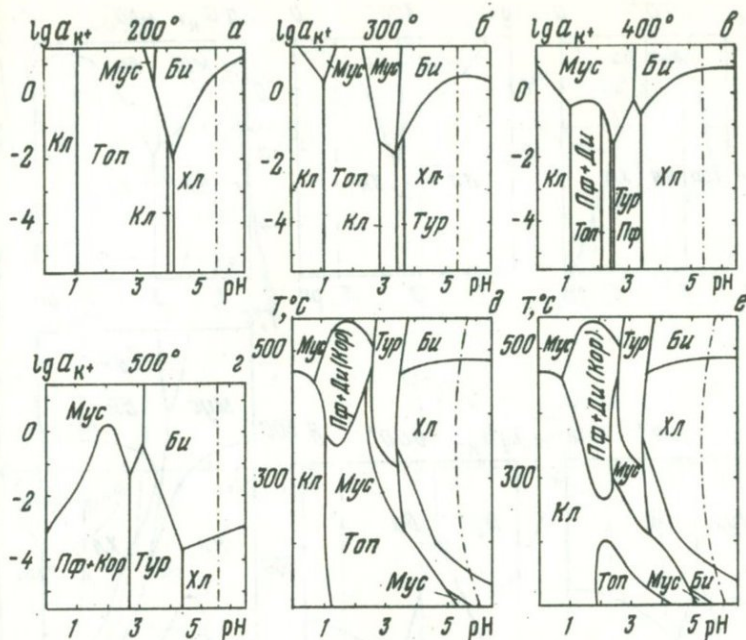


Фиг. 34. Поля устойчивости минералов гидротермалитов при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий 0,1*m*, калий 0,04*m* при 400°, 0,1*m* при 300–100°C (д, е), фтор 0,01*m* (а–д) и 0,001*m* (е), другие – 0,01*m*. Штрих-пунктир – pH нейтральной точки воды

турмалиновых метасоматитов именно в осевых частях трещинных зон, причем развитие мусковитовых и мусковит-турмалиновых пород, свойственных кварцевожильно-грейзеновым месторождениям, указывает на более кислую среду в сравнении с чисто турмалиновыми метасоматитами, характерными для касситерит-силикатных месторождений.

Диаграммы фиг. 38 показывают, что в зависимости от давления, температуры (> 250°), общей минерализации растворов pH равновесие мусковита и турмалина колеблется от 2,5 до 4. Отмеченное для Ярославского месторождения развитие турмалина одновременно по кислому плагиоклазу и мусковиту грейзенизированных гранитов и пегматитов может осуществляться только в условиях повышенных давлений (около 1000 бар) и температур (около 500°) и указывает на pH растворов от 2,5 до 3,5 (фиг. 38, д). Для месторождений турмалинового типа касситерит-силикатно-сульфидной формации (Ярославское, Дубровское, Солнечное и др.), судя по диаграмма фиг. 38, наиболее вероятны растворы, имевшие первоначально (в стадии формирования слабооловоносных турмалинсодержащих метасоматитов) температуры 550–400°, pH 3–

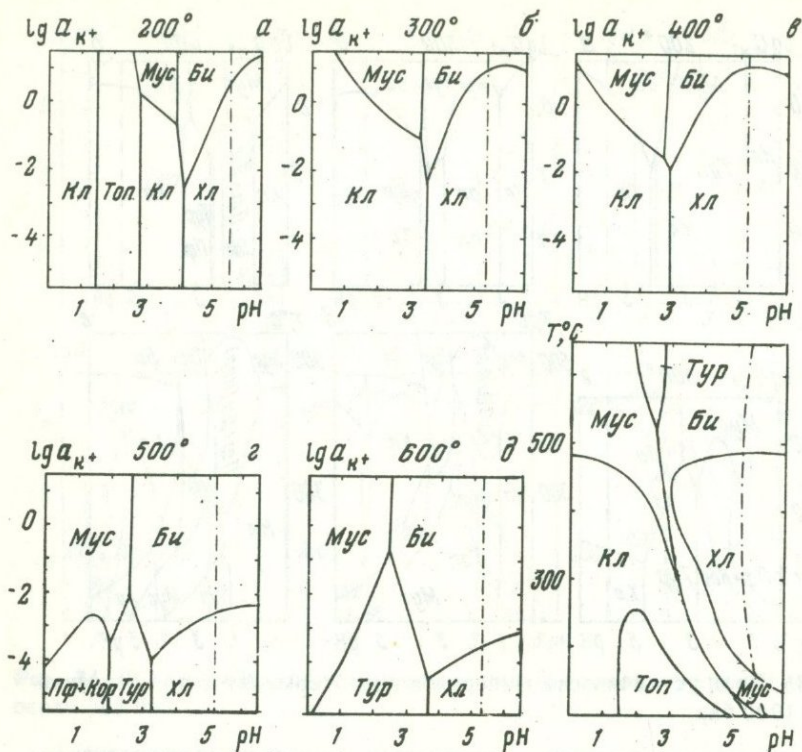


Фиг. 35. Поля устойчивости минералов гидротермалитов при давлении около 1000 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий 0,1 *m*, калий 0,02 *m* при 500°, 0,04 *m* при 400°, 0,1 *m* при 300–100°C (д, е), фтор 0,01 *m* (а–д) и 0,001 *m* (е), другие — 0,01 *m*. Штрих-пунктир — рН нейтральной точки воды

3,5 и высокую минерализацию с активностью борных соединений и других компонентов около 0,01 *m*.

В указанных месторождениях турмалинового типа существенно турмалиновые метасоматиты при удалении от осевых частей метасоматических зон переходят в турмалин-кварцевые, а последние сменяются серицит-кварцевыми породами, которые фиксируют уже относительно слабую степень изменения вмещающих песчаников, алевролитов или гранитоидов. Подобно грейzenам с избыточным инертным кварцем, метасоматические преобразования захватывают здесь только темноцветные минералы и полевые шпаты, причем последние замещаются серицитом и кварцем. Для месторождений Комсомольского рудного района (Солнечное и др.) характерно развитие монокварцевой зоны между зонами кварцевых турмалинитов и серицит-кварцевых пород [164]. Физико-химические факторы описанной зональности хорошо выявляются диаграммами фиг. 38, в, е, на которых направление метасоматического процесса показано стрелками с индексом 1. Как видно из диаграмм, турмалин-кварцевая и монокварцевая зоны развиваются вследствие снижения

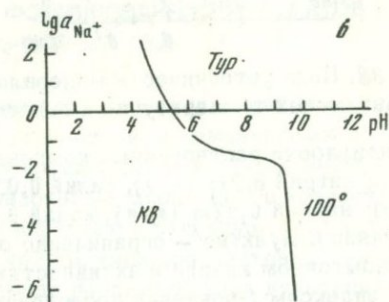
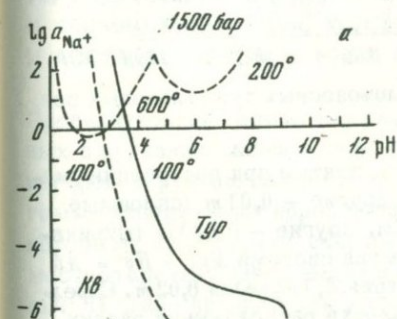
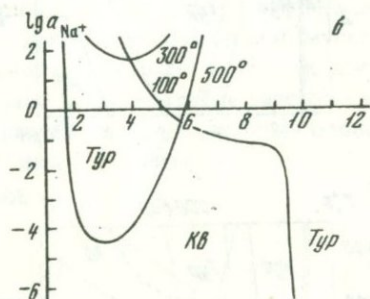
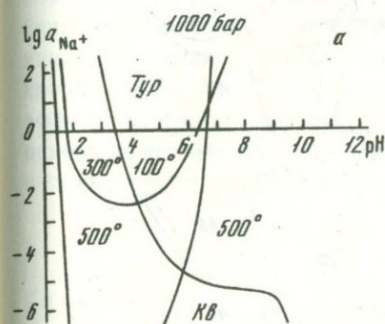
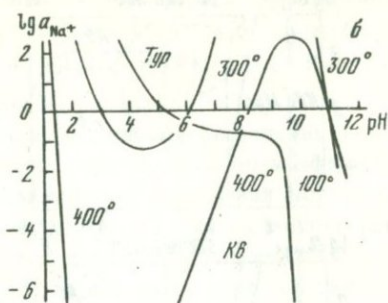
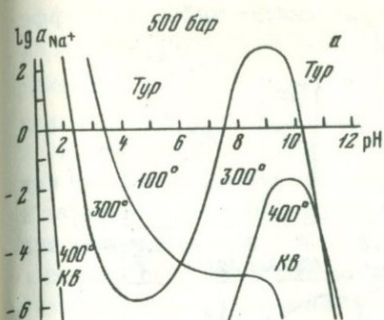


Фиг. 36. Поля устойчивости минералов гидротермалитов при давлении около 1500 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий 0,1*m*, калий 0,02*m* при 600–500°, 0,04*m* при 400° (а–д), 0,1*m* при 300–100°C (е), другие – 0,01*m*. Штрих-пунктир – рН нейтральной точки воды

активности борных ионов и других компонентов от 0,01*m* до 0,001*m*, повышения рН растворов до 4–5 и падения температуры до 350–250°. Развитие монокварцевой зоны указывает на сохранение условий интенсивного метасоматоза за пределами зоны кварцевых турмалинитов, а появление серицит-кварцевых пород фиксирует ослабление метасоматического процесса и переход к условиям ограниченно открытой системы.

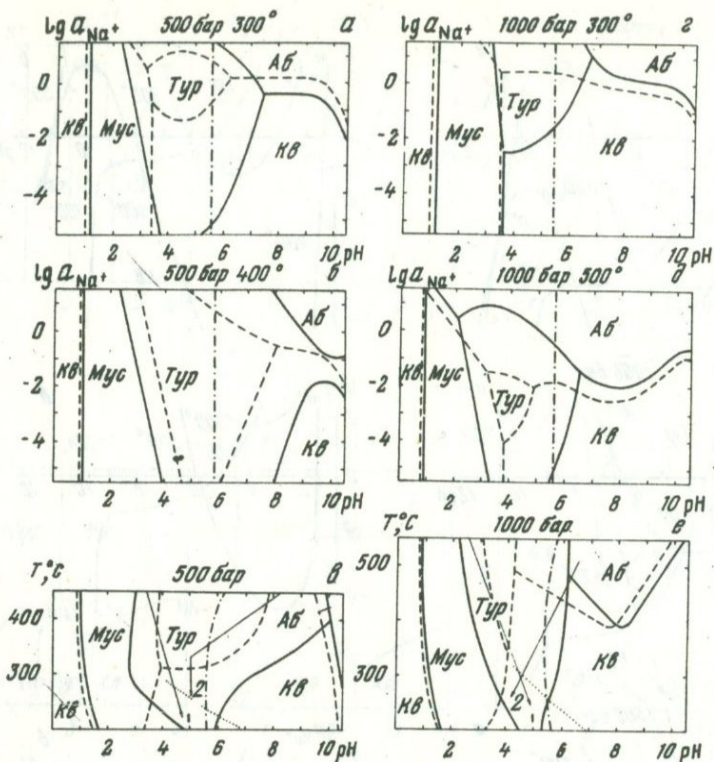
Охарактеризованные физико-химические условия формирования турмалинсодержащих грейзенов и ранних метасоматитов силикатно-сульфидных месторождений позволяют считать, что привнос олова осуществлялся в форме высокофтористых комплексных соединений типа $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{F}, \text{OH})_6]$, устойчивых в кислых растворах. Распад комплексных соединений и осаждение олова происходили вследствие снижения температуры до 350–250° и связывания натрия и фтора в турмалине, тог-



Фиг. 37. Поля устойчивости и положение равновесной кривой турмалин — кварц при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: a — $10^{-2} m$ и $10^{-1} m$ (штриховые линии), b — $10^{-3} m$

да как главный фактор — падение кислотности растворов — не проявляясь из-за кислотного эффекта реакций замещения серицита и кварца внешней зоны турмалином (реакции 10.11, 10.13а). Этим, видимо, частично объясняется низкое содержание олова в турмалинитах, развивавшихся по кислым вмещающим породам. Наоборот, там, где турмалиниты формировались за счет биотитов (Дубровское месторождение) или скарнов (Ярославское месторождение), они имеют промышленную кон-



Фиг. 38. Поля устойчивости минералов оловоносных турмалиновых зон при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий $0,1m$ (в, е), калий $0,02m$, другие — $0,01m$ (сплошные линии); натрий $0,02m$ (в, е), калий $0,005m$, другие — $0,001m$ (штриховые линии). Пунктир — ограниченно открытая система $Мус + Кв = Аб$ при избыточном кварце и активностях натрия $0,1m$, калия $0,02m$. Стрелкой с индексом 1 показана последовательность расположения ранних метасоматических зон, стрелкой с индексом 2 — направление процесса замещения турмалинитов касситерит-кварцевой ассоциацией. Штрих-пунктир — pH нейтральной точки воды

центрацию касситерита, чему способствовал щелочной эффект реакций замещения турмалином биотита (10.12) и скарновых минералов.

Процесс замещения турмалинитов кварцем и образование оловоносных кварцевых жил и прожилков, условно показанный стрелками с индексом 2 на диаграммах фиг. 38, в, е, мог эффективно осуществляться первоначально щелочными — близонейтральными и относительно слабо минерализованными растворами. Охлаждение растворов с $500-450^\circ$ до $350-250^\circ$ и их покисление до $pH = 4-5$ вследствие кислотного

эффекта реакции замещения турмалина кварцем (10.136) обуславливали распад малофторированных комплексных соединений олова типа $(\text{Na}, \text{K})_2 \cdot [\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2]$, устойчивых, по данным В.Л. Барсукова и Г.Е. Курильчиковой [8, 115] в щелочных и нейтральных растворах.

В отличие от процесса окварцевания турмалинитов реакции замещения биотита и хлорита кварцем характеризуются щелочным эффектом, а замещение полевых шпатов кварцем идет без выделения или поглощения водородных ионов. Следовательно, условия развития метасоматических кварцевых жил в биотит- и хлоритсодержащих метасоматитах, а также в гранитоидах менее благоприятны для отложения касситерита, чем процесс окварцевания турмалинитов. Возможно, отмеченная особенность равновесия биотита и кварца является одной из причин затухания оловорудной минерализации в биотититах. Замещение мусковита кварцем в щелочной и близонейтральной среде (8.26) идет с кислотным эффектом, т.е. интенсивная предрудная серицитизация биотитов и терригенных вмещающих пород благоприятна для формирования оловоносных кварцевых жил силикатно-сульфидной формации.

Глава 11

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОПИЛИТОВ И АССОЦИИРУЮЩИХ С НИМИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Пропилитизация составляет характерную черту рудных районов, связанных с вулканическими и вулканоплутоническими комплексами. В Дальнегорском рудном районе Приморья пропилитизация захватывает всю гамму изверженных пород позднемелового-палеоценового возраста, с которыми ассоциируют скарново-сульфидные и оловянно-сульфидные месторождения. Здесь выделяется четыре типа пропилитовых изменений: 1) слабо проявленная региональная пропилитизация вулканических толщ, обусловленная как автометасоматическим процессом, так и воздействием широкого фронта восходящих постмагматических растворов [107]; 2) автометасоматическая пропилитизация апикальных выступов интрузивных массивов, коагматичных вулканитам; 3) предрудная пропилитизация эффузивов, перекрывающих скарново-сульфидные залежи, сопряженная с процессом скарнообразования, а затем сменяющая его во времени; 4) развитие минералов пропилитового комплекса в ассоциации с галенитом и сфалеритом сульфидных руд.

Прежде чем перейти к характеристике перечисленных типов пропилитовых изменений и их термодинамическому анализу, отметим главные особенности Дальнегорского района и его месторождений. Расположенный в южной части Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогенного пояса, район приурочен к приподнятому фрагменту Прибрежного анти-

клинория, сложенного на данном участке кремнисто-терригенными и карбонатными осадками триаса, средней юры и нижнего мела. Осадочные толщи (общей мощностью до 6,5 тыс. м) смяты в крутые сжатые складки северо-восточного простирания, разбитые продольными и поперечными разломами на ряд блоков, обычно сдвинутых, а также приподнятых или опущенных относительно друг друга. Скарново-сульфидные месторождения расположены в крыльях антиклиналей и локализованы большей частью в известняках, представляющих собой рифогенные образования карнийского возраста [30, 163]. На значительно размытой и сглаженной поверхности складчатого фундамента залегают маломощные грубообломочные отложения сеномана-турона и покровы кислых эффузивов ольгинской серии (сенон), которые перекрываются андезитами самаргинской (сияновской) свиты датского возраста. Складчатые структуры и вулканогенные толщи прорваны интрузивами сложного габбро-диорит-гранодиорит-гранитного состава, формирование которых протекало в три фазы (I — габбро и диориты, II — гранодиориты и адаметелиты, III — биотитовые и аляскитовые граниты и гранит-порфиры) и, по данным калиево-аргонового метода, захватывало весьма длительный период — от дания до конца палеоцена и, возможно, даже начала эоцена.

Андезиты самаргинской свиты и многофазные интрузивы представляют комагматические образования и могут быть объединены в единый вулканоплутонический комплекс, в генетической связи с которым находятся скарново-сульфидные и оловянно-сульфидные месторождения Дальнегорского района [46, 113, 114]. Развитие пород андезит-гранодиоритового комплекса приурочено к трем вулканотектоническим структурам: Николаевской в северо-западной части района, Солонцовой в его центральной и Бринеровской в юго-восточной части [9, 114, 199]. Интрузивные тела, представленные небольшими штоками (площадь выхода до 3,2 км²) и сериями даек, локализуются как в центральных частях вулканических построек (интрузивы Николаевский и Бринеровский), так и по их окраинам (массивы и дайки ключей Больничного и 27-го, Садового месторождения, горы Прямой). К периферическим частям вулканотектонических структур приурочены и рудные поля. Так, на южном фланге Николаевской вулканической впадины находятся скарново-сульфидные месторождения Николаевское и Верхнее. В западном и северном бортах Солонцовой структуры расположены аналогичные по типу минерализации месторождения Правобережной группы, а на восточном ее фланге — Садовое рудное поле. К западной границе Бринеровской кальдеры примыкают месторождения Монастырской группы.

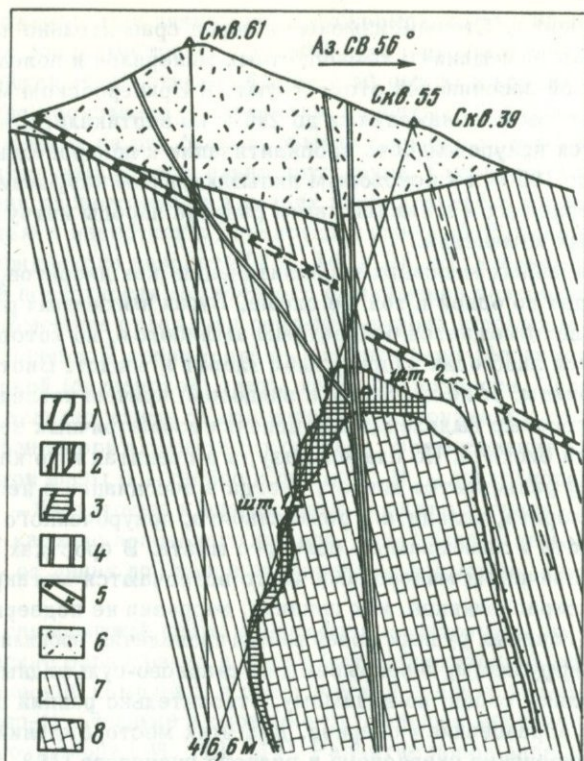
Одним из главных признаков металлогенической специализации дальнегорских диоритов и гранитоидов является широко распространенный и интенсивно проявленный процесс автометамосатической пропилитизации, сопровождающийся привносом цинка, свинца и др. В тоналитах, гранодиоритах и гранитах интрузива 27-го ключа пропилитизация имеет площадное распространение и почти в одинаковой мере затраги-

вает все типы пород. Степень изменения пород сравнительно небольшая и зоны с полным замещением темноцветных минералов и полевых шпатов пропилитовой ассоциацией отсутствуют. В Бринеровском массиве, вскрытом береговыми обнажениями до 200 м по вертикали, отчетливо устанавливается приуроченность пропилитизации к прикровельной зоне с мощностью до 100 м и к некоторым дизъюнктивным нарушениям. На удалении от последних и в нижней части разреза породы интрузива не несут вторичных изменений.

В обоих указанных массивах пропилитизация как диоритов, так и гранитоидов идет по одной и той же схеме. Бурая или зеленая роговая обманка вначале замещается бесцветным амфиболом, по которому затем развиваются либо один хлорит, либо хлорит и эпидот. Биотит замещается хлоритом, реже хлоритом и эпидотом, причем последний образует продолговатые выделения или цепочки изометричных зерен вдоль спайности биотита. По плагиоклазу, а в гранитах и по калиевому полевому шпату развивается эпидот, иногда в ассоциации с небольшим количеством хлорита, кальцита и реже альбита, приуроченного к границам зерен эпидота и замещаемого полевого шпата. В сростках с перечисленными вторичными минералами часто встречаются метакристаллы пирита. Кварц вкрапленников, как правило, коррозии не подвергается.

В пределах главных рудных полей района проявления пропилитизации приурочены к эффузивам, перекрывающим скарново-сульфидные залежи, и представляют собой, по-видимому, относительно ранний процесс, сопряженный с образованием скарнов. Для этих месторождений характерно телескопирование скарнового и рудного процессов [163, 203], что обусловило отсутствие предрудных изменений скарнов, а также реакционных минералов, которые обычно сопровождают замещение скарновых силикатов сульфидами. Более широко и разнообразно процессы пропилитизации проявились в Садовом рудном поле. Эта особенность, очевидно, связана с его насыщенностью интрузивными и жильными образованиями, фиксирующими своим внедрением многоэтапность тектонического процесса.

Главная группа скарново-сульфидных тел приурочена к участку пересечения блока известняков системами крутопадающих и пологих даек субмеридионального и северо-западного простираения [168]. Эти рудные тела, залегающие на глубине 160–180 м от дневной поверхности, локализируются в известняках вдоль контакта с окружающими терригенными породами. Они представляют собой сложное сочетание мощных пологих залежей, находящихся в своде известнякового блока, с отходящими от них вниз крутыми жилами (фиг. 39). В пределах пологих залежей аксинит-геденбергитовые скарны интенсивно пропилитизированы и несут наиболее богатое сульфидное оруденение. В составе пропилитового комплекса ведущая роль принадлежит розовому марганцевому клиноцоизиту, эпидоту и щелочным полевым шпатам; подчиненное положение занимают пренит, хлорит, цеолиты, кальцит, кварц, флюорит. Сульфидные руды развиваются заведомо позднее отложения перечисленных



Фиг. 39. Схематический поперечный геологический разрез месторождения (по Б.В.Кузнецову и Н.Е.Ростовской с дополнениями И.Н.Говорова и Н.С.Благодаревой)

1 — контуры скарново-рудной залежи; 2 — сульфидные руды с ассоциацией сфалерит + галенит + эпидот; 3 — сульфидные руды с ассоциацией сфалерит + галенит + гранат; 4 — диабазовые и плагиоклазовые порфириты; 5 — гранодиорит-порфиры и гранит-порфиры; 6 — пропилитизированные туфы липаритовых порфиров; 7 — алевролиты и песчаники; 8 — известняки

минералов. Одновременно с кристаллизацией сфалерита и галенита образуются поздние генерации типичных пропилитовых минералов — эпидота, хлорита, кальцита, щелочных полевых шпатов [13].

Очень характерно, что при развитии сфалерита и галенита по геденбергиту и аксиниту на стыках зерен сульфидных и скарновых силикатов отлагаются агрегаты окисно-железистых минералов: эпидота, граната, магнетита и ильваита. В пространственном распределении ассоциаций эпидота и граната устанавливается определенная вертикальная зональность. В верхних частях рудных тел в ассоциации с галенитом и сфа-

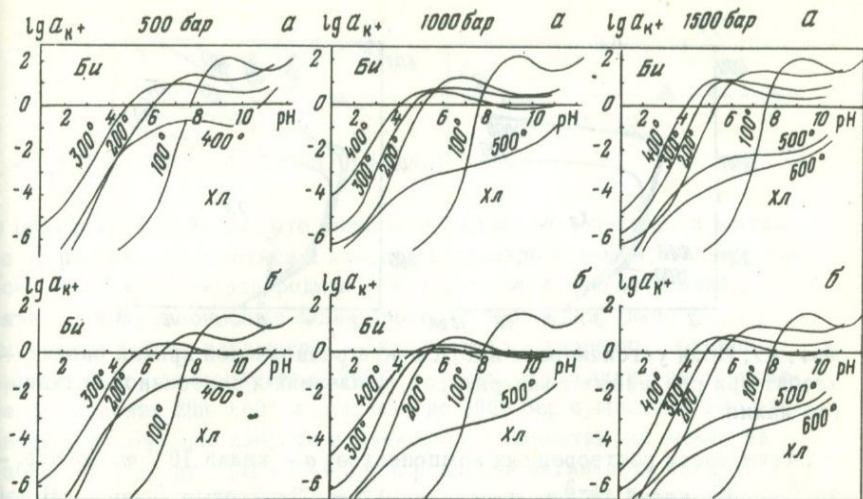
леритом встречается только эпидот, в средних частях — эпидот и гранат, в нижних — только гранат (см. фиг. 39).

Важные факты для понимания процессов пропилитизаций устанавливаются при изучении разреза кислых туфов по керну скважин (фиг. 39). При неравномерном развитии метасоматоза и присутствии почти в каждом шлифе всей гаммы переходов от слабо измененной породы к пропилиту выделяются две зоны: нижняя мощностью 20–25 м (от подошвы покрова и выше) и верхняя мощностью до 80 м, различающиеся парагенезисом метасоматических минералов. В нижней зоне биотит, составляющий существенную часть туфа (до 10% объема породы), замещается непосредственно хлоритом или хлоритом и эпидотом, т.е. в ходе той же реакции, которая характерна для интрузивных пород. В верхней зоне изменение биотита всегда начинается с его мусковитизации, а хлорит и эпидот развиваются в подчиненном количестве, образуя удлиненные выделения или цепочки зерен, приуроченные к трещинам спайности. С хлоритом и эпидотом постоянно ассоциируют такие же мелкие зерна рудного минерала, по-видимому, магнетита.

Полевые шпаты и кварц основной массы в обеих зонах замещаются эпидотом, хлоритом, пиритом, с подчиненным количеством кальцита и редким флюоритом, причем эпидот развивается преимущественно по плагиоклазу, а хлорит — по калиевому полевому шпату. Различие зон по этому комплексу минералов заключается в том, что для нижней зоны характерна альбитизация плагиоклаза и калиевого полевого шпата, приуроченная к краям эпидот-хлоритовых агрегатов, тогда как в верхней зоне альбит встречается редко.

Более высокие части вулканического покрова на Садовом месторождении эродированы, что не позволяет проследить дальнейшего изменения парагенезиса пропилитов по вертикали. Но на Николаевском месторождении, где толща кислых эффузивов свиты сохранилась полностью, по данным Г.Н. Федчиной [195], выше зоны эпидот-хлоритовых пропилитов расположена мощная зона хлоритово-серицитовых пропилитов и пропилитизированных туфов. Серицит, резко подчиненный в пропилитах Садового месторождения, здесь преобладает. С ним ассоциируют мелкозернистый кварц, хлорит, калионит, кальцит, сульфиды железа, изредка альбит, топаз, флюорит. Этот комплекс минералов развивается по основной массе и вкрапленникам полевых шпатов, тогда как вкрапленники кварца обычно сохраняются. Альбит замещает полевые шпаты, а топаз встречается вместе с микродрозовым кварцем на стенках мелких пустоток выщелачивания.

Изложенные фактические материалы позволяют считать, что главными минеральными реакциями процесса пропилитизации кислых магматических пород, принципиально отличающимися его от грейзенового изменения, являются: 1) замещение биотита хлоритом и эпидотом, 2) равновесие эпидотота и альбита, 3) равновесие хлорита и мусковита (серицита), 4) равновесие хлорита и каолинита. Термодинамический расчет указанных минеральных равновесий и полей устойчивости мине-



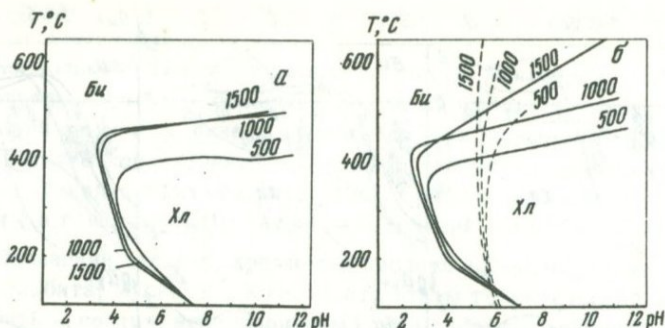
Фиг. 40. Поля устойчивости и положение равновесной кривой биотит — хлорит при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: а — 10^{-2} т, б — 10^{-6} т

Менее значительна роль давления и активности калия. Для близнейтральных (слабокислых — слабощелочных) растворов как высокой, так и предельно низкой минерализации, т.е. условиях как постмагматического метасоматоза, так и регионального метаморфизма, поле устойчивости хлорита ограничивается температурами $350\text{--}400^\circ$ при давлении 500 бар и $400\text{--}500^\circ$ при давлении до 2000 бар. Эти значения температуры в общем близки к верхней температурной границе зеленосланцевой фации в области низких давлений, по Н.Л. Добрецову и В.С. Соболеву [61, 62]. В кислых растворах хлорит неустойчив и может замещаться биотитом, который в свою очередь вытесняется здесь мусковитом (см. фиг. 11), а при понижении температуры каолинитом. Следовательно, границы устойчивости хлорита в кислой области больше определяются термодинамическими полями мусковита и каолинита, чем биотита.

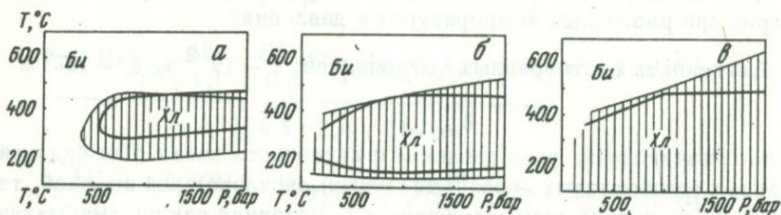
Интересны две несколько необычные особенности диаграмм фиг. 40—42. Первая заключается в расширении поля биотита за счет поля хлорита ниже 200° . Возможно, что эта часть поля биотита соответствует развитию гидробиотита в гидрослюдистых аргиллитах, образующих переходную зону от пропилитов к каолиновым аргиллитам [21, 171]. Вторая особенность — значительное расширение поля устойчивости хлорита (до 600°) в условиях повышенного давления (>1000 бар), высокой щелочности и низкой минерализации растворов — может быть использована при интерпретации парагенезисов глубинных щелочных метасоматитов.

Влияние активности калия на положение равновесной линии биотит-хлорит в области умеренных температур сильно сказывается только



Фиг. 41. Поля устойчивости и положение равновесной кривой биотит — хлорит при различных температурах, давлениях и постоянной активности калия

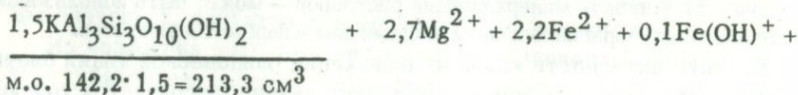
Активности растворенных компонентов: а — калий $10^{-1} m$, другие — $10^{-2} m$; б — калий $10^{-3} m$, другие — $10^{-6} m$. Штриховые линии — pH нейтральной точки воды

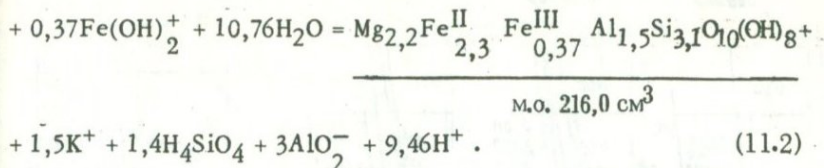


Фиг. 42. Поля устойчивости и положение равновесной кривой биотит — хлорит при различных температурах и давлениях и постоянных активностях калия и водородных ионов

Активности растворенных компонентов: калий $10^{-1} m$, другие — $10^{-2} m$ (жирная линия), калий $10^{-3} m$, другие — $10^{-6} m$ (тонкая линия); а — pH = 4; б — pH — нейтральная; в — pH = 8

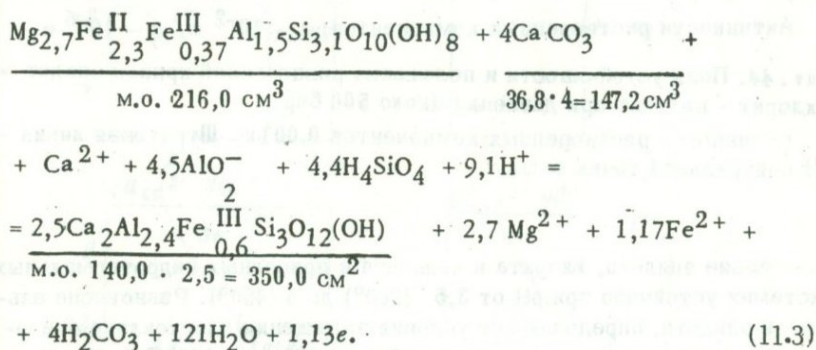
при высоких ($> 1 m$) и низких ($< 10^{-5} m$) значениях, вызывая соответственно исчезновение хлорита даже в сильнощелочной среде и сокращение поля устойчивости биотита в кислых растворах (см. фиг. 40). При реальных же значениях активности калия линии равновесия имеют довольно крутой наклон и устойчивость минералов зависит в основном от активности водородных ионов и температуры. Взаимозамещения мусковита и хлорита в описанных выше псевдоморфозах по биотиту происходят с сохранением объема твердых фаз и без образования других минералов, поэтому равновесную реакцию можно представить в следующем виде (для 500 бар, $100^\circ C$ и pH = 6):





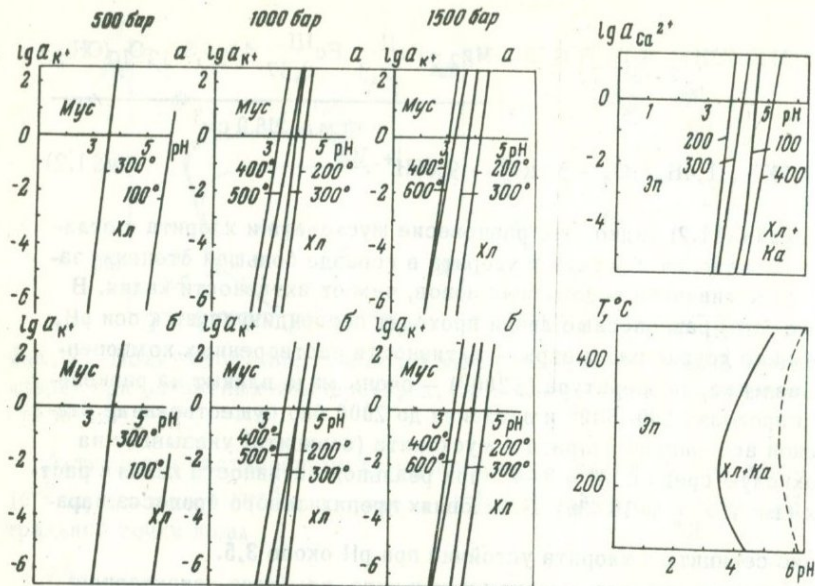
Из реакции (11.2) видно, что равновесие мусковита и хлорита в отличие от равновесия биотита и хлорита в гораздо большей степени зависит от активности водородных ионов, чем от активности калия. В связи с этим равновесные линии проходят перпендикулярно к оси pH, причем все другие параметры — активности растворенных компонентов, давление, температура ($\geq 200^\circ$) — очень мало влияют на равновесие. В пределах $200\text{--}600^\circ$ и давления до 2000 бар существование равновесной ассоциации хлорита и мусковита (серицита) указывает на слабокислую среду с $\text{pH} = 3\text{--}4,5$ при реальной активности калия в растворах ($1m \geq a_{\text{K}^+} \geq 10^{-4}m$). В условиях пропилитового процесса парагенезис серицита и хлорита устойчив при pH около 3,5.

Равновесие эпидота, хлорита и кальцита, наиболее характерное для эпидотсодержащих пропилитов, можно представить следующей реакцией (для 500 бар, 100°C и $\text{pH} = 3$):



Эта реакция, подобно реакции (11.2), характеризуется очень высоким кислотно-щелочным эффектом, поэтому на диаграмме $\lg a_{\text{Ca}^{2+}} - \text{pH}$

(фиг. 44) линия равновесия проходит почти параллельно ординате. В связи с этим в данных координатах положение кривой равновесия очень мало зависит от реальных активностей растворенных компонентов. Так, уменьшение активностей магния, железа, алюминия, угольной и кремневой кислот до предельного значения $10^{-6}m$ сместит линии равновесия диаграмм фиг. 44 всего на 0,2 единицы pH влево. Еще меньшее смещение равновесной кривой вправо на диаграмме $T - \text{pH}$ (фиг. 44) вызовет увеличение активности кальция с 0,001 до 0,01m. Изменение температуры во всем интервале, принятом для расчетов ($100\text{--}400^\circ$), влияет на положение равновесия также незначительно. Таким образом,



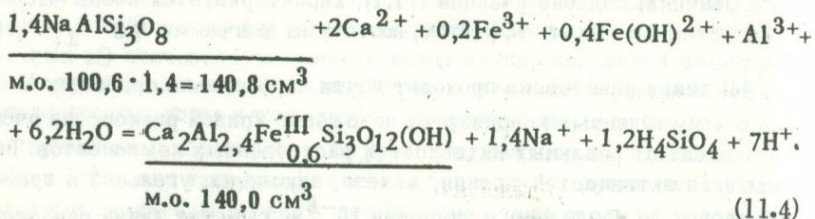
Фиг. 43. Поля устойчивости и положение равновесной кривой мусковит – хлорит при различных температурах и давлениях

Активности растворенных компонентов: a – 10^{-2} т, b – 10^{-6} т

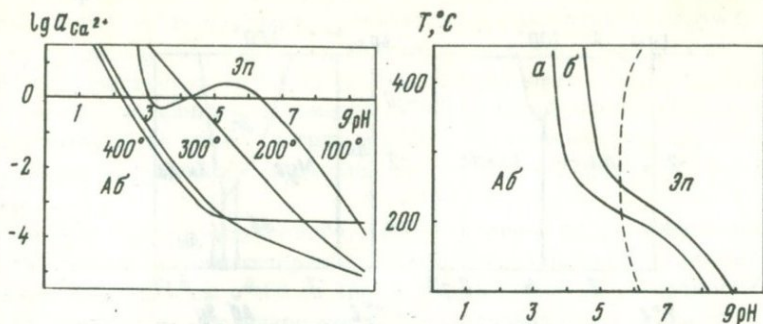
Фиг. 44. Поля устойчивости и положение равновесной кривой эпидот = =хлорит + кальцит при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов 0,001 т. Штриховая линия – рН нейтральной точки воды

равновесие эпидота, хлорита и кальцита в природных гидротермальных системах устойчиво при рН от 3,5 (200°) до 5 (450°). Равновесие альбита и эпидота, определяющее условия замещения плагиоклаза эпидотом, выражается следующей реакцией (для 500 бар, 100°С и рН = 1):

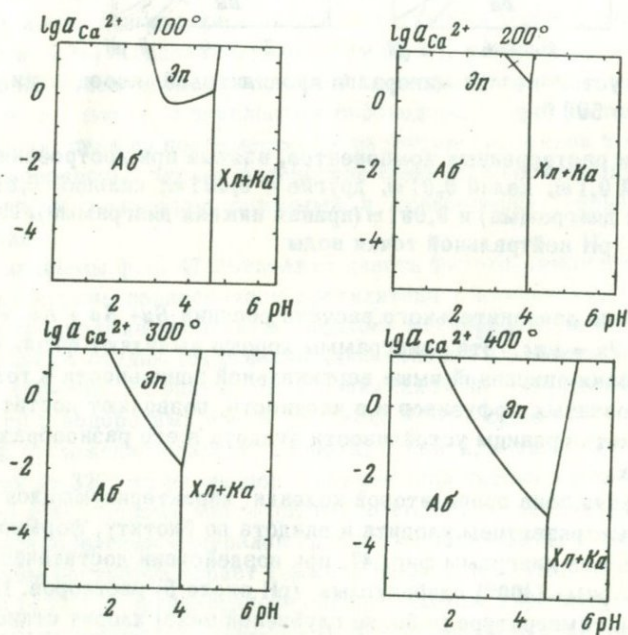


Диаграммы фиг. 45 (реакция 11.4) и фиг. 47, построенные путем совмещения графиков фиг. 44 и 45, показывают, что при реальной активности кальция ($0,1 \text{ т} > a_{\text{Ca}^{2+}} > 10^{-4} \text{ т}$) эпидот устойчив только при 300° и выше в слабокислой области (рН = 3–5), причем поле его



Фиг. 45. Поля устойчивости и положение равновесной кривой эпидот — альбит при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов: натрий 0,1 m , другие — 0,001 m ; a — при активности кальция 0,01 m , b — при активности кальция 0,001 m

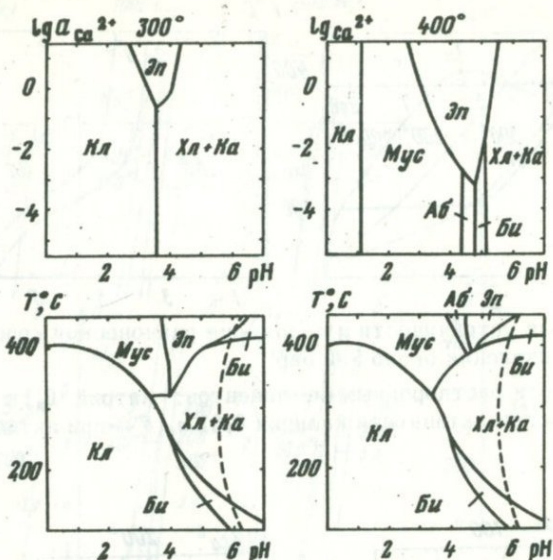


Фиг. 46. Поле устойчивости эпидота в ассоциации с альбитом и хлоритом при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов: натрий 0,1 m , другие — 0,001 m

устойчивости ограничивается со стороны низких значений pH альбитом, со стороны нейтральной среды — хлоритом. Снижение активности кальция существенно сужает поле устойчивости эпидота.

На фиг. 47 даны сводные диаграммы пропитовой ассоциации, построенные путем совмещения всех рассмотренных выше частных рав-



Фиг. 47. Поля устойчивости минералов пропилитовой ассоциации при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: натрий 0,1 *m*, калий 0,01 *m*, другие — 0,001 *m*; кальций 0,01 *m* (левая нижняя диаграмма) и 0,001 *m* (правая нижняя диаграмма). Штриховые линии — pH нейтральной точки воды

новесий, а также дополнительного расчета реакций $Bt + Ka + Kfs = Ep$, $Ep = Mu + Kfs$, $Ep = Mus$. Эти диаграммы хорошо выявляют физико-химические условия описанной выше вертикальной зональности в толще пропилитизированных эффузивов и, в частности, позволяют достаточно точно определить границы устойчивости эпидота в его разнообразных парагенезисах.

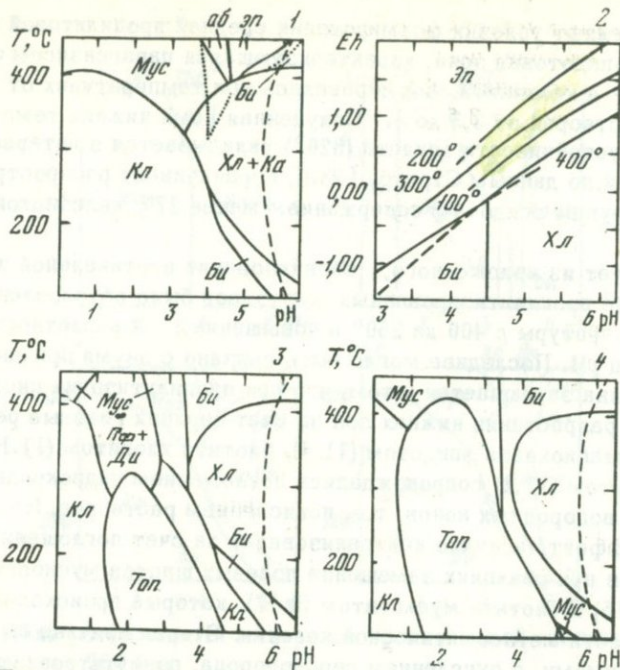
Самая нижняя зона пропилитовой колонки, характеризующаяся непосредственным развитием хлорита и эпидота по биотиту, формировалась, как видно из диаграмм фиг. 47, при воздействии достаточно высокотемпературных (400°) слабокислых (pH около 5) растворов. При более высокой температуре (в более глубинной зоне) хлорит становится неустойчивым и эпидот может непосредственно ассоциировать с биотитом, причем для равновесных соотношений этих минералов необходима уже нейтральная — слабощелочная среда. Равновесие эпидота и альбита в нижней зоне фиксирует слабокислую реакцию растворов (pH = 4,5). При пониженной активности кальция устойчивость эпидота ограничивается температурой 370–390°. С повышением активности кальция до 0,1 *m* поле эпидота распространяется до температуры 320°, причем в этих условиях становится устойчивой ассоциация эпидота, хлорита и мусковита, указывающая на pH растворов около 4. Указанные пара-

метры определяют условия формирования средней пропилитовой зоны. Верхняя безэпидотовая зона, характеризующаяся парагенезисом серицита, хлорита и каолинита, формировалась при температурах от 320 до 250° и pH растворов от 3,5 до 4. Полученная нами нижняя температурная граница устойчивости эпидота (320°) укладывается в интервал 280–330°, который, по данным Стренса [280], ограничивает распространение минералов группы эпидота с содержанием менее 27% железистой молекулы.

Как следует из изложенного, возникновение вертикальной зональности в толще пропилитизированных эффузивов было обусловлено снижением температуры с 400 до 250° и повышением их кислотности от 5 до 3,5 единиц pH. Последнее могло быть связано с двумя причинами. Первая причина заключается в том, что при пропилитизации кислых туфов и при разрастании нижних зон за счет верхних главные реакции замещения плагиоклаза эпидотом (11.4), биотита хлоритом (11.1), мусковита хлоритом (11.2) сопровождались поглощением гидроксильных и выделением водородных ионов, т.е. покислением растворов. Но этот кислотный эффект частично нейтрализовался за счет поглощения водородных ионов при реакциях замещения полевых шпатов мусковитом и кварцем (4.15) и биотита мусковитом (4.17), которые происходили в передовой части метасоматической колонки. Вторая причина была связана, по-видимому, с окислением сероводорода, присутствовавшего в растворах, судя по повсеместному развитию сульфидов в пропилитах, до окисесернистых кислот вследствие смешения восходящих растворов с богатыми кислородом поровыми и трещинными водами эффузивной толщи.

Диаграммы фиг. 47 позволяют давать физико-химическую интерпретацию и другим парагенезисам пропилитового изменения. Так, апоскарновые предрудные пропилиты Садового месторождения формировались в начальную стадию (отложение клиноцоизита и альбита) при температурах 450–400° из растворов с пониженной активностью кальция (0,001*m*) и водородных ионов (pH около 4,5); в среднюю и конечную стадии (отложение эпидота, хлорита, пренита, кальцита) — при температурах до 320° из растворов с повышенной активностью кальцита (0,01*m*) и водородных ионов (pH около 4). Существенную роль в зональном распределении минералов группы эпидота наряду с температурой и составом растворов играет также давление. Как показано В.Л. Русиновым [170], в приповерхностных пропилитах, глубина формирования которых не превышала 500–600 м, эпидот очень редок. Поэтому за верхнюю границу образования эпидота, по В.А. Русинову, может быть принята глубина 0,5 км (давление около 120 бар).

На диаграммах фиг. 48 показаны окислительные условия отложения эпидота, а также возможные различия физико-химической среды при формировании минеральных ассоциаций пропилитов, вторичных кварцитов и грейзенов. Как видно из диаграммы фиг. 48, 2, в равновесиях с хлоритом (11.3) и биотитом значения окислительно-восстановительного



Фиг. 48. Поля устойчивости минералов пропилитов, вторичных кварцитов и грейзенов при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: 1 — пропилиты — натрий 0,1 *m*, калий 0,01 *m*, кальций 0,01 *m* (пунктирная линия) и 0,001 *m* (сплошные линии), другие — 0,001 *m*; 2 — пропилиты — калий и кальций 0,01 *m*, другие — 0,001 *m*; 3 — вторичные кварциты — калий 0,01 *m*, фтор 0,002 *m*, другие — 0,01 *m*; 4 — грейзены — калий 0,02 *m*, другие — 0,01 *m*. Штриховые линии — pH нейтральной точки воды

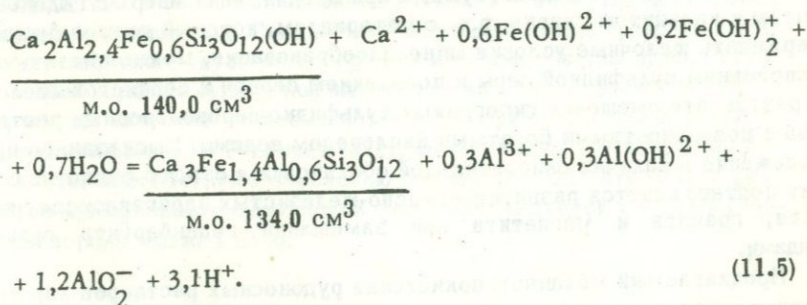
потенциала (Eh), определяющего отложение эпидота, зависят от температуры и pH растворов. В пределах реально возможной области существования равновесной ассоциации эпидота и хлорита нижняя граница Eh (в вольтах) поля эпидота проходит при 400° от Eh = -1,00 при pH = 3,5 до Eh = +0,25 при pH = 5; при 300° от Eh = -0,35 при pH = 3,5 до Eh = +0,85 при pH = 5.

Диаграммы фиг. 48, 1, 3 показывают, что по сравнению с пропилитами вторичные кварциты галогенокислотной фации формируются при более высокой активности алюминия, кремния, фтора и меньшей активности кальция в растворах. В связи с этим во вторичных кварцитах развивается комплекс высокоглиноземистых и фторсодержащих минералов (пирофиллит, диаспор, топаз и др.), отсутствующих в пропилитах. Из диаграммы фиг. 48 видно, что при повышенных температурах каолинит (диккит) — более кислотный минерал, чем пирофиллит и топаз. При па-

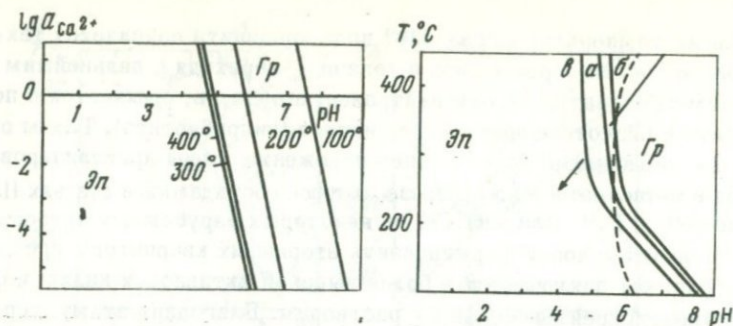
дении же температуры ниже 330° поле каолинита появляется также справа от полей пирофиллита и топаза и, переходя с дальнейшим понижением температуры в близонейтральную область, смыкается с полями хлорита и низкотемпературного биотита (гидробиотита). Таким образом, находит объяснение двойственное положение зоны аргиллизированных пород в метасоматическом разрезе которое обсуждалось в статьях Н.И.Наковника [140], Г.М. Власова [21] и некоторых зарубежных авторов.

Различия условий формирования вторичных кварцитов и грейзенов (см. фиг. 48) заключаются в более высокой активности калия и фтора, свойственной грейзенизирующим растворам. Благодаря этому термодинамические поля пирофиллита и каолинита (в слабокислой—близонейтральной области) полностью перекрываются полями топаза и мусковита, а поле хлорита несколько сокращается за счет расширения поля биотита. Последнее объясняет слабое развитие хлорита во внешних частях грейзеновых зон и непосредственный переход мусковит-кварцевых грейзенов в мусковитизированные (а не хлоритизированные) биотитовые граниты.

Для определения режима кислотности-щелочности рудного процесса и интерпретации описанной выше вертикальной зональности в изменении парагенезисов сфалерита и галенита на Садовом месторождении произведен термодинамический расчет равновесия эпидота и граната. Для эпидота, который близок по оптическим свойствам к эпидоту из пропилитовой ассоциации, взят, как и в предыдущих расчетах, состав с 20% железистой молекулы, для граната — состав андрадита с 30% гроссуляровой молекулы, соответствующий химическому анализу минерала из руд [47]. В качестве примера приведем запись реакции для 500 бар, 100° и pH = 3:



Результаты расчетов, представленные в виде диаграмм фиг. 49, показывают, что эпидот образуется из более кислых растворов, чем гранат, причем область равновесия этих минералов находится в поле слабокислых растворов (pH = 4,6–5,6) при повышенных температурах и переходит в слабощелочное поле при температурах ниже 330–210°. Как видно из этих данных, изменение активности растворенных компонентов сравнительно мало влияет на положение линии равновесия. Таким образом, ассоциация эпидота и граната, поле устойчивости которой, по Стре-



Фиг. 49. Поля устойчивости и положение равновесной кривой эпидот — гранат при давлении около 500 бар

Активности растворенных компонентов: 0,001 *m* (верхняя диаграмма); *a* — кальций 0,01 *m*, другие — 0,001 *m*; *б* — кальций и другие компоненты 0,001 *m*; *в* — кальций 0,001 *m*, другие — 10^{-6} *m*. Стрелкой показано изменение минеральной ассоциации и физико-химических условий отложения сфалерита и галенита по восстанию рудной зоны. Штриховая линия — pH нейтральной точки воды

нсу [280], расположено выше 300–330°, может служить природным индикатором слабокислой (pH = 4,6–5,6) среды минералообразования.

Полученные данные позволяют считать, что поток восходящих растворов в нижней части рудных тел, характеризующийся развитием граната и отсутствием эпидота в парагенезисе со сфалеритом и галенитом, имел слабощелочной характер, а выше, где ассоциируют гранат и эпидот, а затем остается один эпидот, — слабокислую реакцию. Поокисление растворов, взаимодействующих при продвижении вверх с геденберgitом и кальцитом скарна, т.е. с материалом, который должен был поддерживать щелочные условия минералообразования, можно связать с окислением сульфидной серы и появлением серной и сернистой кислот в результате смешения гипогенных сульфидно-сероводородных растворов с поверхностными богатыми кислородом водами. Высказанное предположение о наличии окислительной обстановки в стадию рудоотложения подтверждается развитием окисно-железистых парагенезисов эпидота, граната и магнетита при замещении геденбергита сульфидами.

Предлагаемый механизм поокисления рудоносных растворов хорошо увязывается с представлениями о формах переноса свинца и цинка в гидротермах и условиях отложения свинцово-цинковых руд. По геохимическим и экспериментальным данным, перенос свинца и цинка мог осуществляться в форме следующих комплексных соединений: 1) хлоридных и фторидных типа $Me \Gamma^{2-n}_n$ [6, 132, 155, 201]; 2) карбонатных типа $Me(CO_3)_n^{2-2n}$ [6, 246]; 3) гидросульфидных типа $[Me_k S_m (HS)_n]^{2k-2m-n}$ [6, 202, 232, 237]; 4) смешанных гидросульфидно-хлоридных типа

$[\text{Me}_k(\text{Cl}, \text{SH})_n]^{2k-n}$ и гидросульфидно-галогено-карбонатных типа

$[\text{Me}_k(\text{CO}_3)_m(\text{OH}, \text{SH}, \text{Cl}, \text{F})_n]^{2k-2m-n}$ [39, 48].

Учитывая состав включенных растворов в галените и сфалерите дальнегорских месторождений, наиболее вероятными для них формами переноса свинца и цинка следует считать гидросульфидные и гидросульфидно-карбонатные комплексы. Второстепенное значение могли иметь гидросульфидно-хлоридные и гидросульфидно-хлоридно-карбонатные комплексные соединения. Константы устойчивости гидросульфидных комплексов свинца, рассчитанные Н.Н. Барановой [6], оцениваются величинами $10^{11} - 10^{19}$ в температурном интервале $25-350^\circ$; причем с увеличением температуры значения констант устойчивости проходят через минимум при 200° . Поскольку оптимальные условия отложения сфалерита и галенита определяются температурами $350-250^\circ$; значительно превосходящими указанный минимум, образование руд определялось, вероятно, в первую очередь не температурным, а другими факторами.

Как следует из уравнений диссоциации смешанного комплексного аниона $[\text{Me}_k(\text{CO}_3)_m\text{S}_n(\text{SH})_p]^{2k-2m-2n-p}$, распад соединения и отложение малорастворимых сульфидов свинца и цинка могут вызываться:

- 1) улетучиванием CO_2 и H_2S при уменьшении давления в системе;
 - 2) окислением серы при смешивании гипогенных растворов с поверхностными, богатыми кислородом;
 - 3) повышением кислотности растворов вследствие окисления серы и сероводорода до окисернистых кислот.
- Эти свойства гидросульфидно-карбонатных комплексов во многом объясняют локализацию сульфидного оруденения в близповерхностных условиях на участках пересечения крупных разломов и на контактах различных пород, т.е. в зонах пониженного давления в циркуляции кислородсодержащих грунтовых вод. С этими же свойствами связана приуроченность богатого сульфидного оруденения к средним и верхним частям рудных тел и постепенное затухание сульфидной минерализации с увеличением глубины.

Термодинамические расчеты системы сульфидная — сульфатная сера, проделанные Б.Н. Рыженко [176], показывают, что повышенные температуры способствуют окислению серы и при 327° отношение активностей сульфатной и сульфидной форм приближается к единице (давление кислорода около 1 атм).

Глава 12

ИНДИКАТОРНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Многие минеральные равновесия регионального метаморфизма и метасоматоза существуют в строго определенных условиях температуры и давления и служат природными термометрами и бариметрами. Ионно-минеральные реакции постмагматических процессов характеризуются

в большинстве своем участием высокоминерализованных растворов с сильными флуктуациями химического состава, что обуславливает развитие одних и тех же минеральных ассоциаций при различных значениях температуры и давления. Поэтому среди гидротермальных образований магматогенного происхождения ассоциации — термометры и бариметры — очень редки, но вместе с тем устанавливаются ассоциации, которые указывают на определенную активность водородных ионов, а иногда на величину общей минерализации растворов, т.е. могут служить природными pH-метрами и дозиметрами.

При рассмотрении индикаторных свойств ионно-минеральных реакций последние удобно разделить на два типа: эквимольные и варимольные. Реакции первого типа проходят при неизменном количестве мольных долей растворенных компонентов и имеют, следовательно, строго обменный метасоматический характер. Простейшими примерами их являются равновесия калиевого полевого шпата и альбита, калиевого шпата, мусковита и кварца (4.15), альбита, мусковита и кварца (8.1). Варимольные реакции протекают с более или менее значительным изменением общей активной концентрации растворов. Из числа метасоматических к наиболее несбалансированным реакциям относятся равновесия кварца и сложных алюмосиликатов, например, турмалина (10.13). Еще больший эффект в изменении минерализации раствора имеют реакции осаждения или растворения минерального вещества в полостях. К этому подтипу варимольных реакций относится, например, равновесие (9.6).

Сопоставление рассмотренных выше минеральных равновесий показывает, что индикаторами pH являются те из них, которые умеренно отклоняются от эквимольности и идут с большим кислотно-щелочным эффектом. Чем меньше отличаются суммы мольных долей левой и правой частей реакции, не считая воды и продуктов ее диссоциации, тем меньше зависит pH равновесия от изменений активной концентрации раствора, т.е. тем более точным pH-метром является данная минеральная ассоциация. Очевидно, что ни собственно эквимольные, ни варимольные реакции с большим отклонением от эквимольности (например, реакции типа 9.6 и 10.13) не могут служить индикаторами pH среды минералообразования. В то же время варимольные реакции последнего типа характеризуются очень большим влиянием концентрации раствора на положение линий равновесий и являются природными дозиметрами, т.е. позволяют устанавливать пределы активной концентрации раствора исходя из наблюдаемой равновесной ассоциации минералов.

Для редкоземельных альбитит-грейзеновых и кварцевожильно-грейзеновых месторождений характерны следующие индикаторные минеральные ассоциации:

а) pH-метры

- 1) топаз + пирофиллит ± диаспор — pH = 1–3 (350–500°, 500–1000 бар);
- 2) альбит + пирофиллит — pH = 2,5–3,5 (около 500° и 1000 бар);

- 3) турмалин + топаз — $pH = 2,5 - 3,5$ ($250-550^\circ$, $500-1000$ бар);
- 4) турмалин+мусковит+альбит — $pH = 2,5 - 3,5$ (около 500° и 1000 бар);
- 5) мусковит+биотит — $pH = 3 - 4$ ($200-600^\circ$, $250-1750$ бар);
- 6) турмалин+мусковит+биотит — $pH = 3 - 4$ ($300-500^\circ$, $500-1000$ бар);
- 7) топаз+калишпат ± мусковит — $pH = 4 - 5,5$ ($300-400^\circ$, $500-1000$ бар);
- 8) турмалин+рибекит — $pH = 4,5 - 6,5$ ($500-550^\circ$, 1000 бар);

б) дозиметры

- 1) топаз + пирофиллит ± диаспор (корунд) — умеренные и высокие активности фтора ($0,01 - 1 m$);
- 2) топаз + альбит ± мусковит — умеренные ($\geq 0,02 m$ при $300-400^\circ$) и высокие ($\geq 0,2 m$ при 500°) активности фтора и других компонентов (не менее $0,01 m$ каждого компонента) при широких вариациях активности щелочей ($0,01 m \leq [Na^+] \leq 10 m$, $10^{-4} m \leq [K^+] \leq 1 m$);
- 3) топаз + калишпат ± мусковит — высокие активности фтора ($\leq 0,3 m$) и других компонентов (не менее $0,01 m$) при широких вариациях активности щелочей;
- 4) альбит + пирофиллит — умеренные и высокие активности компонентов (не менее $0,001 m$) при широких вариациях активности натрия ($0,01 m \leq [Na^+] \leq 10 m$);
- 5) турмалин + топаз — умеренные и высокие активности фтора ($0,01 - 0,5 m$) и других компонентов (больше $0,001 m$);
- 6) турмалин + мусковит + биотит — умеренные и высокие активности растворенных компонентов (больше $0,001 m$);
- 7) турмалин + мусковит + альбит — умеренные и высокие активности растворенных компонентов ($\geq 0,001 m$);

в) термометры и бариметры

- 1) альбит + пирофиллит — около 500° и 1000 бар;
- 2) турмалин+мусковит+альбит — около 500° и 1000 бар.

Характерными индикаторными ассоциациями апокарбонатных грейзенов являются:

а) pH-метры

- 1) топаз+кальцит + каолинит (диккит) ± флюорит — $pH = 0,5 - 3$ ($200 - 300^\circ$, $500-1000$ бар);
- 2) топаз + кальцит + мусковит ± флюорит — $pH = 1 - 2,5$ ($300-400^\circ$, $500-1000$ бар);
- 3) топаз + кальцит + каолинит(диккит) + мусковит ± флюорит — $pH = 2$ (около 300° и 500 бар);
- 4) топаз + кальцит + мусковит + пирофиллит ± флюорит — $pH = 2$ (около 400° и 1000 бар);
- 5) топаз+флюорит — $pH = 2,2 - 3,7$ ($200-500^\circ$, $500-1000$ бар);
- 6) калиевый полевой шпат + мусковит — $pH = 4-6$ ($200-400^\circ$, $500-1000$ бар);
- 7) турмалин + мусковит + кальцит (доломит) — $pH = 5-6$ ($300-400^\circ - 1000$ бар);

б) термометры и бариметры

- 1) топаз+кальцит+каолинит $\pm$ флюорит — 200–300° (500–1000 бар);
- 2) топаз+кальцит+мусковит $\pm$ флюорит — 300–400° (500–1000 бар);
- 3) топаз + кальцит + каолинит + мусковит $\pm$ флюорит — около 300° и 500 бар;
- 4) топаз + кальцит + мусковит + пиррофиллит $\pm$ флюорит — около 400° и 1000 бар.

Для месторождений касситерит-силикатно-сульфидной группы специфичны следующие индикаторные ассоциации и минералы:

а) рН-метры

- 1) турмалин + каолинит (диксит) — $pH = 2,5 - 3,5$ (200–350°, 500–1000 бар);
- 2) хлорит+топаз — $pH = 3 - 4$ (200–400°, 500–1000 бар);
- 3) хлорит+мусковит (серицит) — $pH = 3 - 4,5$ (200–600°, 250–1750 бар);
- 4) турмалин + хлорит — $pH = 3,5 - 4,5$ при метасоматозе и $pH = 3,5 - 5,5$ при отложении минералов в полостях (200–500°, 500–1000 бар);
- 5) турмалин+хлорит+биотит — $pH = 3,5 - 4,5$ (250–600°, 500–1500 бар);
- 6) турмалин+альбит+кварц — $pH = 4 - 5$ (300–500°, 500–1000 бар);

б) дозиметры

- 1) турмалин + каолинит (диксит) — умеренные и высокие активности растворенных компонентов (больше 0,001 m каждого компонента);
- 2) турмалин + хлорит $\pm$ биотит — умеренные и высокие активности растворенных компонентов (больше 0,001 m) при 200–400° (при $T > 400^\circ$ также низкие);
- 3) турмалин + кварц — повышенные активности растворенных компонентов ($\geq 0,001 m$);
- 4) отложение турмалина в полостях — повышенные активности растворенных компонентов ($> 0,003 m$);
- 5) хлорит+топаз — высокие активности фтора и других компонентов ($\geq 0,01 m$).

Свинцово-цинковые месторождения, сопровождающиеся пропилитовым изменением вмещающих пород, характеризуются следующими индикаторными ассоциациями:

- 1) хлорит+каолинит (диксит) — $pH = 3 - 4$ (200–400°, 250–500 бар);
- 2) эпидот+альбит — $pH = 3 - 5$ (300–400°, 250–500 бар);
- 3) эпидот+хлорит+кальцит — $pH = 3,5 - 5,5$ (250–450°, 250–500 бар);
- 4) эпидот+андрадит — $pH = 4,5 - 6$ (250–500°, 250–500 бар);
- 5) эпидот+биотит+кальцит — $pH = 5 - 7$, $T \geq 400^\circ$ (250–500 бар).

Проведенный термодинамический анализ минеральных равновесий показал, что массовое отложение рудных минералов происходит в условиях снижения температур до 400–250° и нейтрализации исходных кислых растворов (грейзеновые месторождения и некоторые типы руд кас-

ситерит—силикатных месторождений) и близнеутральных — щелочных растворов (некоторые типы кварцевожильно-грейзеновых месторождений, касситерит-силикатно-сульфидные и свинцово-цинковые месторождения). Главной причиной снижения температуры и нейтрализации растворов является их взаимодействие с вмещающими породами и кислотно-щелочной эффект ионно-минеральных реакций. Эти закономерности формирования редкометального, вольфрамового, молибденового, оловянного и свинцово-цинкового оруденения обусловлены температурной, гидролитической и сульфогенной нестойкостью комплексных соединений (галоидных, гидроксогоалоидных, гидросульфидных, гидросульфидно-галоидно-карбонатных), в форме которых, по всей вероятности, осуществляется перенос металлов в гидротермальных растворах. Наряду с указанными факторами большую роль при отложении руд играло понижение давления, обусловленное возникновением тектонических трещин и появлением на пути движения растворов ослабленных, трещиноватых и пористых зон во вмещающих породах. Снижение давления сопровождалось вскипанием гидротермы и миграцией части воды и летучих соединений (галоидные кислоты, сероводород, углекислота и др.) в боковые породы, что существенно меняло свойства остаточных растворов и, в частности, вызывало распад комплексных соединений, пересыщение растворов и отложение рудных минералов.

Таким образом, установленные кислотно-щелочные эффекты минералообразующих реакций и индикаторные минеральные ассоциации в комплексе с данными термобарометрии жильных и рудных минералов позволяют выяснять физико-химическую обстановку минералообразования и прогнозировать развитие оруденения в различных зонах и участках метасоматических и жильных тел.

В апогранитно-грейзеновой и кварцевожильно-грейзеновой формациях выделяются три главных фациальных типа месторождений:

1) метасоматические и прожилково-метасоматические зоны в активных интрузиях с монокварцевой зоной приконтактного кислотного выщелачивания (диаграмма фиг. 16, *з*, сечение 2), неблагоприятные для развития рудной минерализации вследствие повышения кислотности растворов по направлению к контактам; массовое отложение рудных минералов (касситерит, вольфрамит и др.) могло происходить лишь в экзоконтактной части месторождений, характеризующейся снижением температуры и кислотности растворов (индикаторные ассоциации топаз+щелочные полевые шпаты+мусковит, мусковит+биотит, турмалин+мусковит+биотит);

2) малопротяженные по вертикали кварцевые жилы с типичным кислотным выщелачиванием околосконтактных зон (развитие кварцевых и топазово-кварцевых грейзенов иногда с индикаторными ассоциациями топаз+пирофиллит, топаз+турмалин, турмалин+пирофиллит) и избыточным кварцем в мусковитовых, топазово-мусковитовых, топаз-турмалиново-мусковитовых грейзенах (диаграммы фиг. 16, сечение 1; фиг. 38); массовое отложение рудных минералов в грейзенах маловероятно в связи с незначительным снижением температуры и кислотности растворов; скопления рудных минералов (касситерит, вольфрамит, молибденит и др.) возможны в жильном выполнении в случае вскипания и пересыще-

ния растворов, а также их нейтрализации вследствие удаления летучих кислот и поступления выщелоченных оснований в жильную полость (индикаторные ассоциации топаз+щелочные полевые шпаты+мусковит, турмалин+мусковит+биотит);

3) крутопадающие кварцевые жилы с четкой вертикальной зональностью околожильных метасоматитов, включающих зону кварцевого грейзена в средней части разреза (диаграммы фиг. 16, б, сечение 2, фиг. 16, в, сечения 3, 4); оруднение концентрируется в средней зоне кварцевого грейзена и жильного выполнения, где достигаются оптимальные температуры (350–200°) и pH (слабокислая среда) нейтрализующихся щелочных — близнеутральных растворов (индикаторные ассоциации топаз + щелочные полевые шпаты + мусковит, мусковит + биотит, турмалин + мусковит + биотит, турмалин + альбит + кварц).

В месторождениях альбитит-грейзеновой формации развитие индикаторных ассоциаций топаз+альбит и топаз+калиевый полевой шпат указывает на высокую активность фтора в растворах, благоприятствовавшую переносу дефицитных элементов. При этом первая ассоциация, устойчивая при повышенных температурах (550–450°) и давлениях (около 1000 бар) в кислой среде (pH=2,5–3,8), характеризует нижнюю подрудную зону грейзеновых залежей, а вторая ассоциация (pH=4,5–5 при 375–275°) — среднюю рудную зону (диаграммы фиг. 23, 24). Причиной нейтрализации растворов служило поглощение водородных и выделение гидроксильных ионов в реакциях замещения полевых шпатов гранита топазом. Повышение же отношения тантала к ниобию в растворах и минералах с приближением к кровле интрузива в случае месторождений, залегающих в известняках, было обусловлено более высокой способностью ниобия к образованию карбонатных комплексных соединений.

Флюоритовые и оловорудные проявления апокарбонатно-грейзеновой формации формировались в различных физико-химических условиях. Образование флюоритовых руд с низким содержанием карбонатов связано с умеренно кислыми или близнеутральными гидротермами, имеющими повышенную концентрацию фтора и низкие концентрации кальция и угольной кислоты (диаграммы фиг. 25, 26). Для ассоциаций флюорита характерны топаз, мусковит+топаз, мусковит+эфесит (нижняя зона залежей), мусковит+турмалин (средняя зона залежей). Сравнительно высокая фтористость и кислотность растворов не благоприятствовали распаду высокофторированных комплексных соединений олова и образованию значительных концентраций касситерита в нижних и осевых частях метасоматических залежей. Необходимые для этого условия полной нейтрализации растворов и существенного снижения концентрации фтора в них создавались в боковых и самых верхних частях грейзеновых зон, которые во многих случаях несут промышленное оловянное оруденение (индикаторная ассоциация калишпат + кварц ± мусковит, турмалин при пониженном содержании флюорита в руде). Для оловоносных прожилковых зон в карбонатных породах в случае промышленных масштабов оруденения характерна ассоциация турмалин + мусковит + кальцит (доломит) и противопоказаны ассоциации топаз + кальцит ± флюорит, мусковит, пирофиллит, каолинит.

В месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации главная масса оловянных руд связана с кварцевыми жилами, которые развиваются за счет замещения более ранних метасоматитов и путем выполнения открытых трещин. Метасоматические образования (турмалиновые, хлорит-турмалиновые, хлорит-серицитовые, хлоритовые) в ряде случаев также несут промышленные скопления касситерита. Поскольку образование оловоносных метасоматических пород в большинстве случаев связано с кислыми растворами (индикаторные ассоциации турмалин + топаз, турмалин + каолинит, хлорит + топаз, хлорит + каолинит), нейтрализация последних и массовое отложение касситерита (индикаторные ассоциации турмалин + хлорит ± биотит, турмалин + альбит + кварц, хлорит + мусковит) обеспечиваются при метасоматической переработке пород, богатых основаниями (скарны, дорудные биотититы и пропилиты, известковистые сланцы, некоторые типы алевролитов).

Как показал расчет равновесий турмалина, кварца и альбита (диаграмма фиг. 38), образование оловоносных кварцевых жил связано с гидротермами щелочного-близнеутрального характера. Поэтому для нейтрализации растворов и массового отложения касситерита благоприятны реакции с сильным кислотным эффектом, что достигается при замещении кварцем турмалина и мусковита (реакции 10.13 б, 8.2 б). Таким образом, интенсивный метасоматоз ранних турмалинитов и различных серицитовых пород в стадию образования кварцевых жил является одним из важных индикаторов промышленного оловянного оруденения. Другим индикатором обстановки, благоприятной для отложения касситерита, может служить кристаллизация турмалина в полостях, указывающая на повышение минерализации растворов и их пересыщение в связи с понижением давления и вскипанием гидротермы.

Индикатором скрытого сульфидного оруденения, связанного с пропилитизацией скарнов, является интенсивная пропилитизация кислых эффузивов, перекрывающих скарново-рудные тела, которая выражается развитием в нижней части метасоматической колонки актинолит-эпидотовых, биотит-эпидотовых или биотит-хлорит-эпидотовых пропилитов. Появление пропилитов этой фации указывает на высокотемпературный близнеутрально-щелочной характер растворов и привнос ими соединений кальция и железа, необходимых для образования эпидота, биотита, актинолита, хлорита в среде, бедной названными элементами (т.е. в кислых эффузивах). Это является показателем сопряженности пропилитизации с идущим на глубине скарнированием карбонатных пород, которое связано с привносом железа глубинными растворами и сопровождается выносом кальция при замещении известняков геденберgitом и другими скарновыми минералами. Если же пропилиты представлены только кислотными фациями (эпидот-хлоритовой, серицит-хлоритовой и т.д.), то они могут соответствовать не только верхней (передовой) зоне надрудной метасоматической колонки, но и надкровельному ореолу интрузивных куполов, захваченных интенсивным пропилитовым автометасоматозом, но не несущих промышленного оруденения.

СИМВОЛЫ МИНЕРАЛОВ, ПРИНЯТЫЕ В РАБОТЕ

<i>Аб</i>	—	альбит
<i>Ан</i>	—	андалузит
<i>Ант</i>	—	антофиллит
<i>Би</i>	—	биотит
<i>Гр</i>	—	гранат
<i>Ди</i>	—	диаспор
<i>Дол</i>	—	доломит
<i>Ка</i>	—	кальцит
<i>Кл</i>	—	каолинит
<i>Кв</i>	—	кварц
<i>Кор</i>	—	корунд

<i>Мус</i>	—	мусковит
<i>Орт</i>	—	ортоклаз
<i>Пф</i>	—	пирофиллит
<i>Риб</i>	—	рибекит
<i>Та</i>	—	тальк
<i>Топ</i>	—	топаз
<i>Тре</i>	—	тремолит
<i>Тур</i>	—	турмалин
<i>Фл</i>	—	флюорит
<i>Хл</i>	—	хлорит
<i>Эп</i>	—	эпидот

ПРИЛОЖЕНИЯ

Минерал

Калиевый полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$

Альбит $Na[AlSi_3O_8]$

Турмалин

$Na_{0,5}Ca_{0,5}Mg_{2,3}Fe_{0,6}^{II}Al_{3,1}[B_3Al_3Si_6O_{28,3}(OH)F]$

$Na_{0,7}Ca_{0,3}Mg_{2,4}Fe_{0,9}^{II} \cdot Fe_{0,2}^{III}Al_{2,5}[B_3Al_3Si_6O_{28}(OH)_{1,4}F_{0,6}]$

$NaMg_{1,8}Fe_{1,2}^{II}Fe_{0,2}^{III}Al_{2,8}[B_3Al_3Si_6O_{28}(OH)_2]$

Андрадит $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$

$Ca_3Fe_{1,6}Al_{0,4}[SiO_4]_3$

$Ca_3Fe_{1,4}Al_{0,6}[SiO_4]_3$

Топаз $Al_2[SiO_4]F_2$

$Al_2[SiO_4](F_{1,9}OH_{0,1})$

$Al_2[SiO_4](F_{1,8}OH_{0,2})$

$Al_2[SiO_4](F_{1,75}OH_{0,25})$

$Al_2[SiO_4](F_{1,5}OH_{0,5})$

Цоизит $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$

Эпидот $Ca_2Al_{2,4}Fe_{0,6}^{III}Si_3O_{12}(OH)$

Рибекит $Ca_2Fe_3^{II}Fe_2^{III}[Si_8O_{22}](OH)_2$

Пирофиллит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$

Каслинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$

Мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

$KMg_{0,25}Li_{0,25}Al_{1,75}[AlSi_3O_{10}](OH)_2$

$KLi_{0,25}Al_{1,75}[Al_{0,5}Si_{3,5}O_{10}](OH)_2$

$KMg_{0,25}Fe_{0,25}^{II}Al_{1,5}[Al_{0,5}Si_{3,5}O_{10}](OH)_2$

Биотит $KMg_{1,1}Fe_{1,1}^{II}Fe_{0,6}^{III}Al_{1,4}Si_{2,8}O_{10,3}(OH)_2$

$KMg_{1,375}Fe_{1,375}^{II}Al_{1,5}Si_{2,75}O_{10}(OH)_2$

$KMg_{1,375}Fe_{1,375}^{II}Al_{1,5}Si_{2,75}O_{10}(OH)F$

$KMg_{1,375}Fe_{1,375}^{II}Al_{1,5}Si_{2,75}O_{10}F_2$

$KMg_{1,5}Fe_{1,5}^{II}AlSi_3(OH)F$

*Минералы размещены в порядке классификации, предложенной В.С. Соболевым [182].

$-\Delta H_{298,15}$ из окислов, ккал/моль	$-\Delta H_{\text{ок/п}}$ (изокатиона), ккал/моль	$-\Delta H^0_{298,15}$, ккал/моль	$-\Delta Z^0_{298,15}$, ккал/моль
51,03 [102]	10,2	947,7	894,3
37,9	7,6	940,7	887,7
101	5,3	3650	3437
105	5,5	3552	3341
109	5,7	3504	3290
39,2	4,9	1344	1261
39,2	4,9	1385	1301
39,2	4,9	1405	1321
5,40	1,80	727,2	686,3
4,50	1,50	724,5	683,3
3,60	1,20	721,8	680,3
3,15	1,05	720,5	678,8
0,90	0,30	713,8	671,2
47,2	5,9	1638,4	1542,4
47,2	5,9	1577,4	1482,8
81,0	5,4	2379	2214
10,8	1,8	1350	1261
14,7	3,7	987,0	910,4 [(1)]
68,0	9,7	1432	1341
70,3	9,7	1439	1348
68,0	9,7	1410	1319
68,0	9,7	1394	1303
72,8	9,1	1361	1272
72,8	9,1	1369	1281
72,8	9,1	1390	1307
72,8	9,1	1411	1333
72,8	9,1	1370	1287

Минерал

Прохлорит	$Mg_{2,7}Fe_{1,8}^{II}Al_{1,5}[Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}](OH)_8$
Рипидолит	$Mg_{2,5}Fe_{2,2}^{II}Fe_{0,4}^{III}Al_{0,9}[Al_{1,3}Si_{2,7}O_{10}]_8$
Клинохлор	$Mg_{3,8}Fe^{II}Al_{1,2}[Al_{1,2}Si_{2,8}O_{10}](OH)_8$
Пеннин	$Mg_{3,4}Fe_{1,5}^{II}Fe_{0,4}^{III}Al_{0,7}[Al_{1,1}Si_{2,9}O_{10}](OH)_8$
Диабантит	$Mg_{2,7}Fe_{2,3}^{II}Fe_{0,37}^{III}Al_{0,6}[Al_{0,9}Si_{3,1}O_{10}](OH)_8$

Приложение II

Некоторые физические свойства, энтропия и теплоемкость силикатов*

Минерал	Плотность, г/см ³
Каркасные алюмосиликаты	
Калиевый полевой шпат $K[AlSi_3O_8]$	2,551
Альбит $Na[AlSi_3O_8]$	2,605
Данбурит $Ca[B_2Si_2O_8]$	2,97
Скаполит $Na_4[AlSi_3O_8]_3Cl$	2,55
$Na_3Ca[Al_{1,25}Si_{2,75}O_8]_3Cl_{0,75}(CO_3)_{0,25}$	2,63
$Na_2Ca_2[Al_{1,5}Si_{2,5}O_8]_3Cl_{0,5}(CO_3)_{0,5}$	2,68
$NaCa_3[Al_{1,75}Si_{2,25}O_8]_3Cl_{0,25}(CO_3)_{0,75}$	2,73
$Ca_4[Al_2Si_2O_8]_3(CO_3)$	2,80
Анальцим $Na[Al_2Si_2O_6] \cdot H_2O$	2,29
Натролит $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$	2,242
Сколецит $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$	2,274
Ломонтит $Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	2,28
Гейландит $Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 5H_2O$	2,22
Томсонит $NaCa_2[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$	2,4

* Минералы размещены в порядке классификации, предложенной В.С. Соболевым [182].

$-\Delta H_{298,15}^0$ из окислов, ккал/моль	$-\Delta H_{ок/п}^0$ (изокатиона), ккал/моль	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	$-\Delta Z_{298,15}^0$, ккал/моль
54,0	5,4	1984	1835
54,0	5,4	1895	1748
59,0	6,9	2022	1871
58,0	5,8	1947	1798
57,0	5,7	1876	1730

Молярный объем, см ³ /моль	$S_{298,15}^0$, э.е.	Темпера- тура фи- зических превраще- ний, °C	Коэффициент уравнения теплоемко- сти, $C_p = a + bT - cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$

109,1	52,5 [151]	900	68,42	11,89	16,89
100,6	50,2 [102]	1127	61,70	13,90	15,01 [95]
82,7	32	1050	68,72	11,35	28,57
331,4	165	1100	188,26	56,21	46,31
329,4	165	1160	192,18	55,24	48,52
332,0	167	1200	196,12	54,94	50,32
334,2	168	1200	199,00	56,08	51,13
333,7	167	1160	200,40	58,29	50,99
96,1	56,0 [102]	450	58,31	24,00	13,94
169,6	91,5	400	88,47	58,11	15,21
172,5	92	270	87,34	75,08	14,02
206,3	110	290	107,51	90,67	17,71
274,1	145	250	136,82	123,69	21,46
336,0	182	380	185,31	132,31	33,53

Минерал	Плотность, г/см ³
Мега- и димегасиликаты кольцевого строения	
Берилл $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	2,63
Кордиерит $\text{Mg}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	2,59
$\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	2,64
$\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	2,73
Турмалин $\text{NaMg}_3\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	3,04
$\text{NaMg}_3\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}\text{F}_2]$	3,1
$\text{NaMg}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{Al}_2[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	3,2
$\text{NaMgAl}_5[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	3,025
$\text{NaFe}_3^{\text{II}}\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	3,25
$\text{CaMg}_4\text{Al}_2[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	3,06
$\text{CaMg}_4\text{Al}_2[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}\text{F}_2]$	3,1
$\text{NaLi}_{1,5}\text{Al}_{4,5}[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	2,98
$\text{NaLi}_{1,5}\text{Al}_{4,5}[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}\text{F}_2]$	3,02
$\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{2,3}\text{Fe}_{0,6}^{\text{II}}\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28,3}(\text{OH})\text{F}]$	3,11
$\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mg}_{2,4}\text{Fe}_{0,9}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,2}^{\text{III}}\text{Al}_{2,5}[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_{1,4}\text{F}_{0,6}]$	3,11
$\text{NaMg}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,2}^{\text{III}}\text{Al}_{2,8}[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$	3,14
$\text{NaMg}_{0,3}\text{Fe}_{1,5}^{\text{II}}\text{Li}_{0,3}\text{Al}_3[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28,3}(\text{OH})_{1,6}\text{F}_{0,4}]$	3,12
Ортосиликаты и диортосиликаты	
Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	4,25
Гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Fe}_{1,6}\text{Al}_{0,4}[\text{SiO}_4]_3$	3,53
$\text{Ca}_3\text{Al}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}[\text{SiO}_4]_3$	3,58
Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$	3,75
$\text{Ca}_3\text{Fe}_{1,6}\text{Al}_{0,4}[\text{SiO}_4]_3$	3,71
$\text{Ca}_3\text{Fe}_{1,4}\text{Al}_{0,6}[\text{SiO}_4]_3$	3,69
Топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$	3,57
$\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}_{1,9}\text{OH}_{0,1})$	3,56
$\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}_{1,8}\text{OH}_{0,2})$	3,555

Молярный объем, см ³ /моль	S _{298,15} э.е.	Темпера- тура фи- зических превраще- ний, °C	Коэффициент уравнения теплоемко- сти, $C_p = a + bT - cT^{-2}$		
			a	b · 10 ³	c · 10 ⁻⁵

204,3	93	1420	154,54	20,91	47,48
230,7	117	1380	151,66	23,39	33,47
231,1	120	1380	151,33	23,72	32,09
232,7	125	1380	150,81	24,19	29,77
309,4	141	960	205,41	76,26	54,89
304,7	138	1060	269,21	32,28	103,69
303,0	140	960	224,24	61,76	82,62
318,5	144	960	228,68	63,43	82,81
318,5	164	960	216,00	76,22	54,69
312,2	142	960	205,92	76,27	54,84
309,4	141	1060	269,57	32,13	102,31
308,3	139	960	204,29	76,18	55,51
305,5	137	1060	269,10	32,28	104,18
313,6	149	960	223,07	63,35	74,85
315,3	151	960	224,28	63,59	75,04
313,5	153	960	227,17	64,08	76,87
317,6	156	960	227,45	64,31	75,98
117,1	73	785	109,29	18,18	35,48
127,6	60	1000	108,48	15,89	39,32
129,0	64	1000	108,81	15,93	38,15
135,5	72	1280	105,85	16,20	28,88
133,8	70	1280	106,05	16,03	29,92
133,0	69	1280	106,15	15,95	29,94
51,5	27,3	1170	48,02	7,78	16,83
51,6	28,0	1170	48,55	7,87	16,85
51,6	28,5	1170	39,62	12,11	11,06

Минерал	Плотность, г/см ³
$\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}_{1,75}\text{OH}_{0,25})$	3,55
$\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}_{1,5}\text{OH}_{0,25})$	3,52
Везувиан $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4\text{Mg}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$	3,32
$\text{Ca}_{10}\text{Al}_4\text{MgFeSi}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$	3,38
$\text{Ca}_{10}\text{Al}_4\text{MgFeSi}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_2\text{F}_2$	3,40
$\text{Ca}_{10}\text{Al}_4\text{MgFeSi}_9\text{O}_{34}\text{F}_4$	3,42
Цоизит $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	3,32
Эпидот $\text{Ca}_2\text{Al}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	3,37
Аксинит $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$	3,27
Датолит $\text{CaB}[\text{SiO}_4](\text{OH})$	2,9
Фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$	2,96
Эвклаз $\text{AlBe}[\text{SiO}_4](\text{OH})$	3,1
Бергграндит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$	2,59
Гельвин $\text{Mn}_{3,3}\text{Fe}_{0,5}\text{Zn}_{0,2}\text{Be}_3[\text{SiO}_4]\text{S}$	3,25
Сенхуалит $\text{Li}_2\text{Ca}_3\text{Be}_3[\text{SiO}_4]_3\text{F}_2$	2,97
Куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$	2,95
Метасиликаты с цепочным радикалом	
Диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	3,28
Салит $\text{CaMg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	3,33
$\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	3,41
Геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	3,55
Иогансенит $\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	3,60
Эгирин $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	3,60
Сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	3,13
Ленточные метасиликаты	
Антофиллит $\text{Mg}_7[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	2,86
Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	2,98
Актинолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Fe}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	3,10
$\text{Ca}_2\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	3,22

Молярный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$	$S_{298,15}^0$, э.е.	Темпера- тура фи- зических превраще- ний, $^{\circ}\text{C}$	Коэффициент уравнения теплоемко- сти, $C_p = a + bT - cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
51,7	28,5	1170	39,87	12,19	11,06
52,0	29,5	1170	40,98	12,45	11,73
432,1	219	1070	289,49	92,99	78,79
430,8	222	1070	291,59	91,16	85,68
428,7	221	1070	284,93	89,93	75,50
427,3	219	1170	339,55	45,26	100,59
136,9	66	1000	91,49	32,02	32,43
140,0	70,5	980	93,29	32,44	23,97
173,9	89	950	115,03	40,50	29,32
55,1	25	780	34,90	15,16	9,09
37,1	15,37[151]	1560	37,42	4,80	17,23
46,8	22	1000	34,70	13,00	11,02
92	42,7	1010	66,37	24,36	21,11
171,5	112	760	106,25	39,53	22,22
160,0	82	1270	133,51	18,64	41,52
124,2	67	1300	77,87	13,51	15,36
66,0	35,8[151]	1391	52,87	7,84	15,74[151]
67,0	37,6	1391	52,47	8,59	13,49
68,1	39,2	1180	52,66	9,31	13,69
70,0	39,8	965	53,12	10,05	14,72
68,6	39,8	830	53,63	10,45	15,81
64,1	33,6	1040	53,43	9,20	17,36
58,8	26,5	1420	53,46	7,35	20,59
273,0	134	1060	176,90	57,35	47,47
272,6	133	1040	175,43	58,27	45,93
272,2	140	1070	179,36	56,88	48,07
276,7	152	1070	183,74	56,63	48,64

Минерал	Плотность, г/см ³
Роговая обманка	
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}^{\text{III}}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	3,30
Рибекит $\text{Na}_2\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	3,44
Прениг $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	2,80
Слоистые диметасиликаты	
Пирофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,84
Каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	2,609
Мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,80
$\text{KMg}_{0,25}\text{Li}_{0,25}\text{Al}_{1,75}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,80
$\text{KLi}_{0,25}\text{Al}_{1,75}[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_3,5\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,76
$\text{KMg}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_3,5\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,83
Парагонит $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,78
Флогопит $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,75
$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})\text{F}$	2,78
Исгонит $\text{KMg}_{2,5}\text{Al}_{0,5}[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,86
Сидерофиллит $\text{KFe}_{2,5}\text{Al}_{0,5}[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	3,19
Аннит $\text{KFe}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	3,35
Оксилипедомелан $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{11,5}(\text{OH})_2$	3,15
Биотит	
$\text{KMg}_{1,1}\text{Fe}_{1,1}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,6}^{\text{III}}\text{Al}_{1,4}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10,3}(\text{OH})_2$	3,08
$\text{KMg}_{1,375}\text{Fe}_{1,375}^{\text{II}}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	3,06
$\text{KMg}_{1,375}\text{Fe}_{1,375}^{\text{II}}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}(\text{OH})\text{F}$	3,08
$\text{KMg}_{1,375}\text{Fe}_{1,375}^{\text{III}}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}\text{F}_2$	3,10
$\text{KMg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}^{\text{II}}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})\text{F}$	3,06
$\text{KMg}_{2,4}\text{Fe}_{0,6}^{\text{III}}\text{AlSi}_3\text{O}_{10,3}(\text{OH})_{1,2}\text{F}_{0,8}$	2,83
Лепидолит $\text{KLiAl}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,82
$\text{KLiAl}_{1,5}[\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$	2,82
Циннвальдит	
$\text{KLiFe}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_{0,5}\text{F}_{1,5}$	2,99

Молярный объем, см ³ /моль	S ⁰ 298,15, э.е.	Темпера- тура фи- зических превраще- ний, °C	Коэффициент уравнения теплоемко- сти, $C_p = a + bT - cT^{-2}$		
			a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵

276,7	154	1070	187,62	58,15	49,24
272,0	157	990	182,84	60,77	41,14
147,2	74	870	90,07	32,98	22,85
127	59,7	730	82,41	31,70	23,33
99	48,5[260]	500	62,77	36,26	14,65
142,2	69,0[282]	930	97,56	26,38	25,44[268]
142,6	70,8	930	90,43	32,13	23,91
142,7	69,9	930	89,37	31,75	23,63
140,0	70,3	930	89,46	31,78	23,48
137,5	68,8	840	87,52	33,79	22,19
151,7	77	1100	97,48	29,72	27,31
150,8	78	1220	97,71	24,91	28,23
146,1	74	1100	96,33	29,74	27,44
155,7	95	1050	102,67	30,12	27,62
152,8	96	1050	102,92	30,11	27,60
170,1	94	1150	108,58	30,84	29,02
154,5	90	1160	103,62	28,79	29,08
150,6	88	1150	101,88	28,53	28,60
150,6	89,5	1200	98,97	26,00	25,44
150	88	1250	104,32	17,85	21,51
152,5	87	1200	98,71	25,94	25,62
156,4	82	1220	100,35	25,65	28,43
139,4	67	900	89,28	33,18	23,65
140,2	69	900	85,76	31,14	20,43
143,0	79,5	930	91,21	31,16	21,68

Приложение II (окончание)

Минерал	Плотность, г/см ³
Проголтионит $\text{KLi}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{Al}_{0,75}[\text{Al}_{0,75}\text{Si}_{3,25}\text{O}_{10}](\text{OH})\text{F}$	2,74
Полилитгонит $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})\text{F}$	2,76
Тайниолит $\text{KLiMg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$	2,9
Маргарит $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	3,10
Эфесит $\text{NaAl}_2\text{Li}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	2,95
$(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,2}\text{Ca}_{0,3})(\text{Al}_{1,4}\text{Mg}_{1,0}\text{Li}_{0,5})[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	3,00
Амезит $\text{Mg}_4\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	2,71
Дафнит $\text{Fe}_4\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	3,20
Прохлорит $\text{Mg}_{2,7}\text{Fe}_{1,8}\text{Al}_{1,5}[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	2,91
Рипидолит	
$\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{2,2}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,4}^{\text{III}}\text{Al}_{0,9}[\text{Al}_{1,3}\text{Si}_{2,7}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	2,96
Клиноклор $\text{Mg}_{3,8}\text{FeAl}_{1,2}[\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	2,78
Пеннин $\text{Mg}_{3,4}\text{Fe}_{1,5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,4}^{\text{III}}\text{Al}_{0,7}[\text{Al}_{1,1}\text{Si}_{2,9}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	2,85
Диабантит	
$\text{Mg}_{2,7}\text{Fe}_{2,3}^{\text{II}}\text{Fe}_{0,37}^{\text{III}}\text{Al}_{0,6}[\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{3,1}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	2,95

Приложение III

Стандартные термодинамические величины кислот, оснований и их ионов в водном

Ионы, молекула	$V_{298,15}^0$ см ³ /моль (г-ион)	C_p^0 , кал/моль (г-ион)·град (t, °C)					
		25	25-100	25-200	25-300	25-400	25-500
Al^{3+}	-43,5 [83]	5 [244]	2 [244]	3	15	0,5	-1
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	-21	19	21	21	22	23	23
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	2	33	41	42	45	48	50
$\text{Al}(\text{OH})_3$	25	47	61	66	70	75	80
AlO_2^-	23	-51	-39	-41	-49	-53	-57
BO_3^{3-}	-41	-162	-148	-146	-159	-175	-191

Молярный объем, см ³ /моль	$S_{298,15}^0$ э.е.	Темпера- тура фи- зических превраще- ний, °C	Коэффициент уравнения теплоемко- сти, $C_p = a + bT - cT^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
148,4	73,5	1000	93,08	29,50	25,50
139,6	70	905	88,99	32,49	22,05
139,6	69,5	1000	108,19	16,70	34,48
128,4	64	940	86,97	31,57	23,62
131,5	67	925	91,08	33,42	24,44
133,7	69,5	925	91,72	33,23	24,40
205,7	113	630	140,86	67,87	36,08
213,6	142	600	151,82	68,26	38,64
210,8	129	640	148,32	66,40	38,52
215,3	136	630	150,71	66,61	39,17
211,3	124	630	145,99	67,26	37,49
215,3	132	640	149,20	66,45	38,21
216,0	137	630	150,85	66,68	38,65

растворе при давлении насыщенных паров (до 250⁰) и около 500 бар (300-400⁰)

25-600	$S_{298,15}^0$ э.е.	$-\Delta Z_t^0$, ккал/моль (г·ион) (t , °C)				
		25	100	200	300	400
-2	-74,9 [121]	115,65 [121]	110,0	102,9	95,0	87,6
23	-35	165,55 [95]	161,1	160,3	158,1	156,3
51	-10	215,75 [95]	215,3	215,7	217,4	220,2
85	9	278,1	279,3	282,5	287,4	294,5
-61	25 [121]	205,35 [121]	206,8	207,9	207,3	205,5
-197	-61	182,8	176,9	165,9	150,3	129,7

Приложение III (продолжение)

Ионы, молекула	$V_{298,15}^0$, см ³ /моль (г·ион)	C_{pt}^0 , кал/моль (г·ион)·град (t, °C)					
		25	25-100	25-200	25-300	25-400	25-500
HBO ₃ ²⁻	-13	-116	-106	-105	-115	-126	-137
H ₂ BO ₃ ⁻	15	-70	-64	-65	-71	-77	-83
H ₃ BO ₃	29	-25	-22	-25	-27	-28	-29
CO ₃ ²⁻	-3,7	-95	-84	-81	-91	-99	-108
HCO ₃ ⁻	[83]	[244]	[244]	[244]			
	24	-35	-21	-15	-23	-29	-36
	[83]						
H ₂ CO ₃	38	25	42	51	45	41	36
Ca ²⁺	-19,4	-2	-3	-4	-6	-7	-8
Ca(OH) ⁺	[83]	[244]	[244]	[244]			
	3	13	17	18	20	22	23
Ca(OH) ₂	26	28	37	40	46	51	54
Fe ⁻	-1,6	-29	-27	-30	-36	-39	-41
HF	[83]	[244]	[244]	[244]			
	12	10	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	-24,7	5	4	3	3,5	4	4
	[95]						
Fe(OH) ⁺	-2	14	19	19	22	24	26
Fe(OH) ₂	21	23	34	35	40	44	48
HFeO ₂ ⁻	10	-71	-56	-66	-72	-78	-84
Fe ³⁺	-43,7	2	0	0	-2	-3	-5
Fe(OH) ₂ ⁺	[95]	[244]	[244]	[244]			
	-21	16	19	17	17	17	17
Fe(OH) ₂ ⁺	2	30	38	38	40	42	43
Fe(OH) ₃	25	44	57	63	67	72	73
H ⁺	0	0	0	0	0	0	0
OH ⁻	-5,3	-32,0	-27	-30	-36	-39	-41
H ₂ O	[83]	[121]	[244]	[244]			
	18,1	17,996	18,04	22,34	20,93	19,52	18,11
	[83]	[121]					
K ⁺	8,2	3	3	4	4	-	-
KOH	[83]	[244]	[244]				
	2,9	-29	-24	-26	-32	-32	-32
	[83]						
Mg ²⁺	-21,8	6	5	5	4	4,5	5
Mg(OH) ⁺	[83]	[244]	[244]	[244]			
	1	15	19	20	23	25	26

		$S_{298,15}^0$ э.е.	$-\Delta Z_t^0$, ккал/моль (Г·ион) (t, °C)				
25-600			25	100	200	300	400
-143	-23		201,3	198,6	192,8	183,6	170,9
-89	7,3		218,46	218,4	216,9	213,4	207,8
	[121]		[121]				
-30	38,2		231,10	233,7	237,3	240,2	242,7
	[121]		[121]				
-116	-12,7		126,22	124,5	120,4	113,3	103,3
	[121]		[121]				
-42	22,7		140,31	141,8	143,6	144,3	143,8
	[121]		[121]				
32	45,7		149,00	152,8	159,4	166,8	175,1
	[121]		[121]				
-9	-13,2		132,18	131,2	129,7	128,0	126,0
	[121]		[121]				
24	-4,4		171,1	171,9	172,6	173,9	175,9
	[95]						
5,7	15		-	-	-	-	-
-43	-2,3		66,08	65,7	64,4	63,9	61,6
	[121]						
-	23		70,41	72,2	75,1	78,2	81,5
			[121]				
4	-27,1		20,30	18,3	15,7	13,2	10,8
	[121]		[121]				
28	-2		63,2	63,2	63,7	64,8	66,6
52	21		-	-	-	-	-
-88	7		90,6	90,6	87,8	85,4	79,7
-7	-70,1		2,53	-2,8	-9,8	-17,0	-24,3
	[121]		[121]				
17	-23,2		55,91	54,3	52,6	51,2	50,1
	[121]		[121]				
44	2		106,2	106,7	108,2	110,7	114,2
			[121]				
74	20		-	-	-	-	-
0	0		0	0	0	0	0
-43	-2,52		37,595	37,1	36,0	33,4	30,0
	[121]		[121]				
16,7	16,716		56,690	58,1	60,7	62,8	65,8
	[121]		[121]		[270]	[270]	[270]
-	24,5		67,66	69,5	71,8	74,0	71,3
	[121]		[121]				
-32	22,0		105,26	-	-	-	107,9
	[121]		[121]				
5,5	-28,2		108,84	106,8	104,2	101,5	99,1
	[121]		[121]				
27	-3		150,0	150,0	150,4	151,5	153,3

Приложение III (окончание)

Ионы, молекула	$V_{298,15}^0$ см ³ /моль (г·ион)	C_{pt}^0 , ккал/моль (г·ион)·град (t, °C)					
		25	25-100	25-200	25-300	25-400	25-500
Mg(OH) ₂	24	24	33	35	42	45	47
Na ⁺	-1,9 [83]	9 [244]	10 [244]	10 [244]	10,5	-	-
NaOH	-7,2 [83]	-23	-17	-20	-25,5	-25,5	-25,5
SiO ₄ ⁴⁻	-53	-176	-160	-155	-167	-183	-200
HSiO ₃ ³⁻	-24	-130	-117	-115	-123	-133	-143
H ₂ SiO ₄ ²⁻	2	-84	-75	-76	-79	-83	-86
H ₃ SiO ₄ ⁻	30	-38	-33	-36	-35	-33	-31
H ₄ SiO ₄	44	8	9	4	9	17	23

Приложение IV

Стандартные изобарные потенциалы ($-\Delta Z_t^0$, ккал/моль, г·ион) ионов и

Ион, молекула	1000 бар (t, °C)			
	200	300	400	500
Al ³⁺	104,2	97,5	90,9	87,0
Al(OH) ²⁺	161,3	159,6	158,7	160,2
Al(OH) ₂ ⁺	216,4	218,4	221,8	227,3
AlO ₂ ⁻	208,3	208,8	209,0	210,2
BO ₃ ³⁻	165,9	151,2	133,6	113,9
HBO ₃ ²⁻	193,0	184,7	174,3	162,4
H ₂ BO ₃ ⁻	217,3	214,7	210,7	205,8
H ₃ BO ₃	237,3	240,2	242,7	244,7
CO ₃ ²⁻	121,1	115,9	109,6	101,9
HCO ₃ ⁻	144,0	145,7	147,3	148,5
H ₂ CO ₃	159,4	166,8	175,1	183,8
Ca ²⁺	130,6	129,7	128,9	129,7
Ca(OH) ⁺	173,0	174,8	177,2	181,1
F ⁻	64,7	64,8	64,9	60,4
HF	75,1	78,2	81,5	85,0
Fe ²⁺	16,6	14,7	12,8	12,9

	$S_{298,15}^0$ э.е.	$-\Delta Z_t^0$, ккал/моль (г·ион) (t, °C)				
		25	100	200	300	400
25-600						
49	15	-	-	-	-	-
-	14,4 [121]	62,651 [121]	63,8	65,5	67,6	66,5
-25,5	11,9 [121]	100,246 [121]	-	-	-	100,3
-217	-85	250,3	242,5	228,8	210,2	186,8
-153	-43	266,7	262,5	254,3	242,7	227,6
-89	-1	283,1	282,4	280,8	275,0	268,4
-29	27	299,06 [28]	300,8	302,3	303,0	303,5
29	48	312,46 [28]	315,9	320,8	326,5	333,3

молекул в водном растворе при повышенных температурах и давлениях

1500 бар (t, °C)				
200	300	400	500	600
106,6	102,4	97,5	91,2	89,3
163,0	163,0	163,0	163,2	166,7
217,2	220,0	224,1	228,7	236,3
210,9	214,4	217,3	219,5	223,5
168,6	157,3	142,8	125,9	106,2
194,7	188,7	180,4	170,3	158,0
218,2	216,6	213,7	209,7	204,0
237,3	240,2	242,7	244,7	245,7
123,5	121,3	117,6	112,6	106,5
145,2	148,4	151,4	153,8	156,0
159,4	166,8	175,1	183,8	193,0
132,2	133,2	133,6	132,9	135,1
173,8	176,5	179,6	182,7	187,8
65,5	65,6	66,0	64,5	59,0
75,1	78,2	81,5	85,0	89,0
18,0	17,6	16,6	15,0	16,5

Приложение IV (окончание)

Ион, молекула	1000 бар ($t, ^\circ\text{C}$)				
	200	300	400	500	
$\text{Fe}(\text{OH})^+$	64,2	65,7	67,8	71,5	
HFeO_2^-	88,8	86,3	82,7	79,6	
Fe^{3+}	-8,6	-15,1	-21,7	-26,5	
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	53,5	52,8	52,6	53,9	
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	108,7	111,7	115,8	121,1	
H^+	0	0	0	0	
OH^-	35,7	33,9	32,1	29,1	
H_2O^*	59,9	62,5	65,4	68,8	
K^+	71,8	74,0	76,2	69,1	
KOH	-	-	-	107,3	
Mg^{2+}	104,8	103,9	100,8	100,3	
$\text{Mg}(\text{OH})^+$	150,7	153,2	154,0	157,1	
Na^+	65,5	67,6	70,1	61,9	
NaOH	-	-	-	99,1	
SiO_4^{4-}	227,7	209,5	190,2	168,7	
HSiO_4^{3-}	253,4	242,1	230,1	216,9	
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	279,0	274,7	270,0	265,1	
H_3SiO_4^-	301,9	302,9	304,2	306,1	
H_4SiO_4	320,8	236,5	333,3	341,4	

*Рассчитано по данным Писториуса и Шарпа [270].

1500 Gap ($t, ^\circ\text{C}$)

200	300	400	500	600
64,9	67,1	69,6	72,5	77,6
91,5	92,3	91,5	89,9	89,4
-6,0	-9,8	-14,8	-20,9	-25,6
55,3	56,3	57,3	58,1	59,5
109,6	113,5	118,2	123,8	129,3
0	0	0	0	0
35,6	34,2	32,8	31,8	29,4
59,2	62,2	65,2	68,4	71,9
71,8	74,0	76,2	68,3	65,8
-	-	-	107,3	106,3
106,3	105,9	104,7	102,6	103,0
151,4	153,7	156,0	158,2	162,3
65,5	67,6	70,1	62,8	57,2
-	-	-	99,1	97,8
231,4	218,4	202,2	184,9	165,0
256,2	248,7	239,2	229,1	217,0
281,0	278,9	276,2	273,3	269,0
302,9	305,0	307,4	310,4	314,5
320,8	326,5	333,3	341,4	351,3

Уравнение диссоциации	Давление насыщенных паров (°C)		
	25	100	200
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^-$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{Al}(\text{OH})^{2+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$1,38 \cdot 10^{-9}$ [183]	$4,4 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}^+$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$5,8 \cdot 10^{-10}$ [200]	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{BO}_3^- \rightleftharpoons \text{HBO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-13}$ [183]	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$7,3 \cdot 10^{-12}$
$\text{HBO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{BO}_3^{3-} + \text{H}^+$	$1,6 \cdot 10^{-14}$ [183]	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-13}$
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4,45 \cdot 10^{-7}$ [200]	$3,8 \cdot 10^{-7}$ [175]	$5,5 \cdot 10^{-8}$ [175]
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4,69 \cdot 10^{-11}$ [200]	$7,4 \cdot 10^{-11}$ [175]	$1,6 \cdot 10^{-11}$ [175]
$\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	$4,3 \cdot 10^{-2}$ [183]	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$6,61 \cdot 10^{-4}$ [183]	$1,4 \cdot 10^{-4}$ [175]	$1,1 \cdot 10^{-5}$ [175]
$\text{FeOH}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,30 \cdot 10^{-4}$ [183]	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + 2\text{H}^+$	$3,39 \cdot 10^{-22}$ [183]	$1,1 \cdot 10^{-18}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,82 \cdot 10^{-11}$ [183]	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{-10}$
$\text{FeOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$1,35 \cdot 10^{-11}$ [183]	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-13}$
$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$	$1,01 \cdot 10^{-14}$ [183]	$4,8 \cdot 10^{-13}$ [265]	$4,3 \cdot 10^{-12}$ [265]
$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	-	-	-
$\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$2,5 \cdot 10^{-3}$ [183]	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	-	-	-
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	$1,5 \cdot 10^{-10}$ [27]	$1,4 \cdot 10^{-9}$ [177]	$2,7 \cdot 10^{-9}$ [177]
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$2 \cdot 10^{-12}$ [183]	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-12}$ [183]	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-13}$
$\text{HSiO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-12}$ [183]	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-13}$

Приложение V (окончание)				
Уравнение диссоциации	1000 бар (°C)			
	400	500	200	
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^{2+} + \text{OH}^-$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}^+$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	
$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	$4,2 \cdot 10^{-11}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	
$\text{H}_2\text{BO}_3^- \rightleftharpoons \text{HBO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	
$\text{HBO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{BO}_3^{3-} + \text{H}^+$	$6,0 \cdot 10^{-14}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$7,9 \cdot 10^{-13}$	
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$9,8 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$6,7 \cdot 10^{-14}$	$9,3 \cdot 10^{-11}$	
$\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	
$\text{FeOH}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	
$\text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + 2\text{H}^+$	$4,0 \cdot 10^{-17}$	$6,9 \cdot 10^{-18}$	$5,7 \cdot 10^{-16}$	
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^-$	$7,8 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	
$\text{FeOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$3,4 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	
$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$	$7,9 \cdot 10^{-12}$	
$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	-	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-	
$\text{MgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	
$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	-	$5,6 \cdot 10^{-3}$	-	
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	
$\text{H}_3\text{SiO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$7,4 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$7,6 \cdot 10^{-11}$	
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	
$-\text{HSiO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}^+$	$1 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	

500 бар ($^{\circ}\text{C}$)		1000 бар ($^{\circ}\text{C}$)	
300	400	200	300
$1,3 \cdot 10^{-10}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
$5,8 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
$5,9 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$4,3 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-12}$
$2,0 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$
$2,7 \cdot 10^{-9}$ [175]	$7,0 \cdot 10^{-11}$ [175]	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-9}$
$1,5 \cdot 10^{-12}$	$7,0 \cdot 10^{-14}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-12}$
$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
$7,9 \cdot 10^{-17}$	$8,0 \cdot 10^{-18}$	$5,1 \cdot 10^{-17}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$1,1 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-12}$	$9,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
$5,5 \cdot 10^{-14}$	$3,7 \cdot 10^{-15}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$6,3 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$
-	$6,6 \cdot 10^{-3}$	-	-
$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
-	$6,0 \cdot 10^{-2}$	-	-
$1,1 \cdot 10^{-9}$ [177]	$2,1 \cdot 10^{-10}$ [177]	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$2,1 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$
$4,8 \cdot 10^{-13}$	$5,7 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$
$4,8 \cdot 10^{-13}$	$5,7 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$

1500 бар ($^{\circ}\text{C}$)			
300	400	500	600
$2,0 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$8,7 \cdot 10^{-11}$
$8,5 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$9,6 \cdot 10^{-13}$
$7,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$
$2,2 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$
$1,0 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
$4,5 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$4,1 \cdot 10^{-13}$
$3,3 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
$7,1 \cdot 10^{-15}$	$8,8 \cdot 10^{-15}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$	$8,9 \cdot 10^{-16}$
$1,7 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$
$6,4 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$4,4 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$
$2,0 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$4,4 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
-	-	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
-	-	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
$6,8 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$
$1,1 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$
$3,0 \cdot 10^{-12}$	$9,9 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$9,0 \cdot 10^{-14}$
$3,0 \cdot 10^{-12}$	$9,9 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$9,0 \cdot 10^{-14}$

Приложение VI, I. Относительные доли ионов и молекул в водных растворах
Давление насыщенных паров (100-200°) и около 500 бар (300-400°).

Ион	100*					200				
	1 ^{2*}	3	6	9	12	1	3	6	9	11
Al ³⁺	0,99	0,15	-	-	-	0,77	-	-	-	-
Al(OH) ²⁺	0,01	0,17	-	-	-	0,22	-	-	-	-
Al(OH) ₂ ⁺	-	0,06	-	-	-	0,01	-	-	-	-
AlO ₂ ⁻	-	0,62	1,00	1,00	1,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00
BO ₃ ³⁻	-	-	-	-	0,12	-	-	-	-	0,02
HBO ₂ ⁻	-	-	-	-	0,64	-	-	-	-	0,41
H ₂ BO ₃ ⁻	-	-	-	0,50	0,24	-	-	-	0,29	0,56
H ₃ BO ₃	1,00	1,00	1,00	0,50	-	1,00	1,00	1,00	0,71	0,01
CO ₃ ²⁻	-	-	-	0,07	0,99	-	-	-	0,02	0,61
HCO ₃ ⁻	-	-	0,28	0,93	0,01	-	-	0,05	0,96	0,39
H ₂ CO ₃	1,00	1,00	0,72	-	-	1,00	1,00	0,95	0,02	-
Ca ²⁺	1,00	1,00	1,00	0,94	0,02	1,00	1,00	0,99	0,12	-
Ca(OH) ⁺	-	-	-	0,06	0,98	-	-	0,01	0,88	1,00
F ⁻	-	0,12	0,99	1,00	1,00	-	0,01	0,92	1,00	1,00
HF	1,00	0,88	0,01	-	-	1,00	0,99	0,08	-	-
Fe ²⁺	1,00	1,00	0,95	0,03	-	1,00	1,00	0,38	-	-
Fe(OH) ⁺	-	-	0,05	0,46	-	-	-	0,62	0,07	-
HFeO ₂ ⁻	-	-	-	0,51	1,00	-	-	-	0,93	1,00
Fe ³⁺	0,30	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-
Fe(OH) ²⁺	0,70	0,71	-	-	-	0,94	0,15	-	-	-
Fe(OH) ₂ ⁺	-	0,29	1,00	1,00	1,00	0,05	0,85	1,00	1,00	1,00
H ⁺	0,92	0,75	0,51	0,27	0,02	0,91	0,73	0,47	0,20	0,03
OH ⁻	0,08	0,25	0,49	0,73	0,98	0,09	0,27	0,53	0,80	0,97
K ⁺	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
KOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg ²⁺	1,00	1,00	1,00	0,37	-	1,00	1,00	0,80	-	-
Mg(OH) ⁺	-	-	-	0,63	1,00	-	-	0,20	1,00	1,00
Na ⁺	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₄ ⁴⁻	-	-	-	-	0,58	-	-	-	-	-
HSiO ₃ ³⁻	-	-	-	-	0,28	-	-	-	-	0,05
H ₂ SiO ₄ ²⁻	-	-	-	-	0,13	-	-	-	0,08	0,88
H ₃ SiO ₄ ⁻	-	-	-	0,58	0,01	-	-	-	0,67	0,07
H ₄ SiO ₄	1,00	1,00	1,00	0,42	-	1,00	1,00	1,00	0,25	-

* Температура (в градусах Цельсия), 2* pH раствора,

при различных значениях температуры, давления и pH растворов

	300					400				
	1	3	6	9	11	1	3	6	9	11
	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,63	-	-	-	-	0,30	-	-	-	-
	0,31	0,01	-	-	-	0,70	0,06	-	-	-
	-	0,99	1,00	1,00	1,00	-	0,94	1,00	1,00	1,00
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0,27	-	-	-	-	0,03
	-	-	-	0,06	0,62	-	-	-	0,01	0,32
	1,00	1,00	1,00	0,94	0,11	1,00	1,00	1,00	0,99	0,65
	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-
	-	-	-	0,73	0,91	-	-	-	0,07	0,87
	1,00	1,00	1,00	0,27	-	1,00	1,00	1,00	0,93	0,13
	1,00	1,00	0,72	-	-	1,00	0,99	0,14	-	-
	-	-	0,28	1,00	1,00	-	0,01	0,86	1,00	1,00
	-	-	0,80	1,00	1,00	-	-	0,26	1,00	1,00
	1,00	1,00	0,20	-	-	1,00	1,00	0,74	-	-
	1,00	0,94	0,02	-	-	1,00	0,65	-	-	-
	-	0,06	0,98	0,01	-	-	0,35	1,00	0,11	-
	-	-	-	0,99	1,00	-	-	-	0,89	1,00
	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,63	0,02	-	-	-	0,27	-	-	-	-
	0,36	0,98	1,00	1,00	1,00	0,73	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,91	0,73	0,47	0,20	0,03	0,91	0,74	0,48	0,22	0,05
	0,09	0,27	0,53	0,80	0,97	0,09	0,26	0,52	0,78	0,95
	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,74	0,03
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,26	0,97
	1,00	0,99	0,07	-	-	1,00	0,85	0,01	-	-
	-	0,01	0,93	1,00	1,00	-	0,15	0,99	1,00	1,00
	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,96	0,21
	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,79
	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-
	-	-	-	0,01	0,65	-	-	-	-	0,28
	-	-	-	0,52	0,31	-	-	-	0,17	0,69
	1,00	1,00	1,00	0,47	-	1,00	1,00	1,00	0,83	0,03

Ион	200					300				
	1	3	6	9	11	1	3	5	8	11
Al^{3+}	0,48	-	-	-	-	0,11	-	-	-	-
$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	0,48	-	-	-	-	0,68	-	-	-	-
$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	0,04	0,01	-	-	-	0,21	0,01	-	-	-
AlO_2^-	-	0,99	1,00	1,00	1,00	-	0,99	1,00	1,00	1,00
BO_3^{3-}	-	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-
HBO_2^-	-	-	-	-	0,69	-	-	-	-	0,28
H_2BO_3^-	-	-	-	0,37	0,12	-	-	-	0,02	0,69
H_3BO_3	1,00	1,00	1,00	0,63	-	1,00	1,00	1,00	0,98	0,03
CO_3^{2-}	-	-	-	0,03	0,70	-	-	-	-	0,30
HCO_3^-	-	-	0,08	0,96	0,30	-	-	-	0,49	0,70
H_2CO_3	1,00	1,00	0,92	0,01	-	1,00	1,00	1,00	0,51	-
Ca^{2+}	1,00	1,00	0,95	0,02	-	1,00	1,00	0,83	-	-
$\text{Ca}(\text{OH})^+$	-	-	0,05	0,98	1,00	-	-	0,17	1,00	1,00
F^-	-	0,02	0,94	1,00	1,00	-	0,01	0,43	1,00	1,00
HF	1,00	0,98	0,06	-	-	1,00	0,99	0,57	-	-
Fe^{2+}	1,00	1,00	0,28	-	-	1,00	0,96	0,19	-	-
$\text{Fe}(\text{OH})^+$	-	-	0,72	0,02	-	-	0,04	0,81	0,50	-
HFeO_2^-	-	-	-	0,98	1,00	-	-	-	0,50	1,00
Fe^{3+}	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0,89	0,47	-	-	-	0,75	0,03	-	-	-
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	0,10	0,53	1,00	1,00	1,00	0,25	0,97	1,00	1,00	1,00
H^+	0,91	0,73	0,46	0,20	0,02	0,91	0,72	0,54	0,27	-
OH^-	0,09	0,27	0,54	0,80	0,98	0,09	0,28	0,46	0,73	1,00
K^+	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
KOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg^{2+}	1,00	1,00	0,75	-	-	1,00	0,99	0,52	-	-
$\text{Mg}(\text{OH})^+$	-	-	0,25	1,00	1,00	-	0,01	0,48	1,00	1,00
Na^+	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO_4^{4-}	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-
HSiO_3^{3-}	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	0,03
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	-	-	-	0,02	0,66	-	-	-	-	0,61
H_3SiO_4^-	-	-	-	0,64	0,24	-	-	-	0,10	0,36
H_4SiO_4	1,00	1,00	1,00	0,34	-	1,00	1,00	1,00	0,90	-

400					500				
1	3	5	8	11	1	3	6	9	11
0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,41	-	-	-	-	0,17	-	-	-	-
0,49	0,02	-	-	-	0,83	0,06	-	-	-
-	0,98	1,00	1,00	1,00	-	0,94	1,00	1,00	1,00
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,11	-	-	-	-	0,02
-	-	-	-	0,71	-	-	-	-	0,49
1,00	1,00	1,00	1,00	0,18	1,00	1,00	1,00	1,00	0,49
-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	0,01
-	-	-	0,09	0,94	-	-	-	0,09	0,90
1,00	1,00	1,00	0,91	0,01	1,00	1,00	1,00	0,91	0,09
1,00	0,97	0,24	-	-	1,00	0,87	0,01	-	-
-	0,03	0,76	1,00	1,00	-	0,13	0,99	1,00	1,00
-	-	0,20	1,00	1,00	-	0,02	0,12	0,99	1,00
1,00	1,00	0,80	-	-	1,00	0,98	0,88	0,01	-
1,00	0,71	0,02	-	-	0,99	0,43	-	-	-
-	0,29	0,98	0,71	-	0,01	0,57	1,00	0,13	-
-	-	-	0,29	1,00	-	-	-	0,87	1,00
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,44	0,01	-	-	-	0,17	-	-	-	-
0,56	0,99	1,00	1,00	1,00	0,83	1,00	1,00	1,00	1,00
0,91	0,72	0,54	0,19	-	0,91	0,73	0,46	0,20	0,02
0,09	0,28	0,46	0,81	1,00	0,09	0,27	0,54	0,80	0,98
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,23	-
-	-	-	-	-	-	-	-	0,77	1,00
1,00	0,90	0,09	-	-	1,00	0,70	-	-	-
-	0,10	0,91	1,00	1,00	-	0,30	1,00	1,00	1,00
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,45	0,01
-	-	-	-	-	-	-	-	0,55	0,99
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,40	-	-	-	-	0,19
-	-	-	0,03	0,54	-	-	-	0,11	0,75
1,00	1,00	1,00	0,97	0,02	1,00	1,00	1,00	0,89	0,06

Ион	200							
	1	3	6	8	11	1	3	
Al^{3+}	0,76	-	-	-	-	0,18	-	
$Al(OH)^{2+}$	0,23	-	-	-	-	0,70	-	
$Al(OH)_2^+$	0,01	-	-	-	-	0,07	-	
AlO_2^-	-	1,00	1,00	1,00	1,00	0,05	1,00	
BO_3^{3-}	-	-	-	-	0,04	-	-	
HBO_2^-	-	-	-	-	0,58	-	-	
$H_2BO_3^-$	-	-	-	0,13	0,38	-	-	
H_3BO_3	1,00	1,00	1,00	0,87	-	1,00	1,00	
CO_3^{2-}	-	-	-	0,01	0,90	-	-	
HCO_3^-	-	-	0,22	0,96	0,10	-	-	
H_2CO_3	1,00	1,00	0,78	0,03	-	1,00	1,00	
Ca^{2+}	1,00	1,00	0,99	0,68	-	1,00	1,00	
$Ca(OH)^+$	-	-	0,01	0,32	1,00	-	-	
F^-	-	0,03	0,97	1,00	1,00	-	0,02	
HF	1,00	0,97	0,03	-	-	1,00	0,98	
Fe^{2+}	1,00	1,00	0,45	-	-	1,00	0,99	
$Fe(OH)^+$	-	-	0,55	0,15	-	-	0,01	
$HFeO_2^-$	-	-	-	0,85	1,00	-	-	
Fe^{3+}	0,02	-	-	-	-	-	-	
$Fe(OH)_2^+$	0,95	0,22	-	-	-	0,89	0,08	
$Fe(OH)_2^+$	0,03	0,78	1,00	1,00	1,00	0,11	0,92	
H^+	0,91	0,73	0,46	0,28	0,01	0,91	0,72	
OH^-	0,09	0,27	0,54	0,72	0,99	0,09	0,28	
K^+	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
KOH	-	-	-	-	-	-	-	
Mg^{2+}	1,00	1,00	0,84	0,05	-	1,00	1,00	
$Mg(OH)^+$	-	-	0,16	0,95	1,00	-	-	
Na^+	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
NaOH	-	-	-	-	-	-	-	
SiO_4^{4-}	-	-	-	-	0,06	-	-	
$HSiO_4^{3-}$	-	-	-	-	0,22	-	-	
$H_2SiO_4^{2-}$	-	-	-	-	0,64	-	-	
$H_3SiO_4^-$	-	-	0,01	0,35	0,08	-	-	
H_4SiO_4	1,00	1,00	0,99	0,65	-	1,00	1,00	

300			400				
5	8	10	1	3	5	8	10
-	-	-	0,02	-	-	-	-
-	-	-	0,61	-	-	-	-
-	-	-	0,22	-	-	-	-
1,00	1,00	1,00	0,15	1,00	1,00	1,00	1,00
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	0,17	-	-	-	-	0,11
-	0,09	0,76	-	-	-	0,04	0,71
1,00	0,91	0,07	1,00	1,00	1,00	0,96	0,18
-	-	0,31	-	-	-	-	0,10
0,01	0,91	0,69	-	-	-	0,64	0,90
0,99	0,09	-	1,00	1,00	1,00	0,36	-
0,99	0,14	-	1,00	1,00	0,94	0,02	-
0,01	0,86	1,00	-	-	0,06	0,98	1,00
0,61	1,00	1,00	-	0,01	0,47	1,00	1,00
0,39	-	-	1,00	0,99	0,53	-	-
0,41	-	-	1,00	0,90	0,08	-	-
0,59	0,01	-	-	0,10	0,92	0,01	-
-	0,99	1,00	-	-	-	0,99	1,00
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	0,70	0,02	-	-	-
1,00	1,00	1,00	0,30	0,98	1,00	1,00	1,00
0,53	0,25	0,07	0,90	0,71	0,52	0,24	0,05
0,47	0,75	0,93	0,10	0,29	0,48	0,76	0,95
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
-	-	-	-	-	-	-	-
0,77	-	-	1,00	0,97	0,24	-	-
0,23	1,00	1,00	-	0,03	0,76	1,00	1,00
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	0,01	-	-	-	-	-
-	-	0,51	-	-	-	-	0,41
0,01	0,40	0,47	-	-	-	0,29	0,58
0,99	0,60	0,01	1,00	1,00	1,00	0,71	0,01

Ион	500					600				
	1	3	5	8	10	1	3	5	8	10
Al^{3+}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Al(OH)^{2+}$	0,34	-	-	-	-	0,26	-	-	-	-
$Al(OH)_2^+$	0,53	-	-	-	-	0,69	-	-	-	-
AlO_2^-	0,13	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
BO_3^{3-}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HBO_2^-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	0,01
$H_2BO_3^-$	-	-	-	0,01	0,52	-	-	-	-	0,27
H_3BO_3	1,00	1,00	1,00	0,99	0,44	1,00	1,00	1,00	1,00	0,72
CO_3^{2-}	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-
HCO_3^-	-	-	-	0,25	0,95	-	-	-	0,05	0,85
H_2CO_3	1,00	1,00	1,00	0,75	0,03	1,00	1,00	1,00	0,95	0,15
Ca^{2+}	1,00	0,99	0,65	-	-	1,00	0,98	0,40	-	-
$Ca(OH)^+$	-	0,01	0,35	1,00	1,00	-	0,02	0,60	1,00	1,00
F^-	-	-	0,14	0,99	1,00	-	-	-	0,76	1,00
HF	1,00	1,00	0,86	0,01	-	1,00	1,00	1,00	0,24	-
Fe^{2+}	0,99	0,55	0,01	-	-	0,98	0,32	0,01	-	-
$Fe(OH)^+$	0,01	0,45	0,99	0,03	-	0,02	0,68	0,99	0,10	-
$HFeO_2^-$	-	-	-	0,97	1,00	-	-	-	0,90	1,00
Fe^{3+}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Fe(OH)^{2+}$	0,36	0,01	-	-	-	0,26	-	-	-	-
$Fe(CH)_2^+$	0,64	0,99	1,00	1,00	1,00	0,74	1,00	1,00	1,00	1,00
H^+	0,90	0,71	0,51	0,22	0,03	0,91	0,72	0,53	0,25	0,06
OH^-	0,10	0,29	0,49	0,78	0,97	0,09	0,28	0,47	0,75	0,94
K^+	1,00	1,00	1,00	0,67	0,02	1,00	1,00	1,00	0,43	0,01
KOH	-	-	-	0,33	0,98	-	-	-	0,57	0,99
Mg^{2+}	1,00	0,80	0,04	-	-	0,99	0,57	0,01	-	-
$Mg(OH)^+$	-	0,20	0,96	1,00	1,00	0,01	0,43	0,99	1,00	1,00
Na^+	1,00	1,00	1,00	0,93	0,11	1,00	1,00	1,00	0,41	0,01
NaOH	-	-	-	0,07	0,89	-	-	-	0,59	0,99
SiO_4^{4-}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$HSiO_3^{3-}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$H_2SiO_2^{2-}$	-	-	-	-	0,23	-	-	-	-	0,03
$H_3SiO_4^-$	-	-	-	0,14	0,73	-	-	-	0,06	0,84
H_4SiO_4	1,00	1,00	1,00	0,86	0,04	1,00	1,00	1,00	0,94	0,13

1. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959, 288 с.
2. Александров И.В. Модели эндогенного тантало-ниобиевого оруждения. М., "Наука", 1973, 148 с.
3. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1965, 266 с.
4. Базаров Л.Ш., Косалс Я.А., Сенина В.А. Температурные условия формирования циннвальдит-амазонит-альбитовых апогранитов. — Докл. АН СССР, 1972, 203, № 3, с. 685—688.
5. Баранов В.Ф. Минералогия вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья. Л., Изд-во Ленинградского ун-та, 1961, 360 с.
6. Баранова Н.Н. Физико-химические условия переноса свинца в гидротермальном процессе. — В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., "Наука", 1971, с. 173—196.
7. Барсуков В.Л. Некоторые вопросы геохимии бора. — Геохимия, 1961, № 7, с. 561—572.
8. Барсуков В.Л., Курильчикова Г.Е. О формах переноса олова в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1966, № 8, с. 943—948.
9. Баскина В.А. Магматизм Тетюхинского района (Южное Приморье) и закономерности развития некоторых вулканоплутонических формаций. М., "Наука", 1965, 212 с.
10. Берзина А.П., Сотников В.И. О физико-химических условиях образования некоторых месторождений, связанных с субвулканическими гранитами. — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., "Наука", 1972, с. 164—169.
11. Бетехтин А.Г. Минералогия. М., Госгеоллиздат, 1950, 956 с.
12. Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960, 330 с.
13. Благодарева Н.С., Говоров И.Н., Лаговская Е.А., Славкина С.П. Материалы по минералогии Садового свинцово-цинкового месторождения. — В кн.: Вопросы минералогии, магнетизма и рудогенеза Дальнего Востока. Владивосток, 1974, с. 78—92.
14. Брицке Э.В., Капустинский А.Ф., Веселовский Б.К., Шамоковский Л.М., Ченцова Л.Г., Ансаер Б.И. Термодинамические константы неорганических веществ. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1949, 1011 с.
15. Бродский А.И. Современная теория электролитов. Л., Госхимтехиздат, 1934, 256 с.
16. Будников П.П., Мчедлов-Петросян О.П. К термодинамике изменения каолинита при нагревании. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 2, с. 349—350.
17. Валяшко В.М., Козарко Л.Н., Ходаковский И.Л. Равновесия фторхлор-, гидроксилалатитов с водными растворами при различных температурах. — Геохимия, 1968, № 1, с. 26—36.
18. Вартанова Н.С., Щербакова З.В. О температурах постмагматических процессов в гранитах. — Докл. АН СССР, 1964, 159, № 6, с. 1297—1300.

19. *Васильев В.П., Золотарев Е.К., Капустинский А.Ф., Мищенко К.П., Подгорная Е.А., Якимирский К.Б.* Наиболее вероятные значения химических теплот, энергий и энтропий гидратации отдельных ионов при бесконечном разбавлении и 25°C. — Журн. физ. химии, 1960, 34, вып. 8, с. 1763–1767.
20. *Винчелл А.Н.* Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1949, 657 с.
21. *Власов Г.М.* О двух типах гидротермальных рудных месторождений, 1965, № 5, с. 56–69.
22. *Воскресенская И.Е.* О некоторых свойствах искусственного турмалина. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1965, вып. 2, № 19, с. 164–171.
23. *Ганеес И.Г.* О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных растворах. — Геохимия, 1968, № 6, с. 727–730.
24. *Ганеес И.Г., Румянцев В.Н.* Некоторые свойства H_2O при повышенных давлениях и температурах. — Геохимия, 1969, № 7, с. 881–890.
25. *Гапон Е.Н.* Стандартные энтропии ионов в кристаллическом состоянии. — Журн. физ. химии, 1946, 20, вып. 9, с. 941–946.
26. *Гапон Е.Н.* Энтропия гидратации ионов. — Журн. физ. химия, 1947, 21, вып. 9, с. 1057–1068.
27. *Гаррелс Р.М.* Некоторые значения свободной энергии, найденные на основании геологических соотношений. — В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ, 1960, с. 122–136.
28. *Гаррелс Р.М.* Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М., ИЛ, 1962, 306 с.
29. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М., "Мир", 1968, 368 с.
30. Геология СССР, т. 32. Приморский край, ч. I (геологическое описание). М., "Недра", 1969, 695 с.
31. *Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1960, т. 1, 230 с., 1961, т. 2, 262 с.; 1963, т. 3, 283 с.
32. *Гинзбург И.И.* Расчеты изохорно-изотермических потенциалов (свободной энергии) и энтальпий альбита, анортита и нефелина исходя из реакций выветривания. — В кн.: Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 210–217.
33. *Гинзбург И.И., Кабанова Е.С.* Содержание кремнезема в природных водах и формы его присутствия. — В кн.: Кора выветривания. М., Изд-во АН СССР, 1960, вып. 2, с. 313–342.
34. *Говоров И.Н.* Метасоматическая зональность десиликации при грейзенизации известняков. — Докл. АН СССР, 1958, 119, № 3, с. 556–559.
35. *Говоров И.Н.* Грейзенизация известняков и интродуцирующих их гранитов. — В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М., Госгеолтехиздат, 1960, с. 522–530.
36. *Говоров И.Н.* Грейзенизация карбонатных пород. — В кн.: Гранито-гнейсы. Проблема 14 (МГК, 21 сессия, доклады советских геологов). Киев, Изд-во АН УССР, 1960, с. 80–96.
37. *Говоров И.Н.* Значение геохимических исследований при изучении металлогении редких элементов. — В кн.: Геология и металлогения Советского сектора Тихоокеанского рудного пояса. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 228–241.
38. *Говоров И.Н.* Зависимость послемагматического минералообразования от особенностей кристаллизации гранитной магмы, агрегатного состояния растворов и специфического взаимодействия ионов. — В кн.: Физико-химические условия магматизма и метасоматизма. М., "Наука", 1964, с. 5–24.
39. *Говоров И.Н.* Геохимические этапы рудного процесса гранитоидных интрузий. — В кн.: Проблемы генезиса руд (МГК, 22 сессия, до-

- клады советских геологов). М., "Недра", 1964, с. 50–66.
40. *Говоров И.Н.* Физико-химические свойства водных растворов в глубинных условиях и пневматолитовая стадия в рудообразующем процессе. — В кн.: Конференция. Проблемы постмагматического рудообразования, т. 2. Прага, Изд-во Чехословацкой академии наук, 1965, с. 512–517.
 41. *Говоров И.Н.* Влияние специфического взаимодействия ионов в водных растворах на активность щелочей при минералообразовании. — В кн.: Геохимия и минералогия магматогенных образований. Владивосток, 1966, с. 3–16.
 42. *Говоров И.Н.* Контактный метаморфизм гранитоидных интрузий и его термодинамика. — Геол. и геофиз., 1967, № 10, с. 135–151.
 43. *Говоров И.Н.* К термодинамике процесса грейзенизации алюмосиликатных пород. — В кн.: Очерки физико-химической петрографии, т. 2, М., "Наука", 1970, с. 15–27.
 44. *Говоров И.Н.* Термодинамический расчет и интерпретация системы турмализма. — В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов. М., "Наука", 1971, с. 78–83.
 45. *Говоров И.Н.* Термодинамика грейзенового процесса (на примере Дальневосточных месторождений). — В кн.: I Международный геохимический конгресс. Гидротермальные процессы, т. 2. М., 1973, с. 413–428.
 46. *Говоров И.Н.* Связь полиметаллического оруденения с вулканоплутоническими комплексами на примере Дальнепорского района Приморья. — В кн.: Минералогия, магматизм и рудогенез Дальнего Востока. Владивосток, 1974, с. 44–52.
 47. *Говоров И.Н.* Геохимия рудных районов Приморья. М., "Наука", 1977.
 48. *Говоров И.Н., Благодарева Н.С., Мукосеева З.Л.* Роль карбонатов и галогенидов щелочей в гидротермальном переносе свинца и цинка (экспериментальные исследования). — В кн.: Геохимия и минералогия магматогенных образований. Владивосток, 1966, с. 40–47.
 49. *Говоров И.Н., Минаева Н.А., Стунжас А.А.* К геохимии ниобия. — Сообщения ДВ филиала СО АН СССР. Геология, 1963, вып. 21, с. 3–8.
 50. *Говоров И.Н., Самарина Н.Г.* О режиме кислотности — щелочности растворов при образовании слюдино-альбитовых грейзенов. — В кн.: Геохимия и минералогия магматогенных образований. Владивосток, 1966, с. 91–95.
 51. *Говоров И.Н., Степанов Г.Н., Фатьянов И.И., Филиппова Т.Г.* Геохимические типы рудоносных гидротерм Дальнего Востока (по данным изучения газовой-жидких включений в минералах). — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., "Наука", 1972, с. 24–39.
 52. *Говоров И.Н., Филиппова Т.Г., Ефимова М.И.* Химизм и температуры минералообразующих растворов редкометалльных месторождений Дальнего Востока, связанных с гранитоидными интрузиями. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. 1. М., "Наука", 1968, с. 33–46.
 53. *Говоров И.Н., Филиппова Т.Г., Ефимова М.И., Благодарева Н.С., Степанов Г.Н., Фатьянов И.И.* Геохимические типы и признаки глубинности рудоносных гидротерм Дальнего Востока (по данным изучения газовой-жидких включений в минералах). — В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении Северо-Западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 218–224.
 54. *Годлевский М.Н.* Методика составления физико-химических ди-

- аграмм. М., "Недра", 1965, 89 с.
55. *Гоникберг М.Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Изд-во АН СССР, 1960, 272 с.
 56. *Готман Я.Д., Малахова В.М.* Око-ложильные изменения гранитных пород вольфрамового месторождения в Казахстане. М., "Недра", 1965, 116 с.
 57. *Гребенщиков Р.Г.* Энергетика кристаллической решетки силикатов и теплоты образования кремнекислородных анионных радикалов. — Журн. неорг. химии, 1964, 9, вып. 5, с. 1038–1048.
 58. *Григорьев И.Ф.* Грейзены, их минералогические типы и условия образования. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1953, 28, вып. 1, с. 3–40.
 59. *Григорьев И.Ф., Доломанова Е.И.* Геолого-минералогические особенности месторождений касситерито-кварцевой формации Восточного Забайкалья, залегающих в контактах карбонатных пород и гранитов. — Труды Моск. геол.-развед. ин-та, 1955, 28, с. 24–38.
 60. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы, т. 1. М., "Мир", 1965, 371 с.
 61. *Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С., Соболев Н.В., Хлестов В.В.* Фации метаморфизма. М., "Недра", 1970, 432 с.
 62. *Добрецов Н.Л., Соболев В.С., Хлестов В.В.* Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. М., "Недра", 1972, 286 с.
 63. *Долгов Ю.А.* Пневматолитиз и развитие гранитных интрузий. — В кн.: Физико-химические условия магнетизма и метасоматоза. М., "Наука", 1964, с. 162–172.
 64. *Дракин С.И.* Теплосмкости водных растворов сернокислого алюминия и фтористого калия. — Труды МХИТ им. Д.И. Менделеева, 1956, вып. 22.
 65. *Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л.* Термодинамические равновесия в системах $S - H_2O$; $Se - H_2O$; $Te - H_2O$ в интервале температур 25–300°C и их геохимические интерпретации. — Геохимия, 1968, № 11, с. 1358–1375.
 66. *Ермаков Н.П.* Исследования минералообразующих растворов. Харьков, Изд-во Харьковского ун-та, 1950, 460 с.
 67. *Ефимов М.И.* Температурные условия образования жильных оловянно-свинцово-цинковых месторождений южной части Тетюхинского рудного района. — Геол. и геофиз., 1966, № 3, с. 125–132.
 68. *Ефимов М.И., Гусев М.С., Василенко Г.П., Филиппова Т.Г., Шабанов В.Н.* Физико-химические условия минералообразования "продушин" месторождения Верхний рудник. — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., "Наука", 1972, с. 40–44.
 69. *Жариков В.А.* Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. III. Электрокинетический механизм и возможная геохимическая роль. — В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., "Наука", 1968, с. 9–30.
 70. *Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И., Дюжикова Т.Н., Шмонов В.М.* Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов. М., "Наука", 1971, с. 32–51.
 71. *Заварицкий А.Н., Соболев В.С.* Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М., Госгеолтехиздат, 1961, 383 с.
 72. *Иванова Г.Ф.* Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М., "Наука", 1972, 151 с.
 73. *Иванова В.П.* Термограммы минералов. — Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 1, с. 50–90.

74. *Иванов И.П., Жариков В.А., Глаголева М.А., Федькин В.В., Гусынин В.Ф.* Зависимость минеральных равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ от температуры и концентрации KCl и HCl в растворе. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии, т.1. М., "Наука", 1969, с. 70–94.
75. *Ингерсон Э.* Методы и проблемы геологической термометрии. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., ИЛ, 1958, с. 309–374.
76. *Казыцин Ю.В., Рудник В.А.* Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М., 1968, 364 с.
77. *Каленов А.Д.* Грейзены Восточной Монголии и некоторые особенности их генезиса. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1962, 27, вып. 1, с. 37–48.
78. *Капустинский А.Ф.* О зависимости энтропии водных ионов от их электростатической характеристики. — Докл. АН СССР, 1941, 30, № 9, с. 792–794.
79. *Капустинский А.Ф.* Энтропии ионов элементов периодической системы Менделеева. — Докл. АН СССР, 1941, 30, № 9, с. 795–797.
80. *Капустинский А.Ф.* Термохимия и строение атомов. 1. Правило термохимической логарифмики и теплоты образования галогенидов. — Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1948, № 6, с. 568–580.
81. *Капустинский А.Ф.* Термохимия и строение атомов. 2. Правило термохимической логарифмики и теплоты образования окислов и гидридов. — Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1948, № 6, с. 581–589.
82. *Капустинский А.Ф., Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — Журн. физ. химии, 1952, 26, вып. 6, с. 918–927.
83. *Капустинский А.Ф., Дракин С.И., Якушевский В.М.* Энтропии, теплоты гидратации и объемы ионов в водных растворах в связи с их электростатической характеристикой. — Журн. физ. химии, 1953, — 27, с. 433–442.
84. *Капустинский А.Ф., Якушевский В.М., Дракин С.И.* Теплоемкость ионов в водных растворах в связи с их электростатической характеристикой. — Журн. физ. химии, 1953, 27, вып. 6, с. 793–798.
85. *Капустинский А.Ф., Яцимирский К.Б.* Энтропия ионов в кристалле и растворимость солей. — Журн. физ. химии, 1948, 22, вып. 10.
86. *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.-Л., Госхимиздат, 1953, 611 с.
87. *Карпетьянц М.Х.* О расчете энтропий различных соединений. — Журн. физ. химии, 1953, 27, вып. 5, с. 775–776.
88. *Карпетьянц М.Х.* Приближенный метод расчета изобарных потенциалов и теплот образования различных веществ. — Журн. физ. химии, 1954, 28, вып. 1, с. 186–187.
89. *Карпетьянц М.Х.* Приближенный метод расчета изобарных потенциалов и теплот образования различных веществ. — Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1962, вып. 38, с. 52–58.
90. *Карпетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., "Наука", 1965, 403 с.
91. *Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ — Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1961, вып. 34, с. 166.
92. *Карпетьянц М.Х., Карпетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., "Химия", 1968, 472 с.
93. *Карпов И.К., Кашик С.А.* Термодинамический расчет равновесной кривой дегидратации мусковита. — Геохимия, 1966, №11, с. 1384–1388.
94. *Карпов И.К., Кашик С.А.* Расчет на ЭВМ стандартных изобарно-изотермических потенциалов силикатов методом множественной ре-

- грессии на основе кристаллохимической классификации. — Геохимия, 1968, № 7, с. 806–814.
95. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., "Наука", 1968, 143 с.
 96. Карпов И.К., Пампура В.Д. Расчет термодинамических свойств мусковита и калиевого полевого шпата на основе экспериментальных данных. — Докл. АН СССР, 1965, 162, № 5, 1156–1158.
 97. Кизай И.Н. Лифудзинское оловорудное месторождение. М., "Наука", 1966, 248 с.
 98. Киреев В.А. Метод сравнительного расчета энтропии, теплоты и своеобразной энергии образования химических соединений. I. Энтропия образования неорганических соединений из атомов в стандартных условиях. — Сборник работ по физической химии. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1947, с. 181–196.
 99. Киреев В.А. Метод сравнительного расчета энтропии, теплоты свободной энергии образования химических соединений. II. Расчет свободной энергии образования однотипных соединений и изменения энтропии и свободной энергии в однотипных реакциях. — В кн.: Сборник работ по физической химии. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1947, с. 197–205.
 100. Киреев В.А. Об условиях применимости аддитивных схем для расчета энтропии неорганических соединений. — Журн. физ. химии, 1948, 22, вып. 7, с. 847–858.
 101. Киреев В.А. Курс физической химии. М.-Л., Госхимиздат, 1951, 704 с.
 102. Кларк С. (редактор). Справочник физических констант горных пород. М., "Мир", 1969, 543 с.
 103. Кокорин А.М., Кокорина Д.К. Кварц-касситеритовый парагенезис и температурные условия образования оловоносных зон Комсомольского района. — В кн.: Рудообразующая среда по вклю-
 - чениям в минералах. М., "Наука", 1972, с. 88–96.
 104. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. Харьков, изд-во Харьковского ун-та, 1955, 448 с.
 105. Коржинский Д.С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. — В кн.: Академику Д.С. Белянкину к 70-летию со дня рождения. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1946, с. 242–261.
 106. Коржинский Д.С. Фильтрационный эффект и его значение в геологии. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1947, № 2, с. 35–48.
 107. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 332–452.
 108. Коржинский Д.С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакции при послемагматических процессах. — Геохимия, 1956, № 7, с. 3–10.
 109. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 184 с.
 110. Коржинский Д.С. Режим кислотности послемагматических растворов. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1957, № 12, с. 3–12.
 111. Коржинский Д.С. Новый вывод уравнений метасоматической зональности. — В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., "Наука", 1968, с. 3–8.
 112. Коренбаум С.А. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. М., "Наука", 1970, 211 с.
 113. Король Р.В. Связь полиметаллических месторождений Тетюхинского района с вулканизмом. — В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении Северо-Западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 299–301.

114. *Король Р.В., Журавлев В.Н., Ростовский Ф.И., Соколов Б.А.* Особенности связи полиметаллических месторождений с вулканизмом в Тетюхинском рудном районе. — В кн.: Проблемы палеовулканологии Дальнего Востока. Владивосток, 1970, с. 100–102.
115. *Курильчикова Г.Е.* Физико-химическое исследование комплексов олова и бора в связи с изучением условий переноса этих элементов в гидротермальном процессе. М., 1971.
116. *Лазько Е.М., Дорошенко Ю.П., Колтун Л.И., Ляхов Ю.В., Мязь Н.И., Пизинюр А.В.* О температурных и других физико-химических условиях формирования постмагматических месторождений Восточного Забайкалья. — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., "Наука", 1972, с. 15–23.
117. *Ландия Ч.А.* Расчет теплосоединений неорганических соединений в твердом состоянии при высоких температурах. — Журн. физ. химия, 1951, 25, вып. 8, с. 927–933.
118. *Ландия Н.А.* О зависимости между энтропией и теплосоединением сложных неорганических соединений. — Журн. физ. химии, 1953, 27, вып. 4, с. 495–501.
119. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплосоединений неорганических веществ по одному значению низкотемпературной теплосоединенности. — Журн. физ. химии, 1953, 27, вып. 5, с. 624–630.
120. *Ланге В.* Химия фторокислот, содержащих элементы четвертой, пятой и шестой групп периодической системы. — В кн.: Фтор и его соединения, т. I, М., ИЛ, 1953, с. 111–162.
121. *Латимер В.М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, 400 с.
122. *Лебедев В.И.* Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1957, 342 с.
123. *Левицкий О.Д.* Вольфрамовые месторождения Восточного Забайкалья. — В кн.: Геология рудных месторождений Забайкалья. М., "Наука", 1964, с. 13–204.
124. *Левицкий О.Д.* Минералогия и генезис Этыкинского оловорудного месторождения. — В кн.: Геология рудных месторождений Забайкалья. М., "Наука", 1964, с. 268–311.
125. *Летников Ф.А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое родство) и применение их в геохимии. М., "Недра", 1965, с. 116.
126. *Малинин С.Д.* Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., "Наука", 1965, с. 40–95.
127. *Маракушев А.А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., "Наука", 1968, 200 с.
128. *Мархасев Б.И., Седлицкий И.Д.* О строении анионных комплексов в водных растворах силикатов натрия. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 3, с. 604–606.
129. *Мезон Б.* Окисление и восстановление в геохимии. — В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., ИЛ, 1950, с. 133–147.
130. *Мельник Ю.П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев, "Наукова думка", 1972, 196 с.
131. *Минаева Н.А., Говоров И.Н.* Комплексные карбонаты ниобия. — В кн.: Химические исследования природных ресурсов Дальнего Востока. Владивосток, 1965, с. 17–20.
132. *Миронов В.Е.* Потенциометрическое исследование влияния катионов щелочных металлов на образование в водных растворах хло-

- ридных комплексов свинца. — Журн. неорг. хим., 1961, 6, № 2, с. 405–412.
133. *Мищенко К.П., Пономарева А.М.* Теплоемкости отдельных ионов в водных растворах при бесконечном разведении. — Журн. физ. химии, 1952, 26, вып. 7, с. 998–1006.
 134. *Мозебах Р.* Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного фазового равновесия. — В кн.: Термодинамика геохимических процессов. М., ИЛ, 1960, с. 34–70.
 135. *Мчедлов-Петросли О.П., Егбушкин В.И.* Об использовании кристаллохимических данных для термодинамического анализа процессов гидротермального синтеза гидросиликатов кальция. — Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2, с. 348–351.
 136. *Набоко С.И.* Химизм реальных минералообразующих растворов. — Геол. и геофиз., 1968, № 3, с. 3–13.
 137. *Надеинский Б.П.* Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. М., "Советская наука", 1956, 447 с.
 138. *Наковник Н.И.* Метасоматическое минералообразование и закон равных объемов. — Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1949, ч. 78, вып. 4, с. 270–272.
 139. *Наковник Н.И.* Грейзены. — В кн.: Измененные околорудные породы и их поисковое значение. М., Госгеолтехиздат, 1954, с. 53–81.
 140. *Наковник Н.И.* О новом типе околорудных изменений. — Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 6, с. 713–716.
 141. *Наковник Н.И.* Определение количественного изменения вещества при гидротермальном метаморфизме. — Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 4, с. 401–417.
 142. *Наумов В.Б., Иванова Г.Ф.* Барометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений. — Геохимия, 1971, № 6, с. 627–641.
 143. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (термодинамические расчеты минеральных равновесий с участием водной фазы в единой водородной шкале). — Геохимия, 1968, № 7, с. 795–805.
 144. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М., "Атомиздат", 1971, 239 с.
 145. *Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л.* Термодинамические потенциалы ионов в водных растворах при повышенных температурах. — Докл. АН СССР, 1966, 170, № 4, с. 886–889.
 146. *Научитель М.А., Лугов С.Ф., Макеев Б.В., Потапова Т.М.* Температурные условия формирования оловорудных месторождений касситерит-кварцевой формации Северо-Востока СССР. — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., "Наука", 1972, с. 97–106.
 147. *Недашковский П.Г.* Применение декрепитации минералов для расшифровки стадий минералообразования метасоматических месторождений. — Сообщения ДВ филиала СО АН СССР. Геология, 1961, вып. 14, с. 17–21.
 148. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии т. 3. М., "Химия", 1970, 416 с.
 149. *Некрасов И.Я.* О новом типе бериллиевого оруднения. — Геология рудных месторождений, 1960, № 2, с. 32–43.
 150. *Николаев В.А.* К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 93–121.
 151. *Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Госгеолтехиздат, 1961, с. 338.

152. *Никольский Н.С.* Зависимость равновесий с анальцитом и жадеитом от P_s , P_{H_2O} и t . — В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении Северо-Западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с.244–246.
153. *Никольский Н.С.* Применение расчетных термодинамических констант серпентина и талька к анализу системы $MgO-SiO_2-H_2O$. — В кн.: Магматические комплексы Дальнего Востока. Владивосток, 1971, с. 281–286.
154. *Овчинников Л.Н.* Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным. — Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1, с. 141–143.
155. *Овчинников Л.Н., Шляпников Д.С., Шур А.С.* Мобилизация и перенос вещества при эндогенном рудообразовании. — В кн.: Проблемы генезиса руд (МГК, 22 сессия, доклады советских геологов). М., "Недра", 1964, с. 19–35.
156. *Овчинников Л.Н., Шур А.С.* О фильтрационном эффекте при просачивании раствора через минеральные фильтры. — В кн.: Труды IV совещания по эксперимент. и технич. минерал. и петрограф. М., Изд-во АН СССР, 1953, вып. 2.
157. *Островский И.А., Петров В.П.* Материалы по связи оптики и химического состава магнезиально-железистых слюд. — Труды ИГН АН СССР. Петрогр. серия, 1940, вып. 36, № 11, 69 с.
158. *Павлов А.Л.* О физико-химических условиях образования вторичных кварцитов и связанных с ними сульфидных залежей. — В кн.: Проблемы метасоматизма. М., "Недра", 1970, с. 78–89.
159. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. М., 1967.
160. *Повилайтис М.М.* Явления фельдшпатизации в рудном поле гранитного массива Куу (Центральный Казахстан). — Геология рудных месторождений, 1961, № 2, с. 66–78.
161. *Радкевич Е.А.* Оловорудные формации и их практическое значение. — Сов. геология, 1968, № 1, с. 14–24.
162. *Радкевич Е.А., Асманов В.Я., Бахулин Ю.И., Гагаев В.Н., Житенев Н.Н., Квятковский Е.М., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Коростелев П.Г., Кушев В.Б., Михайлов М.А., Онихимовский В.В., Селезнев П.Н., Степанова М.В.* Геология, минералогия и геохимия Комсомольского района. М., "Наука", 1971, 335 с.
163. *Радкевич Е.А., Лобанова Г.М., Томсон Э.Н., Бородаев Ю.С., Мозгова Н.Н., Хетчиков Л.Н., Александров А.И., Соляников В.П., Смирнов С.И.* Геология свинцово-цинковых месторождений Приморья. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 34, 328 с.
164. *Радкевич Е.А., Коростелев П.Г., Кокорин А.М., Рябов В.К., Степанова М.В., Кокорина Д.К., Головкин Г.С., Бахулин Ю.И., Кушев В.Б., Селезнев П.Н., Клемин В.П., Радкевич Р.О.* Минерализованные зоны Комсомольского района. М., "Наука", 1967, 114 с.
165. *Размахнин Ю.Н.* Основные черты геохимии метасоматов оловорудных полей Сихотэ-Алиня и их металлогеническое значение. — Геохимия, 1973, № 4, с. 569–576.
166. *Резницкий Л.А.* Приближенный метод расчета теплоты образования неорганических соединений. — Журн. физ. химии, 1961, 35, № 8, с. 1853–1859.
167. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963, 646 с.
168. *Ростовский Ф.И., Ростовская Н.Е., Кузнецов Б.В., Сапожникова Т.С.* Генетические особенности Садового полиметаллического месторождения Тетюхинского района. — В кн.: Основные проблемы металлогении Тихоокеанского рудного пояса. Владивосток, 1971, с.201–202.
169. *Руб М.Г.* Гранитоиды Приханкайского района и основные черты их металлоносности. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 33, 359 с.

170. *Русинов В.Л.* Геологические и физико-химические закономерности пропилитизации. М., "Наука", 1972, 204 с.
171. *Русинова В.Л.* Некоторые особенности пропилитов субвулканической и приповерхностной фации глубинности. — В кн.: Проблемы метасоматизма. М., "Недра", 1970, с. 121—131.
172. *Рыженко Б.Н.* Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} и HCO_3^- ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах. — Геохимия, 1963, № 2, с. 137—148.
173. *Рыженко Б.Н.* Физико-химические данные по системе $\text{Me}_2\text{CO}_3\text{—MeHCO}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и некоторые приложения к гидротермальному процессу. — Геохимия, 1963, № 5, с. 443—458.
174. *Рыженко Б.Н.* Определение второй константы диссоциации серной кислоты и осаждение солей в системе $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+} || \text{SO}_4^{2-}$, CO_3^{2-} в гидротермальных условиях. — Геохимия, 1964, № 1, с. 23—30.
175. *Рыженко Б.Н.* Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., "Наука", 1965, с. 96—120.
176. *Рыженко Б.Н.* Окислительно-восстановительная система сульфидная — сульфатная сера при повышенных температурах. — Геохимия, 1966, № 6, с. 726—728.
177. *Рыженко Б.Н.* Определение гидролиза силиката натрия и расчет констант диссоциации кремневой кислоты при повышенных температурах. — Геохимия, 1967, № 2, с. 161—169.
178. *Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И.* К вопросу о форме кремнезема в водных растворах. — Геохимия, 1968, № 3, с. 957—961.
179. *Скрейнемакерс Ф.А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948, с. 214.
180. *Смит Ф.Г.* Перенос и отложение несulfидных жильных минералов. — В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., ИЛ, 1950, с. 163—209.
181. *Смит Ф.Г.* Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов. — В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М., ИЛ, 1954, с. 459—489.
182. *Соболев В.* Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. ун-та, 1949, 331 с.
183. *Справочник химика*, т. III, М.—Л., "Химия", 1964, 1008 с.
184. *Сторонкин А.М.* Некоторые вопросы термодинамики систем, подчиненных условиям материальной изоляции. — Вест. ЛГУ. Сер. Физики и химии, 1956, № 16, вып. 3.
185. *Стрелкин М.Ф.* К вопросу о грейзенизации гранитов. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 84—102.
186. *Сущевская Т.М., Барсуков В.Л., Трусыкова Т.А.* Состав минералообразующих растворов оловорудных месторождений Мяо-Чана (по данным газово-жидких включений). — Геохимия, 1966, № 8, с. 949—959.
187. *Сущевская Т.М., Иванов Г.Ф.* О составе минералообразующих растворов некоторых вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья (по данным газово-жидких включений). — Геохимия, 1967, № 9, с. 1099—1105.
188. *Темкин М.И., Шварцман Л.А.* Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике. — Успехи химии, 1948, 17, вып. 2, с. 259—262.
189. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в двух томах. М., Изд-во АН СССР, 1962, 2078 с.
190. *Толок А.А.* Оловорудные месторождения Октябрьской группы в Приморье. М.—Л., "Наука", 1964, 171 с.

191. Улих Г. Химическая термодинамика. Л., Госхимтехиздат, 1933, 304 с.
192. Урусов В.С. К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки. — Геохимия, 1965, № 5, с. 551–555.
193. Файф У., Тернер Ф., Фергусен Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., ИЛ, 1962, 414 с.
194. Федчин Ф.Г. Особенности структуры, магматизма и оловоносности Хийгано–Олонского прогиба. М., "Наука", 1964, 152 с.
195. Федчина Г.Н. Некоторые черты геологии метасоматитов одного из полиметаллических месторождений Приморья. — В кн.: Вопросы геологии, геохимии и металлогении северо–западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 304–307.
196. Ферсман А.Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. — Избр. труды, т. II, М., Изд–во АН СССР, 1953, с. 443–747.
197. Ферсман А.Е. Геохимия, т. I. — Избр. труды, т. III, М., Изд–во АН СССР, 1955, с. 9–384.
198. Фонарев В.И. Термодинамические константы пиррофиллита. — Геохимия, 1967, № 12, с. 1505–1508.
199. Фрейд В.Ф., Рыбалков В.И., Соколов Б.А., Ростовский Ф.И., Маринин В.Ф. Маршруты в пределах южной части Восточно–Сихотэ–Алинского вулканического пояса. — В кн.: Особенности геологии и металлогении Приморского края. Владивосток, 1971, с. 39–74.
200. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952, 628 с.
201. Хелмесон Г.К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., "Мир", 1967, 184 с.
202. Хемли Дж. Исследование растворимости сульфида свинца и ее связь с отложением руд. — В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М., ИЛ, 1954, с. 490–518.
203. Хетчиков Л.Н. Геологическое строение и минералогия месторождения Первый Советский рудник (Тетюхе). — В кн.: Материалы по геологии, полезным ископаемым и минералогии южной части Дальнего Востока. М.–Л., Изд–во АН СССР, 1960, с. 53–167.
204. Хетчиков Л.Н., Гарбузов П.С. О температурах растрескивания сфалерита и галенита скарново–полиметаллических месторождений Тетюхе. — Геол. рудн. месторожд., 1964, № 4, с. 66–72.
205. Хилих Б.А. Дорудный метасоматоз и вопросы источника олова на Лифудзинском месторождении. — В кн.: Основные проблемы металлогении Тихоокеанского рудного пояса. Владивосток, 1971, с. 125–127.
206. Хитаров Д.Н. Результаты исследования химического состава газово–жидких включений во флюоритах из грейзенов. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., "Наука", 1965, с. 135–141.
207. Хитаров Н.И., Иванов Л.А., Ротман Л.Э. К признанию критических явлений в природных процессах. — Сов. геология, 1939, сб. 2, с. 98–105.
208. Хитаров Н.И., Рыженко Б.Н., Лебедев Е.Б. Определение электропроводности растворов карбоната и бикарбоната натрия в гидротермальных условиях. — Геохимия, 1963, № 1, с. 41–47.
209. Хитаров Н.И., Рыженко Б.Н., Щекина Т.И. О форме кремнезема и глинозема в водных растворах. — В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов. М., "Наука", 1971, с. 288–290.
210. Ходаковский И.Л., Жогина В.В., Рыженко Б.Н. О константах диссоциации сероводородной кислоты при повышенных температурах. — Геохимия, 1965, № 7, с. 827–833.

- 211. *Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н., Наумов Г.Б.* Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах). — *Геохимия*, 1968, № 12, с. 1486—1503.
212. *Хьюбер Н.К.* Контроль среды осадочными минералами железа. — В кн.: *Термодинамика геохимических процессов*. М., ИЛ, 1960, с. 186—204.
213. *Цветков А.И., Вальяжигина Е.П.* Материалы по термическому исследованию минералов. — *Труды ИГЕМ АН СССР*, 1956, вып. 4, 108 с.
214. *Цветков А.И., Иванова В.П., Феодосьев К.М.* Материалы по термическому исследованию минералов. — *Труды ИГН АН СССР*. Петрогр. серия, 1949, вып. 120, № 35, 126 с.
215. *Чухров Ф.В.* Восточно-Коунрадское месторождение как представитель кварцево-молибденовой формации Центрального Казахстана. — *Сов. геология*, 1948, № 31, с. 68—75.
216. *Чухров Ф.В.* Минералогия и зональность Восточного Коунрада. — *Труды ИГЕМ АН СССР*, 1950, вып. 50, 239 с.
217. *Чухров Ф.В., Шлай Л.Б.* О количественной характеристике зонального изменения состава грейзенов на примере Восточного Коунрада. — В кн.: *Конференция. Проблемы постагматического рудообразования*, т. I. Прага, Изд-во Чехословацкой академии наук, 1963, с. 322—328.
218. *Шерп А.* Комплексные соли и кислоты, содержащие фтор. — В кн.: *Фтор и его соединения*, т. 2, М., ИЛ, 1956.
219. *Шур А.С.* Роль капиллярных явлений в процессах минерало- и рудообразования. Новосибирск, 1964.
220. *Шур А.С., Овчинникова Л.Н.* Роль двойного электрического слоя в капиллярах при фильтрации растворов. — В кн.: *Тезисы VII юбилейного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии*, Львов, 1964.
221. *Щерба Г.Н.* Формирование редкометальных месторождений Центрального Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1960, 381 с.
222. *Щербань И.П., Боровикова Г.А.* Термодинамические расчеты некоторых реакций в системе $MgO-CaO-CO_2-H_2O$ в стандартных и гидротермальных условиях. — *Геол. и геофиз.*, 1970, № 6, с. 21—28.
223. *Щербина В.В.* Значение форм переноса химических элементов в образовании руд. — *Геология рудных месторождений*, 1966, № 5, с. 3—11.
224. *Щербина В.В., Брызгалов О.В., Иванова Г.Ф., Студеникова З.В.* Геохимия молибдена и вольфрама. М., "Наука", 1971, 128 с.
225. *Щукарев С.А.* О термической устойчивости окислов марганца и железа. — *Уч. зап. Ленингр. ун-та. Сер. хим. наук*, 1945, № 79, вып. 7, с. 197—254.
226. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962, 1055 с.
227. *Эмилеус Х.Дж.* Нелетучие неорганические фториды. — В кн.: *Фтор и его соединения*, т. I. М., ИЛ, 1953.
228. *Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951, 252 с.
229. *Ahluwalia J.C., Cobble J.W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. II. Standart partial molal heat capacities od sodium perhenate and perhenic acid from 0 to 100°. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, N 24, p. 5377—5381.
230. *Ahluwalia J.C., Cobble J.W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. III. The partial mollal heat capacities of hydrochloric acid from 0 to 100° and the third-low potentials of the silver — silver chloride and calomel electrodes from 0 to

- 100°. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 24, p. 5381–5384.
231. *Akerlof G.C., Oshry H.J.* The dielectric constants of water at high temperatures and in equilibrium with its vapor. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 7, p.2844–2847.
 232. *Anderson G.M.* The solubility of PbS in H₂S – water solutions. — Econ. Geol., 1962, 57, N 5, p.809–828.
 233. *Anderson G.M., Burnham C.W.* Solubility of quartz in supercritical water. — Amer. J. Sci., 1965, 263, N 3, p. 494–511.
 234. *Barany R.* Heat and free energy of formation of muskovite. — U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1964, N 6356(2).
 235. *Barany R., Kelley K.K.* Heats and free energies of formation of gibbsite, kaolinite, halloysite and dickite. — U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1961, N 5825, p.1–13.
 236. *Barnes H.L., Kullerud G.* Equilibria in Sulfur-containing solutions in the system Fe–S–O, and their correlation during ore deposition. — Econ. Geol., 1961, 56, p. 648–688.
 237. *Barnes H.L.* Chemistry of ore transport in epithermal and tellthermal deposits. — Symposium problems of postmagmatic ore deposition, v. 1. Prague, 1963, p. 369–372.
 238. *Beezer A.E., Mortimer C.T.* Heats of formation and bond energies. Part XII. Silicon tetrachloride. — J. Chem. Soc., 1964, N 8, p.2727–2730.
 239. *Campbell A.S., Fyfe W.S.* Hydroxyl ion catalysis of the hydrothermal crystallization of amorphous silica; a possible high temperature pH indicator. — Amer. Mineralogist, 1960, 45, N 3–4, p. 464–468.
 240. *Cobble J.W.* Empirical considerations of entropy. I. The entropies of the oxy-anions and related species. — J. Chem. Phys., 1953, 21, N 9, p. 1443–1446.
 241. *Cobble J.W.* Empirical considerations of entropy. II. The entropies of inorganic complex ions. — J. Chem. Phys., 1953, 21, N 9, p.1446–1450.
 242. *Connick K.E., Powell R.E.* The entropy of aqueous oxy-anions. — J. Chem. Phys., 1953, 21, N 12, p. 2206–2207.
 243. *Corwin J.F., Bayless R.G., Owen G.E.* The conductivity of dilute sodium chloride solutions under supercritical conditions. — J. Phys. Chem., 1960, 114, N 5, p. 641–646.
 244. *Criss C.M., Cobble J.W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of the ions up to 200° and the correspondence principle. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 24, p. 5385–5390.
 245. *Criss C.M., Cobble J.W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°. Entropies and heat capacities above 200°. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 24, p. 5390–5393.
 246. *Faucherre L., Bounaire Y.* Sur la constitution des carbonates complexes de cuivre et de plomb. — Compt. Rend. Acad. Sci., 1959, 248, N 26, p. 3705–3707.
 247. *Fogo J.K., Benson S.W., Cope-land C.S.* The electrical conductivity of supercritical solutions of sodium chloride and water. — J. Chem. Phys., 1954, 22, N 2, p. 212–216.
 248. *Fogo J.K., Benson S.W., Cope-land C.S.* The dielectric constant of supercritical steam. — J. Chem. Phys., 1954, 22, No 2, p.209–212.
 249. *Franck E.U.* Hochverdichteter Wasserdampf. I. Elektrolytische Leitfähigkeit in KCl–H₂O – Lösungen bis 750°C (Hf. 1/2). II. Ionen-dissoziation von KCl in H₂O bis 750°C (Hf. 1/2). III. Ionendissoziation von HCl, KOH und H₂O in überkritischen Wasser (Hf. 3/4). — Z. physik. Chem. N.F., 1956, bd.8, Hf. 1/2, s. 92–126; Hf. 3/4, s.192–206.
 250. *Franck E.U.* Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel. — Ang. Chem., 1961, 9, N 10, s. 309–322.

251. *Fron del C., Collete R.* Synthesis of tourmaline by reactions of mineral grains with $\text{NaCl-H}_3\text{BO}_3$ solution and its implications in rock metamorphism. — *Amer. Mineralogist*, 1957, 42, N 11-12, p. 754-758.
252. *Goldschmidt V.M.* Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet. — *Vidensk. Skrift., Math.-naturv. Kl.*, 1911, N 21.
253. *Goldschmidt V.* Die Gesetze der Gesteinmetamorphose mit Beispielen aus der Geologie des Südlichen Norweges. — *Vidensk. Skrift., Math.-naturv. K.*, 1912, N 22.
254. *Good W.D.* The heat of formation of silica. — *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, N 2, p. 380-381.
255. *Greenberg S.A., Price E.W.* The solubility of silica in solutions of electrolytes. — *J. Phys. Chem.*, 1957, 61, N 11, p. 1539-1541.
256. *Hemley J.J.* Some mineralogical equilibria in the system $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. — *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, p. 241-270.
257. *Jekel E.C., Criss C.M., Cobble J.W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. VIII. Standard partial molal heat capacities of gadolinium chloride from 0-100°. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, N 24, p. 5404-5407.
258. *Kelley K.K.* The entropies of inorganic substances. — *U.S. Bur. Mines, Bulletin*, 1932, N 350.
259. *Kelley K.K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy. X. High temperature heat-content, heat-capacity and entropy data for inorganic compounds. — *U.S. Bur. Mines., Bulletin*, 1949, N 476, 241 p.
260. *King E.G., Weller W.W.* Low-temperature heat capacities and entropies at 298,15°K of diaspore, kaolinite, dickite and halloysite. — *U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 1961, N 5810, p. 1-6.
261. *Knopf A.* Geology of the Seward Peninsula tin deposits, Alaska. — *U.S. Geol. Surv., Bulletin*, 1908, N 358, p. 1-125.
262. *Krauskopf K.B.* Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1956, 10, N 1-2, p. 1-26.
263. *Michel-Levy M.* Synthese de la tourmaline et jeremeiuite. — *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 1949, 228, N 23, p. 1814-1816.
264. *Mitchell R.E., Cobble J.W.* The thermodynamic properties of high temperature solutions. VII. The standard partial molal heat capacities of cesium iodide from 0 to 100°. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, N 24, p. 5401-5403.
265. *Noyes A.A., Melcher A.C., Cooper H.C., Eastman G.W.* The conductivity and ionization of salts, acids and bases in aqueous solutions at high temperatures. — *Z. physik. Chem.*, 1910, 70, s. 335-377.
266. *Noyes A.A., Kato Yogoro, Sosman R.B.* Die Hydrolyse von Ammoniumacetat und die Ionization von Wasser bei hohen Temperaturen. — *Z. physik. Chem.*, 1910, 73, Hf. 1, s. 1-14.
267. *Orville P.M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. — *Amer. J. Sci.*, 1963, 261, N 3, p. 201-237.
268. *Pankratz L.B.* High-temperature heat capacities and entropies of muscovite and dehydrated muscovite. — *U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, 1964, N 6371(3), p. 1-6.
269. *Phillips F.C.* Ephesite (sodamargite) from the Postmasburg district South Africa. — *Miner. Magazine*, 1931, 22, p. 482-485.
270. *Pistorius C.W.T.T., Sharp W.E.* Properties of water. Part IV. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10-1000°C and 1-250000 bars. — *Amer. J. Sci.*, 1960, 258, N 10, p. 757-768.
271. *Pitzer K.S.* The heats of ionization of water, ammonium hydroxide, carbonic, phosphoric and sulfuric acids. The variation of ionization constants with temperature and the entropy change with ionization. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, N 11, p. 2365-2371.

272. *Pourbaix M.* Atlas d'équilibres électrochimique. Paris, 1963. — (по Справочнику химика, т. III. М.—Л., "Химия", 1964, с.756—825).
273. *Powell R.E.* The entropies of aqueous ions. — J. Phys. Chem., 1954, 58, N 7, p. 528—533.
274. *Quist A.S., Marshall W.L., Jolley H.R.* Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. II. The conductances and ionization constants of sulfuric acidwater solutions from 0 to 800° and at pressures up to 4000 bars. — J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2726—2735.
275. *Quist A.S., Marshall W.L.* Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800° and pressures to 4000 bars. — J. Phys. Chem., 1968, 72, N 2, p. 684—703.
276. *Rossini F.D.* T.Res.Nat.Bur.Stand., 1931, 7, 47 p.
277. *Rossini F.D., Wagman D.D.* et al. Selected values of physical and thermodynamic properties. Circular of the Nat. Bur. Standards 500. Pt 1. Washington, U.S. Government Printing Office, 1952, 822 p.
278. *Sourirajan S., Kennedy G.C.* The system $H_2O-NaCl$ at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1962, 260, N 2, p.115—141.
279. *Steidtmann E., Cathcart S.H.* Geology of the York tin deposits, Alaska. — U.S. Geol. Surv., Bulletin, 1922, N 733, p. 1—125.
280. *Strens R.G.J.* Stability and relations of the Al-Fe epidotes. — Miner. Magazine, 1965, 35, N 271, p.464—475.
281. *Waldbaum D.R.* Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides and nitrides; by C.W.Wicks and F.E.Block (Reviewis). — Amer. J. Sci., 1965, 263, N 1, p. 93—94.
282. *Weller W.W., King E.G.* Low temperature heat capacity and entropy at 298,15 of muscovite. — U.S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1963, N 6281, p. 1—4.
283. *Wise S.S., Margrave J.L., Feder H.M., Hubbard W.N.* The heat of formation of silica and silicon tetrafluoride. — J. Phys. Chem., 1962, 66, N 2, p. 381.

Предисловие	3
Часть I. ТЕРМОДИНАМИКА ИОННО-МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ В ГИДРО- ТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	5
Глава 1. Приближенный расчет термодинамических свойств сложных си- стем	8
Энтальпия	—
Энтальпия и изобарный потенциал	14
Теплоемкость	28
Зависимость изобарного потенциала от температуры	32
Глава 2. Приближенный расчет термодинамических констант ионов и ион- ных равновесий в водных растворах	35
Энтальпия	36
Теплоемкость	46
Кажущийся парциальный объем молекул и ионов в водных растворах	48
Глава 3. Константы диссоциации и изобарные потенциалы кислот и осно- ваний при повышенных температурах и давлениях	52
Глава 4. Термодинамический анализ и расчет ионно-минеральных равно- весий в гидротермальных условиях	77
Граничные параметры гидротермальных систем и пределы применимости принятых расчетных уравнений	—
Учет объемного эффекта и pH растворов при расчете ионно-минеральных равновесий	79
Расчет некоторых экспериментальных равновесий и нахождение неизве- стных величин стандартных изобарных потенциалов минералов	81
Общие принципы и примеры термодинамического расчета и анализа ми- нералообразующих реакций	85
Глава 5. О типах инертных компонентов и открытых систем	103
Глава 6. О влиянии температуры и pH растворов на активность электро- литов	114
Часть II. МИНЕРАЛОГЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	122
Глава 7. Температура, давление и химизм минералообразующих раство- ров по данным термобарогеохимических исследований	—
Глава 8. Термодинамика минеральных равновесий и физико-химические условия формирования апогранитных грейзенов и альбититов	125
Глава 9. Термодинамика минеральных равновесий и физико-химические условия формирования апокарбонатных грейзенов	140

Глава 10. Термодинамика минеральных равновесий и физико-химические условия формирования турмалинсодержащих метасоматитов и оловянных кварцевых жил	152
Глава 11. Термодинамика минеральных равновесий и физико-химические условия формирования пропилитов и ассоциирующих с ними сульфидных руд	169
Глава 12. Индикаторные минеральные ассоциации гидротермальных месторождений	185
Приложения (I—VI)	193
Литература	223

Иван Николаевич Говоров

ТЕРМОДИНАМИКА
ИОННО-МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ
И МИНЕРАЛОГЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

*Утверждено к печати
Дальневосточным геологическим
институтом АН СССР*

Редактор *Н.А.Клинова*
Художественный редактор *И.К.Капранова*
Технический редактор *И.В.Голубева*

Подписано к печати 31/VIII 1977 г. Т-14947
Усл.-печ. л. 15,0 + 0,3 вкл. Уч.-изд. л. 16,7
Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 567
Цена 1 р. 70 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485,
Москва, В-485, Профсоюзная ул., д. 94^а
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 70 к

2163