

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

В.К.Каржавин

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ  
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И СОЕДИНЕНИЙ**

Примеры их практического применения

Апатиты  
2011

Печатается по постановлению Президиума Кольского научного центра РАН

Издание посвящено 80-летию Кольского научного центра Российской академии наук

**УДК 541.1**

**Каржавин В.К. Термодинамические величины химических элементов и соединений.** Примеры их практического применения.

– Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2011. – 160 с.

Книга состоит из двух частей. В первой части представлены установленные автором новые закономерности изменения термодинамических функций простых (элементы) и сложных веществ (химические соединения, минералы) в зависимости от различных физико-химических параметров. Имеющиеся справочные данные термодинамических свойств элементов, химических соединений позволили выявить различные корреляционные связи и функциональные зависимости. Это позволило автору на основе выведенных эмпирических уравнений определить термодинамические величины для неизвестных и уточнить данные для многих элементов, химических соединений и минералов.

Во второй части книги представлены результаты численного моделирования ряда созданных мультисистем, в которых использованы полученные автором расчетным путем термодинамические величины элементов платиновой группы (ЭПГ), химических соединений (халькогениды ЭПГ) и многих минералов. Для рассчитанных параметров величин давления и температуры природных мультисистем определены составы твердой фазы, флюида и их зависимость от переменной концентрации одного из компонентов мультисистемы. На основе современных методов физико-химического анализа приведены результаты расчета равновесных процессов, а на основе математического моделирования показана возможность теоретического решения важнейшей проблемы переработки минерального сырья. Ил. – 53; табл. – 37; библиогр. – 184 назв.

Ответственный редактор  
проф., д.г.-м.н. В.П.Петров

Рецензенты:  
проф., д.ф.-м.н. В.С.Мингалев;  
д.т.н. В.Н.Колосов;  
вед. науч. сотр., к.г.-м.н. М.И.Дубровский

©Каржавин В.К., 2011  
©Геологический институт КНЦ РАН, 2011  
©Кольский научный центр РАН, 2011

**The Establishment of  
Russian Academy of Sciences  
Geological Institute**

**Kola Science Centre  
Russian Academy of Sciences**

V.K.Karzhavin

**Thermodynamic values of chemical  
elements and compounds**

An example of practical application

Edited V.P.Petrov

Apatity  
2011

Printed by Decision of the Presidium of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences

The edition is dedicated to the 80<sup>th</sup> Anniversary of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences

UDC 541.1

Karzhavin V.K. Thermodynamic values of chemical elements and compounds.

Examples of the application in practical things.

– Apatity: Publ. H. of the Kola Sciences Centre, RAS, 2011. – 160 p.

The book consists of two parts. Part I present, established by the author, new regularities of change in the thermodynamic functions of simple (elements) and complex substances (chemical compounds, minerals depending on the different physical-and-chemical parameters. The available reference data on the thermodynamic properties of elements, chemical compounds allowed the different correlations and functional dependences to be revealed. Based on the deduced empirical equations, it has become possible to determine the thermodynamic values for unknown elements, chemical compounds and minerals, as well as to verify these for many of them.

In Part II, a series of multisystems has been numerically modelled with the calculated-by-the-author thermodynamic values of platinum group elements (PGE), chemical compounds (PGE chalcogenides) and many minerals. Based on the calculated pressure and temperature parameters of natural mulisystems, solid phase and fluid compositions, and their dependence on the variable concentration of one of the components of a multisystem, have been determined. Using modern physical-and-chemical analytical methods, calculations were made of balanced processes, and a possibility of a theoretical solution, based on numerical modeling, of such a significant problem as mineral raw materials processing has been shown. II. – 53; tabl. – 37; ref. – 184 publ.

Editor-in-chief

Professor, Dr. Sc. (Geol.-Mineral.) V.P.Petrov

Reviewers:

Professor, Dr. Sc. (Phys.-Math.) V.S.Mingalev;

Professor, Dr.Sc. (Eng.) B.N.Kolosov;

Leading research associate, Ph.D. (Geol.-Mineral.) M.I.Dubrovsky

©Karzhavin V.K., 2011

©Geological Institute KSC RAS, 2011

©Kola Science Centre RAS, 2011

**Принятые в работе сокращения\***

Акмит, эгирин	Acm	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	Платина	Pt
Актинолит	Act	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Палладий	Pd
Альбит	Ab	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Сера	S
Альмандин	Alm	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Селен	Se
Анальцим	Anl	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Теллур	Te
Аннит	Ann	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Куперит	PtS
Анортит	An	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		PtS <sub>2</sub>
Антигорит, хризотил	Atg	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$		PtSe
Ф-апатит/ОН-апатит	Ap	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Судовиковит	PtSe <sub>2</sub>
Борнит	Bn	$\text{Cu}_3\text{FeS}_4$		PtTe
Волластонит	Wo	$\text{CaSiO}_3$	Мончеит	PtTe <sub>2</sub>
Вюстит	Wus	FeO	Высоцкит	PdS
Геденбергит	Hd	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$		PdS <sub>2</sub>
Гематит	Hem	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		PdSe
Графит/ Алмаз	Gr/Dia	C	Вербикит	PdSe <sub>2</sub>
Гроссуляр	Grs	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Котульскит	PdTe
Диопсид	Di	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Меренскит	PdTe <sub>2</sub>
Ильменит	Ilm	FeTiO <sub>3</sub>	Бадделеит	ZrO <sub>2</sub>
Кальсилит	Kls	$\text{KAlSiO}_4$	Виллиомит	NaF
Кальцит	Cal	$\text{CaCO}_3$	Сода	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Кварц	Qtz	SiO <sub>2</sub>		
Клинохлор	Chl	$[\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$		
Клиноцоизит	Czo	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$		
Куммингтонит	Cum	$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		
Лейцит	Lct	$\text{KAlSi}_2\text{O}_6$		
Магнезит	Mgs	MgCO <sub>3</sub>		
Магнетит	Mag	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
Микроклин, ортоклаз	Mc, Or	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$		
Монтichelлит	Mtc	$\text{CaMgSiO}_4$		
Мусковит	Ms	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
Нефелин	Ne	$\text{NaAlSiO}_4$		
Пирит	Pyr	FeS <sub>2</sub>		
Пренит	Prh	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
Пумпелиит	Pmp	$\text{Ca}_4\text{MgAl}_5\text{Si}_6\text{O}_{21}(\text{OH})_7$		
Пирротин	Po	FeS		
Перовскит	Prv	$\text{CaTiO}_3$		
Пироп	Pyr	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$		
Mg и Fe роговые обманки	Hbl	$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		
Рутил	Rt	TiO <sub>2</sub>		
Сфен	Spn	$\text{CaTiSiO}_5$		
Тальк	Tlc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
Тремолит	Tr	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		
Халькопирит	Ccp	$\text{CuFeS}_2$		
Хлорит	Chl	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_3\text{Si}_{2.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$		
Фаялит	Fa	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		

\* Даны согласно работе (Kretz, 1983).

Ферросилит	Fs	$\text{FeSiO}_3$		
Флогопит	Phl	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$		
Флюорит	Fl	$\text{CaF}_2$		
Форстерит	Fo	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$		
Циркон	Zrn	$\text{ZrSiO}_4$		
Mg- и Fe-чермакиты	Ts	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$		
О-энстатит	En	$\text{MgSiO}_3$		
Эпидот	Ep	$\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$		

## ВВЕДЕНИЕ

---

Исследование зависимости между численными значениями термодинамических свойств элементов, химических соединений, минералов и параметрами равновесия в сложной многокомпонентной системе является основной задачей физико-химического анализа. Требования к теоретической обоснованности моделей, создаваемых на основе используемых термодинамических величин компонентов исследуемой системы, и их корректности выдвигаются на первый план. Проведение теоретических исследований без достаточно точной и корректной информации о термодинамических величинах элементов, соединений, ионов и т.д. является практически неосуществимым, в противном случае полученные результаты расчетов могут быть далекими от истинных результатов. К сожалению, термодинамические величины многих элементов, химических соединений, ионов и минералов либо отсутствуют, либо имеют значительный разброс их значений в многочисленной справочной и научной литературе (Справочник..., 1969; Киреев, 1970; Наумов и др., 1971; Термические..., 1972; Mills, 1974; Ливингстон, 1978; Булах А.Г., Булах К.Г., 1978; Platinum..., 1981; Yokokawa, 1988; Mountain, Woods, 1988; Robie, Hemingway, 1995; The geology..., 2002; ИВТАНТЕРМО, 2006 и т.д.). Основными требованиями к термодинамическим свойствам принято считать их достоверность через критический анализ, оценку метода определения, взаимную согласованность и т.д. Поэтому особенностью проводимых исследований является использование имеющихся справочных данных о термодинамических свойствах элементов, химических соединений с целью последующего определения различных корреляционных связей и функций, при этом применяются различные расчетные методы.

Наряду с экспериментальными (калориметрическими) методами основным источником получения новой информации о термодинамических свойствах веществ и различных химических соединений является применение многочисленных расчетных методов (Карапетьянц, 1965; Киреев, 1970 и др.).

Эмпирические и полуэмпирические методы расчета термодинамических величин, используемые исследователями, дают значительный разброс (Карапетьянц, 1965; Киреев, 1970; Летников, 1965). Также отмечено, что экспериментальные методы получения термодинамических величин различных соединений также не всегда надежны (Карпов и др., 1968). Причиной этому являются недостаточная точность экспериментальной аппаратуры, чистота используемого для исследования материала и т.д.

В настоящее время имеются различные теоретические методы и способы определения и расчета стандартных значений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ ), энтальпии образования ( $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ), энтропии ( $S_{298}^{\circ}$ ), теплоемкости ( $Cp_{298}^{\circ}$ ) и ее коэффициентов, молекулярного объема ( $V_{298}^{\circ}$ ) и т.д. Для расчета термодинамических свойств химических соединений широкое распространение получило применение регрессионного анализа определенных структурных групп минералов (Вилор и др., 1983; Карпов и др., 1968) через суммирование их силицированных оксидов (Tardy, Garrels, 1974), оксидов и гидроксидов петрогенных элементов (Chermak, Rimstidt, 1989; Flayac, 1990; Holland, 1989).

Среди большого числа феноменологических схем и приемов, используемых для расчета физико-химических свойств различных классов веществ, метод сравнительного расчета следует выделить особо. Суть данного метода заключается в следующем. Если отсутствуют непосредственные данные для определения термодинамических свойств исследуемого вещества, то на основе данных для других веществ, близких ему по составу и строению, и при наличии закономерных связей между свойствами веществ имеется возможность рассчитывать искомые величины. Химическое подобие исследуемых соединений является основой сравнительного расчета с его многочисленными методами, такими как принцип аддитивности, сопоставление на основе однотипности веществ и при наличии сходных рядов среди соединений и т.д. Основой возможных форм прямого сопоставления сходных веществ, сходных рядов соединений и сходных реакций методом сравнительного расчета являются следующие его варианты:

1) сопоставление значений данного свойства в двух аналогичных рядах сходных соединений при одинаковых условиях (например, сопоставление величин теплоемкости галогенидов щелочных металлов при одинаковой температуре и давлении);

2) сопоставление значений двух свойств в одном ряду сходных соединений при постоянных условиях (например, сопоставление величин теплоемкости и энтропии галогенидов щелочных металлов при одинаковой температуре);

3) сопоставление значений данного свойства в одном ряду сходных соединений при двух вариантах условий (например, величин теплоемкости галогенидов натрия при 298 и 1000 К);

4) сопоставление значений данного свойства двух веществ при одинаковых условиях (например, давление насыщенного пара двух жидкостей при одинаковой температуре);

5) сопоставление значений двух свойств данного вещества при переменных условиях (например, вязкости и давления насыщенного пара жидкости при разных температурах);

6) сопоставление данного свойства одного вещества при двух вариантах одного параметра состояния и при разных условиях в отношении другого параметра состояния (например, при двух температурах и переменном давлении).

Наряду с представленными простейшими примерами широкое применение получило сопоставление свойств нескольких веществ, нескольких рядов соединений с переходом от рассмотрения одной прямой к системе прямых. Этот метод (Карапетьянц, 1965) позволяет с относительно большой точностью оценивать указанные выше величины. Специфические особенности данного метода подтверждаются на приведенном его автором обширном экспериментальном и расчетном материале. Метод сравнительного расчета базируется на имеющей место аналогии в закономерном изменении термодинамических свойств химических соединений, близких по своему составу и строению. Это показано на примере четко прослеживаемой связи между энтропиями ряда сходных (однотипных) соединений, различающихся катионами при одинаковом анионе, со значениями энтропии аналогичного ряда соединений, состоящих из тех же катионов при другом анионе. В реакциях



образования при участии соединений такого типа значения энтропий различаются в сравнительно узких пределах. Аналогичная линейная зависимость между теплоемкостями, свободными энергиями Гиббса и энтальпиями образования химических соединений была выявлена для различных рядов сходных соединений. Определение термодинамических свойств для недостающих звеньев среди сходных по химическому составу соединений данным методом дает приемлемые результаты при условии, если расчет параметров линейных уравнений осуществляется для однотипных групп химических соединений.

Для установления возможной взаимной закономерности изменения между стандартными значениями свободной энергии Гиббса, энтальпиями образования, энтропиями, теплоемкостью и молекулярными объемами элементов, химических соединений и минералов для данной цели часто используют величины их молекулярного веса ( $M$ ), логарифм молекулярного веса ( $\lg M$ ), плотность ( $\rho$ ), порядковый номер ( $N$ ) в Периодической системе элементов и количество атомов в молекуле (Ватолин и др., 1994) и многие другие параметры и характеристики. При этом многие свойства химических соединений представляют в виде суммы вкладов различных функциональных групп (элементы, оксиды и т.д.). Принцип аддитивности вытекает из идеи о дискретности, а идея дискретности заложена изначально в самом Периодическом законе элементов Д.И.Менделеева, что способствует описанию химических свойств элементов, простых и сложных химических соединений.

Необходимым условием для постановки и проведения теоретических исследований с целью определения термодинамических свойств каких-либо элементов, химических соединений и минералов является установление закономерных связей между свойствами вещества с их составом и строением. Так, например, из общих физических соображений ясно, что и тип кристаллической структуры существенным образом может также охарактеризовать термодинамические свойства веществ (твердой фазы) и способствовать их оценке. В связи с этим следует ожидать для определенных групп термодинамически подобных веществ обязательную принадлежность к соответствующему типу кристаллической структуры. Ниже представлены результаты исследований по выявлению характерных закономерностей среди элементов, химических соединений и минералов в зависимости от различных параметров с целью возможности использования различных вариантов указанного выше метода для определения их термодинамических величин расчетным путем и последующего их применения для практических целей. Достоверность полученных расчетным путем термодинамических величин осуществлялась путем сопоставления с имеющимися в справочной литературе аналогичными соединениями.



# Часть I

## МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

---

### Элементы платиновой группы

Физико-химическое моделирование позволяет оценить возможные термодинамические условия протекающих природных процессов, например, в расслоенных интрузиях, содержащих соединения элементов платиновой группы (ЭПГ). Минеральные ассоциации и данные об их химическом составе являются прекрасным исходным материалом для оценки условий их образования (P-T параметры и состав флюидного режима). Однако успешные результаты расчета такой сложной природной системы могут определяться точностью используемых термодинамических свойств химических элементов и соединений. Поэтому в процессе планирования очередных теоретических исследований возникает необходимость найти и использовать более точную информацию о термодинамических свойствах элементов, химических соединений и минералов (Карапетьянц, 1965; Гаррелс, Крайст, 1968; Справочник..., 1969; Киреев, 1970; Наумов и др., 1971; Термические..., 1972; Карпов и др., 1976; Булах А.Г., Булах К.Г., 1978; Ливингстон, 1978; Robie et al., 1978; Platinum..., 1981; Yokokawa, 1988).

При планировании и постановке настоящего исследования были детально проанализированы опубликованные литературные данные термодинамических свойств ЭПГ (табл.1). Из данной таблицы следует, что элементы платиновой группы были относительно детально изучены, а используемая для экспериментальных исследований чистота исходного материала явилась причиной значительного разброса величин у всех ЭПГ (Лидин, 2006).

В предлагаемой работе проведена оценка возможности установления более корректных термодинамических свойств и объемных характеристик ЭПГ. Анализ существующих всевозможных методов теоретического прогноза термодинамических и объемных величин показал необходимость привлечения каких-либо постоянных параметров исследуемых элементов и химических соединений с целью установления возможной корреляционной зависимости (связи) с их участием. В процессе исследования оценивалась и анализировалась возможная закономерность изменения стандартных значений энтропии, теплоемкости и молекулярного объема ЭПГ от величин их молекулярного веса (M), логарифма молекулярного веса ( $\lg M$ ), порядкового номера (N) в Периодической системе элементов и многие другие функции и параметры.

Метод сравнительного расчета, его возможности были использованы для уточнения имеющихся в справочной литературе термодинамических величин ЭПГ. Объем использованной исходной информации оказался вполне достаточным для успешного использования метода сравнительного расчета. Оценка рассчитанных величин стандартной энтропии, теплоемкости и объема контролировалась коэффициентами уравнений множественной линейной регрессии, полученных методом наименьших квадратов. Проведенным исследованием установлено, что перечисленные выше закономерности имеют

место в форме определенного вида линейных зависимостей. Характерной особенностью полученных результатов данного исследования оказался интересный факт – раздельное описание термодинамических свойств и объемных характеристик для легких (Ru, Rh, Pd) и тяжелых (Os, Ir, Pt) элементов платиновой группы (рис.1-3).

Таблица 1

Справочные данные термодинамических величин элементов платиновой группы

Элементы	$V_{298}^0$ , Дж/бар	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$Cp_{298}^0$ , Дж/моль·К
Ru	0.81181-0.82844	28.530-28.8696	24.000-24.267
Rh	0.8203-0.82988	31.5055-31.7984	24.950-25.104
Pd	0.879-0.88667	37.202-37.907	25.857-25.983
Os	0.84123-0.8460	32.600-32.650	23.860-24.710
Ir	0.84857-0.85812	35.450-36.4008	24.930-25.522
Pt	0.9074-0.90951	41.5471-41.840	25.810-26.570

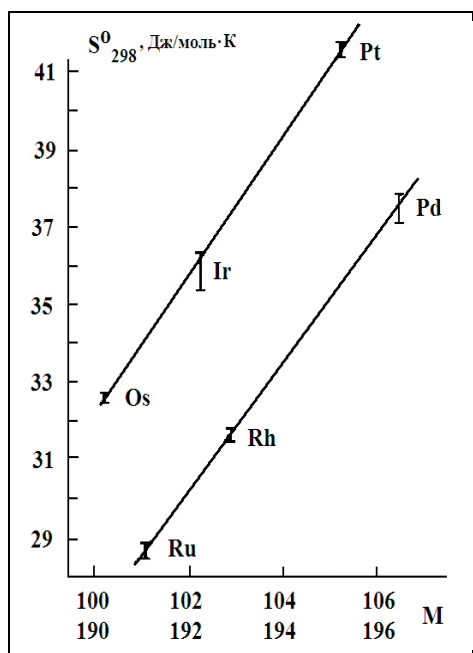


Рис.1. Соотношение между величинами стандартной энтропии элементов платиновой группы и их молекулярной массой

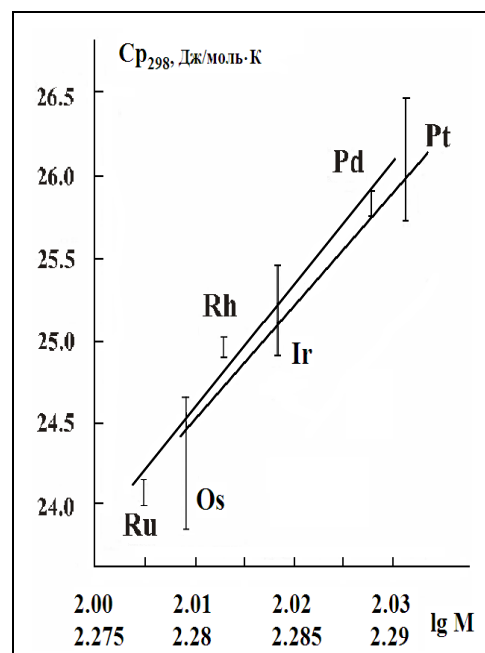


Рис.2. Соотношение между величинами теплоемкости элементов платиновой группы и логарифмом их молекулярной массы

При наличии явной согласованности между постоянными и переменными параметрами были получены соответствующие интерполяционные уравнения, соответственно, как для легких, так и тяжелых элементов платиновой группы.

Для легких ЭПГ (Ru, Rh, Pd) уравнения имеют следующий вид:

$$V_{298}^0 \text{ Дж/бар} = 0.21270/(2.26746 - \lg M)$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.99484;

$$S_{298}^0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} = M \cdot 1.74030 - 147.32945$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.99997;

$$Cp_{298}^0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} = \lg M \cdot 79.88573 - 135.93305$$

при коэффициенте корреляции равном 0.98597.

Данные уравнения отражают четкую линейную зависимость между указанными термодинамическими параметрами (объем, энтропия, теплоемкость).

Интерполяционные уравнения для тяжелых ЭПГ (Os, Ir, Pt) выглядят следующим образом:

$$V_{298}^0 \text{ Дж/бар} = 0.12245/(2.42541 - \lg M)$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.98687;

$$S_{298}^0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} = M \cdot 1.82970 - 315.34570$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.99996;

$$Cp_{298}^0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} = \lg M \cdot 137.95276 - 289.90937$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.99456. Данные уравнения отражают четкую линейную зависимость между указанными параметрами.

Результаты проведенного исследования и решения данных уравнений в виде рекомендуемых величин энтропии, теплоемкости и молекулярного объема представлены в табл.2.

Вариация величин ошибок термодинамических свойств и объемных характеристик элементов платиновой группы находится в пределах от -0.43 до +0.76%. Сопоставление приведенных в табл.2 величин с имеющимися справочными для некоторых ЭПГ (табл.1) позволяет считать представленные уравнения достаточно корректными (Каржавин, 2003; 2005).

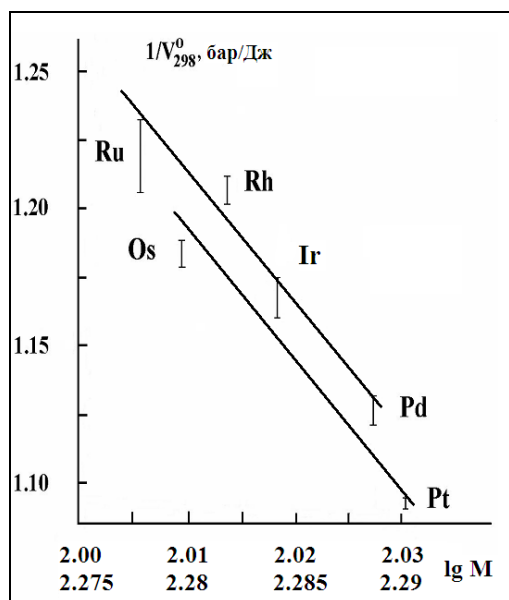


Рис.3. Соотношение между обратной величиной молекулярного объема элементов платиновой группы и логарифмом их молекулярной массы

Таблица 2

Результаты расчета величин термодинамических свойств  
и объемные характеристики элементов платиновой группы

Характеристика	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Молекулярная масса	101.0700	102.9055	106.4200	190.2300	192.2170	195.0800
Плотность, г/см <sup>3</sup>	12.4893	12.3379	12.0323	22.7113	22.2370	21.5343
V <sup>o</sup> <sub>298</sub> , Дж/бар	0.80925	0.83406	0.88445	0.83760	0.86440	0.90590
-ΔH <sup>o</sup> <sub>f,298</sub> , кДж/моль	0	0	0	0	0	0
-ΔG <sup>o</sup> <sub>f,298</sub> , кДж/моль	0	0	0	0	0	0
S <sup>o</sup> <sub>298</sub> , Дж/моль·К	28.5627	31.7561	37.8385	32.6632	36.3592	41.6105
Cr <sup>o</sup> <sub>298</sub> , Дж/моль·К	24.2075	24.8322	25.9905	24.5139	25.1402	26.0356
a	22.17	20.79	26.57	23.57	22.09	24.35
b·10 <sup>3</sup>	4.23	13.47	1.16	3.81	7.31	5.27
-c·10 <sup>-5</sup>	0.42	0.33	-1.13	–	0.66	–
d·10 <sup>6</sup>	1.56	-2.26	1.84	–	–	–
Температурный интервал, К	2523	2233	1827	3300	2720	2042

ПРИМЕЧАНИЕ. Представленные коэффициенты уравнения теплоемкости элементов платиновой группы заимствованы из следующей литературы (Термические..., 1972; Platinum..., 1981).

### Сульфиды, селениды, теллуриды палладия и платины

Результаты анализа опубликованных в справочной и научной литературе данных термодинамических величин сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины сведены в табл.3. Во-первых, следует отметить, что практически все термодинамические величины соединений платины и палладия имеют довольно значительный разброс. Причиной могут быть экспериментальные измерения, специфические свойства исследуемых соединений, их недостаточная чистота и многое другое. Как результат этого, например, некоторые величины объемов халькогенидов ЭПГ были определены и представлены в виде значительных интервалов (The geology..., 2002). Во-вторых, при внимательном анализе некоторых из представленных в таблице термодинамических величин прослеживается характерное несоответствие с принципами термодинамики. Это относится к нарушению соответствующего равенства в уравнении Гиббса для соединений PtS, PdS<sub>2</sub>, PdTe. Следует также обратить внимание на такой факт, что в некоторых справочных изданиях для соединений PtS<sub>2</sub> и PdS<sub>2</sub> опубликованы идентичные коэффициенты уравнения теплоемкости. Кроме того, имеет место такое несоответствие, как превышение величины стандартной энтропии сульфида (PtS) над более сложным его соединением – дисульфидом (Гаррелс, Крейст, 1968), а недавно были опубликованы рассчитанные и значительно завышенные (до 80%) значения стандартной энтропии для таких соединений, как PdS и PdS<sub>2</sub> (Моисеев и др., 2001). По мнению авторов, применяемый в данной работе метод расчета для многих соединений является недостаточно корректным. Вызывают сомнения в корректности термодинамические величины и некоторых селенидов. Если учитывать

изложенные соображения о достоверности термодинамических величин сульфидов, селенидов, теллуридов платины и палладия, представленных в таблице из разных источников, то следует, что к ним надо относиться с большой осторожностью. Поэтому использование таких явно несогласованных значений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ ), энтальпии образования ( $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ) и стандартной энтропии ( $S_{298}^{\circ}$ ), а также теплоемкости ( $C_{p,298}$ ) и молекулярного объема ( $V_{298}^{\circ}$ ) для проведения теоретических исследований как простых химических уравнений, так и сложных гомогенных и гетерогенных систем должно быть исключено из-за возможного получения недостаточно корректных результатов. В связи с этим возникает необходимость провести детальную ревизию имеющихся термодинамических данных в научной и справочной литературе. С использованием различных методов исследования нами предпринята попытка скорректировать имеющиеся значения термодинамических величин и объемных характеристик сульфидов, селенидов, теллуридов платины и палладия и установить их для отсутствующих химических соединений в простейшем варианте исследуемой системы Pt-Pd-S-Se-Te.

Таблица 3

Справочные данные термодинамических величин сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины

Соединения	$V_{298}^{\circ}$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}$ , Дж/моль·К
PdS	1.4218-2.270	70.7096-76.9886	66.9440-73.0819	46.00-70.60	43.388
PdS <sub>2</sub>	3.00-3.16	78.2408-86.6088	74.0568-74.5000	78.69-106.90	65.898
PtS	2.215-2.2489	81.5880-87.0272	76.1000-90.3744	55.061-84.517	43.388
PtS <sub>2</sub>	2.91-3.34	108.784-116.3152	99.5792-114.2232	72.954-74.684	65.898
PdSe	–	50.208	48.116	72.988-73.220	–
PdSe <sub>2</sub>	3.6658	58.576	58.9944	123.428	–
PtSe	1.892	48.500-48.5344	46.024-46.100	66.916-67.534	42.33
PtSe <sub>2</sub>	3.6392-3.6657	79.496	72.3832	102.508	–
PdTe	1.970-2.5492	37.656-37.660	38.360-38.4928	89.538-89.6213	51.17
PdTe <sub>2</sub>	4.3558-4.3619	54.392-54.400	51.300-51.4632	126.566-126.775	76.609
PtTe	–	41.840	38.9112	51.923-81.211	49.915
PtTe <sub>2</sub>	4.3973-4.4319	58.576	52.7184	120.918-121.001	75.438

Для проведения этого объема теоретического исследования основным источником возможного получения информации о термодинамических свойствах элементов и химических соединений системы Pt-Pd-S-Se-Te были опробованы широко используемые и известные расчетные методы (Ландия,

1962; Карапетьянц, 1965; Киреев, 1970, Helgeson et al., 1978; Вилор и др., 1983; Berman, Brawn, 1985; Viellard et al., 1988; Holland, 1989; Hollang, Powell, 1990). В основу исследования и расчета физико-химических данных халькогенов ЭПГ был использован метод сравнительного расчета (Карапетьянц, 1965; Киреев, 1970). Как показано выше, выявленная авторами эмпирическая закономерность является вариантом размерного правила линейной аппроксимации, что позволило им с высокой точностью корректировать известные и устанавливать путем расчета неизвестные термодинамические величины. Данный метод позволяет определять свойства вещества на основании данных для других веществ, близких ему по составу и строению. Если отсутствуют непосредственные данные для определения термодинамических свойств на основе данных для других веществ, близких ему по составу и строению, то при наличии закономерных связей между свойствами веществ имеется возможность рассчитывать требуемые величины. Используя возможности метода сравнительного расчета, было проведено исследование с целью уточнения имеющихся в справочной литературе и определения отсутствующих термодинамических величин для сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины. Объем исходной справочной информации оказался вполне достаточным для успешного использования его возможностей.

Из перечисленных методов теоретического прогноза (оценки) термодинамических и объемных величин элементов и химических соединений следует, что для сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины отсутствуют возможные формы прямого сопоставления сходных веществ, сходных рядов соединений. Поэтому представляет большую теоретическую и практическую ценность возможность установления определенных закономерностей между физико-химическими свойствами и различными параметрами данных соединений. Однако анализ существующих всевозможных методов теоретического прогноза термодинамических и объемных величин показал необходимость использования для проведения таких исследований каких-либо постоянных характеристик, конкретных параметров исследуемых элементов и химических соединений. Это даст возможность установить более корректную корреляционную зависимость при их участии.

В процессе исследования были опробованы различные варианты сопоставления термодинамических и объемных величин сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины. Были использованы различные варианты: от величины молекулярного веса соединений ( $M$ ), порядкового номера элементов ( $N$ ) в Периодической системе, их логарифмического выражения ( $\lg M$ ,  $\lg N$ ), а также суммы энтропий элементов, составляющих соединение и т.д. Для установления каких-либо закономерностей в изменении свойств указанных соединений, в зависимости от различных факторов, параметров, использовались их известные данные термодинамических свойств. В результате проведенного исследования были установлены некоторые закономерности изменения значений свободной энергии Гиббса, энтальпии образования, стандартной энтропии, теплоемкости и молекулярного объема сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины от указанных параметров. В процессе изучения перечисленных зависимостей осуществлялся контроль с применением графических построений. В результате было установлено, что использование в расчетах всех опубликованных данных термодинамических величин для каждого соединения вызывало резкое



снижение коэффициентов корреляции. В связи с этим из последующих расчетов исключались некоторые термодинамические величины, отмеченные в табл.3. Оценка рассчитанных величин энтальпии образования, свободной энергии Гиббса, стандартной энтропии, теплоемкости и объема контролировалась коэффициентами уравнений множественной линейной регрессии, полученных методом наименьших квадратов. Предложенные на основе выявленных закономерностей численные уравнения могут быть использованы для ревизии известных и оценки неизвестных значений термодинамических величин.

### **Молекулярные объемы сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины**

Проведенным исследованием установлено, что перечисленные выше закономерности имеют место в форме некоторых характерных линейных зависимостей. Путем использования различных вариантов расчета было установлено, что обнаруженная закономерность изменения имеет общий характер, а наиболее оптимальными оказались зависимости молекулярных объемов исследуемых соединений от их молекулярного веса, а также от порядкового номера серы, селена и теллура в Периодической таблице элементов (результаты последнего варианта оказались менее убедительными). По данным анализа полученного расчетного и графического материала четко прослеживается факт раздельного описания объемных величин как для легких (соединения палладия), так и тяжелых соединений платины (рис.4). Пунктиром на рисунке (здесь и далее) представлены сомнительные данные термодинамических величин.

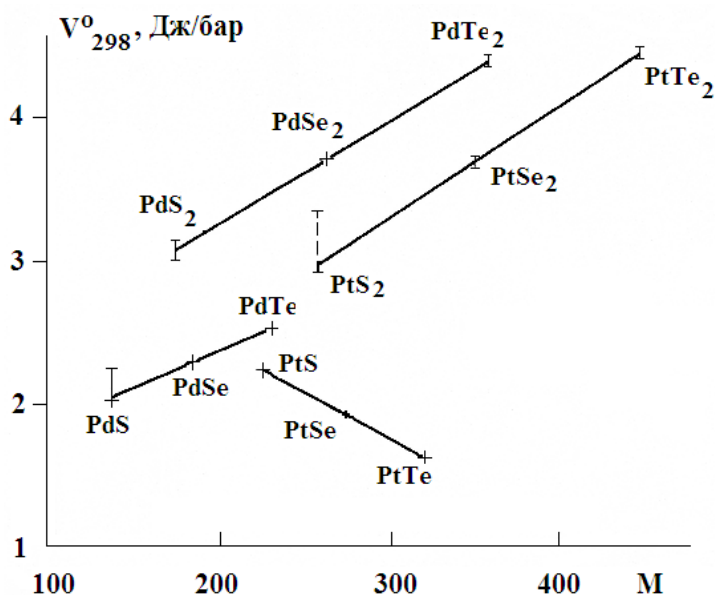


Рис.4. Соотношение между молекулярным объемом сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины и их молекулярной массой

При наличии явной согласованности установлена относительно четкая линейная зависимость между постоянными и переменными параметрами, которая может быть описана следующими уравнениями:

1) PdS, PdSe, PdTe:

$$V_{298}^{\circ}, \text{ Дж/бар} = 0.005084 \cdot M + 1.3594$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9059;

2) PtS, PtSe, PtTe:

$$V_{298}^{\circ}, \text{ Дж/бар} = -0.00689 \cdot M + 3.7796$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9955;

3) PdS<sub>2</sub>, PdSe<sub>2</sub>, PdTe<sub>2</sub>:

$$V_{298}^{\circ}, \text{ Дж/бар} = 0.0062585 \cdot M + 2.0926$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9954;

4) PtS<sub>2</sub>, PtSe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>:

$$V_{298}^{\circ}, \text{ Дж/бар} = 0.007876 \cdot M + 0.88539$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9682.

При определении термодинамических свойств и объемных характеристик элементов платиновой группы нами ранее была установлена аналогичная раздельная для легких и тяжелых платиноидов зависимость (Каржавин, 2003). Разделение на легкие и тяжелые ЭПГ хорошо прослеживается на примере анализа зависимости их стандартной энтропии от теплоемкости (Маракушев и др., 2002, 2003).

#### **Стандартная энтропия сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины**

В процессе исследования величин энтропии (как характеристической функции) с целью определения ее линейной зависимости от какого-либо параметра были опробованы различные варианты ряда конкретных постоянных величин используемых химических соединений. Корреляционная связь в виде относительно четкой линейной зависимости установлена между стандартными величинами энтропии сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины и их молекулярной массой (рис.5, 6).

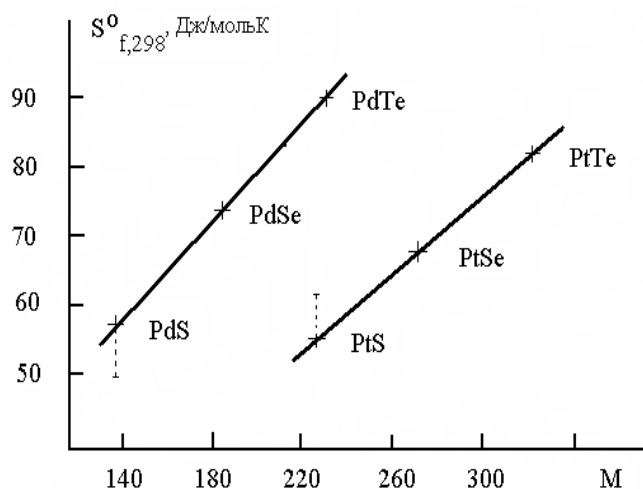


Рис.5. Соотношение между стандартной энтропией сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины и их молекулярной массой

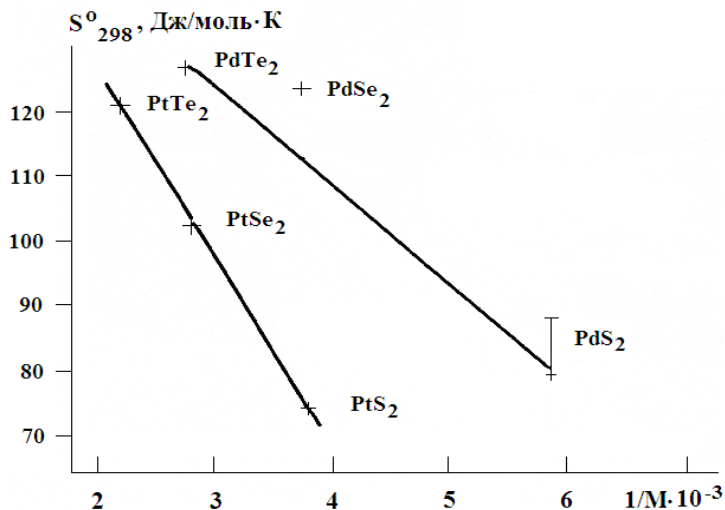


Рис.6. Соотношение между стандартной энтропией дисульфидов, диселенидов, дителлуридов палладия и платины и обратной величиной их молекулярной массы

Как следует из представленного материала, стандартная энтропия легких (палладиевых) сульфидов, селенидов, теллуридов имеет линейную связь с их молекулярной массой (M), а тяжелых (платиновых) – от обратной величины M. При наличии явной согласованности между постоянными и переменными параметрами установлены следующие типы зависимостей:

- 1) PdS, PdSe, PdTe:  $S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К =  $0.3338 \cdot M + 11.3992$   
при коэффициенте корреляции, равном 0.9996;
- 2) PtS, PtSe, PtTe:  $S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К =  $0.2747 \cdot M - 7.5339$   
при коэффициенте корреляции, равном 0.9918;
- 3) PdS<sub>2</sub>, PdSe<sub>2</sub>, PdTe<sub>2</sub>:  $S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К =  $169.2023 - 15382.38/M$   
при коэффициенте корреляции, равном 0.9897;
- 4) PtS<sub>2</sub>, PtSe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>:  $S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К =  $183.84 - 28320.1/M$   
при коэффициенте корреляции, равном 0.9998.

Полученные величины коэффициентов корреляции действительно оказались очень высокими, что позволяет считать наличие тесной связи между значениями стандартных энтропий химических соединений и их молекулярной массой.

### **Энтальпия образования сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины**

Относительно корректное определение стандартной энтальпии образования элементов, химических соединений, минералов и т.д. осуществляется путем применения современного экспериментального метода (калориметрия). Основным требованием при этом является чистота исследуемого вещества, а также ряд факторов, влияющих на точность результатов эксперимента (Уэндланд, 1978).

Для теоретических методов исследования основным условием является установление закономерных связей, которые дают возможность определять необходимые величины на основе имеющихся данных для других веществ. На данном этапе исследования была использована сумма энтропий элементов (принцип аддитивности), которая определена путем сложения ранее установленных стандартных энтропий платины и палладия и стандартных величин энтропий серы, селена и теллура из данных ИВТАНТЕРМО (2006).

Графическое положение значений стандартной энтальпии в зависимости от суммы стандартной энтропии элементов их составляющих представлено на рис.7. Положение точек на графике позволяет считать действительным наличие линейной зависимости между указанными параметрами. Данная зависимость описывается следующими отдельными для исследуемых химических соединений интерполяционными уравнениями:

$$1) \text{PdS, PdSe, PdTe: } -\Delta H^{\circ}_{298}, \text{ кДж/моль} = 2.26218 \cdot \Sigma S^{\circ}_{298} - 233.7131$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9937;

$$2) \text{PtS, PtSe, PtTe: } -\Delta H^{\circ}_{298}, \text{ кДж/моль} = 2.60951 \cdot \Sigma S^{\circ}_{298} - 273.7090$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9614;

$$3) \text{PdS}_2, \text{PdSe}_2, \text{PdTe}_2: -\Delta H^{\circ}_{298}, \text{ кДж/моль} = 0.85135 \cdot \Sigma S^{\circ}_{298} - 166.9069$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9596;

$$4) \text{PtS}_2, \text{PtSe}_2, \text{PtTe}_2: -\Delta H^{\circ}_{298}, \text{ кДж/моль} = 1.51726 \cdot \Sigma S^{\circ}_{298} - 271.5478$$

при коэффициенте корреляции, равном 0.9995.

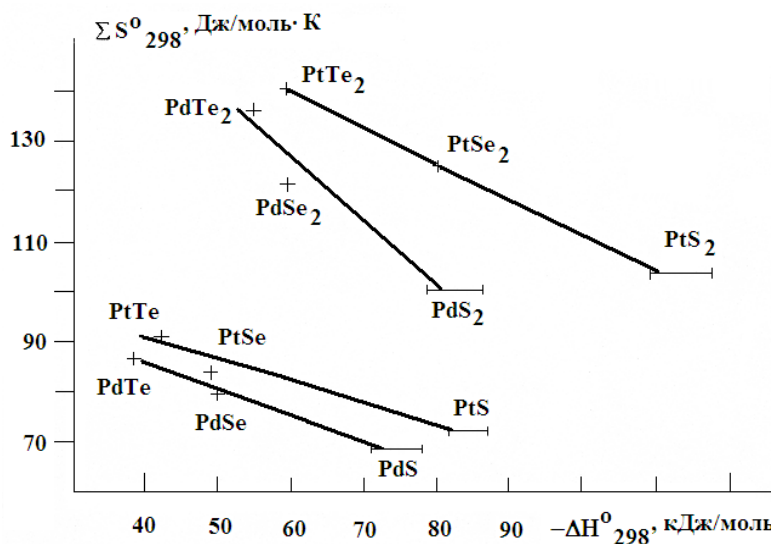


Рис.7. Соотношение между суммой стандартной энтропии элементов, составляющих сульфиды, селениды и теллуриды палладия и платины и их энтальпиями образования

По данным многочисленных экспериментальных и теоретических исследований показана (Карапетьянц, 1965, с.280) “взаимосвязь между теплотой образования (стандартной энтальпией) и стандартным изобарно-изотермическим потенциалом образования” различных типов химических соединений и для разных размерностей в виде четкой линейной зависимости (в соответствии

с уравнением Гиббса для стандартных условий). Данная зависимость  $-\Delta G_{f,298}^{\circ} = f(-\Delta H_{f,298}^{\circ})$  представлена на рис.8. Для ее построения были использованы все опубликованные в справочной литературе данные термодинамических величин сульфидов, селенидов и теллуридов платиноидов. Из представленного графического материала прослеживается довольно четкая (с учетом вариаций величин) и близкая к линейной зависимость.

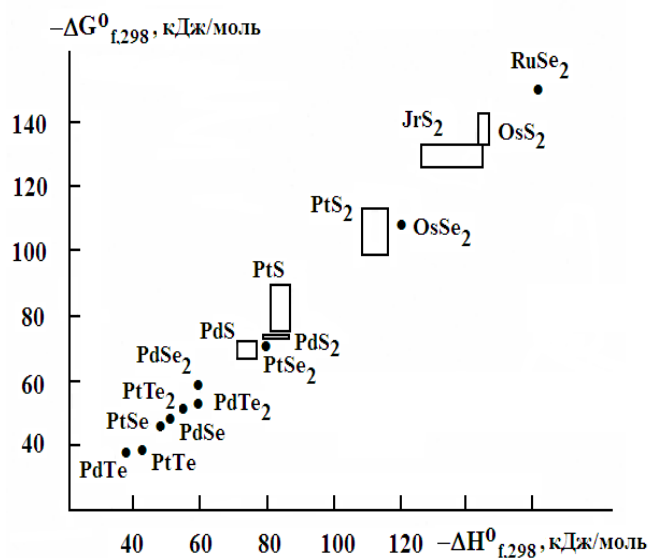


Рис.8. Взаимосвязь между свободной энергией сульфидов, селенидов и теллуридов платиноидов и их энтальпиями образования

В связи с этим последующий расчет величин свободной энергии Гиббса сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины осуществлялся с использованием уравнения Гиббса. Для данной цели были использованы рассчитанные величины стандартной энтальпии образования, стандартной энтропии и суммы стандартной энтропии элементов, составляющих эти соединения. Расчет проводился с применением преобразованного уравнения Гиббса в виде следующего выражения:

$$-\Delta G_{f,298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} = -\Delta H_{f,298}^{\circ} - 298.15(S_{298, \text{соед.}}^{\circ} - \sum S_{298, \text{элемент}}^{\circ}).$$

Данное уравнение оказалось удобным для проведения дополнительного исследования, в результате которого были детально проверены и получены согласованные искомые величины для сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины (табл.4).

### Теплоемкость сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины

Для определения величин теплоемкости сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины в довольно широком интервале температур при помощи степенных рядов с эмпирическими коэффициентами был использован метод, который дает вполне удовлетворительные результаты с относительно высокой точностью (Ландия, 1962). Автором этой работы представлена схема

Таблица 4

Результаты исследования термодинамических величин сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины

Соединения	Молекулярная масса	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{298}^0$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$\sum S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-3}$			Температурный интервал, К
									a	b	$-c \cdot 10^{-5}$	
PdS	138.486	6.7120	2.0635	75.8680	72.2498	57.6262	69.7615	48.664	44.583	14.904	0.320	1243
PdS <sub>2</sub>	170.552	5.3972	3.1599	80.3037	73.5450	79.0156	101.6845	72.361	66.571	21.809	0.630	1245
PtS	227.146	10.2508	2.2146	81.7879	76.2222	54.8662	73.5335	48.173	44.933	13.187	0.612	1448
PtS <sub>2</sub>	259.212	8.8568	2.9267	111.4957	102.2923	74.5883	105.4565	71.486	67.200	18.780	1.163	1500
PdSe	185.380	8.0533	2.3019	52.7833	50.7881	73.2785	79.9705	49.891	45.075	16.019	-0.037	1200
PdSe <sub>2</sub>	264.340	7.0549	3.7409	62.9282	59.6215	111.0117	122.1025	74.879	67.603	24.128	-0.077	1200
PtSe	274.040	14.4879	1.8915	55.1587	50.3901	67.7484	83.7425	49.526	44.792	15.909	0.004	1200
PtSe <sub>2</sub>	353.000	9.6301	3.6656	80.5295	73.8937	103.6179	125.8745	74.764	66.679	26.314	-0.215	1050
PdTe	234.020	9.1801	2.5492	36.1317	36.7809	89.5120	87.3345	51.181	44.858	19.067	-0.569	993
PdTe <sub>2</sub>	361.620	8.3020	4.3558	50.3949	47.3644	126.6661	136.8305	76.302	67.196	27.946	-0.691	1013
PtTe	322.680	20.7338	1.5563	35.9504	32.9695	81.1083	91.1065	50.122	45.515	16.190	0.193	1193
PtTe <sub>2</sub>	450.280	10.1602	4.4318	58.1928	52.3331	120.9489	140.6025	75.093	68.618	21.875	0.039	1398

расчета теплоемкости при высоких температурах для различных типов кристаллических неорганических соединений. Метод позволяет произвести расчет коэффициентов уравнения, теплоемкости химических соединений, используя величины их стандартной энтропии, температуры плавления или разложения. Расчет теплоемкости сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины проводится с использованием процедуры, предназначенной для бинарных бескислородных соединений. Расчет величин теплоемкости для данного типа кристаллических соединений (для нескольких температур) осуществляется с использованием соответствующей расчетной формулы в интервале 298 К –  $T_{пл}$ :

$$C_p = n \times \left[ 6.6 - \frac{a}{b + K(T - b)} + \frac{1.24}{T_{пл}} \left( 6.6 - \frac{a}{298} \right)^2 \times T^{3/2} \times 10^{-3} \right],$$

где  $n$  – число атомов в соединении,  $a = 2200/S^{ат}$  ( $S^{ат} = S_{298}^0/n$ ),  $b = a/0.87$ ,  $T$  – температура, для которой проводится расчет величины теплоемкости.

Определение коэффициентов уравнения теплоемкости осуществляется путем использования системы из нескольких уравнений, полученных для ряда температур. В процедуру расчета были внесены рассчитанные нами величины стандартной энтропии сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины. По данным Н.А.Ландия (1962), рассчитанные величины теплоемкости для данного типа кристаллических соединений имеют погрешность менее 5%.

В результате проведенного исследования установлены новые закономерности изменения величин молекулярного объема, термодинамических величин, а также коэффициенты уравнения теплоемкости для определения значений высокотемпературной теплоемкости сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины. На основе численной методики определены неизвестные и проведена коррекция известных величин, которые сведены в табл.4.

Анализируя полученные расчетные данные молекулярных объемов исследуемых халькогенов платины и палладия, следует отметить, что указанные выше их справочные интервалы величин, как и предполагалось, оказались причиной значительных отклонений у некоторых из сульфидов ( $PdS$ ,  $PtS_2$ ) и котульскита ( $PdTe$ ). Точность расчета остальных величин объемов оказалась высокой и отвечает погрешности в пределах  $\pm 3\%$ . Полученные расчетные значения величин энтропии оказались близкими базе данных ИВТАНТЕРМО со средней погрешностью  $\pm 2\%$ . Однако для ряда опубликованных величин энтропий, о которых упоминалось выше (табл.3), величина погрешности довольно значительно превышает эту цифру. Рассчитанные величины коэффициентов корреляции действительно велики, что позволяет считать наличие тесной связи между значениями энтальпий образования, свободной энергией Гиббса, стандартной энтропией химических соединений и соответствующими параметрами. В целом, вариация величин ошибок термодинамических свойств сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины находится в пределах  $\pm 3\%$  от средних литературных значений, что позволяет их считать достаточно корректными (Каржавин, 2004; 2006; 2007). Представленные результаты теоретического исследования могут быть использованы как для определения термодинамических условий протекания химических реакций, так и различных сложных систем с участием сульфидов, селенидов, теллуридов палладия и платины.

## Минералы группы апатита

В процессе сбора и анализа литературы, посвященной минералам группы апатита (в том числе и справочной), оказалось, что за многие годы такому детальному исследованию не подвергалось ни одно химическое соединение. Вследствие специфики своего состава и строения подробное знание об апатите представляет собой как научный, так и практический интерес. К нему можно отнести всевозможные методы переработки и синтеза различных типов апатита. Кроме того, это использование апатита как промышленного материала в качестве люминофоров, эмали, катализаторов, адсорбентов, а в форме кристалла – в лазерах нового композиционного ряда и т.д.

Апатит является довольно распространенным минералом, встречается в самых разнообразных породах, иногда и в виде крупных промышленных скоплений (Хибины, Кольский п-ов) и прекрасных кристаллов (Слюдянка, Иркутская обл.). Встречаемое в природе такое многообразие апатита объясняется главным образом условиями его образования и кристаллизации, которое осуществляется в широком интервале температур и давлений. Несмотря на более 200-летнюю историю его изучения (1788), апатит являлся и является объектом пристального исследования многочисленных ученых (генезис, использование, синтез и т.д.). По результатам таких исследований известно, что химические свойства апатита в значительной степени зависят от условий его образования. Также установлено, что апатит разных месторождений значительно различается по своему химическому составу, физико-химическим и технологическим свойствам. Попытка систематизации природных апатитов на основе таких важных в практическом отношении свойств, как растворимость, удельная поверхность и реакционная способность, привела к выводу об определяющей роли степени замещения в минерале фосфат-иона карбонат-ионом и др. (Вейдерма, 1975). Свойства апатита в значительной степени определяются также изоморфными замещениями, широко представленными в данном минерале. Это обусловлено тем, что четкие различия в минералогической природе определяются не только исходными термодинамическими условиями его образования, но и всей историей непрерывного взаимодействия минерала с сопутствующей ему средой (Печковский и др., 1979). Так, например, некоторые исследователи считают, что гипотетический минерал оксиапатит (фелькерит)  $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{25}$  мог быть образован в природе за счет дефицита одновалентной группы в молекуле апатита (Васильева, 1968).

Под апатитами подразумевается класс кристаллических соединений с основным составом:  $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ .

В узлах М могут располагаться атомы Ca, Sr, Ba, Pb, Cu и т.д., в узлах Z – P, As, V, Si, Cr\* и т.д., а в узлах X – атомы F, Cl, Br, N, а также группы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и т.д. по одному или нескольким видам, а в некоторых случаях в сочетании с вакансиями.

Апатит принадлежит к группе симметрии  $\text{C}_{63}/\text{m}$  гексагональной кристаллической системы. Элементарная ячейка молекулы апатита в проекции на плоскость (0001) имеет вид ромба (Дир и др., 1966б). На его вершинах расположены (на примере фторапатита) ионы фтора, закрепленные на шестерных винтовых осях в центрах гексагонов. Элементарная ячейка содержит 42 иона, из которых 10 ионов приходятся на кальций, 6 – на фосфор, 24 – на кислород, а остальные два – на ионы фтора. В зависимости от условий окружающей среды ионы

---

\* В данной работе такие замещения не рассматриваются.



фтора, связанные валентной связью с кальцием, могут быть замещены другой анионной группой:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и т.д., образуя изоморфную серию фосфорсодержащих минералов с другими конечными членами.

По своему строению и структуре молекула апатита, имеющая в основе радикал  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6]^{2+}$ , состоит из двух аналогичных групп  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]^*$ , которые связаны между собой через валентные связи атомов кальция (Озеров и др., 1964). Фосфатные минералы кальция представляют собой двойные соли  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и т.д. В связи с этим можно предполагать, что имеющее место различие между термодинамическими величинами в ряду однотипных соединений типа: фторид, карбонат, гидроокись, хлорид, бромид и оксид кальция (МХ), очевидно, должно быть линейно связано с соответствующим рядом соединений апатита: фтор-, карбонат-, гидроксил-, хлор-, бром- и оксиапатит (МОХ), где М – Ca, O –  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ , X –  $\text{F}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и т.д. Это отличие и характерная особенность между фосфатами кальция позволяет считать, что по своей структуре различные типы апатита при стандартных одинаковых условиях можно рассматривать как ряд сходных по химическому подобию соединений. С целью определения термодинамических величин для недостающих звеньев среди сходных по химическому составу апатитов в качестве однотипных групп химических соединений были использованы различные варианты метода сравнительного расчета. Такой подход к решению поставленной задачи, возможно, позволит получить надежные данные путем расчета соответствующих уравнений. Проведенный критический анализ имеющихся термодинамических величин фосфатов кальция в многочисленных публикациях (Михайлов, 1967; Карпов и др., 1968; Киреев, 1970; Наумов и др., 1971; Duff, 1971; 1972; Robie et al., 1978; Yokokawa, 1988; Tacker, Stormer, 1989; Столярова, 2004 и мн. др.) позволил получить данные для стандартных условий только для фтор-, хлор- и гидроксилapatита. К сожалению, имеющиеся в настоящее время данные о термодинамических величинах фосфатов кальция группы апатита и необходимых для исследования соединений кальция из различных справочных изданий имеют значительные разбросы, и весьма существенные. В табл.5 представлены термодинамические величины фосфатов кальция группы апатита из справочной литературы. Из данной таблицы следует, что имеется относительно ограниченное число значений энтальпий образования и стандартных энтропий для некоторых фосфатов кальция группы апатита и более полная информация о величинах свободной энергии Гиббса, причем с относительно значительным разбросом между ними. Используя в своих исследованиях данный справочный материал, можно попытаться оценить и проверить наличие возможной линейной зависимости представленных термодинамических величин для минералов группы апатита и соответствующих им группы однотипных химических соединений кальция, в качестве которых использовались указанные выше соединения.

Действительно, обобщение вышеприведенного литературного материала и других, необходимых для проведения исследования и оценки термодинамических величин соединений кальция и представление его в графической форме позволило установить характерную линейную зависимость между минералами и простейшими химическими соединениями на основе кальция.

\* В данной работе такие замещения не рассматриваются.

Таблица 5

Справочные данные термодинамических величин фосфатов кальция группы апатита

Соединение	$V_{298}^0$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К
[Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]F <sub>2</sub> фторапатит	31.512- 31.7131	13481.824- 13790.464	12752.832- 13062.296	775.0- 775.94
[Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ](OH) <sub>2</sub> гидроксилапатит	31.932- 33.4827	13269.798- 13570.000	12503.466- 13068.740	780.7- 781.80
[Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]CO <sub>3</sub> карбонатапатит	35.5336- 35.539	–	12886.259	–
[Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> хлорапатит	32.776- 32.8512	12945.892- 13351.699	12403.040- 12514.000	795.8- 914.00
[Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>2</sub> бромапатит	–	–	12137.784- 12344.473	–
[Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]O оксиапатит	–	–	12272.090- 12361.669	–

### Молекулярный объем

Нами была проведена детальная проработка справочной литературы, а также анализ имеющейся информации об объемных свойствах фосфатов кальция группы апатита, что позволило прийти к выводу о наличии возможной корреляционной связи с их молекулярным весом. Полученная линейная зависимость может быть описана в виде следующего уравнения:

$$V_{298}^0 \text{ Дж/бар} = \lg M \cdot 66.55782 - 168.12516.$$

Согласно данному уравнению, объемные характеристики элементарной ячейки фосфатов кальция группы апатита могут быть определены с величиной погрешности в пределах  $\pm 2.0\%$ . Корректность уравнения подтверждается установленным максимальным отклонением от ранее известных и опубликованных в справочной литературе величин в пределах  $\pm 1.0\%$ .

### Свободная энергия Гиббса и энтальпия образования апатитов

Положение всех имеющихся в справочной литературе величин свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) апатитов представлено на рис.9. Их положение действительно позволяет проследить зависимость, близкую линейной. Аналитическим выражением установленной взаимосвязи между величинами свободной энергии Гиббса образования фосфатов кальция группы апатита (МОХ) и соответствующих соединений солей кальция (МХ) при стандартных условиях в общем случае является равенство вида:

$$-\Delta G_{f,298}^0(\text{МОХ}) \text{ кДж/моль} = -\Delta G_{f,298}^0(\text{МХ}) \cdot 1.2185 - 11582.134.$$

На рис.10 представлены результаты исследования, проведенного с целью оценки величин энтальпий образования различных апатитов. Полученный графический материал позволил установить соответствующую близкую к линейной зависимость величин энтальпий образования фосфатов кальция группы апатита. Аналитическим выражением зависимости между величинами

энтальпий образования фосфатов кальция группы апатита и соответствующих соединений кальция при стандартных условиях в общем случае является следующее уравнение:

$$-\Delta H_{f,298}^0(\text{МОХ}) \text{ кДж/моль} = -\Delta H_{f,298}^0(\text{МХ}) \cdot 1.2386 - 12221.818.$$

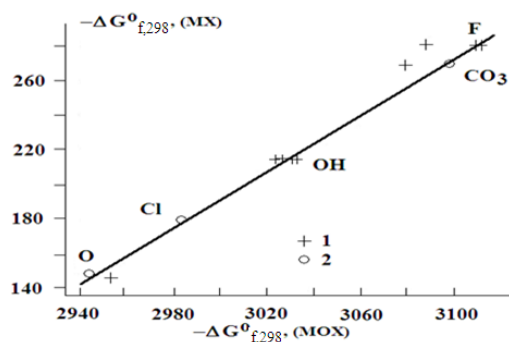


Рис.9. Соотношение между величинами свободной энергии Гиббса солей кальция (МХ) с аналогичными величинами для группы апатита анионами (МОХ):

1 – справочные данные; 2 – результаты расчета

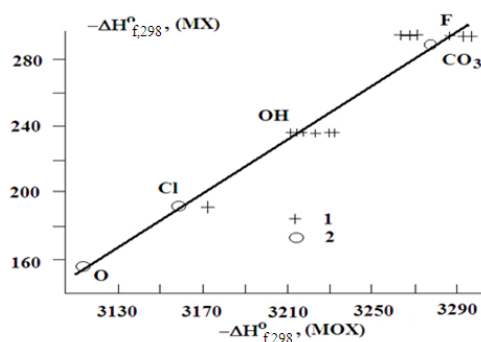


Рис.10. Соотношение между величинами энтальпий образования солей кальция (МХ) с аналогичными величинами для группы апатита анионами (МОХ):

1 – справочные данные; 2 – результаты расчета

Величины энтальпий образования и свободной энергии Гиббса анализируемых апатитов могут быть определены с погрешностью  $\pm 0.35\%$ . Корректность полученных уравнений подтверждается основными термодинамическими величинами и, соответственно, не выходит за пределы рассчитанной погрешности. Методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты уравнений множественной регрессии. Линейная зависимость между свободной энергией Гиббса и энтальпией образования фосфатов кальция группы апатита с соответствующими соединениями кальция имеет коэффициент корреляции, равный 0.9995. Полученная величина оказалась очень высокой, что позволяет считать выведенное уравнение линейной зависимости достаточно убедительным и корректным.

### Стандартная энтропия апатитов

В настоящее время имеются многочисленные разработки использования эмпирически найденных зависимостей между стандартной энтропией и каким-либо свойством того же химического соединения. Так, установлена аддитивная зависимость между стандартной энтропией и молекулярным весом определенной группы химических соединений (Карапетьянц, 1965; Киреев, 1970), их стандартной теплоемкостью (Карапетьянц, 1965). При этом довольно универсальной и пригодной считается выявленная корреляция между стандартной энтропией химических

соединений и их мольными объемами. Представляет определенный интерес один из вариантов метода, в котором значения стандартной энтропии ряда сходных среди сложных соединений, различающихся катионами или анионами, линейно связаны с величинами стандартных энтропий аналогичных, но простых соединений (Карапетьянц, 1965). С целью оценки этого варианта на рис.11 представлены литературные данные энтропий соединений кальция группы апатита и соответствующие соединения кальция с аналогичными апатитам ионами, здесь отчетливо прослеживается линейная зависимость типа:

$$S_{298}^{\circ}(\text{MOX}) = f \cdot S_{298}^{\circ}(\text{M X}).$$

В связи с этим аналитическим выражением для расчета стандартной энтропии апатитов является уравнение следующего вида:

$$S_{298}^{\circ}(\text{MOX}) \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = S_{298}^{\circ}(\text{MX}) \cdot 0.3461 + 751.882.$$

С помощью этого уравнения может быть определена стандартная энтропия фосфатов кальция группы апатита с погрешностью в пределах  $\pm 0.5\%$ . Точность расчета хорошо согласуется с имеющимися в справочной литературе данными для апатитов.

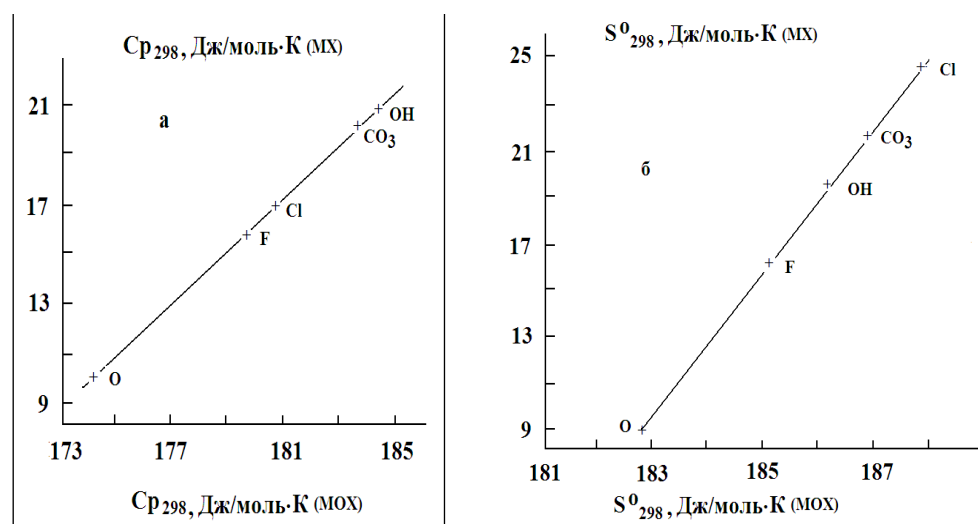


Рис.11. Соотношение между величинами теплоемкостей (а) и стандартных энтропий (б) солей кальция (MX) с аналогичными величинами для группы апатита анионами (MOX):

1 – справочные данные; 2 – результаты расчета

### Теплоемкость апатитов

Для некоторых однотипных кристаллических соединений была установлена линейная связь между их теплоемкостями, а также теплоемкостями и их стандартной энтропией (Ландия, 1962; Карапетьянц, 1965). В процессе исследования был проведено изучение и детальный анализ возможных аналогичных зависимостей между теплоемкостями фосфатов кальция группы апатита и простыми соединениями кальция с аналогичными для группы апатита

анионами для стандартных условий. Полученные результаты данного исследования представлены в графическом виде (рис.11), где линейная зависимость между теплоемкостями может быть описана в виде следующего уравнения:

$$C_p^{\circ}_{298(\text{МОХ})} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = C_p^{\circ}_{298(\text{МХ})} \cdot 0.9704 + 685.297.$$

Температурная зависимость теплоемкости фосфатов кальция группы апатита в виде соответствующих эмпирических степенных рядов (коэффициенты уравнения теплоемкости) известна только для фтор- и гидроксилapatита (Наумов и др., 1971; Robie et al., 1978; Yokokawa, 1988 и др.). Вывод уравнений температурной зависимости сложных химических соединений в твердом состоянии вышеперечисленными возможностями метода сравнительного расчета не предусмотрен.

Расчет величин теплоемкости различных типов апатита в широком температурном интервале возможен при помощи метода, который дает вполне удовлетворительные результаты с относительно высокой точностью (Ландия, 1962). Данный метод позволяет получить уравнения для химических соединений в виде степенных рядов с эмпирическими коэффициентами, при этом используются величины их стандартной энтропии, температуры плавления или разложения. Для расчета коэффициентов уравнений теплоемкости фосфатов кальция группы апатита были использованы рассчитанные нами для них величины стандартной энтропии.

Был проведен анализ возможности использования различных вариантов данного метода на примере фосфатов кальция группы апатита, и проверено сопоставление с опубликованными уравнениями температурной зависимости теплоемкостей для фтор- и гидроксилapatита. Фосфаты кальция группы апатита в схеме расчета указанного метода можно рассматривать как сложное кислородсодержащее соединение без полиморфных превращений. Кроме того, за корректность хода кривой температурной зависимости  $C_p = f(T)$ , особенно в области высоких температур, ответственна величина точной температуры плавления каждой разновидности апатита. В табл.6 приведены искомые рассчитанные этим методом термодинамические величины фосфатов кальция группы апатита.

Чтобы оценить качественную характеристику и точность полученных теоретически рассчитанных термодинамических величин разновидностей апатита, дополнительно было проведено термодинамическое исследование ряда химических реакций. Таким теоретическим экспериментом предусмотрено рассмотреть процесс образования различных типов апатита из оксидов и других химических соединений. Для этой цели были использованы литературные справочные и полученные в данной работе термодинамические величины некоторых разновидностей апатитов. По результатам расчета представлена вероятностная ошибка рассмотренных химических реакций (табл.7).

Представленные результаты расчета позволили установить достаточно высокую точность полученных термодинамических величин фосфатов кальция группы апатита при наличии незначительной ошибки.

Таблица 6

Термодинамические свойства различных фосфатов кальция группы апатита

Разновидности апатита	Молекулярная масса	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{298}^{\circ}$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$Cp_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$Cp = a + bT + cT^2$			T, К
								a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
Фтор-	1008.4753	3.1788	31.7923	13744.399	13016.237	775.718	742.7898	936.512	126.897	205.828	1953
Гидроксил-	1004.4824	3.1709	31.6778	13443.200	12676.868	780.734	773.5973	974.827	137.457	215.300	1887
Карбонат-	1030.4715	3.1788	32.4166	13718.372	12959.748	783.621	772.1998	962.167	184.895	217.861	1150
Хлор-	1041.3839	3.1827	32.7202	13215.877	12485.298	787.889	743.9802	932.341	130.250	201.951	1883
Бром-	1130.2865	3.2213	35.0884	13057.723	12381.529	796.759	746.6584	931.166	131.390	198.828	1880
Окси-	986.4726	3.1664	31.1546	13013.880	12312.040	765.086	711.5466	915.433	123.226	213.890	1900

Таблица 7

Значения  $\Delta H^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций образования различных типов апатита

Реакция	$-\Delta H^{\circ}_{f,298}$ , кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{298}$ , Дж/моль·К	Т· $\Delta S$ , кДж/моль	$-\Delta G^{\circ}_{f,298}$ , кДж/моль		$\Delta$
				по $\Delta G$	по Т· $\Delta S$	
9CaO + CaF <sub>2</sub> + 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]F <sub>2</sub>	2284.640	-16.481	-4.913	2289.542	2289.555	0.013
10CaO + H <sub>2</sub> O + 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ](OH) <sub>2</sub>	2291.780	17.790	5.305	2286.464	2286.476	0.013
10CaO + CO <sub>2</sub> + 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]CO <sub>3</sub>	2459.274	158.745	47.335	2412.110	2411.943	0.167
9CaO + CaCl <sub>2</sub> + 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	2189.578	6.498	1.937	2187.460	2187.641	0.180
10CaO + 3P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]O	2148.290	36.505	10.884	2158.778	2159.175	0.385
3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + CaF <sub>2</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]F <sub>2</sub>	152.681	-1.088	-0.324	152.356	152.357	0.001
3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ](OH) <sub>2</sub>	94.655	-10.586	-3.156	91.497	91.499	0.002
3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + CaCO <sub>3</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]CO <sub>3</sub>	148.543	-15.983	-4.765	143.945	143.777	0.167
3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	57.621	-24.087	-7.181	50.274	50.440	0.167
3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + CaO = [Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]O	16.331	18.945	5.649	21.592	21.979	0.393

### Минералы группы цеолита

Минералы группы цеолитов являются продуктом преобразований определенных породообразующих минералов. Характерной особенностью многих породообразующих минералов глубинного происхождения является их нестабильность при попадании в отличные от исходных термодинамические условия. Новая среда может отличаться от исходных условий величинами давления, температуры, а также химическим составом окружающей среды. На процесс преобразования исходных породообразующих минералов большое влияние оказывают условия нового давления, наличие сложных низкотемпературных гидротермальных растворов, а также воздействие окружающей среды (влажность, атмосферное давление). Так, например, нефелин, образующийся на наиболее ранних этапах магматической кристаллизации, является одним из характерных породообразующих минералов

щелочных интрузивных массивов. В процессе последующих преобразований\* нефелин становится источником появления таких соединений, как анальцит, канкринит, содалит, натролит, томпсонит и др. (Дир и др., 1966а). Цеолиты являются вторичными минералами, т.е. продуктами изменения полевых шпатов, нефелина и других породообразующих минералов. Отмечается их совместное нахождение (кристаллизация) в жилах и пустотах магматических образований, при наличии возможных условий протекания в природе замещений типа:  $\text{Na, Si} \leftrightarrow \text{Al, Ca}$  и  $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Ca}$  в молекулах цеолитов (Дир и др., 1966б). Открытие цеолитов относят к началу XIX века (Klaproth, 1803; Gehlen, Fuchs, 1813; Fuchs, 1816; Brooke, 1820). Однако только в последние годы отмечено широкое использование природных и синтетических цеолитов в различных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, при решении экологических проблем (Челищев и др., 1987). Интерес к цеолитам вызван их определенными свойствами, связанными с процессами адсорбции, ионного обмена, катализа и т.д.

Цеолиты являются водными алюмосиликатами щелочей и щелочных земель. Они представляют собой кристаллические волокнистые (типа асбеста) образования, содержащие структурно самостоятельные молекулы воды, удаление которых при нагревании в широком интервале температур не вызывает разрушения кристалла. При этом они характеризуются обратимой дегидратацией. Цеолиты относятся к подклассу с бесконечным трехмерным анионным каркасом алюмосиликатов, имеющих следующий сложный химический состав:



Особенностью цеолитов является характерная связь кристаллического строения с их микропористой структурой. Кристаллическая решетка цеолитов принадлежит к трехмерному каркасному, слоистому или цепочечному типу со строго регулярной структурой пор. Структура цеолитов представляет собой трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами, внутри которых расположены молекулы воды и атомы металлов. Кристаллическая решетка данной группы минералов построена из четырех-шестиугольных колец на основе тетраэдров  $(\text{Si, Al})\text{O}_4$  и образована соединенными общими вершинами. Из общих физических соображений ясно, что тип кристаллической решетки таких соединений может определять его термодинамические свойства, а вид кристаллографической симметрии является важной характеристикой твердого тела. Цеолиты близки по структуре, но отличны по своей симметрии. Они отличаются от минералов двух сопоставляемых с ним групп присутствием определенного количества молекул воды в каналах кристаллической структуры. Молекулы воды сравнительно слабо связаны с каркасом и катионами и могут, подобно катионам, удаляться и замещаться без разрушения связей каркаса. Содержание воды в цеолитах зависит и от содержания в них кальция, так как один атом кальция в структуре заменяет два атома натрия, а свободное место

---

\*Интенсивность данного процесса значительно возрастает в объемах современных техногенных месторождений, например нефелина, который находится в основном в виде мелкодисперсной формы с сильно развитой активной поверхностью. Данные залежи нефелина представляют, с одной стороны, ценный источник соды, цемента и алюминиевого сырья, а с другой – отрицательное воздействие на экологическую обстановку среды через водорастворимые продукты разложения, поступающие в окружающие водные бассейны (Мазухина и др., 1997).



занимает молекула воды. Иногда только содержание воды в молекуле минерала служит одним из характерных отличий цеолитов (например, вайрацит-леонгардит-ломонтит-шабазит, гейландит-стеллерит, югаваралит-эпистильбит).

Анализируя многочисленную справочную литературу (Киреев, 1970; Наумов и др., 1971; Helgeson et al., 1978; Вилор и др., 1983; Johnson et al., 1983; Yokokawa, 1988; Дорогокупец и др., 1988; Киселева и др., 1995; Kiseleva et al., 1996), удалось установить, что в настоящее время имеется ограниченное число химических соединений типа цеолитов с недостаточно полной информацией об их термодинамических свойствах (табл.8). Из представленного материала данной таблицы следует, что для некоторых цеолитов имеются относительно ограниченные данные их термодинамических величин, причем с довольно большим разбросом между ними, или вообще отсутствуют.

Таблица 8

Справочные данные термодинамических величин цеолитов

Соединение	$V_{298}^{\circ}$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$Cr_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O лавсонит	–	4859.298	4506.168	237.651	285.181
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> металеонгардит	–	5964.30	–	–	–
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O вайрацит	19.07- 18.687	6608.85- 6647.00	6182.496- 6201.35	426.81- 439.738	376.932- 398.317
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O леонградит	–	7107.30- 7124.50	6584.57- 6600.25	461.077- 461.10	469.863- 476.976
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O ломонтит	20.38- 20.755	7233.65- 7251.00	6682.028- 6699.00	478.11- 485.762	466.466- 493.712
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·6H <sub>2</sub> O шабазит	–	–	–	–	589.107
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O югаваралит	–	9051.30	8403.00	–	–
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·3H <sub>2</sub> O сколецит	–	6049.0- 6101.00	5597.90	367.42	382.81
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O жисмондит	–	–	–	–	–
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·5H <sub>2</sub> O эпистильбит	27.309	–	8650.87	636.8	603.371- 630.110
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> ·6H <sub>2</sub> O гейландит	31.76	–	9742.57	734.29	695.86- 722.517
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> ·7H <sub>2</sub> O стильбит	32.70	–	9986.65	774.04	743.481- 785.546
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·2H <sub>2</sub> O натролит	16.972	5718.6- 5770.0	5316.6	425.094	359.23- 379.907
Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>20</sub> ·6H <sub>2</sub> O томпсонит	–	12565.00	–	–	–
Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>9</sub> O <sub>30</sub> ·8H <sub>2</sub> O мезолит	–	17841.30- 17943.89	16535.60	1113.00	1089.00

### Молекулярный объем цеолитов

Как было показано выше, взаимосвязь между объемными свойствами и молекулярной массой подтверждена на примере многих соединений, сходных по химическому составу. Проведенный детальный анализ имеющихся в справочной литературе термодинамических величин для цеолитов, а также кремний- и алюминийсодержащих кристаллогидратов позволил установить, что взаимосвязь между их молекулярным объемом и молекулярной массой нельзя описать одним общим уравнением (рис.12). Из данного рисунка видно, что не все кристаллогидраты могут быть приняты во внимание при таком исследовании с целью оценки величин молекулярного объема в зависимости от логарифма их молекулярной массы, а только минералы группы цеолитов.

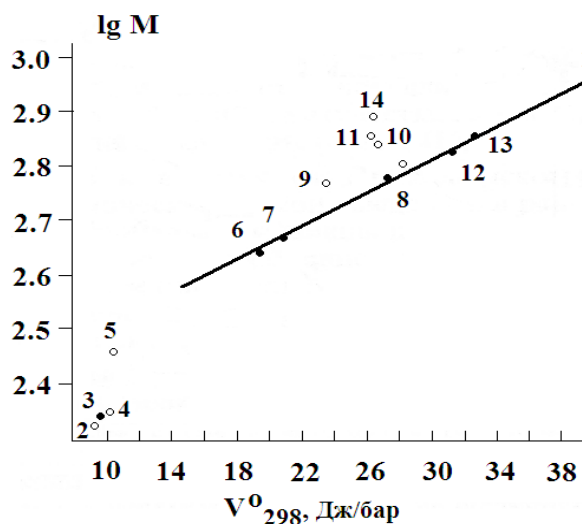


Рис.12. Взаимосвязь логарифма молекулярной массы и молекулярного объема цеолитов и кристаллогидратов:

- 1 –  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  (бемит); 2 –  $CaSi_2O_5 \cdot 2H_2O$  (некоит); 3 –  $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$  (анальцим); 4 –  $Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$  (каолинит); 5 –  $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot H_2O$  (бичулит); 6 –  $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$  (вайрацит); 7 –  $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$  (ломонтит); 8 –  $CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$  (эпистильбит); 9 –  $Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot H_2O$  (кордиерит); 10 –  $Ca_2Si_6O_{17} \cdot 3H_2O$  (риверсайдит); 11 –  $Ca_6Si_6O_{18} \cdot H_2O$  (ксонотлит); 12 –  $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 5H_2O$  (гейландит); 13 –  $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 7H_2O$  (стеллерит); 14 –  $Mg_7Si_8O_{23} \cdot H_2O$ ; 15 –  $Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 7H_2O$  (леонгардит)

Для вычисления коэффициентов уравнения множественной линейной регрессии методом наименьших квадратов была проведена детальная обработка многочисленного справочного материала. В результате проведенного исследования установлено, что при коэффициенте корреляции, равном 0.9969, получена искомая зависимость молекулярного объема ( $V^{\circ}_{298}$ ) от логарифма молекулярной массы ( $\lg M$ ) в виде следующего уравнения:

$$V^{\circ}_{298} \text{ Дж/бар} = \lg M \cdot 67069 - 158.435.$$

Сопоставлением расчетных и опубликованных величин молекулярного объема цеолитов установлено максимальное отклонение только для гейландита (3.66%). Использование эмпирического уравнения регрессии (Вилор и др., 1983) для расчета величин молекулярного объема, например натролита и томпсонита, позволило получить значительно заниженные данные для этих минералов.

### Стандартная энтропия цеолитов

Теоретическое прогнозирование величин стандартной энтропии для сложных химических соединений возможно при использовании одного (или нескольких) из многочисленных методов и приемов. Их краткий обзор был рассмотрен выше. Относительно корректными принято считать методы, в которых используются данные о молекулярной массе химических соединений (Вилор и др., 1983; Holland, 1989; Flayac et al., 1990) или их молекулярных объемов (Веннер, 1950; Морачевский, Сладков, 1987). В основу исследования была положена проверка и использование различных перечисленных ранее зависимостей. Полученные результаты данного исследования представлены в графической форме (рис.13). Представленная на рисунках зависимость стандартной энтропии в виде:

$$S^{\circ}_{298} = f(V^{\circ}_{298}) \text{ и } S^{\circ}_{298} = f(\lg M)$$

является линейной.

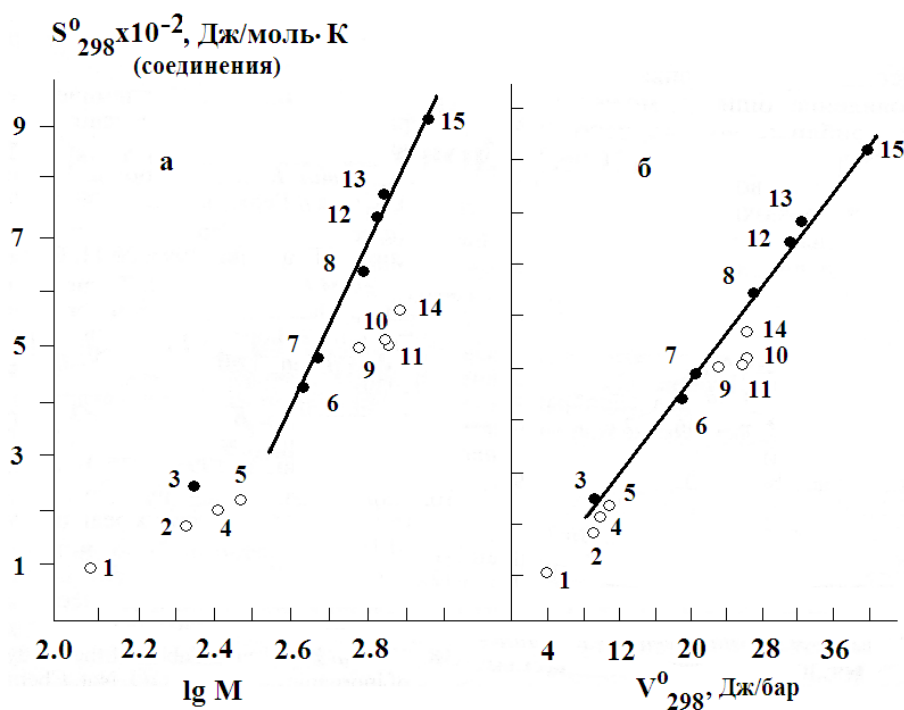


Рис.13. Взаимосвязь стандартной энтропии цеолитов и кристаллогидратов с их логарифмом молекулярной массы (а) и молекулярными объемами (б) (обозначения см. на рис.12)

По материалам проведенного исследования установлено, что коэффициенты корреляции зависимостей типа  $S_{298}^{\circ} = f(V_{298}^{\circ})$  и  $S_{298}^{\circ} = f(\lg M)$  имеют величины 0.9978 и 0.9966, которые значительно выше требуемой критической, даже при доверительной вероятности в 99%. Полученные значения действительно свидетельствуют о наличии четкой линейной взаимосвязи стандартной энтропии ( $S_{298}^{\circ}$ ) цеолитов от их молекулярного объема ( $V_{298}^{\circ}$ ) и логарифма молекулярной массы ( $\lg M$ ) и могут быть описаны следующими уравнениями:

$$S_{298}^{\circ} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = V_{298}^{\circ} \cdot 23.100 + 1.177;$$

$$S_{298}^{\circ} \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = \lg M \cdot 1552.2177 - 3666.876.$$

Максимальное отклонение рассчитанных с использованием этих уравнений величин стандартной энтропии от опубликованных в справочной литературе составляет 2.86% (вайрацит и эпистильбит). Проведенный параллельный расчет стандартной энтропии с использованием различных методов (Вилор и др., 1983; Holland, 1989; Flayac et al., 1990) позволил получить как завышенные, так и заниженные величины  $S_{298}^{\circ}$  (например, максимальное отклонение до 18% установлено для томпонита, согласно (Holland, 1989).

### *Энтальпия образования цеолитов*

При анализе представленного в табл.8 справочного материала видно, что в настоящее время имеется ограниченное количество химических соединений типа цеолитов, а также кремний- и алюминийсодержащих кристаллогидратов с достаточно полной информацией об их термодинамических свойствах. В процессе предварительного исследования зависимости между энтальпиями образования данных соединений и их свободной энергией Гиббса установлена четкая корреляционная связь линейного характера (с максимальной ошибкой в 2.3%). Это позволило провести последующий анализ наличия возможной согласованности между другими термодинамическими величинами указанных соединений.

Связь между термодинамическими функциями  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  и  $\Delta G_{f,298}^{\circ}$  базируется на известном уравнении Гиббса с соответствующим участием энтропийных характеристик химических соединений. Вместе с тем, известна характерная чувствительность стандартной энтропии к особенностям внутренней структуры молекул различных соединений, их агрегатного состояния и т.д. В связи с этим было проведено исследование по сопоставлению энтальпий образования цеолитов и кристаллогидратов с суммой составляющих их оксидов, а также с их величинами энтропий для стандартных условий. Установленная зависимость между данными характеристиками представлена на рис.14, из которого следует, что для зависимости типа  $-\Delta H_{f,298}^{\circ} = f(-\Delta H_{f,298}^{\circ} \Sigma \text{Ox})$  при коэффициенте корреляции, равном 0.9993, явной линейной взаимосвязью охватывается практически вся группа используемых в данной работе химических соединений. Вместе с тем, аналогичная корреляционная взаимосвязь между термодинамическими параметрами типа  $-\Delta H_{f,298}^{\circ} = f(S_{298}^{\circ})$  прослеживается только между действительно близкими по свойствам и сходными по строению и структуре химическими соединениями – цеолитами (при коэффициенте корреляции, равном 0.9950). Этот факт был взят за основу

в процессе проводимого исследования. Вместе с тем, из представленного графического материала прослеживается интересная и характерная особенность – близость анализима (цеолит) к фельдшпатоидам. Этот факт соответствия химизма и структуры нашел отражение своим положением на рисунке.

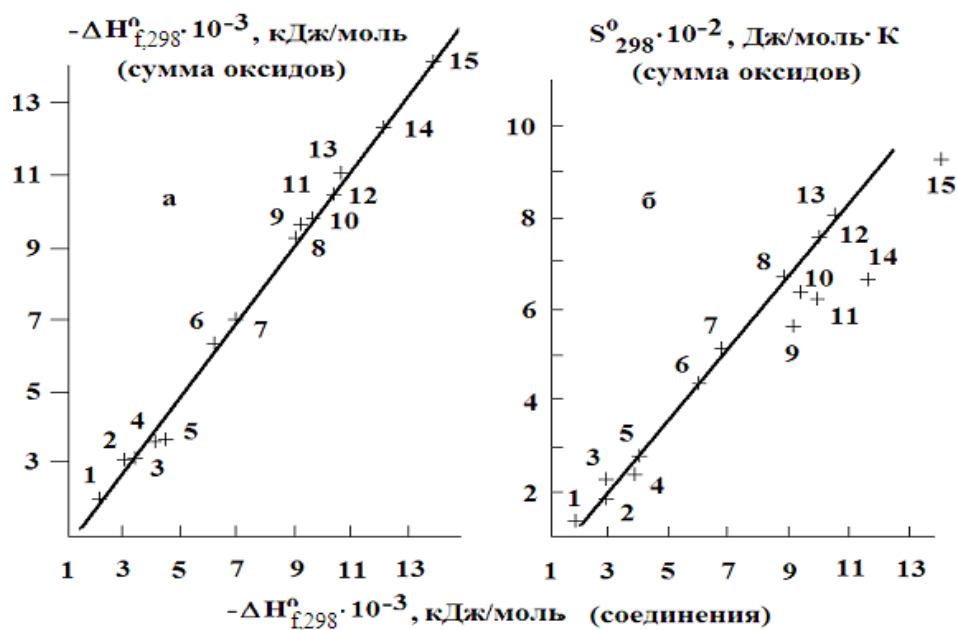


Рис.14. Соотношение величин суммы энтальпий образования оксидов, составляющих соединения (а), стандартной энтропии соединений (б) и энтальпий образования соединений группы цеолитов (обозначения см. на рис.12)

По данным проведенного исследования аналитическое выражение установленной линейной зависимости энтальпий образования цеолитов от суммы энтальпий образования составляющих их оксидов может быть представлено в виде следующего уравнения:

$$-\Delta H_{f,298}^0 \text{ Дж/моль} = -\Delta H_{f,298}^0 \Sigma_{\text{окс}} \cdot 1.0314 + 70938.8$$

при вычисленной единственной максимальной ошибке в 1.9% (гейландит).

Наряду с изложенным материалом была проведена дополнительно критическая оценка величин свободной энергии Гиббса цеолитов в соответствии с предложенным эмпирическим уравнением регрессии расчета (Вилор и др., 1983). Полученные этим методом расчетные данные величин свободной энергии Гиббса для цеолитов оказались в относительно хорошем согласии с соответствующими величинами, рассчитанными нашим уравнением.

### *Теплоемкость цеолитов*

С целью оценки высокотемпературной теплоемкости цеолитов был использован метод Н.А.Ландия (1962), позволяющий получать результаты с достаточно высокой точностью. Для определения коэффициентов в уравнении теплоемкостей необходимо иметь для каждого неорганического соединения величину стандартной энтропии и температуры его плавления или разложения. В работе были использованы вышеизложенная информация о рассчитанных величинах стандартной энтропии, данные справочной литературы и данные дифференциально-термического анализа (Иванова и др., 1974) о температуре дегидратации и полного разрушения структуры цеолитов. В процедуре расчета цеолиты рассматривались как различные комбинации простых и сложных кислородных соединений (оксиды, натрий-, кальций- и алюмосиликаты). Осуществляя необходимую в данной процедуре последовательность расчета, были получены соответствующие коэффициенты аппроксимирующего полинома, описывающие уравнения теплоемкостей для различных типов цеолитов. При использовании различных комбинаций в процедуре расчета величин теплоемкостей цеолитов для стандартных условий оказалось, что полученные результаты для ряда минералов оказались близкими, а для некоторых – практически аналогичными опубликованным в справочной литературе.

Результаты проведенного исследования в виде соответствующих термодинамических величин для цеолитов представлены в табл.9. Вместе с тем, следует отметить, что выведенные уравнения для расчета свободной энергии, энтальпии образования, стандартной энтропии, теплоемкости могут быть использованы для оценки термодинамических величин и других многочисленных цеолитов, которые мы в данной работе не рассматривали. С целью оценки корректности выведенных уравнений для расчета термодинамических величин можно провести сопоставление приведенных величин свободной энергии Гиббса, энтальпии образования, стандартной энтропии и теплоемкости цеолитов (табл.9) с данными (табл.8), среди которых представлены также результаты ряда экспериментальных калориметрических исследований.

Результат сравнения позволяет считать полученные нами уравнения достаточно корректными, обладающими довольно высокой точностью. Появление ошибок обычно обусловлено как приближенностью используемых методов вычисления, так и погрешностью исходных справочных данных. Используя наиболее информативные методы (Вилор и др., 1983; Holland, 1989; Карапетьянц, 1965), мы провели параллельный расчет указанных величин для ряда цеолитов. Было установлено, что рассчитанные по эмпирическим уравнениям регрессии (Вилор и др., 1983) величины свободной энергии Гиббса и энтальпии образования цеолитов находятся в хорошем согласии с расчетными данными (в пределах 2.0% ошибки). Аналогичное сравнение величин стандартной энтропии и молекулярного объема цеолитов показало значительные отклонения (Holland, 1989; Карапетьянц, 1965) от рекомендуемых данной работой. Этот результат и предложенное выше сравнение позволяют считать, что теоретическое прогнозирование свободной энергии Гиббса и энтальпии образования для сложных химических соединений возможно с высокой точностью при использовании их молекулярных масс и объемов (Каржавин, 1998; 1999).

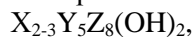
Таблица 9

## Термодинамические свойства минералов группы цеолитов

Цеолит	Молекулярная масса	$V_{298}^0$ , Дж/бар	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$-\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + bT + cT^2$			Температурный интервал, К
								a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> металеонгардит	398.3758	15.9639	2.4954	6070.5840	5762.2982	369.941	338.622	601.284	-176.448	186.723	1000
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O вайрацит	434.3956	18.4856	2.3499	6660.2106	6230.3693	428.195	399.838	384.872	286.130	62.531	650
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O леонгардит	461.4104	20.2429	2.2794	7102.4306	6580.4718	468.787	458.681	438.390	339.725	74.002	650
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O ломонит	470.4153	20.8062	2.2609	7249.8373	6697.0187	481.801	477.627	455.194	357.642	74.846	600
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ·6H <sub>2</sub> O шабазит	506.4351	22.9551	2.2062	7839.4639	7162.4852	531.440	555.444	523.104	428.657	84.862	600
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·3H <sub>2</sub> O сколецит	392.2671	15.5272	2.5263	5847.5582	5394.6067	359.856	381.201	355.829	289.408	54.150	650
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O лавсонит	314.2269	9.0524	3.4712	4780.8120	4419.4915	210.287	282.898	257.032	202.434	30.659	700
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O жисмондит	350.2467	12.2134	2.8677	5370.2222	4891.7121	283.305	364.886	318.702	293.323	36.687	600
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O югаварлит	590.5839	27.4286	2.1532	9128.9243	8487.5013	634.871	592.570	570.194	423.424	92.331	600
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·5H <sub>2</sub> O эпистильбит	608.5938	28.3072	2.1499	9422.2111	8717.2396	652.243	692.181	627.107	503.554	75.614	600
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> ·6H <sub>2</sub> O гейландит	686.688	31.8237	2.1578	10656.313	9840.179	736.303	727.192	660.815	586.747	96.505	600
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>7</sub> O <sub>18</sub> ·7H <sub>2</sub> O стильбит	704.6979	32.5775	2.1631	10951.118	10070.696	753.717	765.998	691.144	625.869	99.338	600
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ·2H <sub>2</sub> O натролит	380.1588	14.6060	2.6028	5431.0055	5022.8024	337.908	361.065	347.431	230.816	49.055	730
Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>20</sub> ·6H <sub>2</sub> O томпсонит	806.5280	35.5090	2.2713	12245.916	11343.901	844.862	758.826	831.624	136.296	209.094	750
Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>9</sub> O <sub>30</sub> ·8H <sub>2</sub> O мезолит	1164.800	47.2180	2.4669	17665.701	16361.819	1091.912	1125.461	1057.160	843.618	162.875	600

## Амфиболы

Минералы группы амфиболов представляют собой в основном моноклинные двухзвенные цепочки из кремнекислородных тетраэдров состава  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n$ . При относительном постоянстве анионной части минералов структура амфиболов характеризуется большим разнообразием в его катионной группе за счет изовалентных и гетеровалентных замещений. Обобщенной формулой амфиболов принято считать:



где X – Na, K, Ca, Mg,  $\text{Fe}^{2+}$  (катионы 8-й и 10-й координации), Y – Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Al, Ti и др. (катионы 6-й координации), Z – Si, Al (катионы 4-й координации). Обычно описываются минералы магнезиально-железистой, кальциевой и щелочной подгрупп.

Ввиду крайней ограниченности экспериментальных работ, посвященных амфиболам, в справочной литературе имеется относительно полная информация о термодинамических свойствах только для магнезиокуммингтонита, ферроактинолита (актинолита, ферротремолита), гастингсита (ферропаргасита), глаукофана, грюнерита, паргасита и тремолита\* (Вилор и др., 1983; Дорогокупец, Карпов, 1984; Карпов и др., 1976; Наумов и др., 1971; Gillet et al., 1989; Yokokawa, 1988; Robie et al., 1978; Westrich, Holloway, 1981). Отсутствие же полной и достоверной информации для ряда других минералов амфиболов создает определенные трудности при проведении соответствующих термодинамических расчетов с их участием (Chermak, Rimstidt, 1989; Holland, 1989; Berman, Brown, 1985; Berman, 1988; Helgesson et al., 1978; Holland, Powell, 1990). Анализ имеющихся в наличии справочных термодинамических величин из разных источников показал, что они расходятся и весьма существенно, особенно это касается значений энтропий (табл.10). Большой вклад в разброс значений, очевидно, вносили недостаточно “чистые” используемые образцы и точность различных методов калориметрических исследований, а также экспериментальных данных фазовых Р-Т равновесий с участием миналов амфиболов (Graham et al., 1989). Вместе с тем, имеющийся объем исходной справочной информации о термодинамических свойствах миналов амфиболов может оказаться достаточным для успешного использования различных вариантов метода сравнительного расчета.

Широкие отличия в катионной группе миналов амфиболов только за счет оксидов металлов различной валентности позволили предположить, что по своему составу и строению амфиболы в стандартных условиях можно рассматривать как ряд сходных соединений по отношению к аналогичному ряду, составленному из сумм образующих их оксидов.

Проведенное исследование и критический анализ полученных результатов позволил прийти к выводу о том, что это предположение является справедливым, по крайней мере, для моноклинных амфиболов.

В настоящей работе метод сравнительного расчета был использован для уточнения имеющих оценки и отсутствующих в справочной литературе термодинамических свойств миналов амфиболов. Для этой цели вычисляли

---

\* Названия миналов амфиболов представлены в соответствии с работой (Минералы, 1981а,б).



коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии методом наименьших квадратов. В основу расчета вошли определенные физико-химические свойства, состав и строение миналов амфиболов.

Таблица 10

Справочные данные термодинамических величин миналов амфиболов

Минерал	$V_{298}^0$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К
Магнезиокуммингтонит	26.470-27.190	12075.730	11351.746	533.00-542.00
Грюнерит	25.667-27.873	9598.021- 9648.304	8945.50- 8988.759	683.25-782.440
Тремолит	27.268-27.292	12302.50- 12360.00	11575.583- 11631.00	548.90-549.10
Ферротремолит	28.253-28.280	10509.610- 10527.903	9832.40- 9854.452	651.07-705.00
Рихтерит	27.280	—	—	575.72
Глаукофан	26.050-26.970	11952.166- 11963.860	11220.702- 11229.269	534.0-553.20
Магнезиорибекит	27.130	11087.790	10373.816	577.40-602.00
Рибекит	27.490	10087.10	9399.829	655.21-690.00
Эденит	27.090-27.100	12580.530	11850.081	588.00-673.62
Ферроэденит	28.090	—	—	810.44
Паргасит	27.205-27.350	12623.395- 12719.830	11912.550- 11985.490	582.00-669.44
Ферропаргасит	27.943-27.989	11237.247- 11251.570	10538.822- 10547.056	669.27-776.13
Магнийгастингсит	27.380	—	—	685.34
Феррогастингсит	28.030	—	—	791.61
Ферроглаукофан	26.590	10901.10	10197.876	624.00
Fe-роговая обманка	27.900	10999.970	10321.023	690.00
Роговая обманка	26.990	12420.290	11692.494	551.00
Магнезиочермакит	—	—	—	531.00

ПРИМЕЧАНИЕ. Ортоамфиболы (ромбические) в данной работе не рассматриваются.

### Молекулярный объем и плотность амфиболов

По данным (Brown, Gibbs, 1970) проведенного исследования амфиболов было установлено закономерное возрастание длины индивидуальной кристаллографической неэквивалентной связи Si – O при увеличении средней электроотрицательности катионов-заместителей в молекуле в виде следующей линейной зависимости  $(Si - O) \cdot A = f(\chi)$ . Закономерность этого явления прослежена авторами на большом фактическом материале. Эти экспериментальные данные позволили через критический анализ литературных справочных данных о величине объема каждого минала амфиболов (Карпов и др., 1976; Наумов и др., 1971; Robie et al., 1978; Helgeson et al., 1978; Holland, Powell, 1990; Винчелл и Винчелл, 1967) оценить возможность их корреляционной связи с каким-либо свойством.

Прогнозирование величин молекулярного объема и плотности для некоторых химических соединений обычно осуществляется по их температурам плавления, кипения, парообразования, критическим параметрам, молекулярной массе и т.д. (Карапетьянц, 1965; Морачевский, Сладков, 1987). В настоящей работе исходными для исследования были использованы 33 величины молекулярного объема миналов амфиболов с относительно большим разбросом для некоторых из них (табл.10). Соотношение между молекулярным объемом и логарифмом молекулярной массы относительно хорошо прослеживается в виде прямой линии, соответственно, имеет хорошую линейную зависимость. Обработка справочного материала указанным выше методом позволила при коэффициенте корреляции, равном 0.9150, получить для 28 миналов амфиболов уравнение в виде следующей искомой зависимости:

$$V_{298}^0, \text{ см}^3/\text{моль} = 99.6 \cdot \lg M - 18.088.$$

Полученное уравнение позволяет определить молекулярный объем миналов амфиболов с величиной погрешности в пределах  $\pm 3\%$ . Корректность уравнения подтверждена на установленном максимальном отклонении от опубликованных величин в 1.3% (ферроактинолит), что не выходит за пределы рассчитанной погрешности.

Установленная линейная связь объемных свойств миналов амфиболов позволила оценить аналогичную линейную зависимость между их плотностями и молекулярной массой (рис.15), которая достаточно хорошо описывается уравнением:

$$\rho, \text{ г/см}^3 = 6.7485 \cdot \lg M - 16.6623.$$

Данное уравнение позволяет определить плотность миналов амфиболов с точностью  $\pm 3\%$ , т.е.  $\pm 0.054 \text{ г/см}^3$ .

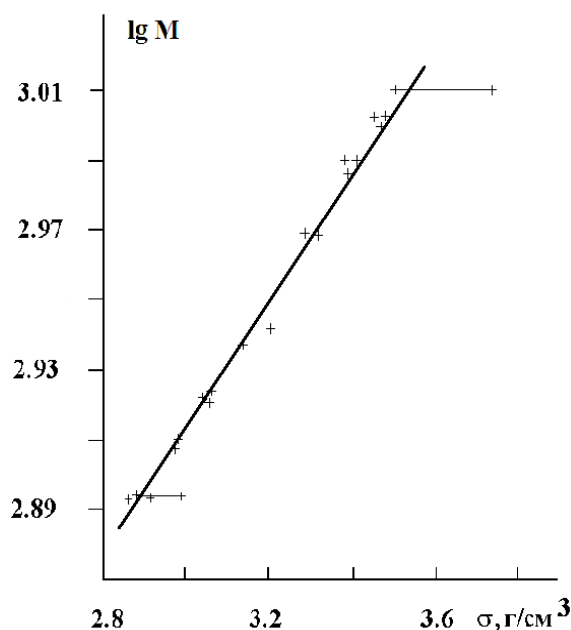


Рис.15. Соотношение между логарифмом молекулярной массы миналов амфиболов и их плотностями

### Стандартная энтропия амфиболов

Как было отмечено выше, в справочной литературе прослеживаются значительные вариации величин стандартной энтропии у многих из миналов амфиболов. Этот факт создает определенные трудности их использования в случае привлечения традиционных методов определения  $S_{298}^0$  путем расчета (Карапетьянц, 1965; Морачевский, Сладков, 1987; Киреев, 1970). Многие исследователи считают довольно универсальным и пригодным для многих веществ установленную ранее и имеющую место корреляцию между стандартной энтропией химических соединений и их молекулярным объемом (Holland, 1989; Карапетьянц, 1965; Морачевский, Сладков, 1987). Установленный для миналов амфиболов линейный характер зависимости между логарифмом молекулярной массы и плотностью позволил предположить возможное наличие аналогичной связи молекулярной массы амфиболов с их стандартной энтропией. О возможности существования такого вида корреляционной связи известно давно, что и было подтверждено на большом количестве сходных по составу химических соединений (Веннер, 1950). В результате проведенного анализа 45 опубликованных величин стандартной энтропии миналов амфиболов установлено, что такая зависимость является действительной. Однако при одной и той же величине коэффициента корреляции (0.9920) более приемлемой предлагается считать следующую зависимость:

$$S_{298}^0 = f(S_{298}^0(\Sigma O_x)),$$

где  $S_{298}^0(\Sigma O_x)$  – сумма энтропий оксидов, составляющих миналы амфиболов.

Путем корректировки наиболее реальных (оптимальных) величин стандартной энтропии данная корреляция может быть описана в линейном выражении и подчиняется следующему уравнению:

$$S_{298}^0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K} = 0.856 \cdot S_{298}^0(\Sigma O_x) + 29.627.$$

По этому уравнению стандартная энтропия моноклинных миналов амфиболов может быть вычислена с точностью  $\pm 3\%$ . Точность описанного метода расчета находится в хорошем согласии с погрешностями для основной массы опубликованного материала по амфиболам. Вместе с тем, имеют место и значительные отклонения среди установленных величин стандартной энтропии для отдельных амфиболов. Например, причиной погрешности, как показал анализ, является использование авторами (Helgesson et al., 1978) методики определения стандартной энтропии паргасита, базирующейся на основе рассматриваемой для данной цели химической реакции. Полученная погрешность была обусловлена не совсем удачным употреблением флогопита в процессе термодинамических расчетов.

Стандартная энтропия, как и теплоемкость, обладает “высокой чувствительностью” к состоянию атомов и ионов в молекулах, кристаллических соединениях. Применение принципа Бергло для расчета стандартной энтропии справедливо лишь для реакций, в которых участвуют однотипные соединения. Поэтому первоначальное теоретическое исследование стандартной энтропии паргасита (Helgesson et al., 1978) и последующее использование полученного значения для последующего определения расчетным путем  $S_{298}^0$  эденита, ферропаргасита и магнийгастингсита оказалось некорректным. Расчеты стандартной энтропии по первым двум для ферроэденита и гастингсита привели к появлению значительного отклонения и у этой группы миналов амфиболов. В результате такого

подхода при расчетах стандартной энтропии установленная величина  $S_{298}^0$  у некоторых из этих амфиболов оказалась значительно выше, чем сумма  $S_{298}^0$  оксидов, составляющих эти минералы амфиболов, что является недопустимым (рис.16)\*. Подтверждением данного вывода являются недавно опубликованные результаты исследования взаимосвязи между стандартной энтропией и молекулярной массой ряда неорганических соединений (Holland, 1989).

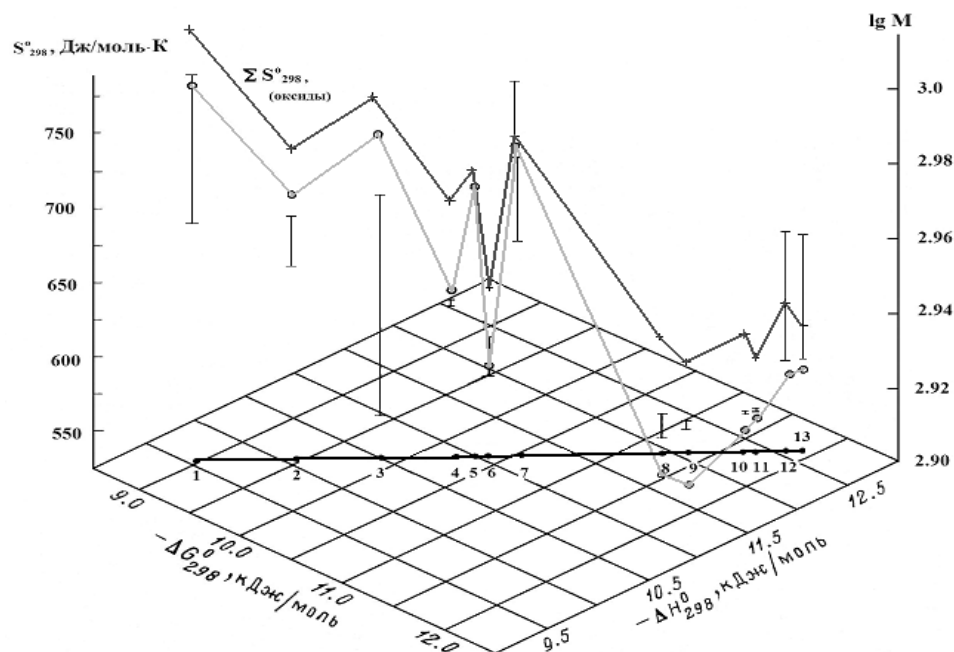


Рис.16. Зависимость между стандартной энтропией, энтальпией образования, свободной энергией и логарифмом молекулярной массы амфиболов. Показаны интервалы справочных величин стандартных энтропий амфиболов:

- 1 –  $Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2$  (грюнерит); 2 –  $Na_2Fe_3Fe_2^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$  (рибекит);  
 3 –  $Ca_2Fe_5[Si_8O_{22}](OH)_2$  (ферроактинолит); 4 –  $Na_2Fe_3Al[Si_8O_{22}](OH)_2$   
 (ферроглаукофан); 5 –  $Na_2Fe_4Al[Si_7AlO_{22}](OH)_2$  (железная роговая обманка); 6 –  
 $Na_2Mg_3Fe_2^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$  (магнезиорибекит); 7 –  $NaCa_2Fe_4Al[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$   
 (ферропаргасит); 8 –  $Na_2Mg_3Al_2[Si_8O_{22}](OH)_2$  (глаукофан); 9 –  $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$   
 (магнезиокуммингтонит); 10 –  $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$  (тремолит);  
 11 –  $Ca_2Mg_4Al[Si_7AlO_{22}](OH)_2$  (роговая обманка); 12 –  $NaCa_2Mg_5[Si_7AlO_{22}](OH)_2$   
 (эденит); 13 –  $NaCa_2Mg_4Al[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$  (паргасит)

\*Для сравнения приведена сумма стандартной энтропии оксидов, составляющих амфиболы (например, Вилор и др., 1983; Дорогокупец, Карпов, 1984; Дорогокупец и др., 1988; Наумов и др., 1971; Berman, Brown, 1985; Berman, 1988; Киреев, 1970; Мельник, 1972; Hemingway, 1990).

### Энтальпия образования амфиболов

Важным условием получения надежной информации методом сравнительного расчета является использование согласованных термодинамических величин соединений, необходимых для данной цели. Так, на изображенной плоскости рис.16 представлены оси абсцисс – значения энтальпий образования и свободной энергии Гиббса амфиболов. Графически отчетливо прослеживается линейная связь между основной массой величин  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta G_{f,298}^0$  миналов амфиболов, опубликованных в справочной литературе.

Аналитическим выражением корреляционной зависимости между энтальпиями образования и свободной энергией Гиббса для стандартных условий в общем виде является равенство (для опубликованных величин):

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ кДж/моль} = 1.0251 \cdot \Delta G_{f,298}^0 - 434.578.$$

Корреляция между данными параметрами базируется на уравнении Гиббса с учетом энтропийных характеристик миналов. Как видно из представленного материала, иной взаимосвязи между энтальпиями образования и их стандартными энтропиями не прослеживается (Салов, Петрухин, 1989). Сопоставление опубликованных величин  $\Delta H_{f,298}^0$  миналов амфиболов с другими свойствами и учет того, что термодинамические свойства оксидов изучены наиболее достоверно, позволило определить функциональную связь типа  $\Delta H_{f,298}^0 = f(\Delta H_{f,298}^0(\Sigma O_x))$ . Поэтому в основу вывода соответствующих уравнений была положена, как изложено выше, корреляционная связь между термодинамическими свойствами амфиболов ( $\Delta H_{f,298}^0$ ) и суммой составляющих их оксидов ( $\Delta H_{f,298}^0(\Sigma O_x)$ ). На рис.17 представлена такая искомая взаимосвязь для

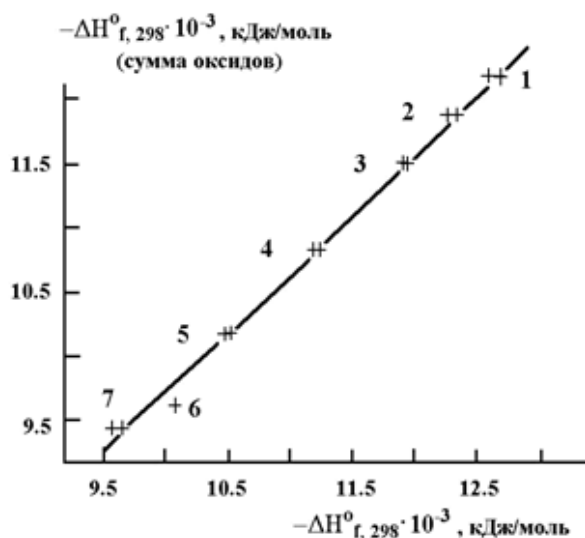


Рис.17. Соотношение между суммой энтальпий образования оксидов, составляющих амфиболы, и энтальпий образования амфиболов:

- 1 –  $NaCa_2Mg_4Al [Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$  (наргасит); 2 –  $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$  (тремолит); 3 –  $Na_2Mg_3Al_2[Si_8O_{22}](OH)_2$  (глаукофан); 4 –  $NaCa_2Fe_4Al [Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$  (ферронаргасит); 5 –  $Ca_2Fe_5[Si_8O_{22}](OH)_2$  (ферроактинолит); 6 –  $Na_2Fe_3Fe_2^{3+}[Si_8O_{22}](OH)_2$  (рибекит); 7 –  $Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2$  (зрюнерит)

ряда миналов амфиболов. Для численного анализа было использовано 41 опубликованное значение величин энтальпий образования амфиболов. При доверительной вероятности, равной 95%, линейная связь между указанными величинами является действительной. Данная зависимость при коэффициенте корреляции, равном 0.9980, может быть представлена в виде следующего уравнения:

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ кДж/моль} = 1.093 \cdot \Delta H_{f,298(\Sigma O_x)}^0 + 614.0703.$$

Энтальпия образования миналов амфиболов может быть определена с погрешностью  $\pm 2.5\%$ . Корректность уравнения подтверждается установленным максимальным отклонением от опубликованных величин в 2.0% (рибекит), что не выходит за пределы рассчитанной погрешности. Последующая корректировка данного уравнения и доведение коэффициента корреляции до единицы через исключение наименее достоверных величин энтальпий образования привели к увеличению погрешности для некоторых миналов амфиболов.

### **Теплоемкость амфиболов**

Для амфиболов, сходных по химическому составу и строению, закономерность изменения их термодинамических свойств от температуры должна быть аналогичной. Влияние индивидуальных отклонений на зависимость вида  $C_p = f(T)$  определяется химическим свойством каждого минала амфибола с учетом их температур плавления или разложения (Минералы, 1981б). Метод, предложенный Н.А.Ландия (1962), для расчета высокотемпературных теплоемкостей широкого класса неорганических соединений в кристаллическом состоянии по значениям их энтропий обеспечивает вполне удовлетворительную точность. Проверка возможностей этого метода осуществлялась на примере известных уравнений температурной зависимости величин теплоемкостей ряда миналов амфиболов (Вилор и др., 1983; Дорогокупец, Карпов, 1984; Карпов и др., 1976; Наумов и др., 1971; Robie et al., 1978; Berman, Brown, 1985; Berman, 1988; Helgeson et al., 1978). Это позволило установить типы химических соединений, "составляющих" амфиболы, использование которых является необходимым условием расчета теплоемкостей и вывода соответствующих уравнений температурной зависимости по методу Ландия (табл.11).

*Таблица 11*

Химические соединения, используемые при расчете теплоемкости миналов амфиболов

Катион	$[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2^{14-}$	$[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2^{15-}$	$[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2^{16-}$ (керсутиты)
$\text{Ca}^{2+}$	Оливин	Оливин	Алюминат, оливин
$\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	Оливины	Оливины	Оливины
$\text{Al}^{3+}$	Алюмосиликат	Алюмосиликат	Алюмосиликат
$\text{Fe}^{3+}$	Магнетит	Магнетит	Магнетит
$\text{Na}^+$	Метасиликат	Алюминат	Метасиликат
$\text{K}^+$	—	Алюминат	Метасиликат
$\text{Ti}^{4+}$	—	—	Рутил

Сопоставление расчетного материала с результатами известной для отдельных миналов амфиболов зависимости  $C_p = f(T)$  показало, что температурная зависимость теплоемкости может быть определена с точностью  $\pm 3\%$ . Результаты исследования термодинамических свойств миналов амфиболов (Каржавин, 1991) сведены в табл.12.

Таблица 12

## Результаты исследования термодинамических свойств миалов амфиболов

Минал	Молекулярная масса	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{298}^0$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$			Температурный интервал, К
							a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
Mg <sub>7</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> магнезиокуммингтонит	780.8735	2.89070	27.0133	12240.313	11537.482	534.890	728.413	269.123	147.628	1200
Fe <sub>7</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> грюнерит	1001.6185	3.57288	28.0339	9694.137	9028.865	727.473	753.451	287.127	111.094	1150
Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> тремолит	812.4095	2.98944	27.1760	12337.025	11611.282	553.979	738.681	268.734	149.691	1200
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> ферроактинолит	970.0845	3.47667	27.9027	10495.909	9819.413	691.540	749.723	281.324	110.018	1100
Na <sub>2</sub> CaMg <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> рихтерит	818.3091	3.00782	27.2060	12095.997	11361.494	585.600	754.030	275.429	151.691	1200
Na <sub>2</sub> CaFe <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> Феррорихтерит	975.9841	3.48989	27.9660	10254.883	9569.626	723.159	792.734	274.261	161.193	1200
Na <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> глаукофан	783.5681	2.89920	27.0270	11918.508	11188.500	550.435	725.786	274.939	146.235	1200
Na <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> магнезиорибекит	841.2991	3.07954	27.3190	10987.533	10267.548	581.662	748.903	296.503	140.813	1050
Na <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> рибекит	935.9041	3.37190	27.7560	9882.924	9192.487	664.197	768.496	312.357	145.499	900
Na <sub>3</sub> Mg <sub>4</sub> Al[Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> экерманит	803.8884	2.96343	27.1270	11886.738	11150.102	583.827	742.024	301.721	148.888	1000
Na <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> Al[Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> ферроэкерманит	930.0284	3.35055	27.7575	10413.846	9716.608	693.875	784.910	303.834	152.072	1000

Минал	Молекулярная масса	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{298}^{\circ}$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$			Температурный интервал, К
							a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
$\text{Na}_3\text{Fe}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ арфведсонит	958.8939	3.43817	27.8896	9948.359	9256.120	709.448	800.249	268.805	150.180	1250
$\text{Ca}_2\text{Fe}_4\text{Al}[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2$ железная роговая обманка	940.1131	3.38487	27.7740	11042.834	10350.475	649.055	774.545	248.125	158.290	1200
$\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Al}[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2$ роговая обманка	813.9732	2.99438	27.1834	12515.726	11783.970	539.007	737.330	250.519	146.409	1200
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2$ эденит	834.2948	3.05781	27.2840	12483.956	11745.573	572.402	755.714	275.487	155.427	1200
$\text{NaCa}_2\text{Fe}_5[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2$ ферроэденит	991.9698	3.54401	27.9960	10642.841	9953.704	709.959	793.839	274.194	164.477	1200
$\text{KCa}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_7\text{AlO}_{22}](\text{OH})_2$ калийэденит	850.4070	3.10704	27.3703	12455.065	11715.364	581.371	759.250	275.311	157.553	1200
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ паргасит	835.8598	3.06265	27.2920	12662.658	11918.261	557.428	753.417	270.487	159.795	1350
$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Al}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ ферропаргасит	961.9998	3.45193	27.8684	11189.764	10484.765	667.475	786.015	268.073	168.402	1250
$\text{KCa}_2\text{Mg}_4\text{Al}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ калийпаргасит	851.9720	3.11185	27.3783	12633.766	11888.052	566.399	757.609	270.136	161.791	1250
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{Al}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ гастингсит	898.9298	3.25577	27.6104	11906.726	11201.513	612.452	768.998	274.613	164.402	1200
$\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ магнийгастингсит	864.7253	3.15232	27.4314	12197.168	11457.783	573.042	766.659	269.835	156.917	1250
$\text{NaCa}_2\text{Fe}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ феррогастингсит	990.8653	3.54012	27.9896	10724.276	10024.289	683.089	796.642	268.161	163.615	1250



Окончание таблицы 12

Минерал	Молекулярная масса	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{298}^{\circ}$ , Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$			Температурный интервал, К
							a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
Ca <sub>2</sub> MgFe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> чермакит	878.6095	3.19367	27.5113	11957.981	11239.911	579.060	749.882	267.902	161.779	1200
Ca <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> магнезиочермакит	815.5395	2.99949	27.1892	12694.427	11956.658	524.036	735.719	255.278	157.373	1350
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> феррочермакит	910.1445	3.29000	27.6639	11589.758	10881.537	606.571	759.492	262.119	164.264	1250
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> [Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> ферроферричермакит	967.8755	3.46537	27.9300	10658.782	9960.585	637.798	781.575	261.948	155.256	1250
NaCa <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> FeTi[Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> керсутит 1	887.3053	3.22024	27.5540	12298.815	11535.952	576.547	760.789	262.772	154.507	1250
NaCa <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> Ti[Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> керсутит 2	918.8403	3.31651	27.7051	11930.595	11177.581	604.059	768.346	262.299	156.193	1250
NaCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> Ti[Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> феррокерсутит	981.9103	3.50780	27.9922	11194.448	10461.133	659.083	782.178	261.797	158.724	1250
Ca <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> FeTi[Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub> калийкерсутит	903.4175	3.26948	27.6319	12269.929	11505.746	585.518	761.379	263.571	152.419	1250

## Эвдиалит

Эвдиалит впервые был обнаружен в 1800 г. в Норвегии и как "красный листоватый гранат" был проанализирован и описан в 1819 г. Ф.Штромейером. По данным последующего исследования этого минерала из различных месторождений мира, ему было дано основное название «эвдиалит» (диалитос, греч. – растворимый), который представляет собой сложный силикат с гидроксильной группой (Eudialyt., 1990). В его составе установлено переменное содержание концентраций и большой диапазон различных катионов и анионов на уровне изовалентного и гетеровалентного изоморфизма. В связи с этим химическая формула эвдиалита в настоящее время имеет многочисленные варианты написания, которые были опубликованы в научной, справочной и научно-популярной литературе:

$(\text{Na}, \text{Ca})_5(\text{Zr}, \text{Fe}, \text{Mn})[(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})\text{Si}_6\text{O}_{17}]$  (Геологический словарь, 1973);

$\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$  (Большая советская энциклопедия, 1978);

$\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Fe}^{2+})_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}(\text{OH}, \text{Cl})_2$  (Минералогическая..., 1985);

$\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  (Волошин, Майстерман, 1988);

$\text{Na}_{12}(\text{Ca}, \text{Ce})_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{24}\text{O}_{72}(\text{OH}, \text{Cl})_4$  (Борисова, Волошин, 2002);

$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})_2$  (Пеков, Подлесных, 2004).

Вместе с тем, обобщенным химическим выражением для эвдиалита предлагается считать следующее формульное написание (Минералы, 1981а):

$\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$ .

В результате детальных структурных исследований при помощи рентгеновской дифрактометрии установлено, что в этом минерале существует относительно устойчивый структурный каркас  $\{\text{Ca}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9][\text{Si}_9\text{O}_{27}]\}^{24-}$ , свободный от изоморфных замещений. Это объясняет постоянство параметров его элементарной ячейки. Все изоморфные замещения в эвдиалите связаны с элементами-примесями, занимающими пустоты в структурном каркасе. Отличительной особенностью данного минерала от других является цеолитоподобный каркас, состоящий из кремнекислородных колец двух типов – тетраэдрических и шестичленных, один из которых обнаружен только в эвдиалите.

Эвдиалит, как самостоятельный минерал Хибин, чаще всего встречается в агапитовых щелочных породах, является концентратором многочисленных редких элементов: Zr, Nb, Hf, РЗЭ ( $\text{TR}_2\text{O}_3$ ) и др. Присутствие в эвдиалите значительного количества циркония, редкоземельных элементов и др. представляет для исследователя значительный интерес с целью его использования в качестве перспективного минерального сырья. Предварительный теоретический анализ условий процесса переработки эвдиалита невозможно осуществить из-за отсутствия экспериментальных данных о его термодинамических свойствах. Данный недостаток информации создает аналогичные трудности, которые возникают и при теоретической оценке параметров его образования в естественных и искусственных условиях. Присутствие широкого набора изоморфных и примесных элементов в минерале затрудняет выбор стандартизированного образца для калориметрических исследований.

Для теоретического исследования термодинамических свойств эвдиалита в качестве исходной химической формулы нами была принята  $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$  с молекулярной массой **2789.6105 г/моль**. Для установления возможной корреляционной взаимосвязи свойств, сходных

с эвдиалитом химических соединений и минералов был проведен детальный анализ существующих всевозможных методов теоретического прогноза термодинамических величин различных химических соединений и минералов. Следует отметить, что однотипных для эвдиалита химических соединений и минералов пока не установлено. В результате проведенного анализа различных вариантов метода сравнительного расчета свойств одних веществ по экспериментальным данным других за основу исследования принята закономерность аналогии термодинамических свойств химических соединений, близких по химическому составу и строению. В роли данных соединений предполагалось использовать гидроксиды с различным количеством гидроксильных групп в их составе.

### Молекулярный объем и плотность эвдиалита

Теоретическая оценка величин молекулярного объема и плотности для ряда химических соединений непосредственно связана с их температурой плавления, кипения, парообразования, критическими параметрами, молекулярной массой и т.д. (Карапетьянц, 1965; Морачевский, Сладков, 1987). В результате проведенного анализа установлено, что изменение молекулярной массы гидроксидов при переходе от простого их строения к сложным соединениям (в том числе и к эвдиалиту) можно связать с их молекулярными объемами. Исследование проводилось с использованием 27 гидроксидов, в результате чего установлено, что соотношение между молекулярными объемами и их массами может быть описано уравнениями в виде следующей линейной зависимости  $V_{298}^0 = f(M)$  или  $V_{298}^0 = f(S_{298}^0)$ . Следует отметить, что наиболее "информативными" оказались гидроксиды сложных силикатов и алюмосиликатов (рис.18).

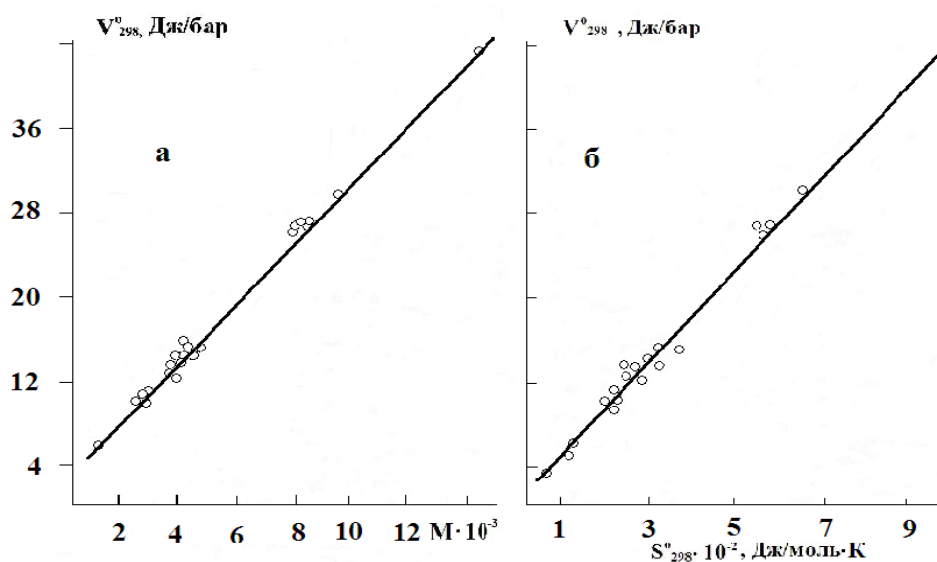


Рис.18. Соотношение между молекулярными объемами гидроксидов и их молекулярной массой (а) и стандартной энтропией (б)

Обработка данного материала с последующим вычислением коэффициентов уравнения множественной линейной регрессии методом наименьших квадратов при коэффициенте корреляции, равном 0.9970 для зависимости молекулярного объема эвдиалита от его молекулярной массы, позволила получить искомую зависимость в виде следующего уравнения:

$$V_{298}^0 \text{ Дж/бар} = M \cdot 0.029 + 2.4076.$$

Данное уравнение позволяет вычислять молекулярные объемы гидроксидов сложных силикатов и алюмосиликатов с погрешностью, равной  $\pm 3\%$ .

Линейная связь молекулярных объемов гидроксидов с их молекулярными массами позволила оценить аналогичную зависимость между их плотностями и молекулярными массами. Согласно этой зависимости, плотность эвдиалита может иметь величину, равную  $3.35 \text{ г/см}^3$ . Точность данной величины может быть оценена в пределах  $\pm 3\%$ .

### ***Стандартная энтропия эвдиалита***

В настоящее время существует ряд методов расчета стандартной энтропии для простых химических соединений: по дебаевским функциям, на основе принципа Бергло, статистики Больцмана, Бозе и др. Из перечисленных методов наиболее объективными считают аддитивную зависимость между стандартной энтропией и молекулярной массой химических соединений (Веннер, 1950), минералов (Holland, 1989) или молекулярными объемами (Карапетьянц, 1965; Морачевский, Сладков, 1987; Holland, 1989). Данные зависимости были взяты за основу наших исследований и проверены на примере простых и сложных химических соединений (гидроксидов). Для зависимости типа  $S_{298}^0 = f(M)$  из 31 используемого гидроксида при коэффициенте корреляции, равном 0.9860, прослеживается зависимость, близкая линейной. В соответствии с выведенным уравнением погрешность для некоторых из простых гидроксидов достигает 30% и более. Более четкая и действительно линейная связь отмечается для зависимости типа  $S_{298}^0 = f(V_{298}^0)$  на примере 19 гидроксидов (рис. 18). При коэффициенте корреляции, равном 0.9970, аналитическое выражение данной зависимости имеет вид:

$$S_{298}^0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = V_{298}^0 \cdot 22.222 - 21.258$$

и, соответственно, в таком случае

$$S_{298}^0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = M \cdot 0.6444 + 32.244.$$

Точность величин стандартной энтропии для сложных гидроксидов, согласно данным уравнениям, может быть оценена с точностью  $\pm 3.5\%$ .

### ***Энтальпия образования и свободная энергия Гиббса эвдиалита***

В данной работе предпринята попытка проверить и оценить вероятность наличия корреляционной связи между термодинамическими свойствами простых и сложных гидроксидов с суммой их составляющих оксидов. На рис.19 представлены данные энтальпии образования и свободной энергии Гиббса для ряда простых и сложных гидроксидов, а также сумма  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $\Delta G_{f,298}^0$  оксидов, составляющих эти гидроксиды. На данных графиках видна довольно четкая

линейная взаимосвязь между указанными параметрами на примере 18 гидроксидов. В данном случае наиболее "информативными" оказались также сложные гидроксиды, содержащие в своем составе кремний и алюминий.

Установленная линейная зависимость при коэффициенте корреляции, равном 0.9998, может быть описана следующими уравнениями:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{соед.}) \text{ кДж/моль} = \Delta H_{f,298}^0(\Sigma\text{оксиды}) \cdot 1.045 - 3.117;$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{соед.}) \text{ кДж/моль} = \Delta G_{f,298}^0(\Sigma\text{оксиды}) \cdot 1.048 + 10.277.$$

Величины энтальпии образования и свободной энергии Гиббса для сложных гидроксидов могут быть определены с погрешностью в пределах  $\pm 3\%$ .

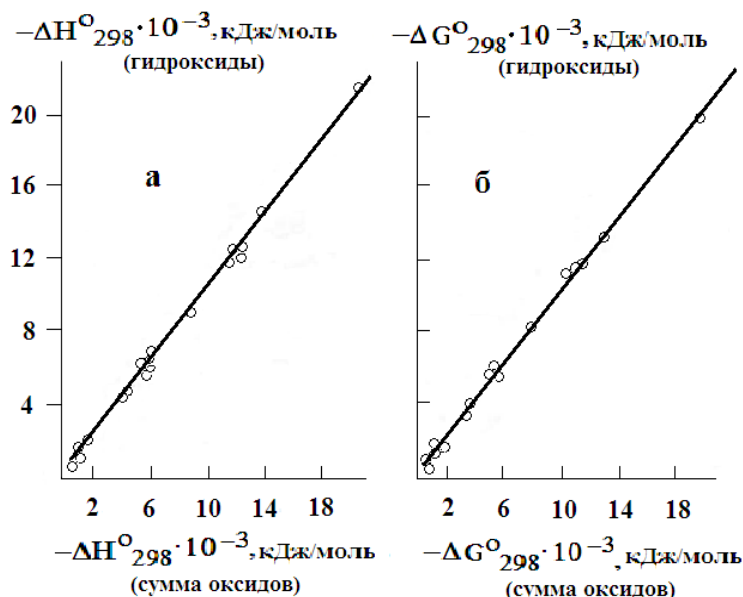


Рис.19. Соотношение между энтальпиями образования гидроксидов с суммой энтальпий образования составляющих их оксидов (а), свободной энергией гидроксидов с суммой свободной энергии составляющих их оксидов (б)

### Теплоемкость эвдиалита

Прогнозирование условий термического воздействия на неорганические материалы с целью их переработки или синтеза необходимых соединений требует достаточно точных их термодинамических свойств с учетом температурной зависимости. Выше представлена причина отсутствия результатов калориметрических и других экспериментальных методов исследования эвдиалита. Поэтому получение отсутствующей информации возможно путем применения приближенных методов расчета. Метод оценки высокотемпературной теплоемкости для кристаллических неорганических соединений по их стандартной энтропии, температуре плавления или разложения (Ландия, 1962) позволяет получить вполне удовлетворительные результаты с относительно высокой точностью.

Рассматривая эвдиалит как сложное кислородное соединение, содержащее газообразные окислы, и применяя, соответственно, необходимую последовательность расчета, изложенную в описании метода, мы получили коэффициенты аппроксимирующего полинома, описывающего уравнение теплоемкости (Каржавин, 1993). Полученные расчетные данные термодинамических свойств для эвдиалита представлены в табл.13 (при соответствующем уточнении термодинамических величин некоторых элементов и оксидов (ИВТАНТЕРМО, 2006).

Для проверки корректности полученных термодинамических величин дополнительно проведены расчеты реакции образования эвдиалита из оксидов в широком интервале температур. На рис.20 представлена зависимость  $\lg K_p = f(T)$ , согласно которой следует, что температура, равная  $\sim 1150$  К, является предельной для теоретического обоснования процесса образования эвдиалита. При более высокой температуре в данной системе должны существовать только образующие его оксиды. Представленный графический результат находится в согласии с опубликованными температурными условиями существования эвдиалита (Минералы, 1981а,б). В зависимости от его состава (и наличия примесей) разрушение структуры эвдиалита установлено в интервале следующих температур 1090-1230 К.

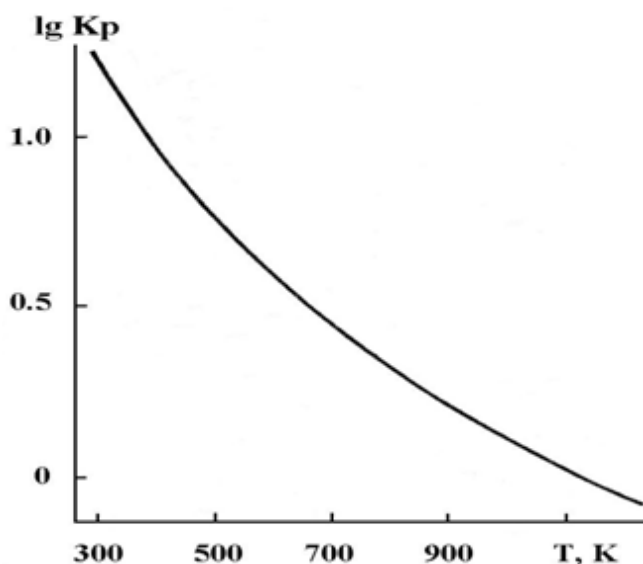


Рис.20. Логарифмическая зависимость константы равновесия химической реакции образования эвдиалита из оксидов от температуры

Таблица 13

## Термодинамические величины эвдиалита

$V_{298}^0$ , Дж/бар	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$-\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + bT + cT^{-2}$		
						a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$
83.3063	3.3426	34721.528	32497.853	1829.986	272.098	1088.834	-3.058	725.214

## Выводы

В первой части данной работы описаны процедуры исследования, представлен ряд использованных вариантов, методы расчета и проведена оценка теоретически рассчитанных термодинамических величин элементов, химических соединений и многочисленных минералов. Приведены выявленные закономерности рассчитанных термодинамических величин от различных физико-химических параметров.

Для установления каких-либо закономерностей с изменением свойств соединений (в частности, свободной энергии, энтальпии образования, стандартной энтропии и т.д.) в зависимости от различных факторов предложено использовать известные данные о термодинамических свойствах веществ из многочисленной справочной литературы. Представляют большую теоретическую и практическую ценность выявленные закономерности, которые позволили подобрать конкретные методы расчета с последующим обязательным критическим анализом результатов исследования и, в частности, источников исходной справочной информации. Рассмотрены простые корреляционные модели, позволяющие предсказать не изученные и мало изученные, а также уточнить спорные термодинамические величины.

Для уточнения полученных в результате расчета зависимостей применялись графические построения. Оценка корректности полученных термодинамических величин осуществлялась расчетом численных коэффициентов уравнений линейной регрессии. Выявленная в процессе исследования эмпирическая зависимость есть вариант размерного правила линейной аппроксимации, которая наиболее важна при оценке различных параметров. Это позволяет с точностью, сравнимой с получаемой экспериментальным путем, корректировать известные и рассчитывать неизвестные термодинамические величины сходных соединений.

Представленные результаты расчета величин коэффициентов корреляции позволяют выявить наличие тесной связи между термодинамическими величинами химических соединений и соответствующими используемыми в работе параметрами. Можно констатировать, что предложенные методики расчета позволяют рассчитывать термодинамические величины (свободная энергия Гиббса, энтальпия образования, стандартная энтропия, молекулярный объем, теплоемкость) для рассмотренных в работе элементов, химических соединений, минералов с довольно высокой точностью. Средней погрешностью расчета можно принять величину в 1.5% и менее, однако для ряда веществ она может превышать эту величину, достигая 3%. Решающее влияние на неточность представленных в работе данных может оказывать погрешность термодинамических величин использованной справочной литературы. Предложенные на основе выявленных закономерностей эмпирические уравнения могут быть использованы для ревизии известных и оценки неизвестных значений исследованных в данной работе элементов, химических соединений и минералов. Результаты теоретического исследования могут быть использованы как для определения термодинамических условий протекания химических реакций, так и в гомогенных и гетерогенных системах сложного состава.



Термодинамические величины, которые отсутствуют в справочной мировой литературе, обычно фиксируются (принимаются) и используются в качестве исходных информативных массивов в отечественных ([www.tnpdata.ru](http://www.tnpdata.ru)) и зарубежных банках данных по термодинамическим константам химических соединений. Представленный в работе материал неоднократно представлялся в форме стендовых сообщений на семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ, ГЕОХИ РАН). Некоторые из представленных в работе результатов теоретических исследований были востребованы доктором химических наук И.Л.Ходаковским (университет "Дубна", ГЕОХИ РАН), одним из авторов нового создаваемого справочного издания "Термодинамические свойства (величины) неорганических соединений" в России.

## Часть 2

### ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАССЧИТАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН И СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

---

#### *Введение*

Термодинамическим исследованиям отводится важная роль при анализе процессов, сопровождаемых химическими и фазовыми превращениями в широком интервале температур и давлений. Для равновесных или локально равновесных процессов расчет параметров состояния позволяет с относительно высокой точностью моделировать реальные условия и представлять информацию, которую обычно трудно получить экспериментальным путем. Принято считать, что состав и термодинамические свойства равновесных продуктов однозначно зависят от элементарного состава, температуры и давления (Зельдович, 1938).

Математическое моделирование природных и технологических процессов является многоэтапным процессом, каждая ступень которого представляет собой самостоятельное исследование, несущее важную информационную нагрузку. Кажущаяся простота физико-химического моделирования на ЭВМ может привести к определенным ошибкам и созданию абстрактных моделей, созданных на общих представлениях, зачастую не связанных с конкретными геологическими, геохимическими и технологическими наблюдениями. Каждая исследуемая система должна иметь реальные границы термодинамических параметров и определяться тем необходимым и достаточным набором независимых компонентов, с помощью которых можно моделировать все многообразие исследуемого процесса.

Моделирование на ЭВМ химических и геохимических процессов служит не просто способом наглядного и достоверного отображения фактических данных, но и является инструментом получения новой информации о процессах, конечные результаты которых мы видим в геологических объектах, в продуктах переработки минерального сырья. Основой изучения таких сложных процессов является формулирование и грамотная постановка задачи моделирования, корректный выбор математической модели, соответствующей планируемому исследованию и т.д.

Главной проблемой использования некоторых элементов и химических соединений в качестве зависимых и независимых компонентов в исследуемых моделях является отсутствие термодинамической информации для многих соединений в твердом, жидком или газообразном состояниях. Такая работа представляет собой определенное направление в разделе фундаментальных исследований, является сложной и трудоемкой. Результаты таких исследований могут являться корректными при условии контроля сходных соединений данного элемента или соединения, а также возможности сопоставления расчетных данных с петрографическими и геохимическими наблюдениями, петрологическими и экспериментальными данными.

Первым шагом в моделировании является определение оптимальной размерности матрицы составов. Данное требование необходимо в связи с тем, что идеализированные системы с сокращенным числом независимых компонентов не могут дать адекватную модель изучаемого процесса. Вместе с тем, используемая ассоциация минералов, химических соединений, ионов в системе должна соответствовать избранной матрице и, конечно, изучаемому процессу. Важным фактором также является выявление и соответствие минеральных фаз и отдельных компонентов (в том числе возможных и предполагаемых) базовой модели и данным геохимических и минералогических исследований. Выполнение данных требований тем более необходимо ввиду того, что за основу расчета берется исходный химический состав породы или ассоциация минералов.

В многочисленных публикациях неоднократно обсуждалась возможность использования теоретических моделей природных систем с участием флюидной фазы для изучения гомогенных и гетерогенных систем. Основой моделирования химических закономерностей в технологических системах также являются теоретические исследования. Методической основой моделирования для расчета параметров равновесного состояния гомогенных и гетерогенных многокомпонентных химически реагирующих веществ являются фундаментальные законы термодинамики. Многочисленные методы моделирования предполагают в своей основе замену объекта исследования моделью.

Наряду с развитием общих принципов численного моделирования, многие работы содержат математическое описание конкретных природных и технологических процессов. Идеи этих работ могут оказаться весьма полезными при планировании модельных исследований и других процессов, близких по своему содержанию. Численное моделирование предусматривает в своей основе прогнозирование состава и свойств гетерогенных, многоэлементных систем с учетом химических и фазовых превращений при различных условиях. Основными причинами постановки такого рода работ являются требования практики и технологии:

- а) необходимость количественного исследования и прогнозирования поведения неорганических систем при различных условиях;
- б) освоение многоэлементного природного сырья и его комплексная безотходная утилизация;
- в) создание экологически безопасных замкнутых процессов переработки сырья;
- г) получение целевых многоэлементных продуктов заданного состава;
- д) необходимость сокращения затрат и времени при создании новых технологических процессов.

Цель данной работы – путем численного моделирования состояния сложных минеральных систем для различных параметров оценить оптимальные условия получения определенных целевых продуктов. Основные этапы данной задачи могут быть сформулированы следующим образом:

- а) выявление закономерностей поведения и взаимодействия веществ, расчет состава и свойств в системах с фазовыми и химическими превращениями, выделение условий образования наиболее представительных компонентов и фаз системы, определение последовательности и характеристик химических и

фазовых превращений в конденсированных средах в зависимости от изменения параметров системы, прогнозирование условий образования фаз и компонентов;

б) решение конкретных практических задач, что предполагает: выявление рациональных условий получения целевых продуктов (в зависимости от исходного состава и параметров системы, выхода продукта, степени разделения исходного вещества и т.д.); определение предельных равновесных характеристик процесса – выход, состав при заданных условиях; выбор оптимальных вариантов переработки исходного минерального сырья; создание научных основ комплексного использования природного сырья.

Как правило, применение термодинамического моделирования сокращает длительность стадий экспериментальных исследований, а это дает значительный экономический эффект, в частности, для высокотемпературных технологических схем. При наличии предварительной и объективной расчетной информации может быть резко сокращен объем экспериментальных исследований, время их проведения и стоимость.

Термодинамическое моделирование оптимальных условий переработки минерального сырья в настоящее время используется относительно недостаточно. Так, например, практическое использование методов термодинамического моделирования осуществлялось в процессе изучения и исследования гидрохимических процессов глиноземного производства (Ни и др., 1982), через расчет диаграмм состояния применительно к комплексной переработке минерального сырья (Белявский, Дьячков, 1985), при исследовании условий разложения алюмосиликатов и бокситов, а также при производстве глинозема из высокохромистых алюминиевых руд (Головных, 1990) и т.д. Остановившись на последней работе, следует отметить, что на основании выполненных исследований осуществлена техническая разработка и определены природоохранные технологии в глиноземном производстве. Результаты проведенных исследований позволили определить пути повышения эффективности известных методов осаждения хрома, их технологических растворов и промышленных вод в виде ценных веществ и утилизируемых отходов, созданы основы природоохранной технологии в глиноземном производстве данного типа руд. На Пикалевском п/о "Глинозем" успешно опробован и внедрен способ очистки от хрома оборотной щелочной воды с утилизацией продуктов очистки в попутное асбоцементное производство.

Постановка и численное решение задач химической термодинамики с учетом уравнений действия и баланса масс были осуществлены в середине прошлого века (Brinkly, 1946; 1947). Удалось решить сложную задачу аналитического построения исходной системы стехиометрических уравнений химических реакций независимо от особенностей физико-химической модели, в которой все компоненты подразделены на зависимые и независимые. Независимые реакции особенно удобны при изучении равновесного состояния, причем их количество в физико-химической системе всегда меньше числа компонентов (Зельдович, 1938), а система уравнений констант равновесия и материального баланса, как было показано впоследствии, имеет одно единственное решение, отвечающее физическому смыслу (Зельдович, Овчинников, 1977).

Последующими работами многочисленных исследователей была показана практическая возможность использования численной минимизации свободной энергии для расчета химического равновесия в различных системах.

Так, результаты расчета состава газовой фазы в зависимости от термодинамических параметров оказались идентичными исходному экспериментальному составу (White et al., 1958). Метод минимизации свободной энергии получил большое признание среди исследователей, особенно после его модификации, цель которой – исследование многофазных гетерогенных систем (Boynnton, 1960). В науках о Земле метод минимизации был впервые применен для расчета химического равновесия в гомогенных смесях вулканических газов Килауэа (Heald, Naughton, 1962). Результатами проведенных ими исследований было показано успешное использование данного метода на примере изучения возможности равновесия в вулканических газах, а впоследствии и в первичном составе планетных образований Солнечной системы (Shimazu, 1967). Для решения последней задачи был использован модифицированный метод минимизации свободной энергии – метод наискорейшего спуска (Levine, 1962).

Исследование сложных физико-химических моделей гетерогенных систем представляет определенный интерес в научных и практических приложениях химической термодинамики как мощное средство для проведения научных исследований. Это могут быть физико-химические задачи в геохимии, минералогии, петрологии, гидро- и пирометаллургии, аналитической химии и химической технологии и т.д. Методы равновесной термодинамики, оперирующие состояниями системы для построения моделей природных процессов, нашли широкое применение в многочисленных работах: Г.Хельгесона (Helgeson, 1968; Helgeson et al., 1969; 1970; 1978), иркутской школы, возглавляемой И.К. Карповым (Карпов, Трошина, 1967; Карпов и др., 1968, Карпов, Кузьмин, 1972; Карпов и др., 1976; Кашик, Карпов, 1978; Карпов, 1981), а также в работах И.Л.Ходаковского и др. (Минералогический состав, 1978), Ю.В.Шварова (1976) и многих других исследователей. Так, например, данный метод был опробован и успешно использован для расчета различных вариантов первичного состава планетных образований Солнечной системы (Венера) (Волков, Рузайкин, 1971). В результате широкого использования метода математического моделирования было установлено, что расчет химических равновесий путем численной минимизации свободной энергии Гиббса позволяет успешно исследовать природные процессы минералообразования, а также различные варианты гомогенных и гетерогенных открытых и закрытых систем сложного состава. Определение компонентного и фазового состава при различных условиях давления и температуры стало главной задачей физико-химического моделирования в геохимических и петрологических исследованиях. К настоящему времени разработаны теоретические основы физико-химического моделирования, создано эксплуатационное алгоритмическое программное обеспечение, на многих примерах продемонстрирована его научная и практическая эффективность. В результате проведенных многочисленных исследований был создан ряд высокоэффективных вычислительных программ в области прямого физико-химического моделирования геологических процессов. Таким образом, в течение многих лет многочисленные методы равновесной термодинамики успешно используются для исследования процессов, связанных с химическими превращениями в гомогенных и гетерогенных системах.

Термодинамический подход в области физико-химического моделирования позволяет воспроизвести определенные условия протекающих

химических превращений в исследуемой системе, оценить характер взаимодействий в смесях между компонентами. Решение изложенной проблемы возможно при условии использования физико-химического моделирования на ЭВМ, которое базируется на принципе минимизации функции свободной энергии Гиббса методами оптимального программирования (Казьмин и др., 1975). Оценка состава флюида, равновесного с твердой фазой, осуществлялась путем реализации различных мультисистем. Причем для каждого исследования создавались физико-химические модельные мультисистемы.

Компьютерный расчет химических взаимодействий (численный эксперимент) имеет ряд несомненных преимуществ перед трудоемким модельным экспериментом. Прямое экспериментальное изучение требует определенных финансовых и временных затрат. Вследствие сложности и многокомпонентности модельных систем внутренние связи между отдельными реакциями остаются нераскрытыми. Термодинамическим моделированием можно прогнозировать, анализировать и контролировать протекание интересующих нас химических реакций в системе. Математический аппарат химической термодинамики позволяет на основе известных термодинамических величин конструировать химические взаимодействия в многокомпонентных и многофазных системах, при этом одновременно учитываются возможные реакции окисления-восстановления, растворения, гидролиза, комплексообразования, ионного обмена и т.д. При наличии в водном растворе компонентов с различной степенью окисления в создаваемую систему необходимо введение дополнительного независимого компонента – заряда, так как система должна быть электронейтральной.

Независимыми компонентами являются химические элементы, через которые выражены химические формулы зависимых компонентов, т.е. химических соединений. Первые определяют общий химический состав исследуемой системы.

Применение аппарата равновесной термодинамики для расчета химических взаимодействий в сложных системах базируется на принципе локального равновесия. Современные программные комплексы (например, Селектор) для моделирования сложных систем содержат в себе процедуры для моделирования необратимой эволюции химического состава системы во времени. В данной программе включена собственная база используемых для исследований термодинамических параметров элементов, химических соединений, ионов и т.д.

Очевидно, что моделируемые процессы на основе создаваемых систем должны, по возможности, адекватно учитывать протекающие в реальных природных системах процессы и не должны выходить за границы теоретически оправданной области их применения. Полученные результаты физико-химического моделирования являются прогнозными, однако тщательно анализируются и сопоставляются с известными характеристиками (свойствами) объекта, а наличие соответствия позволяет считать модель адекватной исследуемому объекту. Результаты таких расчетов принято считать только для равновесных условий, полученные сведения весьма полезны для оценки эволюционирующего состава исследуемой системы в широком диапазоне физико-химических параметров. Сложность и многообразие факторов, оказывающих влияние на процесс переработки минерального сырья (а также течение природных процессов, происходящих при рудообразовании), дают

возможность теоретически рассмотреть их на основании обоснованных схем механизма процесса.

Термобарометрические расчеты (оценка величин давления и температуры в исследуемой системе) были проведены с использованием метода TWQ с совмещенной базой термодинамических величин (Verma, Brown, 1985; Verma, 1988; 1991). В базу были введены некоторые амфиболы, а также величины изученных нами элементов ЭПГ, их сульфидов, селенидов, теллуридов и некоторых минералов. Основой этого метода является процедура автоматического одновременного согласованного термодинамического расчета множества возможных химических реакций, протекающих в гомогенной или гетерогенной системах, и их отображение на P-T плоскости в виде пересекающихся линий констант равновесия как функции температуры и давления. При помощи данного метода имеется возможность оценить и зафиксировать все химические реакции, протекающие в исследуемой системе. Уравнения линий констант равновесия химических реакций определяют P, T и химические составы равновесных фаз. В точке пересечения линий констант равновесия химических реакций исследуемая система является равновесной. Если исследуемая система является неравновесной, то на P-T плоскости за счет смещения кривых констант равновесия образуется некоторая область, размеры которой пропорциональны степени отклонения системы от состояния равновесия. Возможности метода позволяют решать и обратную задачу, т.е. по известным значениям температуры и давления установить, существует ли равновесие в исследуемом объекте или системе.

Результаты расчета, полученные этим методом, представляются на экране ПК в графической форме и в виде таблицы рассчитанных химических реакций. В качестве исходных данных для проведения расчета P-T параметров используются химические составы (в виде оксидов) минеральных фаз природного образца. При помощи метода TWQ возможно определить достоверно обоснованные P-T параметры, что, в частности, позволяет построить, например, тренды эволюции метаморфизма во времени.

### **Физико-химическое моделирование на ЭВМ процесса получения плавленных магниевых фосфатов**

Увеличение объема производства фосфорных удобрений и расширение их ассортимента многие исследователи связывают с получением плавленных кальциево-магниевых фосфатов (Брицке, Ионасс, 1955; Процюк, 1982; Получение..., 1983; О влиянии..., 1986; Влияние..., 1989). В качестве примера ими предлагается использовать комплексные руды Ковдорского месторождения, а также применение в качестве исходного сырья ряд минералов с низким содержанием пентаоксида фосфора с привлечением в процесс различных добавок из отходов апатитовой флотации, магнитной сепарации и др.

Опыт работы Ковдорского ГОКа свидетельствует, что из-за отсутствия усреднения исходной руды содержание минералов в хвостах магнитной сепарации варьируется в широких пределах (масс. %): апатит 20-35, кальцит 5-45, доломит 6-25, форстерит 10-40, магнетит 5-10 и т.д. Еще более широкое разнообразие минерального состава и его содержаний прослеживается у проб, имеющих генетические и исходные подготовительные отличия (Ладыгина,

Каржавин, 1988). Колебания содержаний основных компонентов обуславливают резкое изменение продуктов обогащения, что при комплексной переработке руды может оказать существенное влияние на последующие технологические операции. Наряду с изложенным необходимо иметь в виду, что апатит Ковдорского месторождения является сложной смесью (твердым раствором), содержащей фтор-, гидроксил-, карбонат- и оксиапатит, т.е. гидроксифторапатит с незначительной долей его карбонатсоставляющей (Процюк, 1982).

В процессе получения плавящихся кальциево-магниевого фосфатов установлено характерное влияние добавок на плавкость шихт и образование продуктов химического взаимодействия исходных соединений. Фторапатит присутствует как в исходной шихте, так и в виде новообразований в продуктах плавления (Брицке, Ионасс, 1955). Это подтверждается тем, что в отходящих из печей газах углерод-, фосфор- и фторсодержащие компоненты отсутствуют (Получение..., 1983). На выход лимоннорастворимой формы фосфорсодержащего компонента существенное влияние оказывает концентрация кремнекислоты в составе исходной шихты (Технологические..., 1988), а повышение содержания карбонатов, в отличие от магнийсодержащих силикатов и оксидов переменной валентности (Брицке, Ионасс, 1955), препятствует успешному протеканию процесса (Получение..., 1983).

Известные сведения из литературных источников не вносят полной ясности относительно влияния добавок на образование кальциево-магниевого фосфатов (т.е. изменения исходного состава шихты), температурного влияния на образование продуктов химического взаимодействия и более строгого физико-химического обоснования протекающих в исследуемой системе процессов при нагревании смесей в области высоких температур.

Нами была создана математическая модель процесса разложения сложной фосфорсодержащей минеральной смеси в целях исследования возможных путей получения плавящихся магниевого фосфатов. При разработке модели учитывались результаты изложенных выше экспериментальных исследований, полученные для различного состава шихт и в широком интервале температур. Основой для расчета явились пять вариантов, учитывающих введение различных добавок в основную фосфорсодержащую шихту и моделирующих результаты экспериментальных исследований (Влияние..., 1989). Химический состав и исходное молярное содержание (в расчете на 1 кг) независимых компонентов для каждой исследуемой системы приведены в табл.14 и 15. Исследование модели процесса спекания осуществлялось через описание состояния исходного состава каждого из вариантов в диапазоне 800-1400°C.

Модель для исследования процесса получения плавящихся магниевого фосфатов описана системой из 11 независимых компонентов: Si-Al-Fe-Mg-Ca-K-P-F-S-H-O, в которую включены 39 наиболее вероятных, потенциально возможных в данном случае минералов, химических соединений и флюидных (газообразных) компонентов. Используемые в расчетах согласованные термодинамические величины всех компонентов взяты из работ (Изобарно-изотермические..., 1988; Yokokawa, 1988). Недостаточность исходной информации для ряда фосфатов кальция группы апатита преодолена путем проведения специальных исследований (Каржавин, 1981; 1992), представленных в данной работе.



Таблица 14

Химический состав исходных минералов, масс. %

Компонент	Апатит	Флогопит	Форстерит	Доломит	Диопсид
SiO <sub>2</sub>	0.602	39.055	40.845	–	55.492
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	16.990	–	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	2.690	–	–	–
FeO	–	4.250	5.030	–	–
MgO	1.003	24.860	53.018	2.200	16.617
CaO	55.338	–	1.107	53.400	25.891
K <sub>2</sub> O	–	10.460	–	–	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40.900	–	–	–	–
CO <sub>2</sub>	0.702	–	–	44.400	–
F	0.922	0.280	–	–	–
H <sub>2</sub> O	0.531	1.409	–	–	–

Таблица 15

Исходные составы независимых компонентов (моль/кг) для различных систем, состоящих из 50% фосфорсодержащего компонента и соответствующих добавок

Элемент	Доломит (50%)	Флогопит (50%)	Диопсид (50%)	Форстерит (25%) + доломит (25%)	Форстерит (30%) + доломит (15%) + диопсид 5%
Si	0.050055	3.300630	4.667862	1.749531	2.551207
Al	–	1.666275	–	–	–
Fe	–	0.464254	–	–	0.210039
Mg	0.397221	3.208180	2.433455	3.548817	4.382760
Ca	9.695035	4.933928	7.242353	7.363815	6.652303
K	–	1.110689	–	–	–
P	2.881565	2.881565	2.881565	2.881565	2.881565
F	0.242733	0.316346	0.242733	0.242733	0.242733
C	5.124047	0.079727	0.079727	2.601887	1.592727
H	0.294932	1.076084	0.294932	0.294932	0.294932
O	27.791834	26.321046	26.522361	27.141876	26.884934

*Результаты численного моделирования.* В результате высокотемпературного взаимодействия исходной фосфорсодержащей шихты с доломитом получены различные химические соединения. Их содержание представлено на рис.21. Как видно из данного рисунка, во всем температурном интервале прослеживается значительное изменение фазового состава. Характерной особенностью данного варианта является повышенное содержание в системе диоксида углерода и, как результат – высокое содержание карбоната кальция и карбонатапатита. Температура их последующего разложения находится в согласии с литературными данными (Печковский и др., 1979; Позин и др., 1986), а продуктами разложения становятся оксиды кальция и магния. Следует отметить также факт образования значительного количества оксиапатита. Кроме того, во всем температурном интервале прослеживается относительно стабильное содержание фторапатита, который не подвергся разложению. Вероятность образования  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – лимоннорастворимого фосфорсодержащего компонента при нагревании данной смеси исключена.

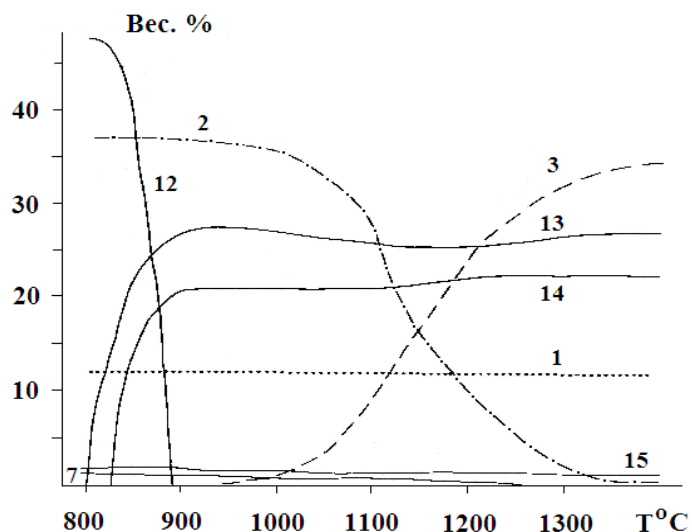


Рис.21. Зависимость содержания образующихся компонентов от температуры нагрева смеси фосфорсодержащего компонента с доломитом ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )

Фазы: 1 – фторапатит [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ]; 2 – карбонатапатит [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ ]; 3 – оксиапатит [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ]; 4 – гидроксилapatит [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ]; 5 – трикальцийфосфат [ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]; 6 – витлокит [ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]; 7 – ларнит [ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ]; 8 – монтичеллит [ $\text{CaMgSiO}_4$ ]; 9 – диоксид [ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ]; 10 – акерманит [ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ]; 11 – мервинит [ $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ]; 12 – кальцит [ $\text{CaCO}_3$ ]; 13 – оксид кальция [ $\text{CaO}$ ]; 14 – диоксид углерода [ $\text{CO}_2$ ]; 15 – периклаз [ $\text{MgO}$ ]; 16 – форстерит [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ]; 17 – шпинель [ $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ ]; 18 – лейцит [ $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ]; 19 – фаялит [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ]; 20 – вода [ $\text{H}_2\text{O}$ ]; 21 – кальсилит [ $\text{KAlSiO}_4$ ]; 22 – гематит [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ]; 23 – магнетит [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]

В результате расчета высокотемпературного взаимодействия исходной фосфорсодержащей шихты с флогопитом получен широкий спектр различных минералов и химических соединений (рис.22). Как видно из данного графического материала, во всем температурном интервале прослеживается относительно высокое и стабильное содержание форстерита и фторапатита. Остальные фосфаты кальция группы апатита претерпевают характерные изменения с последующим их исчезновением по мере повышения температуры. В результате этого имеет место интенсивное образование (витлокита), а свыше  $1100^\circ\text{C}$  достигается стабильное содержание (до 30%) его лимоннорастворимой высокотемпературной модификации трикальцийфосфата  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Одновременно с данным компонентом идет образование и постепенное увеличение содержания с ростом температуры кальсилита, монтичеллита, фаялита, а также снижение содержания лейцита. Выход шпинели практически остается на постоянном уровне.

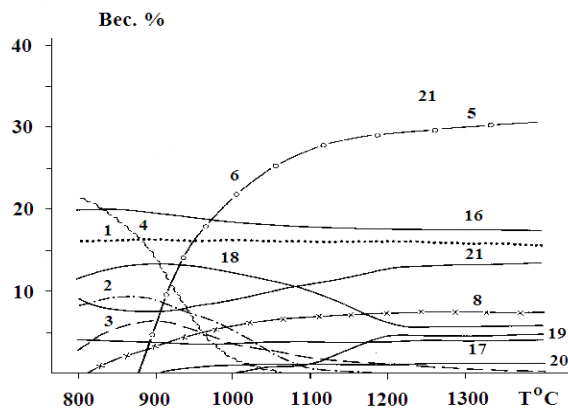


Рис.22. Зависимость содержания образующихся компонентов от температуры нагрева смеси фосфорсодержащего компонента с флюоропатитом (обозначения как на рис.21)

Результаты моделирования процесса спекания исходной фосфорсодержащей шихты с диопсидом (рис.23) позволили установить относительную стабильность последнего в исследуемой системе. Вместе с тем, следует отметить его слабую реакционную способность при нагревании в используемом температурном интервале. Однако следует отметить некоторое снижение содержания диопсида в пределах 900-1100°C, что способствует образованию окерманита. Кроме того, как и в предыдущем варианте, за счет распада фосфатов кальция группы апатита образуется трикальцийфосфат (через образование витлокита на низкотемпературной стадии эксперимента). Содержание фторапатита стабильно во всем температурном интервале. Аналогичное поведение отмечается у монтичеллита и лейцита.

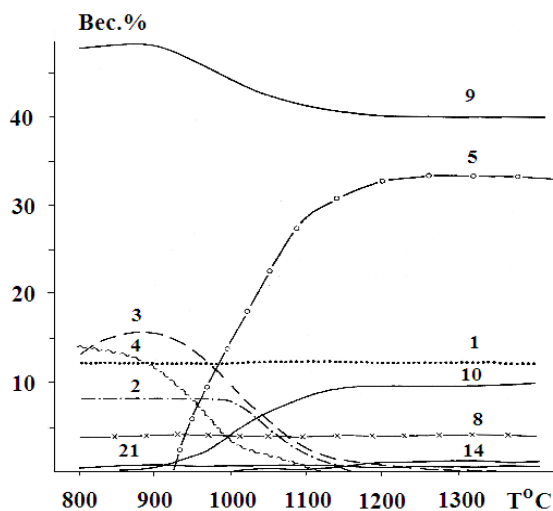


Рис.23. Зависимость содержания образующихся компонентов от температуры нагрева смеси фосфорсодержащего компонента с диопсидом (обозначения как на рис.21)

Анализ графического материала результатов моделирования процесса спекания исходной фосфорсодержащей шихты со смесью форстерита и доломита показал, что 25%-я добавка форстерита к смеси рассмотренного выше варианта (рис.21) вызывает определенные перераспределения среди продуктов разложения исходных компонентов (рис.24). В области низкотемпературного разложения карбонатов (доломит, кальцит) в данной смеси превращение карбонатапатита в оксиапатит осуществляется в тех же температурных пределах. Однако исходный состав шихты оказался источником образования и трикальцийфосфата, но только в виде его высокотемпературной модификации. Характерной особенностью взаимодействия исходной фосфорсодержащей шихты со смесью форстерита и доломита в области высоких температур является факт появления в продуктах новых минералов: мервинита, монтичеллита, а также отсутствие оксида кальция.

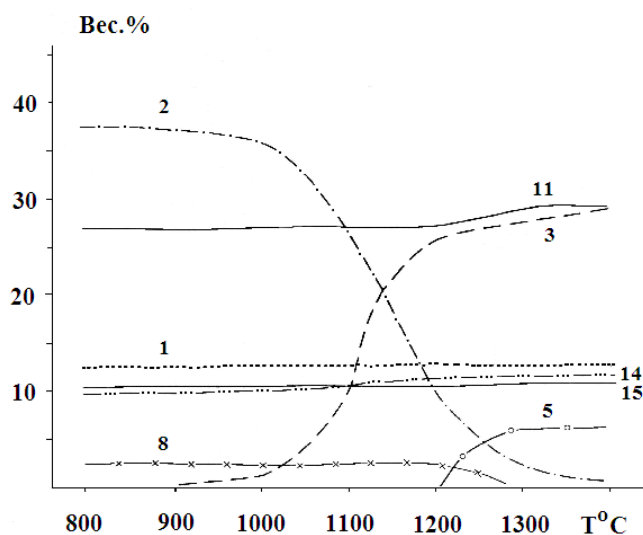


Рис.24. Зависимость содержания образующихся компонентов от температуры нагрева смеси фосфорсодержащего компонента с форстеритом и доломитом (обозначения как на рис.21)

Результаты расчета варианта смеси исходной фосфорсодержащей шихты с форстеритом, доломитом и диопсидом показали, что в продуктах взаимодействия присутствуют компоненты низкотемпературного разложения карбонатов (рис.25). На данном графическом материале прослеживается интересное явление – ступенчатое разложение карбонатапатита. На начальной стадии процесса (область низких температур) образуется оксиапатит, а свыше 1100°C – высокотемпературная модификация трикальцийфосфата. Характерной особенностью реакционного взаимодействия исходной фосфорсодержащей шихты с форстеритом, доломитом и диопсидом является то, что даже при незначительном содержании фаялита в смеси в низкотемпературных продуктах присутствует гематит с его последующим превращением (при повышении температуры в системе) в магнетит.

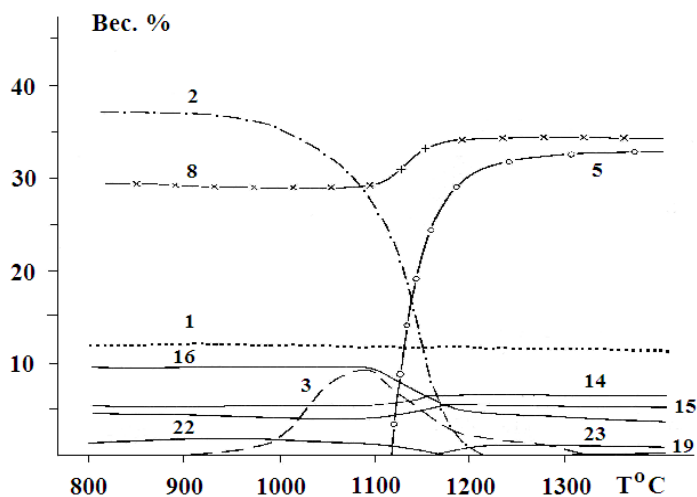


Рис.25. Зависимость содержания образующихся компонентов от температуры нагрева смеси фосфорсодержащего компонента с форстеритом, доломитом и диопсидом (обозначения как на рис.21)

Таким образом, в результате проведенного физико-химического моделирования процесса получения плавящихся магневых фосфатов с использованием шихт различного состава выявлены характерные особенности влияния добавок к исходной фосфорсодержащей шихте. Установлены наиболее оптимальные температурные условия (при  $T > 1100^{\circ}\text{C}$ ) для получения необходимого продукта – плавящихся магневых фосфатов с высоким содержанием  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  из шихты, содержащей в качестве добавок флогопит или диопсид.

### Выводы

В работе на ряде конкретных примеров показана возможность применения методов математического моделирования с целью получения результатов, достаточных для оценки протекания природных процессов, а также планирования оптимально возможных путей переработки минерального сырья. На конкретных результатах численного моделирования показана целесообразность предварительной теоретической проработки любой планируемой экспериментальной работы. Такой подход позволит значительно снизить затраты на поиски оптимальных (экспериментальных) путей переработки минерального сырья.

Результаты теоретического исследования показали высокую корреляцию (аналогичность) с данными экспериментальных исследований. Является важным подтверждением вывода о постоянном присутствии фторапатита в плавящихся магневых фосфатах, что установлено по результатам, полученных экспериментальным путем. Из результатов численного моделирования следует, что определяющими в образовании лимоннорастворимой  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  являются состав шихты и температура ее нагрева, а присутствующий фторапатит не подвергается разложению. Это позволяет считать, что использование рассмотренных выше добавок для получения плавящихся магневых фосфатов

неприемлемо для разложения фторапатита, содержание которого по результатам проведенных расчетов (см. рис.21-25) практически не изменяется при нагревании. Поэтому для получения плавленных магниевых фосфатов, при условии высокого содержания фторапатита в исходном сырье, необходимы иные добавки в шихту (например, углерод, диоксид кремния, которые будут способствовать разложению молекулы фторапатита).

Результатами численного моделирования получения плавленных магниевых фосфатов показана целесообразность предварительной теоретической проработки любой планируемой экспериментальной работы. Такой подход позволит значительно снизить затраты на поиски оптимальных путей переработки минерального сырья.

### **Физико-химическое моделирование процесса кислотного растворения минерального сырья (на примере эвдиалита)**

Процесс растворения веществ, широко используемый в химической промышленности, непосредственно связан с характерными особенностями взаимодействия твердой и жидкой фаз. К особенностям данного гетерогенного процесса можно отнести то, что твердая фаза в ходе реакции претерпевает значительные изменения: простое растворение, растворение с образованием продуктов процесса и т.д. Последний вид процесса растворения широко используется при переработке минеральных сырьевых ресурсов с целью получения необходимых элементов, химических соединений и т.д. Одним из важных источников получения циркония и цирконийсодержащих соединений является минерал эвдиалит.

Эвдиалит является сложным по составу минералом ряда изоморфных соединений, крайними членами которого являются эвдиалит и эвколит. Образование эвдиалита связывают с условиями щелочной среды, и как самостоятельный минерал Хибинского и Ловозерского щелочных массивов (Кольский п-ов) он является концентратором многочисленных (более 16) редких элементов: Zr, Nb, Hf, РЗЭ ( $TR_2O_3$ ) и др. Их переменное количество – в виде катионов и анионов – содержится в его составе на уровне изовалентного и гетеровалентного изоморфизма. В эвдиалите может присутствовать до 14.5%  $ZrO_2$ , а общее содержание РЗЭ ( $TR_2O_3$ ) достигает 7% (Большая советская..., 1978). Содержание оксидов некоторых РЗЭ ( $TR_2O_3$ ) в эвдиалите достигает следующих концентраций:  $La_2O_3$  (0.11-0.24),  $Ce_2O_3$  (0.19-0.30),  $HfO_2$  (0.15-0.36),  $Nd_2O_3$  (0.07),  $Cd_2O_3$  (0.12),  $Dy_2O_3$  (0.1) (Пеков, Подлесных, 2004).

Совместно с эвдиалитом в составе частичных или полных псевдоморфоз (замещение или превращение исходного минерала) встречаются многочисленные минералы, которые являются продуктом природного его преобразования. К ним относятся: вадеит ( $K_2ZrSi_3O_9$ ), катаплеит ( $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$  – гидротермальный), гейдоннеит ( $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$ ), умбит ( $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$ ), цирсиалит ( $Na_6CaZrSi_6O_{18}$ ), келдышит [ $Na_3HZr_2(Si_2O_{14})_2$ ], паракелдышит ( $Na_2ZrSi_2O_{14}$ ), ловозерит ( $Na_2CaZr[Si_6O_{12}(OH,O)_6] \cdot H_2O$ ) и др. Кроме того, известно, что за счет атмосферного воздействия (выветривание, влага) происходит практически полное разрушение кристалла эвдиалита с выносом Si, Ca, Na и накоплением  $ZrO_2$  и  $Fe_2O_3$  (Костылева, 1933), т.е. эвдиалит относительно растворяется водой в течение длительного геологического времени.

Присутствие в эвдиалите значительного количества циркония, редкоземельных и других элементов для исследователя представляет определенный интерес с точки зрения его использования в качестве перспективного минерального сырья для производства различных химических соединений и, соответственно, в качестве сырья для последующего использования в промышленности (Башилов, 1933). Из литературных данных (Костылева, 1933) известно, что первые попытки извлечения  $ZrO_2$  путем растворения эвдиалита были проведены в конце XIX века. Уже тогда были получены положительные результаты и установлено, что эвдиалит хорошо растворяется в разбавленных кислотах. Последующими технологическими работами по кислотному растворению эвдиалита с использованием  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  (Тищенко, Сидоркина, 1935; Химическая., 1986; Переработка., 2003 и др.) было установлено, что на данный процесс оказывают влияние концентрация кислот, величина отношения жидкой фазы к твердым компонентам, образование геля диоксида кремния и т.д.

Предполагается, что в качестве возможных химических соединений циркония и ниобия, которые могут быть получены при растворении эвдиалита кислотами, по литературным данным (Лобанова, 1983; Некрасов, 1969 и др.), известны следующие:

$ZrO_2$  – бадделеит;  $ZrSiO_4$  – циркон;

$Zr(SO_4)_2$  – существует только в концентрированной серной кислоте;

$ZrOSO_4$  – существует только в разбавленной серной кислоте.

Сульфаты циркония как комплексные кислоты и их соли, типа  $K_2[Zr(SO_4)_2O_2] \cdot 3H_2O$ ;

$Nb_2O_4SO_4$ ;  $Nb_2O(SO_4)_4$ .

$ZrCl_4$  и  $ZrOCl_2$  в водной среде образуют комплексы типа  $[Zr_p(H_2O)_n(OH)_m]^{(4p-m)+}$ .

$ZrOCl_2$  сильно гидролизует водой, образуя  $[ZrOCl_4]^{-2}$  и  $[ZrO]^{+2}$ .

$Nb_2O_5$  – в водной среде сильно гидролизован, а при подкислении выделяется в виде белого студенистого осадка  $Nb_2O_5 \cdot H_2O$ .

$NbCl_5$  в водной среде превращается в  $H_3NbO_4$ .

$Zr(NO_3)_4$  и  $ZrO(NO_3)_2$  образуют с водой кристаллогидраты.

Выражается сомнение в возможном существовании в растворах катиона  $Zr^{+4}$ .

Для равновесных или локально равновесных процессов расчет параметров состояния позволяет с относительно высокой точностью моделировать реальные условия и представлять информацию, которую обычно трудно получить экспериментальным путем. Аппарат математического программирования к гиббсовской теории гетерогенного равновесия в открытых системах, широко используемый для физико-химического моделирования сложных химических равновесий, вполне пригоден при анализе процессов, сопровождаемых химическими и фазовыми превращениями в широком интервале температур и давлений. В исходных условиях для решения таких задач и при условии равновесного состояния в гетерогенной мультисистеме одновременно могут присутствовать водный раствор электролита, конденсированные фазы, газовые смеси и другие фазы различного агрегатного состояния.

В исследуемых моделях должно быть учтено, что валовой состав эвдиалита внутри системы изменяется в ходе процесса растворения до установления равновесия. Вместе с тем, используемая ассоциация химических соединений и ионов в системе должна соответствовать избранной матрице и, конечно, изучаемому процессу. Важным фактором также является обнаружение и

соответствие фаз и отдельных компонентов (в том числе возможных и предполагаемых) базовой модели. Выполнение данных требований необходимо в связи с тем, что за основу расчета берется исходный химический состав эвдиалита, находящегося на исходной стадии изучаемого процесса.

Моделируемые системы и процессы должны, по возможности, адекватно учитывать протекающие в реальных системах процессы и не должны выходить за границы теоретически оправданной области их использования. Так, изменение активности воды в минерализованных водных растворах обусловлено гидратацией растворенных веществ, снижением концентрации "свободных" молекул воды. В водных растворах взаимодействие между заряженными частицами сравнивается с таковыми в бесконечно разбавленном растворе, где коэффициент активности  $\gamma=1$ . Наибольшее признание получила модель коэффициентов активности Дебая-Хюккеля, основанная на учете электростатического взаимодействия между ионами противоположного знака в среде с известной диэлектрической проницаемостью. Из сравнения экспериментальных и теоретических данных известно, что применение модели Дебая-Хюккеля ограничено растворами с ионной силой меньше единицы. В высококонцентрированных водных растворах различного состава предложено использовать для двойных и тройных взаимодействий между заряженными и нейтральными частицами модель Питцера. К сожалению, для элементов с высокой степенью комплексообразования данную модель использовать некорректно (если не учтены процессы ассоциации в минерализованных водах).

Данным исследованием предполагается установить, какие компоненты при растворении эвдиалита могут образоваться в жидкой и твердой фазах. Предполагаемый список минералов, химических соединений, ионов и т.д., которые необходимо учесть в мультисистемах, определяется элементарным составом моделей и наличием в справочной литературе термодинамических данных. Введение в модель некоторых минералов (продуктов природного преобразования эвдиалита), а также химических соединений и ионов оказалось невозможным из-за отсутствия необходимой термодинамической информации. Термодинамические данные необходимых химических соединений, комплексов и ионов для расчета равновесий в мультисистемах взяты из указанной выше справочной литературы и банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО (2006, приложение). Точность расчетов с помощью метода минимизации свободной энергии определяется, соответственно, погрешностью исходной термодинамической информации.

В качестве исходных данных для модельных исследований процесса кислотного растворения эвдиалита были рассмотрены два варианта.

1. Численное моделирование процесса растворения эвдиалита (теоретический состав). Принятая нами ранее за основу теоретическая химическая формула эвдиалита (с молекулярной массой 2789.6105) имеет следующее выражение:



Для проведения данного этапа исследования было использовано это формульное выражение эвдиалита и создана мультисистема, которая содержала в своем составе независимые компоненты (элементы) Si-Zr-Fe-Ca-Na-H-O.

2. По данным химического анализа концентрата эвдиалита (молекулярная масса 2827.9576) был проведен расчет его формульного



выражения. В результате расчета получена следующая формула, которая выглядит следующим образом:



Для проведения исследования было использовано данное выражение эвдиалита и создана мультисистема, которая содержала в своем составе независимые компоненты (элементы) Si-Ti-Zr-Nb-Al-Fe-Ca-Mg-Mn-Sr-Na-K-H-O.

Численное моделирование процесса растворения эвдиалита кислотами проводилось с использованием рассчитанных ранее нами (Каржавин, 1993) его термодинамических величин (табл.16).

Предназначенные для исследования мультисистемы включали наряду с твердой фазой и водный раствор с растворенными частицами. В модели были учтены наиболее важные растворенные формы элементов мультисистем – свободные ионы, гидрокомплексы, а для макрокомпонентов – серу-, азот- и хлорсодержащие комплексы. В процессе предварительных расчетов некоторые комплексы ряда элементов нигде не преобладают, что позволило их не включать в модель.

Расчет векторного состава (вектор  $b$ ) независимых компонентов для создания мультисистем проводился путем перерасчета результатов химического анализа (состава) на их мольное содержание в 1 кг эвдиалита. Химический состав эвдиалита в виде массовых процентов оксидов и содержание элементов в молях на килограмм для обоих вариантов представлены в табл.17.

1. Физико-химическое исследование процесса растворения эвдиалита (теоретический состав) осуществлялось при воздействии на него соляной, серной и азотной кислот. Для проведения численного моделирования процесса растворения эвдиалита (теоретический состав) были созданы мультисистемы, основой состава которых являлись следующие независимые компоненты (элементы) – Si-Fe-Ca-Zr-Na-H-O. Расчетные матрицы мультисистем представлены зависимыми компонентами (минералы, химические соединения) и флюидной фазой сложного состава (катионы, анионы). Количество компонентов во флюидах зависело от используемой для растворения эвдиалита кислоты и составляло: 38 (HCl); 36 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 27 (HNO<sub>3</sub>).

Рассчитанные составы векторов  $b$  соляной, серной и азотной кислот различной концентрации представлены в табл.18.

Следует отметить, что для проведения численного моделирования мультисистем был использован **суммарный вектор В**, в который включены исходный состав векторов  $b$  элементов эвдиалита и рассчитанные составы векторов  $b$  для каждой из кислот – соляной, серной и азотной – различной концентрации.

Результаты численного моделирования процесса растворения эвдиалита (теоретический состав) водой и смесью воды и соляной кислоты представлены в табл.19. Согласно данным результата расчета процесса растворения эвдиалита с водой, установлено, что полученный раствор обладает высокой щелочностью и восстановительными условиями. Раствор представлен характерным для щелочной среды ионным составом (гидроксиды железа и кальция, отрицательные ионы мета- и ортокремневой кислот, иона  $\text{HZrO}_3^-$  и др.) и новообразованными компонентами твердой фазы с их относительно высоким содержанием (гидроксид кальция, циркон, диоксид кремния, трисиликат натрия, при следовом содержании эвдиалита). Низкая величина ионной силы раствора соответствует условиям, при которых величина коэффициентов активности компонентов раствора имеет незначительные отличия.

Таблица 16

## Термодинамические величины эвдиалита

$V_{298}^0$ , Дж/бар	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$-\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + bT + cT^2$		
						a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$
83.3063	3.3426	34721.528	32497.853	1829.986	272.098	1088.834	-3.058	725.214

Таблица 17

## Исходный состав элементов эвдиалита для векторов b

Вариации содержания, масс. %	Оксиды	Теоретический состав		Состав концентрата	
		масс. %	элементы, моль/кг	масс. %	элементы, моль/кг
48.15-52.03	SiO <sub>2</sub>	51.692671	8.603357	50.00	8.133081
0.37-0.65	TiO <sub>2</sub>	—	—	3.00	0.353612
10.55-14.83	ZrO <sub>2</sub>	13.251622	1.075420	12.00	0.954753
0.62-2.60	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0.60	0.0707224
0.07-1.18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3.60	0.707224
0.31-4.08	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	4.90	0.707224
2.21-6.22	FeO	7.726288	1.075420	—	—
6.52-12.18	CaO	12.061347	2.150839	6.00	1.060837
0.09-0.34	MgO	—	—	1.00	0.247529
0.25-2.87	MnO	—	—	2.50	0.353612
0.28-1.57	SrO	—	—	2.00	0.176806
11.44-15.28	Na <sub>2</sub> O	13.330665	4.301678	12.00	3.889734
0.18-1.39	K <sub>2</sub> O	—	—	1.10	0.353612
0.80-2.53	H <sub>2</sub> O	1.937399	2.150839	1.30	2.121672
	$\Sigma O$	—	25.81007	—	26.072894

Составы векторов  $\mathbf{b}$  HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> различной концентрации

## HCl 37 масс. % (const)

Раствор			Содержание компонентов в растворе, г		Содержание компонентов в растворе, моли		Содержание элементов в растворе (вектор $\mathbf{b}$ ), моль/кг		
		ж/т	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	H	Cl	O
1	–	1	–	1000	–	55.508373	111.16757	–	55.508373
2	+ 1 кг HCl	1	370	630	10.147929	34.970312	80.088495	10.147929	34.970312
3	+ 1.5 кг HCl	1.5	555	945	15.221893	52.455468	120.13271	15.221880	52.455468
4	+ 2 кг HCl	2	740	1260	20.295858	69.940620	160.17695	20.295858	69.940620
5	+ 3 кг HCl	3	1110	1890	30.443709	104.91093	240.26542	30.443787	104.91093
6	+ 4 кг HCl	4	1480	2520	40.591720	139.88124	320.35420	40.591716	139.88124
7	+ 5 кг HCl	5	1850	3150	50.739645	174.85155	400.44274	50.739645	174.85155

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 94.5 масс. % (приведено к 100%)

	Содержание компонентов в растворе, г		Содержание компонентов в растворе, %		Содержание элементов в растворе (вектор $\mathbf{b}$ ), моль/кг		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H	S	O
1	1500	–	150	–	30.587460	15.293730	61.174829
2	1000	–	100	–	20.391640	10.195820	40.783281
3	1000	500	66.666666	33.333333	50.600005	6.797214	45.991643
4	1000	1000	50.00	50.00	65.704192	5.097910	48.145826
5	1000	2000	33.333333	66.666666	80.808775	3.398607	50.600006
6	1000	3000	25.00	75.00	88.360470	2.548955	51.829100
7	–	1000	–	100	111.167570	–	55.508373

Окончание таблицы 18

HNO<sub>3</sub> 65 масс. % (приведено к 100%)

	+HNO <sub>3</sub>	Содержание компонентов в растворе, г		Содержание компонентов в растворе, %		Содержание элементов в растворе (вектор b), моль/кг		
		HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H	N	O
1	–	–	1000	–	100	111.167570	–	55.508373
2	+ 1 М	63.1290	1000	5.927764	94.072240	105.376660	0.940722	55.040137
3	+ 3 М	189.9387	1000	15.898464	84.101540	95.905711	2.538919	54.300152
4	+ 5 М	315.0645	1000	23.958103	76.041900	88.221337	3.802095	53.615906
5	+ 10 М	630.1290	1000	38.655161	61.344840	74.237528	6.134484	52.454973

Таблица 19

Результаты расчета процесса растворения 1 кг эвдиалита (теоретический состав) соляной кислотой

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	1 кг HCl	1.5 кг HCl	2 кг HCl	3 кг HCl	4 кг HCl	5 кг HCl
Zr <sup>+4</sup>	—	—	19.09	6.46	0.03	0.026	0.04
ZrOCl <sub>2</sub>	—	—	—	—	5.21	—	—
ZrCl <sup>+3</sup>	—	—	34.7	15.03	0.13	10.38	16.18
ZrCl <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	—	—	1.86·10 <sup>4</sup>	1.24·10 <sup>5</sup>	8.63·10 <sup>4</sup>	151.03	249.80
ZrO <sup>+2</sup>	—	—	сл.	сл.	—	0.0007	0.0008
HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.95	сл.	—	—	—	—	—
Zr(OH) <sup>+3</sup>	—	—	0.0014	сл.	сл.	0.0066	0.0086
Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	—	—	0.0001	сл.	сл.	0.0005	0.0005
Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	—	—	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Ca <sup>+2</sup>	2.98	0.05	0.0004	сл.	сл.	0.023	0.016
CaCl <sup>+</sup>	—	3.96·10 <sup>3</sup>	340.16	46.23	1.93	1.64·10 <sup>3</sup>	1.25·10 <sup>3</sup>
Ca(OH) <sup>+</sup>	682.99	сл.	—	—	—	сл.	сл.
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.52	—	—	—	—	—	—
CaCl <sub>2</sub>	—	3.16·10 <sup>5</sup>	2.24·10 <sup>5</sup>	1.69·10 <sup>5</sup>	1.18·10 <sup>5</sup>	8.82·10 <sup>4</sup>	7.13·10 <sup>4</sup>
Fe <sup>+2</sup>	63.72	37.33	0.1	0.0007	сл.	154.26	110.90
Fe(OH) <sup>+</sup>	1.78·10 <sup>4</sup>	0.04	сл.	—	—	сл.	сл.
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	241.74	—	—	—	—	—	—
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	49.62	—	—	—	—	—	—
FeCl <sub>2</sub>	—	1.80·10 <sup>5</sup>	1.28·10 <sup>5</sup>	9.66·10 <sup>4</sup>	6.74·10 <sup>4</sup>	4.90·10 <sup>4</sup>	3.97·10 <sup>4</sup>
FeCl <sup>+</sup>	—	2.63·10 <sup>3</sup>	166.68	17.06	0.46	1.72·10 <sup>3</sup>	1.31·10 <sup>3</sup>
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	722.42	0.0001	—	—	—	сл.	сл.
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	2.92·10 <sup>3</sup>	сл.	—	—	—	—	—
H <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	сл.	0.0003	8.89·10 <sup>3</sup>	1.48·10 <sup>4</sup>	5.20·10 <sup>4</sup>	3.15·10 <sup>3</sup>	3.33·10 <sup>3</sup>
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.55·10 <sup>3</sup>	0.0006	—	—	—	сл.	сл.
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	20.59	11.34	9.63	9.79	7.71	5.30	5.02
Na <sup>+</sup>	0.21	6.73·10 <sup>4</sup>	1.18·10 <sup>4</sup>	1.54·10 <sup>3</sup>	52.35	2.82·10 <sup>4</sup>	2.24·10 <sup>4</sup>
NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.24	0.15	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
NaCl	—	1.20·10 <sup>5</sup>	2.06·10 <sup>5</sup>	1.74·10 <sup>5</sup>	1.34·10 <sup>5</sup>	2.38·10 <sup>4</sup>	8.00·10 <sup>4</sup>

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	1 кг HCl	1.5 кг HCl	2 кг HCl	3 кг HCl	4 кг HCl	5 кг HCl
NaOH	сл.	сл.	–	–	–	–	–
HCl	–	сл.	70.20	602.17	3.46·10 <sup>4</sup>	3.15	3.61
Cl <sup>-</sup>	–	1.07·10 <sup>5</sup>	1.59·10 <sup>5</sup>	1.88·10 <sup>5</sup>	2.74·10 <sup>5</sup>	4.47·10 <sup>5</sup>	4.70·10 <sup>5</sup>
OH <sup>-</sup>	143.53	сл.	–	–	–	сл.	сл.
H <sup>+</sup>	сл.	0.0002	3.66·10 <sup>3</sup>	3.54·10 <sup>3</sup>	6.06·10 <sup>3</sup>	1.14·10 <sup>4</sup>	1.23·10 <sup>4</sup>
Твердые компоненты, масс. %							
Эвдиалит	0.0006	–	–	–	–	–	–
α-SiO <sub>2</sub>	6.05	59.51	72.14	99.997	100	69.41	69.38
ZrSiO <sub>4</sub>	21.13	29.50	27.85	–	–	30.58	30.61
ZrCl <sub>2</sub>	–	0.0014	0.0054	0.0035	–	0.011	0.009
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	55.84	10.99	–	–	–	–	–
Ca(OH) <sub>2</sub>	16.98	–	–	–	–	–	–
Фазовый состав, масс. %							
Эвдиалит	0.0003	–	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O	53.35	66.59	74.91	83.29	89.07	87.14	89.32
α-SiO <sub>2</sub>	2.80	19.88	18.10	16.70	10.93	8.92	7.41
ZrSiO <sub>4</sub>	9.86	9.86	6.49	–	–	3.93	3.26
ZrCl <sub>2</sub>	–	0.0005	0.0014	0.0006	–	0.0015	0.001
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	26.05	3.67	–	–	–	–	–
Ca(OH) <sub>2</sub>	7.94	–	–	–	–	–	–
Eh, в	-1.622	-3.154	-2.187	-2.134	-1.402	-2.312	-2.306
pH	11.898	5.844	-2.022	-2.514	-3.514	-1.052	-1.086
I, ион. сила	0.366	3.011	4.606	6.056	8.265	12.060	13.261
ΣV, см <sup>3</sup>	1027.03	935.25	1274.78	1603.38	2191.74	2852.47	3482.96
V, H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup>	963.49	742.86	1066.49	1414.18	2026.72	2641.87	3273.15

ПРИМЕЧАНИЕ. В таблицах 19-21, 23 для сравнения представлены результаты численного моделирования процесса растворения эвдиалита водой с полученными данными влияния различных концентраций кислот на эвдиалит в исследуемых системах.

Из данных табл.19 и выборочной иллюстрации результатов численного моделирования (рис.26, 27) видно, что влияние соляной кислоты на процесс растворения эвдиалита имеет некоторые характерные особенности. По мере повышения концентрации соляной кислоты система становится более кислой по pH и имеет восстановительные условия по Eh. Значительное изменение величины ионной силы раствора характеризуют условия, при которых коэффициенты активности компонентов в растворе начинают сильно отличаться между собой. При данных условиях в растворе отмечается присутствие положительного иона ортокремневой кислоты, а также хлорсодержащих ионов циркония, кальция и железа, и даже  $Zr^{+4}$ . Наряду с ионами натрия и хлора в растворе присутствует значительная концентрация равновесного с ними хлорида натрия. В продуктах исследуемого процесса твердая фаза представлена диоксидом кремния и цирконом. Следует отметить интересный факт несколько неожиданного влияния 3 кг соляной кислоты на процесс растворения 1 кг эвдиалита. В растворе резко увеличивается содержание HCl, сопровождаемое снижением величины pH, а в продуктах разложения появляется  $ZrOCl_2$  и уменьшается содержание ионов  $ZrCl^{+3}$ ,  $CaCl^+$ ,  $FeCl^+$  и  $Na^+$ .

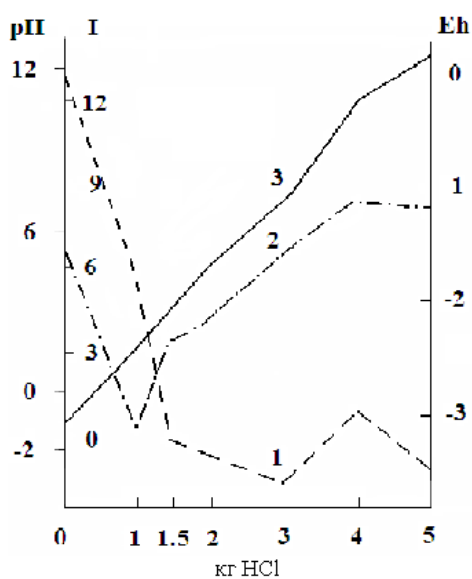


Рис.26. Зависимость кислотно-основных свойств (1), окислительно-восстановительной величины (2) и ионной силы раствора (3) в зависимости от содержания в системе (кг) соляной кислоты (теоретический состав эвдиалита)

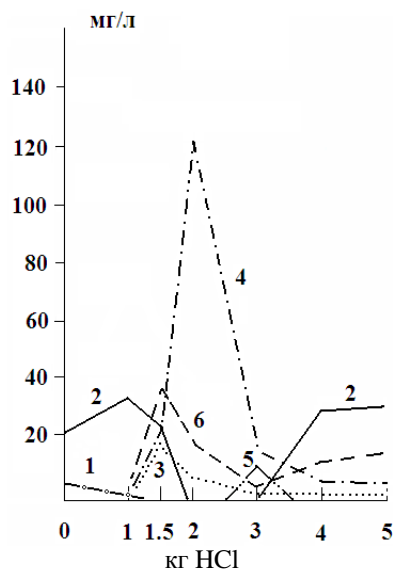


Рис.27. Изменение содержания в продуктах растворения эвдиалита (теоретический состав) соляной кислотой (ионный состав раствора):  
 1 –  $HZrO_3^-$ ; 2 –  $ZrSO_4$  (вес.%);  
 3 –  $Zr^{+4}$ ; 4 –  $ZrCl_2^{+2} \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $ZrOCl_2$ ;  
 6 –  $ZrCl^{+3}$

Результаты численного моделирования процесса растворения эвдиалита (теоретический состав) серной кислотой (Каржавин, 2007) представлены в табл.20 и выборочно проиллюстрированы на рис.28, 29. Из представленных данных следует, что концентрация серной кислоты является определяющей

в образовании фазового и ионного состава раствора и его кислотно-основных свойств. Состав раствора, образованный при взаимодействии разбавленных растворов серной кислоты с эвдиалитом, представлен ионами гидроксидов железа и кальция, отрицательными ионами мета- и ортокремневой кислот, а также  $\text{HZrO}_3^-$  и др. По мере повышения концентрации серной кислоты система в целом щелочная и имеет восстановительные условия. Ионная сила раствора относительно стабильная, при этом коэффициенты активности компонентов в растворе незначительно отличаются между собой. Несколько отличным оказался состав раствора, образованный при растворении эвдиалита концентрированной серной кислотой. Среда становится кислой по pH и имеет восстановительные условия по Eh. В составе раствора появляются ионы  $\text{Fe}^{+2}$ , сульфатов циркония и железа, отрицательные ионы ортокремневой кислоты, а также следовое содержание иона  $\text{Zr}^{+4}$ . В продуктах исследуемого процесса твердая фаза оказалась в обоих случаях аналогичной и представлена диоксидом кремния, цирконом, гидросульфатом натрия и сульфатом кальция.

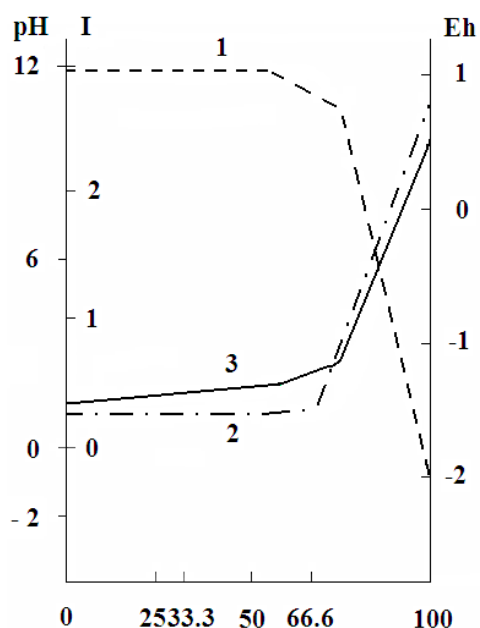


Рис.28. Зависимость кислотно-основных свойств (1), окислительно-восстановительной величины (2) и ионной силы раствора (3) в зависимости от концентрации серной кислоты

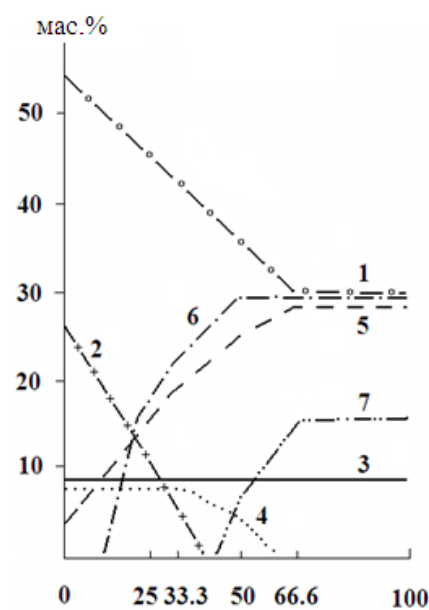


Рис.29. Изменение содержания в продуктах растворения эвдиалита серной кислотой (фазы): 1 –  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ; 3 –  $\text{ZrSiO}_4$ ; 4 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 5 –  $\alpha\text{-SiO}_2$ ; 6 –  $\text{NaHSO}_4$ ; 7 –  $\text{CaSO}_4$



Результаты расчета процесса растворения эвдиалита (теоретический состав) серной кислотой

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Zr <sup>+4</sup>	–	–	–	–	–	0.0001
HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.95	2.08	2.13	2.24	0.383	-
Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	–	–	–	–	–	сл.
Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	–	–	–	–	–	сл.
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	–	–	–	–	–	0.218
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	–	–	–	–	–	0.0059
Ca <sup>+2</sup>	2.98	2.44	2.24	1.88	0.0007	0.0042
CaOH <sup>+</sup>	682.94	598.47	565.78	502.91	0.0423	–
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.52	0.508	0.506	0.503	Сл.	–
CaSO <sub>4</sub>	–	–	–	225.74	223.24	161.54
Fe <sup>+2</sup>	63.72	67.17	68.22	69.78	446.71	3.50·10 <sup>4</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	7.83·10 <sup>4</sup>	1.05·10 <sup>5</sup>	1.19·10 <sup>5</sup>	1.51·10 <sup>5</sup>	1.21·10 <sup>5</sup>	сл.
Fe(OH) <sup>+</sup>	1.78·10 <sup>4</sup>	2.10·10 <sup>4</sup>	2.24·10 <sup>4</sup>	2.54·10 <sup>4</sup>	5.38·10 <sup>4</sup>	–
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	241.74	350.20	406.36	547.17	76.82	–
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	49.62	79.28	95.58	138.58	3.78	–
FeSO <sub>4</sub>	–	–	–	2.54	6.80·10 <sup>4</sup>	1.31·10 <sup>6</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	2.16·10 <sup>6</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	–	–	–	35.02	3.53·10 <sup>4</sup>	377.58
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	–	–	–	сл.	Сл.	1.47·10 <sup>5</sup>
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	722.42	764.37	780.99	813.20	128.65	сл.
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9.92·10 <sup>3</sup>	1.17·10 <sup>4</sup>	1.25·10 <sup>4</sup>	1.41·10 <sup>4</sup>	442.18	-
H <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	сл.	сл.	сл.	сл.	Сл.	171.69
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.55·10 <sup>3</sup>	2.76·10 <sup>3</sup>	2.85·10 <sup>3</sup>	3.02·10 <sup>3</sup>	614.45	сл.
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	20.58	20.18	19.99	19.54	18.83	3.82
Na <sup>+</sup>	0.21	0.19	0.18	–	–	–

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 кг H <sub>2</sub> O	1 кг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub>	0.24	0.233	0.230	—	—	—
NaOH	сл.	—	—	—	—	—
OH <sup>-</sup>	143.55	150.68	153.42	158.52	22.79	сл.
H <sup>+</sup>	сл.	сл.	сл.	сл.	Сл.	265.39
Твердые компоненты, масс. %						
Эвдиалит	0.0006	0.0002	сл.	—	—	—
α-SiO <sub>2</sub>	6.05	24.72	29.42	32.61	30.99	31.01
ZrSiO <sub>4</sub>	21.13	16.97	15.93	14.41	13.52	13.51
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	55.84	18.28	8.84	—	—	—
NaHSO <sub>4</sub>	—	26.35	32.97	37.75	35.42	35.41
CaSO <sub>4</sub>	—	—	—	7.91	20.07	20.07
Ca(OH) <sub>2</sub>	16.98	13.67	12.84	7.31	—	—
Фазовый состав, масс. %						
Эвдиалит	0.0003	0.0003	0.0002	—	—	—
H <sub>2</sub> O	53.35	41.93	38.12	31.60	27.08	27.07
α-SiO <sub>2</sub>	2.82	14.36	18.20	22.31	22.60	22.61
ZrSiO <sub>4</sub>	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	26.05	10.61	5.47	—	—	—
NaHSO <sub>4</sub>	—	15.30	20.40	25.82	25.82	25.82
CaSO <sub>4</sub>	—	—	—	5.41	14.64	14.64
Ca(OH) <sub>2</sub>	7.94	7.94	7.94	5.00	—	—
Eh, в	-1.622	-1.624	-1.625	-1.577	-1.531	0.554
pH	11.898	11.942	11.961	11.999	11.359	-0.029
I, ион. сила	0.366	0.428	0.455	0.512	1.134	2.15
V <sub>общ., см<sup>3</sup></sub>	1027.03	886.54	839.74	740.59	637.29	329.59
V <sub>H<sub>2</sub>O, см<sup>3</sup></sub>	963.49	735.89	660.02	529.87	424.39	116.57

Результаты численного моделирования процесса растворения эвдиалита (теоретический состав) азотной кислотой представлены в табл.21 и частично на рис.30, 31. Из представленного расчетного материала видно, что независимо от концентрации азотной кислоты получаемый раствор имеет щелочную среду и восстановительные условия при практически постоянной величине Eh. При этом величина ионной силы раствора имеет тенденцию с ростом концентрации азотной кислоты снижаться. Это означает, что коэффициенты активности компонентов становятся очень близкими по величине, а толщина слоя ионной атмосферы увеличивается. Из компонентов, в растворе содержащих цирконий, установлены  $Zr(OH)_4$ ,  $Zr(NO_3)_4$ , а также ионы  $HZrO_3^-$  и  $Zr(NO_3)_2^{+2}$ . Наряду с ними в растворе присутствуют кальцийсодержащие ионы, отрицательные ионы мета- и ортокремневой кислот и др. Расчетные данные позволили установить, что твердая фаза представлена относительно высоким содержанием трисиликата натрия, а также цирконом, гидроксидом кальция и диоксидом кремния, при следовом содержании эвдиалита.

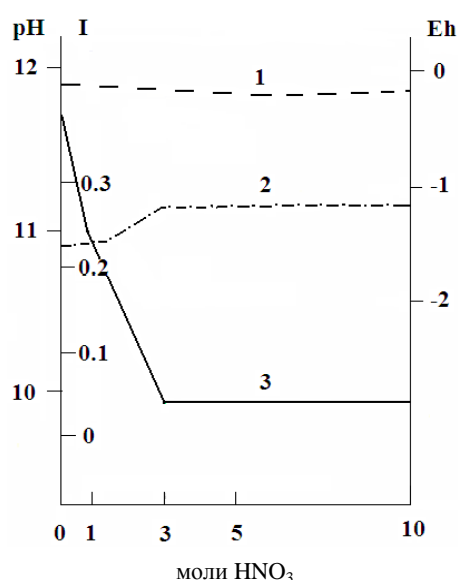


Рис.30. Зависимость кислотно-основных свойств (1), окислительно-восстановительной величины (2) и ионной силы раствора (3) в зависимости от концентрации азотной кислоты

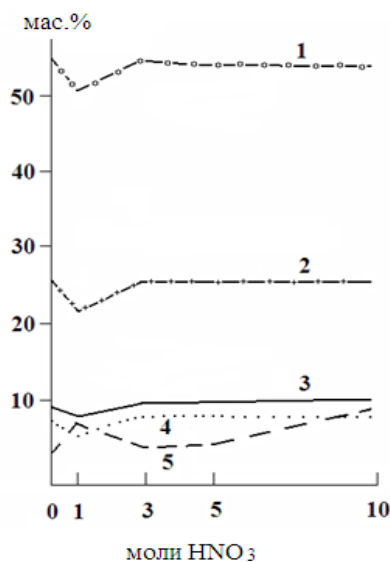


Рис.31. Изменение содержания в продуктах растворения эвдиалита азотной кислотой (фазы): 1 - H<sub>2</sub>O; 2 - Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>; 3 - ZrSiO<sub>4</sub>; 4 - Ca(OH)<sub>2</sub>; 5 - α-SiO<sub>2</sub>

Для проведения численного моделирования процесса растворения концентрата эвдиалита была создана более сложная мультисистема, которая содержала в своем составе следующие независимые компоненты (элементы) – Si-Ti-Zr-Nb-Al-Fe-Ca-Mg-Mn-Sr-Na-K-H-O. Расчетная матрица мультисистемы представлена 59 зависимыми компонентами (химические соединения) и жидкой фазой, включающей в своем составе катионы и анионы, в соответствии с используемой для растворения концентрата эвдиалита соляной кислотой.

Таблица 21

Результаты расчета процесса растворения 1 кг эвдиалита (теоретический состав) азотной кислотой

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	1 моль HNO <sub>3</sub>	3 моля HNO <sub>3</sub>	5 молей HNO <sub>3</sub>	10 молей HNO <sub>3</sub>
HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.95	1.54	0.69	0.69	0.68
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	–	4.26·10 <sup>4</sup>	–	–	–
Zr(OH) <sub>4</sub>	–	–	2.91·10 <sup>5</sup>	2.84·10 <sup>5</sup>	2.67·10 <sup>5</sup>
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	–	–	3.29·10 <sup>5</sup>	1.92·10 <sup>5</sup>	4.34·10 <sup>5</sup>
Ca <sup>+2</sup>	2.98	4.95	12.53	12.41	12.09
Ca(OH) <sup>+</sup>	682.94	969.50	1.78·10 <sup>3</sup>	1.76·10 <sup>3</sup>	1.73·10 <sup>3</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.52	–	–	–	–
Fe <sup>+2</sup>	63.72	46.38	–	–	–
Fe(OH) <sup>+</sup>	1.78·10 <sup>4</sup>	9.61·10 <sup>3</sup>	–	–	–
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	241.74	71.18	–	–	–
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	49.62	10.37	–	–	–
Fe(OH) <sub>2</sub>	–	2.97·10 <sup>4</sup>	–	–	–
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	1.23·10 <sup>5</sup>	1.34·10 <sup>5</sup>	1.59·10 <sup>5</sup>
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	722.42	582.62	266.60	264.91	261.12
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	9.92·10 <sup>3</sup>	5.44·10 <sup>3</sup>	832.47	827.51	815.14
H <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.55·10 <sup>3</sup>	1.89·10 <sup>3</sup>	704.36	692.90	666.85
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	20.58	20.81	16.01	15.58	14.63
Na <sup>+</sup>	0.21	0.29	0.49	0.48	0.47
NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.24	0.24	0.19	0.19	0.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–	–	сл.	сл.	сл.
OH <sup>-</sup>	143.55	117.84	54.51	54.16	53.39
H <sup>+</sup>	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.

Окончание таблицы 21

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	1 моль HNO <sub>3</sub>	3 моля HNO <sub>3</sub>	5 молей HNO <sub>3</sub>	10 молей HNO <sub>3</sub>
Твердые компоненты, масс. %					
Эвдиалит	0.0006	12.55	–	–	–
α-SiO <sub>2</sub>	6.05	13.53	6.78	6.79	6.80
ZrSiO <sub>4</sub>	21.13	16.63	20.98	20.98	20.97
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	55.84	43.96	55.43	55.44	55.42
Ca(OH) <sub>2</sub>	16.98	13.33	16.78	16.79	16.81
Фазовый состав, масс. %					
Эвдиалит	0.0003	6.22	–	–	–
H <sub>2</sub> O	53.35	50.46	53.05	53.01	52.99
α-SiO <sub>2</sub>	2.80	6.70	3.19	3.19	8.20
ZrSiO <sub>4</sub>	9.86	8.24	9.85	9.86	9.86
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	26.05	21.78	26.04	26.05	26.05
Ca(OH) <sub>2</sub>	7.94	6.60	7.88	7.89	7.90
Eh, в	-1.622	-1.614	-1.191	-1.191	-1.191
pH	11.898	11.779	11.559	11.567	11.585
I, ион. сила	0.366	0.210	0.041	0.041	0.040
ΣV, см <sup>3</sup>	1027.03	1062.44	800.02	742.06	636.88
V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , см <sup>3</sup>	963.49	927.54	733.72	675.73	570.50

Для численного моделирования были использованы мультисистемы, в которых предусмотрено оценить процесс растворения эвдиалита водой, соляной кислотой (при различном отношении ж/тв), причем при разных температурах. Результаты расчета состава вектора  $b$  раствора соляной кислоты для различных величин отношения жидкой фазы (соляная кислота) к твердой фазе (эвдиалит) представлены в табл.22.

Результаты физико-химического моделирования процесса растворения эвдиалита соляной кислотой при стандартных условиях и различных величинах отношения жидкости (соляная кислота) к твердому компоненту (эвдиалит) представлены в табл.23 и частично на рис.32-34. Из представленного расчетного материала следует, что эвдиалит (концентрат) растворим в воде с образованием соответствующего состава продуктов процесса. По данным табличного и графического материала видно, что эвдиалит действительно хорошо растворим в соляной кислоте, причем ее влияние на этот процесс имеет некоторые характерные особенности. Так, с увеличением величины ж/тв, т.е. количества соляной кислоты в растворе, система по координате рН становится более кислой, а значения Eh при этом отвечают восстановительным условиям. Окислительно-восстановительный потенциал является термодинамической характеристикой, которая зависит от химического состава и соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества. Он связан с изменением свободной энергии Гиббса. Поэтому установленное резкое возрастание ионной силы раствора характеризуют условия, при которых коэффициенты активности компонентов в растворе начинают сильно отличаться между собой. При данных условиях в составе раствора из компонентов, содержащих цирконий, установлена значительная концентрация оксихлорида циркония ( $ZrOCl_2$ ), хлоридионы циркония ( $ZrCl_2^{+2}$ ,  $ZrCl^{+3}$  и  $Zr^{+4}$ ). Содержание последних ионов имеет обратную корреляцию с концентрацией соляной кислоты. В растворе отмечается значительная концентрация хлоридов натрия, калия, магния, кальция и железа, равновесных с их хлорионами. Из кремнийсодержащих компонентов в растворе прослеживается высокая концентрация только положительного иона ортокремневой кислоты. Соединение ниобия в виде компонента  $Nb(OH)_5$  установлено только в растворе. Это соединение по химическому характеру является амфотерным гидроксидом, обладающим свойствами кислот и оснований. Поэтому его можно также представить в виде  $H_5NbO_5$ . В продуктах исследуемого процесса твердая фаза представлена диоксидом кремния, цирконом, диоксидом и хлоридом титана, а также гидроксидхлоридом марганца и хлоридом стронция равновесного с его ионом  $Sr^{+2}$  в жидкой фазе.

Следует отметить (аналогичный с теоретическим) несколько неожиданное влияние 1.5-2 кг соляной кислоты на процесс растворения 1 кг концентрата эвдиалита. В растворе отмечается резкое возрастание содержания HCl, что сопровождается скачком величин рН и Eh. Этот факт нашел отражение в составе продуктов растворения – снижение в растворе содержания:  $CaCl^+$ ,  $FeCl^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $MgCl^+$ ,  $Sr^{+2}$  и увеличение (почти на порядок) концентрации  $ZrCl_2^{+2}$ , а в составе твердой фазы возросло содержание диоксида кремния и исчез циркон. Анализ результатов исследования процесса растворения эвдиалита соляной кислотой показал, что увеличение отношения в системе ж/тв не способствовало заметному возрастанию концентрации твердых продуктов и многих компонентов жидкой фазы.

Таблица 22

## Концентрат, HCl 37 масс. % (const)

	Раствор		Содержание компонентов в растворе, г		Содержание компонентов в растворе, %		Содержание элементов в растворе (вектор b), моль/кг		
		ж/т	HCl	H <sub>2</sub> O	HCl	H <sub>2</sub> O	H	Cl	O
1	–	1	–	1000	–	55.508373	111.16757	–	55.508373
2	+ 1 кг HCl	1	370	630	10.147929	34.970312	80.059445	10.147929	34.970276
3	+ 1.5 кг HCl	1.5	555	945	15.221893	52.455468	120.13268	15.221880	52.455413
4	+ 2 кг HCl	2	740	1260	20.295858	69.940620	160.17695	20.295858	69.940552
5	+ 3 кг HCl	3	1110	1890	30.443709	104.91093	240.26442	30.443787	104.91073
6	+ 4 кг HCl	4	1480	2520	40.591720	139.88124	320.35389	40.591716	139.88179
7	+ 5 кг HCl	5	1850	3150	50.739645	174.85155	400.44236	50.739645	174.85136

## Результаты расчета процесса растворения эвдиалита соляной кислотой

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	37% HCl					
		1 кг	1.5 кг	2 кг	3 кг	4 кг	5 кг
Zr <sup>+4</sup>	–	–	2.195	0.31	0.0087	0.019	0.030
ZrOCl <sub>2</sub>	–	3.57·10 <sup>4</sup>	3.77·10 <sup>4</sup>	2.86·10 <sup>4</sup>	2.01·10 <sup>4</sup>	1.53·10 <sup>4</sup>	1.24·10 <sup>4</sup>
ZrCl <sup>+3</sup>	–	–	3.811	0.84	2.799	7.32	12.44
ZrCl <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	–	–	2.85·10 <sup>4</sup>	1.10·10 <sup>5</sup>	36.481	105.855	191.15
ZrO <sup>+2</sup>	–	–	–	–	–	–	–
HZrO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	3.29	0.0001	–	–	–	–	–
Zr(OH) <sup>+3</sup>	–	–	0.0001	сл.	0.0028	0.0051	0.0072
Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	–	–	сл.	сл.	0.0003	0.0004	0.0005
Ca <sup>+2</sup>	0.24	0.0041	сл.	сл.	0.018	0.011	0.008
CaCl <sup>+</sup>	–	808.96	35.75	4.30	1.18·10 <sup>3</sup>	810.014	616.87
CaCl <sub>2</sub>	–	1.52·10 <sup>5</sup>	1.10·10 <sup>5</sup>	8.33·10 <sup>4</sup>	5.67·10 <sup>4</sup>	4.33·10 <sup>4</sup>	3.51·10 <sup>4</sup>
Fe <sup>+2</sup>	0.0009	2.63	0.0008	сл.	163.87	102.163	73.34
FeCl <sub>2</sub>	–	1.24·10 <sup>5</sup>	8.34·10 <sup>4</sup>	6.34·10 <sup>4</sup>	4.18·10 <sup>4</sup>	3.21·10 <sup>4</sup>	2.60·10 <sup>4</sup>
FeCl <sup>+</sup>	–	672.73	17.202	1.56	1.63·10 <sup>3</sup>	1.13·10 <sup>3</sup>	861.78
HSiO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	1.08·10 <sup>3</sup>	0.013	–	–	–	–	–
H <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	сл.	сл.	7.0·10 <sup>3</sup>	1.77·10 <sup>4</sup>	2.59·10 <sup>3</sup>	2.97·10 <sup>3</sup>	3.19·10 <sup>3</sup>
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>–</sup>	5.68·10 <sup>3</sup>	0.18	–	–	–	–	–
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	19.62	10.53	11.086	10.37	6.083	5.506	5.18
K <sup>+</sup>	1.44·10 <sup>4</sup>	401.76	19.09	2.46	402.391	278.126	212.13
KCl	–	3.58·10 <sup>4</sup>	2.45·10 <sup>4</sup>	1.87·10 <sup>4</sup>	1.23·10 <sup>4</sup>	9.43·10 <sup>3</sup>	7.64·10 <sup>3</sup>
Mg <sup>+2</sup>	сл.	0.046	сл.	сл.	4.142	2.567	1.84
MgCl <sup>+</sup>	–	40.02	1.649	0.20	55.348	38.062	28.95
MgCl <sub>2</sub>	–	3.27·10 <sup>4</sup>	2.19·10 <sup>4</sup>	1.67·10 <sup>4</sup>	1.16·10 <sup>4</sup>	8.84·10 <sup>3</sup>	7.14·10 <sup>3</sup>



Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	37% HCl					
		1 кг	1.5 кг	2 кг	3 кг	4 кг	5 кг
Na <sup>+</sup>	0.053	4.46·10 <sup>4</sup>	2.15·10 <sup>3</sup>	228.18	3.42·10 <sup>4</sup>	2.54·10 <sup>4</sup>	2.02·10 <sup>4</sup>
NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub>	0.227	51.37	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
NaCl	–	2.02·10 <sup>5</sup>	2.06·10 <sup>5</sup>	1.60·10 <sup>5</sup>	2.58·10 <sup>4</sup>	2.13·10 <sup>4</sup>	1.80·10 <sup>4</sup>
Sr <sup>+2</sup>	1.62·10 <sup>4</sup>	2.15·10 <sup>4</sup>	19.183	0.22	7.68·10 <sup>3</sup>	5.86·10 <sup>3</sup>	4.73·10 <sup>3</sup>
Nb(OH) <sub>5</sub>	7.24·10 <sup>3</sup>	9.61·10 <sup>3</sup>	6.45·10 <sup>3</sup>	4.90·10 <sup>3</sup>	3.44·10 <sup>3</sup>	2.62·10 <sup>3</sup>	2.11·10 <sup>3</sup>
Al <sup>+3</sup>	–	сл.	1.78·10 <sup>4</sup>	1.35·10 <sup>4</sup>	9.46·10 <sup>3</sup>	7.21·10 <sup>3</sup>	5.83·10 <sup>3</sup>
Al(OH) <sup>+2</sup>	сл.	1.61	0.411	0.30	0.0072	0.0043	0.003
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.013	5.98·10 <sup>4</sup>	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
AlOCl	–	0.0004	сл.	–	–	–	–
HCl	–	сл.	225.02	3.43·10 <sup>3</sup>	2.185	2.907	3.40
Cl <sup>–</sup>	–	1.22·10 <sup>5</sup>	1.43·10 <sup>5</sup>	1.92·10 <sup>5</sup>	4.09·10 <sup>5</sup>	4.47·10 <sup>5</sup>	4.70·10 <sup>5</sup>
OH <sup>–</sup>	185.08	сл.	–	–	–	–	–
H <sup>+</sup>	сл.	сл.	1.52·10 <sup>3</sup>	2.34·10 <sup>3</sup>	8.82·10 <sup>3</sup>	1.06·10 <sup>4</sup>	1.16·10 <sup>4</sup>
Твердые компоненты, масс. %							
α-SiO <sub>2</sub>	6.33	63.10	65.12	80.78	62.64	62.56	62.50
ZrSiO <sub>4</sub>	19.63	25.60	18.50	–	25.64	25.68	25.70
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	52.83	–	–	–	–	–	–
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.11	–	–	–	–	–	–
TiO <sub>2</sub>	3.17	4.13	–	–	–	–	–
TiCl <sub>2</sub>	–	–	6.19	7.26	6.16	6.18	6.20
Mn(OH) <sub>2</sub>	3.13	–	–	–	–	–	–
MnOHCl	–	5.56	5.60	6.56	–	–	–
SrCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	–	1.61	4.59	5.39	–	–	–
Ca(OH) <sub>2</sub>	8.80	–	–	–	–	–	–

Окончание таблицы 23

Состав раствора, мг/л	1 кг H <sub>2</sub> O	37% HCl					
		1 кг	1.5 кг	2 кг	3 кг	4 кг	5 кг
Фазовый состав, масс. %							
H <sub>2</sub> O	55.41	65.88	72.86	80.71	82.94	86.40	88.70
α-SiO <sub>2</sub>	2.82	21.51	17.67	15.58	10.68	8.51	7.06
ZrSiO <sub>4</sub>	8.75	8.75	5.02	–	4.37	3.49	2.91
Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	23.56	–	–	–	–	–	–
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.73	–	–	–	–	–	–
TiO <sub>2</sub>	1.41	1.41	–	–	–	–	–
TiCl <sub>2</sub>	–	–	1.68	1.40	1.05	0.84	0.70
SrCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	–	0.55	1.25	1.04	–	–	–
Mn(OH) <sub>2</sub>	1.40	–	–	–	–	–	–
MnOHCl	–	1.90	1.52	1.27	0.95	0.76	0.63
Ca(OH) <sub>2</sub>	3.92	–	–	–	–	–	–
Eh	-1.266	-1.650	-1.357	-1.353	-1.372	-1.372	-1.372
pH	12.314	8.434	-2.188	-2.869	-0.942	-1.021	-1.063
I, ион. сила	1.316	3.688	6.172	7.589	12.688	13.472	13.966
V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup>	1035.96	931.11	1272.51	1584.36	2220.86	2851.30	3481.78
V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , см <sup>3</sup>	960.02	723.16	1077.44	1417.00	2022.07	2653.23	3284.49

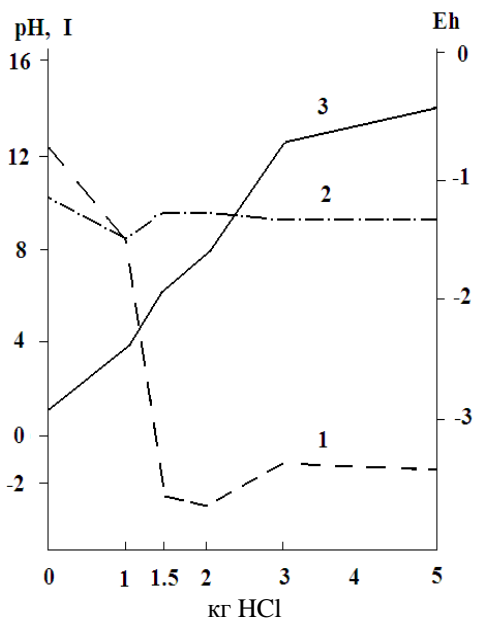


Рис.32. Зависимость кислотно-основных свойств (1), окислительно-восстановительного потенциала (2) и ионной силы раствора (3) при растворении эвдиалита соляной кислотой в зависимости от величины отношения ж/тв

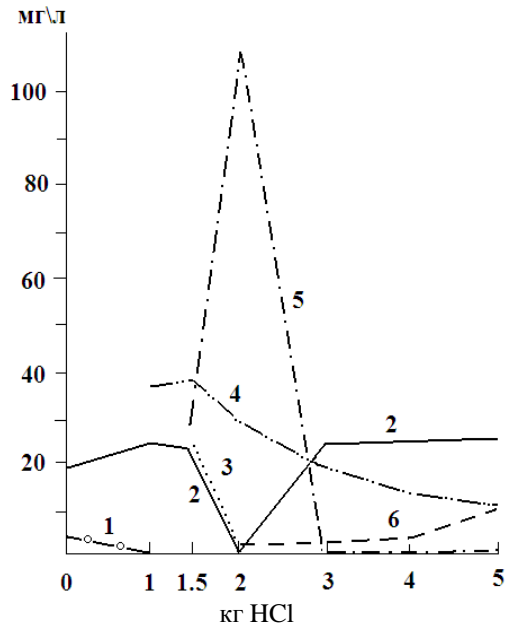


Рис.33. Изменение содержания продуктов растворения эвдиалита соляной кислотой в зависимости от величины отношения ж/тв:  
1 –  $HZrO_3^-$ ; 2 –  $ZrSO_4$  (вес. %);  
3 –  $Zr^{+4} \cdot 10^3$ ; 4 –  $ZrOCl_2 \cdot 10^3$ ;  
5 –  $ZrCl_2^{+2} \cdot 10^3$ ; 6 –  $ZrCl^{+3}$

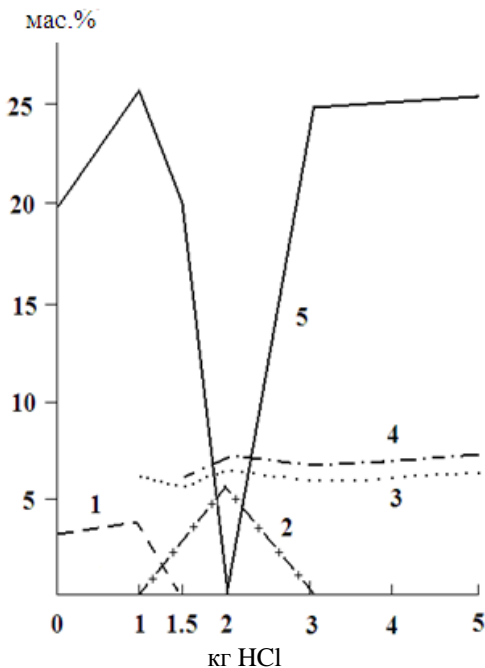


Рис.34. Изменение содержания твердых компонентов – продуктов растворения эвдиалита соляной кислотой в зависимости от величины отношения ж/тв:  
1 –  $TiO_2$ ; 2 –  $SrCl_2 \cdot H_2O$ ;  
3 –  $MnOHCl$ ; 4 –  $TiCl_2$ ; 5 –  $ZrSiO_4$

Следующим этапом физико-химического моделирования стало исследование влияния условий, отличных от стандартных, на процесс растворения эвдиалита соляной кислотой. Оценка влияния температуры (при 50 и 75°C) на процесс растворения концентрата эвдиалита проведена на примере трех мультисистем, в которых величины отношения жидкости (соляная кислота) к твердому компоненту (эвдиалит) равны 1.5, 3 и 4. Результаты расчета представлены в табл.24-25 и графически на рис.35-37.

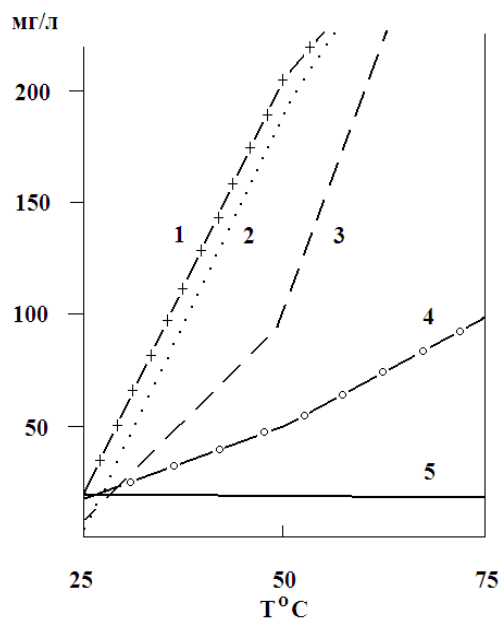


Рис.35. Влияние температуры на концентрацию компонентов – продуктов растворения эвдиалита соляной кислотой (ж/тв = 1.5):  
1 –  $Sr^{+2}$ ; 2 –  $Zr^{+4}$ ; 3 –  $ZrCl^{+3}$ ;  
4 –  $K^{+}$ ; 5 –  $ZrSiO_4$  (масс. %)

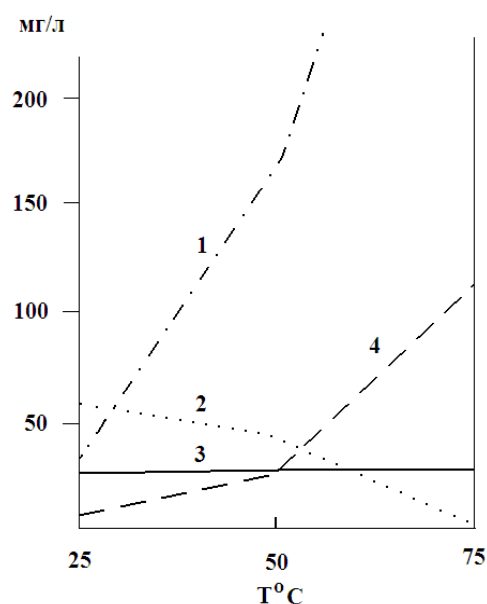


Рис.36. Влияние температуры на концентрацию компонентов – продуктов растворения эвдиалита соляной кислотой (ж/тв = 3):  
1 –  $ZrCl_2^{+2}$ ; 2 –  $MgCl^{+}$ ; 3 –  $ZrSiO_4$  (масс. %); 4 –  $ZrCl^{+3}$

Анализируя полученный расчетный материал, необходимо подчеркнуть, что температурное влияние на процесс растворения эвдиалита имеет некоторые характерные особенности. Следует отметить, что изменение температуры в каждой системе незначительно отразилось на кислотно-щелочных, окислительно-восстановительных свойствах жидкой фазы и ионной силы раствора. Кроме того, с повышением температуры в жидкой фазе отмечается увеличение концентраций  $Zr^{+4}$ ,  $ZrCl^{+3}$ ,  $Zr_2^{+2}$ ,  $K^{+}$  и  $Sr^{+2}$  и прослеживается некоторое снижение для  $Fe^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $MgCl^{+}$  и  $Na^{+}$ . Содержание остальных компонентов жидкой фазы имеет незначительные отклонения от стандартных условий модельного эксперимента, либо практически остались без изменения. Влияние повышения температуры на состав твердой фазы нашло отражение также в незначительном снижении их концентраций для каждого из рассмотренных вариантов.

Результаты расчета процесса растворения эвдиалита (концентрат) соляной кислотой (37%) при разных температурах и отношениях ж/тв

Состав раствора, мг/л	1.5 кг HCl			3 кг HCl			4 кг HCl		
	25	50	75	25	50	75	25	50	75
T°C	25	50	75	25	50	75	25	50	75
Zr <sup>+4</sup>	2.195	186.34	5.35·10 <sup>3</sup>	0.0087	0.12	1.01	0.019	0.30	2.48
ZrOCl <sub>2</sub>	3.77·10 <sup>4</sup>	3.76·10 <sup>4</sup>	3.76·10 <sup>4</sup>	2.01·10 <sup>4</sup>	1.68·10 <sup>4</sup>	1.68·10 <sup>4</sup>	1.53·10 <sup>4</sup>	1.53·10 <sup>4</sup>	1.53·10 <sup>4</sup>
ZrCl <sup>+3</sup>	3.81	88.64	797.74	2.799	20.85	113.07	7.32	58.64	316.93
ZrCl <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	2.85·10 <sup>4</sup>	2.98·10 <sup>4</sup>	2.22·10 <sup>4</sup>	36.481	171.83	752.60	105.855	546.653	2.41·10 <sup>3</sup>
ZrO <sup>+2</sup>	сл.	сл.	сл.	0.0004	0.0004	0.0003	0.0006	0.0006	0.0005
Zr(OH) <sup>+3</sup>	0.0001	0.0038	0.089	0.0028	0.021	0.091	0.00051	0.039	0.173
Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	сл.	сл.	сл.	0.0003	0.0002	0.0002	0.0004	0.0004	0.0003
Ca <sup>+2</sup>	сл.	0.0007	0.01	0.018	0.13	0.18	0.011	0.08	0.11
CaCl <sup>+</sup>	35.75	98.55	62.34	1.18·10 <sup>3</sup>	1.49·10 <sup>3</sup>	486.96	810.014	1.01·10 <sup>3</sup>	326.13
CaCl <sub>2</sub>	1.10·10 <sup>5</sup>	1.09·10 <sup>5</sup>	1.09·10 <sup>5</sup>	5.67·10 <sup>4</sup>	5.62·10 <sup>4</sup>	5.77·10 <sup>4</sup>	4.33·10 <sup>4</sup>	4.30·10 <sup>4</sup>	4.41·10 <sup>4</sup>
Fe <sup>+2</sup>	0.0008	0.09	0.04	163.83	53.93	12.74	102.163	32.38	7.64
FeCl <sub>2</sub>	8.34·10 <sup>4</sup>	8.33·10 <sup>4</sup>	8.32·10 <sup>4</sup>	4.18·10 <sup>4</sup>	4.19·10 <sup>4</sup>	4.21·10 <sup>4</sup>	3.21·10 <sup>4</sup>	3.22·10 <sup>4</sup>	3.23·10 <sup>4</sup>
FeCl <sup>+</sup>	17.202	50.47	124.55	1.63·10 <sup>3</sup>	1.72·10 <sup>3</sup>	1.75·10 <sup>3</sup>	1.13·10 <sup>3</sup>	1.17·10 <sup>3</sup>	1.18·10 <sup>3</sup>
H <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	7.0·10 <sup>3</sup>	7.02·10 <sup>3</sup>	8.13·10 <sup>3</sup>	2.59·10 <sup>3</sup>	4.27·10 <sup>3</sup>	8.29·10 <sup>3</sup>	2.97·10 <sup>3</sup>	4.92·10 <sup>3</sup>	9.52·10 <sup>3</sup>
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	11.086	24.04	46.16	6.083	13.55	26.11	5.506	12.098	23.52
K <sup>+</sup>	19.09	41.21	87.75	402.391	420.03	462.61	278.126	285.44	311.95
KCl	2.45·10 <sup>4</sup>	2.44·10 <sup>4</sup>	2.43·10 <sup>4</sup>	1.23·10 <sup>4</sup>	1.23·10 <sup>4</sup>	1.22·10 <sup>4</sup>	9.43·10 <sup>3</sup>	9.42·10 <sup>3</sup>	9.38·10 <sup>3</sup>
Mg <sup>+2</sup>	сл.	сл.	сл.	4.142	1.45	0.004	2.567	0.87	0.003
MgCl <sup>+</sup>	1.649	2.34	0.02	55.348	36.52	0.18	38.062	24.64	0.12
MgCl <sub>2</sub>	2.19·10 <sup>4</sup>	2.19·10 <sup>4</sup>	2.19·10 <sup>4</sup>	1.16·10 <sup>4</sup>	1.16·10 <sup>4</sup>	1.17·10 <sup>4</sup>	8.84·10 <sup>3</sup>	8.87·10 <sup>3</sup>	8.92·10 <sup>3</sup>
Na <sup>+</sup>	2.15·10 <sup>3</sup>	1.95·10 <sup>3</sup>	2.18·10 <sup>3</sup>	3.42·10 <sup>4</sup>	2.46·10 <sup>4</sup>	1.73·10 <sup>4</sup>	2.54·10 <sup>4</sup>	1.77·10 <sup>4</sup>	1.22·10 <sup>4</sup>
NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub>	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
NaCl	2.06·10 <sup>5</sup>	2.07·10 <sup>5</sup>	2.06·10 <sup>5</sup>	2.58·10 <sup>4</sup>	5.04·10 <sup>4</sup>	6.88·10 <sup>4</sup>	2.13·10 <sup>4</sup>	4.09·10 <sup>4</sup>	5.51·10 <sup>4</sup>
Sr <sup>+2</sup>	19.183	200.950	1.15·10 <sup>3</sup>	7.68·10 <sup>3</sup>	7.68·10 <sup>3</sup>	7.69·10 <sup>3</sup>	5.86·10 <sup>3</sup>	5.86·10 <sup>3</sup>	5.86·10 <sup>3</sup>

Состав раст- вора, мг/л	1.5 кг HCl			3 кг HCl			4 кг HCl		
Nb(OH) <sub>5</sub>	6.45·10 <sup>3</sup>	6.45·10 <sup>3</sup>	6.44·10 <sup>3</sup>	3.44·10 <sup>3</sup>	3.43·10 <sup>3</sup>	3.44·10 <sup>3</sup>	2.62·10 <sup>3</sup>	2.62·10 <sup>3</sup>	2.62·10 <sup>3</sup>
Al <sup>+3</sup>	1.78·10 <sup>4</sup>	1.78·10 <sup>4</sup>	1.77·10 <sup>4</sup>	9.46·10 <sup>3</sup>	9.46·10 <sup>3</sup>	9.47·10 <sup>3</sup>	7.21·10 <sup>3</sup>	7.21·10 <sup>3</sup>	7.22·10 <sup>3</sup>
Al(OH) <sup>+2</sup>	0.411	0.65	1.19	0.0072	0.04	0.17	0.0043	0.022	0.098
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
AlOCl	сл.	сл.	сл.	–	–	–	–	–	–
HCl	225.02	1.70·10 <sup>3</sup>	7.93·10 <sup>3</sup>	2.185	54.98	791.49	2.907	73.87	1.09·10 <sup>3</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.46·10 <sup>5</sup>	1.40·10 <sup>5</sup>	1.39·10 <sup>5</sup>	4.43·10 <sup>5</sup>	3.94·10 <sup>5</sup>	3.79·10 <sup>5</sup>	4.09·10 <sup>5</sup>	4.47·10 <sup>5</sup>	4.24·10 <sup>5</sup>
H <sup>+</sup>	1.52·10 <sup>3</sup>	1.44·10 <sup>3</sup>	1.19·10 <sup>3</sup>	8.82·10 <sup>3</sup>	8.71·10 <sup>3</sup>	8.63·10 <sup>3</sup>	1.06·10 <sup>4</sup>	1.05·10 <sup>4</sup>	1.04·10 <sup>4</sup>
	Твердые компоненты, масс. %								
α-SiO <sub>2</sub>	65.12	64.73	64.21	62.64	62.54	62.37	62.56	62.51	62.72
ZrSiO <sub>4</sub>	18.50	19.14	19.85	25.64	25.69	25.73	25.68	25.65	25.19
TiCl <sub>2</sub>	6.19	6.12	6.16	6.16	6.18	6.25	6.18	6.22	6.35
MnOHCl	5.60	5.53	5.57	5.57	5.59	5.65	5.58	5.63	5.74
SrCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.59	4.82	4.21	–	–	–	–	–	–
	Фазовый состав, масс. %								
Жид. фаза	72.86	72.57	72.77	82.94	82.98	83.17	86.40	86.51	86.78
α-SiO <sub>2</sub>	17.67	17.48	17.48	10.68	10.64	10.50	8.51	8.43	8.29
ZrSiO <sub>4</sub>	5.02	5.52	5.40	4.37	4.36	4.33	3.49	3.46	3.33
TiCl <sub>2</sub>	1.68	1.68	1.68	1.05	1.05	1.05	0.84	0.84	0.84
MnOHCl	1.52	1.52	1.52	–	–	–	–	–	–
SrCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.25	1.23	1.15	–	–	–	–	–	–
Eh	-1.357	-1.343	-1.357	-1.372	-1.356	-1.372	-1.372	-1.355	-1.342
pH	-2.188	-1.859	-2.188	-0.942	-0.937	-0.932	-1.021	-1.019	-1.014
I, ион. сила	6.172	6.133	6.172	12.688	12.190	11.843	13.472	13.137	12.857
V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup>	1272.51	1282.83	1272.51	2220.86	2239.31	2263.04	2851.30	2873.44	2904.23
V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , см <sup>3</sup>	1077.44	1087.86	1077.44	2022.07	2041.37	2067.48	2653.23	2676.89	2711.68

Результаты расчета процесса растворения эвдиалита (концентрат) соляной кислотой (37%)  
при разных температурах и отношениях ж/тв

Состав раствора, мг/л	1.5 кг HCl			3 кг HCl			4 кг HCl		
	25	50	75	25	50	75	25	50	75
T°C	25	50	75	25	50	75	25	50	75
Zr <sup>+4</sup>	2.23	186.34	5.35·10 <sup>3</sup>	0.0087	0.12	1.01	0.02	0.30	2.48
ZrOCl <sub>2</sub>	2.64·10 <sup>4</sup>	3.76·10 <sup>4</sup>	3.76·10 <sup>4</sup>	1.41·10 <sup>4</sup>	1.68·10 <sup>4</sup>	1.68·10 <sup>4</sup>	1.08·10 <sup>4</sup>	1.53·10 <sup>4</sup>	1.53·10 <sup>4</sup>
ZrCl <sup>+3</sup>	4.01	88.64	797.74	3.08	20.85	113.07	7.81	58.64	316.93
ZrCl <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	4.07·10 <sup>4</sup>	2.98·10 <sup>4</sup>	2.22·10 <sup>4</sup>	40.79	171.83	752.60	114.13	546.653	2.41·10 <sup>3</sup>
ZrO <sup>+2</sup>	сл.	сл.	сл.	0.0004	0.0004	0.0003	0.0006	0.0006	0.0005
HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.29	сл.	–	–	–	–	–	–	сл.
Zr(OH) <sup>+3</sup>	сл.	0.0038	0.089	0.0029	0.021	0.091	0.0053	0.039	0.173
Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	сл.	сл.	сл.	0.0003	0.0002	0.0002	0.0004	0.0004	0.0003
Ca <sup>+2</sup>	сл.	0.0007	0.01	0.018	0.13	0.18	0.011	0.08	0.11
CaCl <sup>+</sup>	29.46	98.55	62.34	1.16·10 <sup>3</sup>	1.49·10 <sup>3</sup>	486.96	802.52	1.01·10 <sup>3</sup>	326.13
CaCl <sub>2</sub>	1.09·10 <sup>5</sup>	1.09·10 <sup>5</sup>	1.09·10 <sup>5</sup>	5.68·10 <sup>4</sup>	5.62·10 <sup>4</sup>	5.77·10 <sup>4</sup>	4.34·10 <sup>4</sup>	4.30·10 <sup>4</sup>	4.41·10 <sup>4</sup>
Fe <sup>+2</sup>	0.0005	0.09	0.04	159.54	53.93	12.74	100.23	32.38	7.64
FeCl <sub>2</sub>	8.34·10 <sup>4</sup>	8.33·10 <sup>4</sup>	8.32·10 <sup>4</sup>	4.19·10 <sup>4</sup>	4.19·10 <sup>4</sup>	4.21·10 <sup>4</sup>	3.21·10 <sup>4</sup>	3.22·10 <sup>4</sup>	3.23·10 <sup>4</sup>
FeCl <sup>+</sup>	13.74	50.47	124.55	1.61·10 <sup>3</sup>	1.72·10 <sup>3</sup>	1.75·10 <sup>3</sup>	1.12·10 <sup>3</sup>	1.17·10 <sup>3</sup>	1.18·10 <sup>3</sup>
H <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	7.19·10 <sup>3</sup>	7.02·10 <sup>3</sup>	8.13·10 <sup>3</sup>	2.61·10 <sup>3</sup>	4.27·10 <sup>3</sup>	8.29·10 <sup>3</sup>	3.10·10 <sup>3</sup>	4.92·10 <sup>3</sup>	9.52·10 <sup>3</sup>
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	11.10	24.04	46.16	6.01	13.55	26.11	5.46	12.098	23.52
K <sup>+</sup>	15.86	41.21	87.75	397.49	420.03	462.61	275.63	285.44	311.95
KCl	2.45·10 <sup>4</sup>	2.44·10 <sup>4</sup>	2.43·10 <sup>4</sup>	1.23·10 <sup>4</sup>	1.23·10 <sup>4</sup>	1.22·10 <sup>4</sup>	9.45·10 <sup>3</sup>	9.42·10 <sup>3</sup>	9.38·10 <sup>3</sup>
Mg <sup>+2</sup>	сл.	0.0001	сл.	4.03	1.45	0.004	2.52	0.87	0.003
MgCl <sup>+</sup>	1.36	2.34	0.02	54.63	36.52	0.18	37.71	24.64	0.12
MgCl <sub>2</sub>	2.19·10 <sup>4</sup>	2.19·10 <sup>4</sup>	2.19·10 <sup>4</sup>	1.16·10 <sup>4</sup>	1.16·10 <sup>4</sup>	1.17·10 <sup>4</sup>	8.85·10 <sup>3</sup>	8.87·10 <sup>3</sup>	8.92·10 <sup>3</sup>
Na <sup>+</sup>	1.75·10 <sup>3</sup>	1.95·10 <sup>3</sup>	2.18·10 <sup>3</sup>	3.41·10 <sup>4</sup>	2.46·10 <sup>4</sup>	1.73·10 <sup>4</sup>	2.54·10 <sup>4</sup>	1.77·10 <sup>4</sup>	1.22·10 <sup>4</sup>
NaH <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub>	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
NaCl	2.07·10 <sup>5</sup>	2.07·10 <sup>5</sup>	2.06·10 <sup>5</sup>	2.61·10 <sup>4</sup>	5.04·10 <sup>4</sup>	6.88·10 <sup>4</sup>	2.15·10 <sup>4</sup>	4.09·10 <sup>4</sup>	5.51·10 <sup>4</sup>

Состав раствора, мг/л	1.5 кг HCl			3 кг HCl			4 кг HCl		
Sr <sup>+2</sup>	11.96	200.950	1.15·10 <sup>3</sup>	7.69·10 <sup>3</sup>	7.68·10 <sup>3</sup>	7.69·10 <sup>3</sup>	5.86·10 <sup>3</sup>	5.86·10 <sup>3</sup>	5.86·10 <sup>3</sup>
Nb(OH) <sub>5</sub>	6.44·10 <sup>3</sup>	6.45·10 <sup>3</sup>	6.44·10 <sup>3</sup>	3.44·10 <sup>3</sup>	3.43·10 <sup>3</sup>	3.44·10 <sup>3</sup>	2.62·10 <sup>3</sup>	2.62·10 <sup>3</sup>	2.62·10 <sup>3</sup>
Al <sup>+3</sup>	1.77·10 <sup>4</sup>	1.78·10 <sup>4</sup>	1.77·10 <sup>4</sup>	9.47·10 <sup>3</sup>	9.46·10 <sup>3</sup>	9.47·10 <sup>3</sup>	7.22.46·10 <sup>3</sup>	7.21·10 <sup>3</sup>	7.22·10 <sup>3</sup>
Al(OH) <sup>+2</sup>	0.45	0.65	1.19	0.007	0.04	0.17	0.004	0.022	0.098
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	сл.	сл.	0.0001	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
AlOCl	сл.	сл.	сл.	–	–	–	–	–	–
HCl	277.79	1.70·10 <sup>3</sup>	7.93·10 <sup>3</sup>	2.25	54.98	791.49	2.97	73.87	1.09·10 <sup>3</sup>
Cl <sup>-</sup>	1.46·10 <sup>5</sup>	1.40·10 <sup>5</sup>	1.39·10 <sup>5</sup>	4.14·10 <sup>5</sup>	3.94·10 <sup>5</sup>	3.79·10 <sup>5</sup>	4.51·10 <sup>5</sup>	4.35·10 <sup>5</sup>	4.24·10 <sup>5</sup>
H <sup>+</sup>	1.47·10 <sup>3</sup>	1.44·10 <sup>3</sup>	1.19·10 <sup>3</sup>	8.96·10 <sup>3</sup>	8.71·10 <sup>3</sup>	8.63·10 <sup>3</sup>	1.07·10 <sup>4</sup>	1.05·10 <sup>4</sup>	1.04·10 <sup>4</sup>
Твердые компоненты, масс. %									
α-SiO <sub>2</sub>	65.11	64.73	64.21	62.64	62.54	62.37	62.56	62.51	62.72
ZrSiO <sub>4</sub>	18.51	19.14	19.85	25.64	25.69	25.73	25.68	25.65	25.19
TiCl <sub>2</sub>	6.19	6.12	6.16	6.16	6.18	6.25	6.18	6.22	6.35
MnOHCl	5.60	5.53	5.57	5.56	5.59	5.65	5.58	5.63	5.74
SrCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	4.59	4.82	4.21	–	–	–	–	–	–
Фазовый состав, масс. %									
Жид. фаза	72.86	72.57	72.77	82.94	82.98	83.17	86.40	86.51	86.78
α-SiO <sub>2</sub>	17.67	17.48	17.48	10.68	10.64	10.50	8.51	8.43	8.29
ZrSiO <sub>4</sub>	5.02	5.52	5.40	4.38	4.36	4.33	3.49	3.46	3.33
TiCl <sub>2</sub>	1.68	1.68	1.68	1.05	1.05	1.05	0.84	0.84	0.84
MnOHCl	1.52	1.52	1.52	0.95	0.95	0.95	0.76	0.76	0.76
SrCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1.25	1.23	1.15	–	–	–	–	–	–
Eh	-1.360	-1.343	-1.334	-1.374	-1.356	-1.342	-1.374	-1.355	-1.342
pH	-2.229	-1.859	-1.530	-0.949	-0.937	-0.932	-1.025	-1.019	-1.014
I, ион. сила	6.332	6.133	6.401	12.834	12.190	11.843	13.585	13.137	12.857
V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup>	1271.75	1282.83	1297.59	2218.59	2239.31	2263.04	2849.04	2873.44	2904.23
V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , см <sup>3</sup>	1078.09	1087.86	1103.15	2019.75	2041.37	2067.48	2650.99	2676.89	2711.68



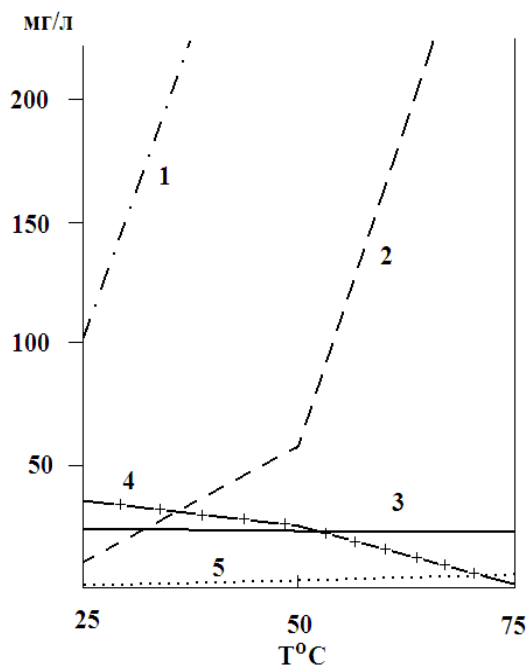


Рис.37. Влияние температуры на концентрацию компонентов – продуктов растворения эвдиалита соляной кислотой ( $\text{ж/тв} = 4$ ):  
 1 –  $\text{ZrCl}_2^{+2}$ ; 2 –  $\text{ZrCl}^{+3}$ ; 3 –  $\text{ZrSiO}_4$  (масс. %); 4 –  $\text{MgCl}^+$ ; 5 –  $\text{Zr}^{+4}$

### Выводы

На основе анализа теоретического исследования процесса растворения эвдиалита (теоретического и концентрата) различными кислотами можно методом сравнения оценить полученные результаты.

1. Среди используемых кислот для разложения эвдиалита наиболее продуктивной оказалась соляная кислота.

2. В процессе растворения эвдиалита соляной кислотой происходит новообразование твердой фазы, в которой установлены:  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{MnOHCl}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. В солянокислом растворе продуктов разложения эвдиалита присутствует значительная концентрация оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2$ ), хлорионов циркония  $\text{ZrCl}_2^{+2}$  и  $\text{ZrCl}^{+3}$ , а также следовое содержание ионов  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{ZrO}^{+2}$ . Содержание последних ионов непосредственно коррелирует с содержащейся в системе соляной кислотой. В жидкой фазе прослеживается значительная концентрация ионов ортокремниевой кислоты.

4. Равновесное состояние в системе отражено присутствием хлоридов натрия, калия и хлорсодержащих ионов железа, кальция и магния с ионами натрия, калия и хлора в жидкой фазе.

5. Среди продуктов растворения эвдиалита алюминий в растворе присутствует только в ионной форме, а ниобий – в виде амфотерного компонента  $\text{H}_5\text{NbO}_5$ . Это соединение по химическому характеру является

амфотерным гидроксидом  $\text{H}_5\text{NbO}_5$ , обладающим свойствами кислот и оснований. Марганец, содержащий компонент в виде  $\text{MnOHCl}$ , установлен только в составе твердой фазы. Алюминий, магний и стронций, содержащие компоненты продуктов разложения эвдиалита (концентрат), установлены только в растворе, а соединения титана в твердой фазе.

6. Высокое содержание иона стронция ( $\text{Sr}^{+2}$ ) в жидкой фазе равновесного с  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (твердая фаза) отмечено только при определенном отношении жидкости (соляная кислота) к твердому (эвдиалит).

7. Изменение стандартных условий процесса растворения эвдиалита за счет повышения температуры в реагирующей системе практически не повлияло на состав и содержание образующихся твердых продуктов.

8. Полученный расчетный материал позволяет считать нецелесообразным использование для растворения эвдиалита больших величин отношения жидкости (соляная кислота) к твердому компоненту (эвдиалит).

Следует отметить интересный факт несколько неожиданного влияния 2 кг соляной кислоты на процесс растворения 1 кг концентрата эвдиалита. Аналогичное поведение отмечено при растворении 1 кг эвдиалита (теоретический состав) 3 кг соляной кислоты. При этом в растворах отмечается резкое возрастание концентрации  $\text{HCl}$ , что сопровождается скачком величин  $\text{pH}$  и  $\text{Eh}$  и интенсивным образованием  $\text{SiO}_2$ .

#### **Влияние концентрации серы и Р-Т параметров на состав элементов палладия, платины и их сульфиды**

Моделирование процесса рудообразования представляет большой интерес для исследователей, поскольку такие задачи непосредственно связаны с геологической практикой. К настоящему времени имеется значительное количество публикаций по термодинамическому моделированию рудообразования. В них используются различные подходы, например, расчет диаграмм устойчивости рудных компонентов (Гаррелс, Крайст, 1968; Гринчук, 2000 и др.). Для проведения таких исследований осуществляется замена природного объекта теоретической моделью. Полученные результаты физико-химического моделирования сопоставляются с известными характеристиками (свойствами) объекта.

В качестве объекта настоящего исследования выступает Панский интрузивный массив, который является составной частью единого Федорово-Панского расслоенного интрузива, расположенного в центральной части Кольского п-ова, в зоне сочленения верхнеархейского Центрально-Кольского блока с Имандра-Варзугской зоной карелид и относящегося к нижнепротерозойской перидотит-пироксенит-габбро-норитовой формации (Магматические..., 1985). Панский интрузивный массив состоит из двух крупных самостоятельных блоков: Западно-Панского – протяженностью 25 км и Восточно-Панского протяженностью 55 км, которые отличаются размерами, геологическим строением, составом пород и интенсивностью метаморфических преобразований.

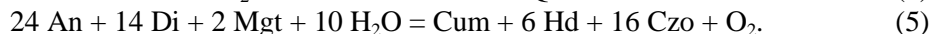
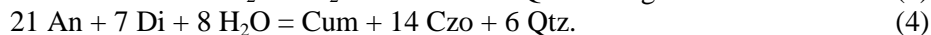
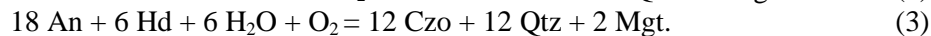
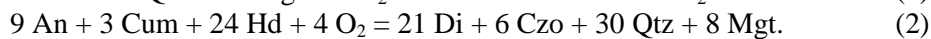
Исходным объектом для модельных исследований явились результаты химического состава образца породы рудоносного горизонта Панского интрузивного массива с ЭПГ-оруденением. Расчет векторного состава

независимых компонентов мультисистем проводился путем перерасчета результатов химического анализа образца на их мольное содержание в 1 кг исследуемой породы.

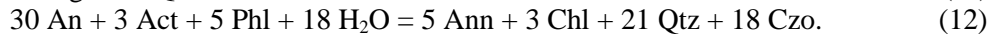
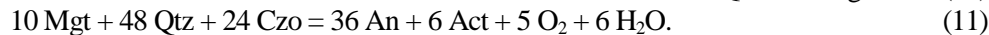
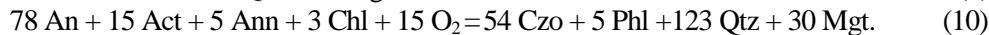
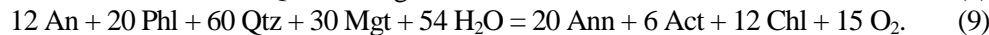
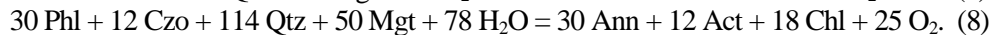
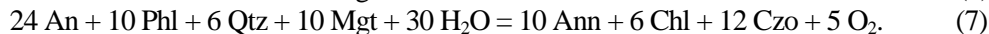
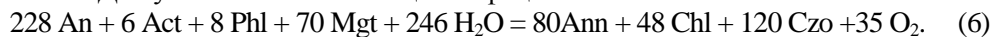
Созданная для исследования мультисистема (Волошина и др., 2007) содержала в своем составе следующие независимые компоненты (элементы) – Al-C-Ca-Cu-Fe-K-Mg-Na-Ni-Pd-Pt-S-Si-H-O. Расчетная матрица мультисистемы представлена 23 зависимыми компонентами (силикатно-сульфидные минералы и химические соединения) и флюидной фазой, включающей 9 газообразных компонентов – H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Численная реализация моделей проводилась при помощи метода минимизации свободной энергии Гиббса с базой термодинамических свойств, дополненной термодинамическими свойствами сульфидов и элементов палладия и платины, а также отсутствующими некоторыми амфиболами. На этом этапе исследования предусмотрено оценить составы флюида и твердой фазы в процессе метаморфической эволюции пород от стадии автометаморфизма до эпидот-амфиболитовой фации. В качестве исходных для расчета температуры и давления использованы P-T параметры, которые предварительно были получены методом TWQ (рис.38) для процесса автометаморфизма (T=504°C и P=5.65 кбар), зеленосланцевой (T=390°C и P=2.2 кбар) и эпидот-амфиболитовой (T = 450°C и P = 5.75 кбар) фаций (при условии P<sub>общ.</sub> = P<sub>фл.</sub>).

Условия равновесия в системах были определены по точкам пересечения линий констант равновесия следующих химических реакций на P-T диаграмме:

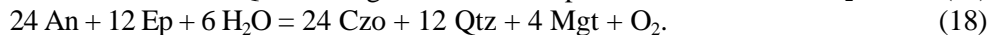
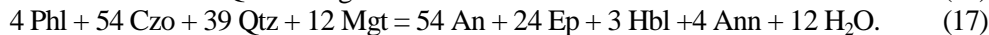
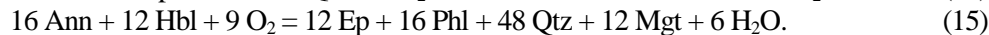
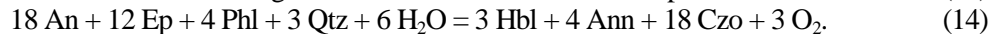
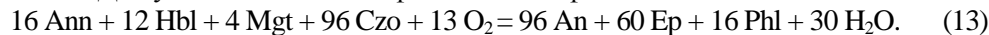
1. Условия автометаморфизма:



2. Для условий зеленосланцевой фации:



3. Для условий эпидот-амфиболитовой фации:



Константы равновесия в виде линий пересечения представленных химических реакций, номера которых помещены на P-T плоскости, графически изображены на рис.38.

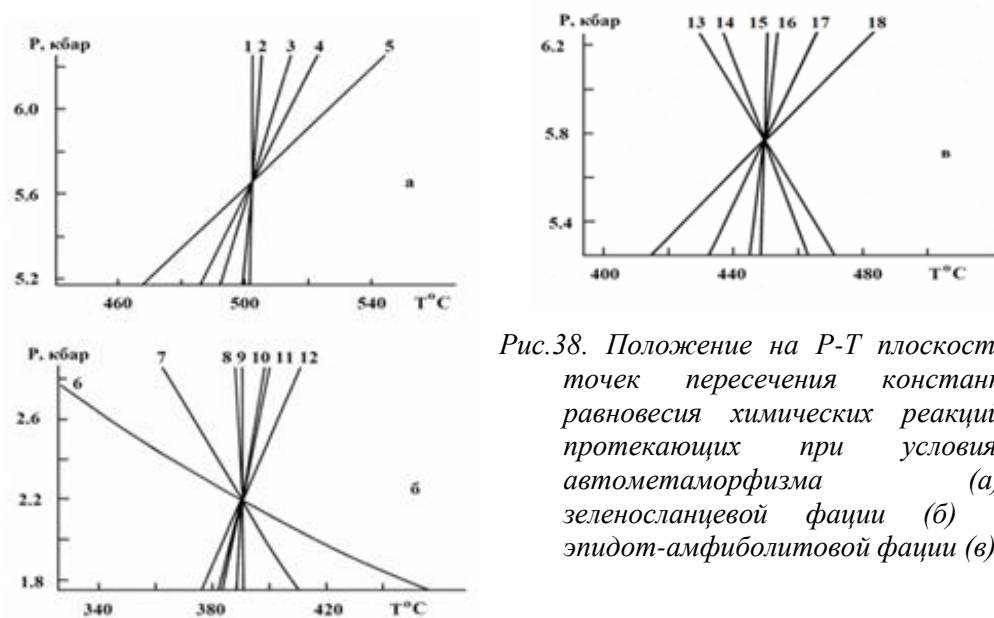


Рис.38. Положение на P-T плоскости точек пересечения констант равновесия химических реакций, протекающих при условиях автометаморфизма (а), зеленосланцевой фации (б) и эпидот-амфиболитовой фации (в)

Рудопроявление в расслоенном мафитовом интрузиве Панские Тундры является малосульфидным. По результатам химического анализа исходное содержание серы в исследуемом природном образце составляет 2.066 масс. % ( $6.455 \cdot 10^{-2}$  моль/кг). Однако в некоторых участках интрузива содержание серы больше или меньше указанной величины. Кроме того, по данным химического анализа, содержание палладия в исходном для исследования природном образце превышает содержание платины почти в 10 раз (при обычном превышении платины над палладием). В связи с этим были созданы для расчета ряд моделей мультисистем, в которых концентрация серы изменялась от 0.48 ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг) до 2.41 масс. % ( $7.5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг). Это рассматривалось в форме двух вариантов: в первом содержание палладия, как в исходном образце, превышает содержание платины (рис.39), во втором варианте – содержание платины превышает концентрацию палладия в 10 раз (рис.40). Это позволит оценить влияние концентрации серы на последовательность образования и условий существования сульфидов и элементов палладия и платины для обоих вариантов.

Изменение содержания палладия, платины и их сульфидов с увеличением концентрации серы в исследуемой системе представляет определенный интерес. Рассмотрим их поведение в зависимости от степени метаморфизма (для условий автометаморфизма при  $T = 504^\circ\text{C}$  и  $P = 5.65$  кбар, зеленосланцевой при  $T = 390^\circ\text{C}$  и  $P = 2.2$  кбар и эпидот-амфиболитовой при  $T = 450^\circ\text{C}$  и  $P = 5.75$  кбар фаций). Результаты расчета представлены в графической форме (рис.39 и 40), откуда видно характерное последовательное превращение элементарных форм палладия и платины в сульфиды и дисульфиды по мере увеличения концентрации серы в системах. Независимо от содержания палладия и платины равновесия типа:  $\text{Pd} \leftrightarrow \text{PdS}$  и  $\text{Pd} \leftrightarrow \text{PdS}_2$ , а также  $\text{Pt} \leftrightarrow \text{PtS}$  и  $\text{Pt} \leftrightarrow \text{PtS}_2$  соответствуют определенным величинам концентрации серы.

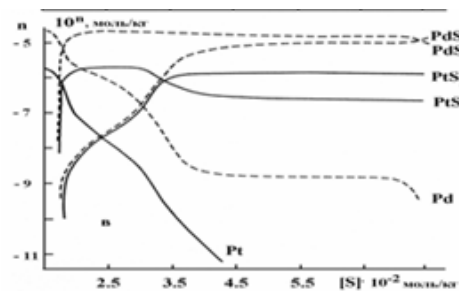
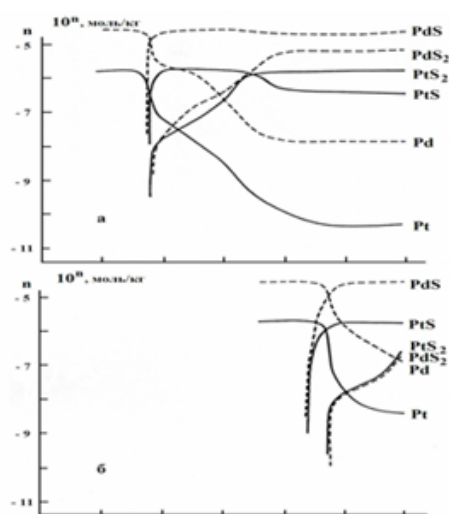


Рис.39. Изменение состава и содержания сульфидов и элементов палладия и платины (ось ординат) в зависимости от концентрации серы (ось абсцисс) при  $Pd > Pt$ :  
 а – условия аутометаморфизма,  
 б – зеленосланцевая фация,  
 в – эпидот-амфиболитовая фация

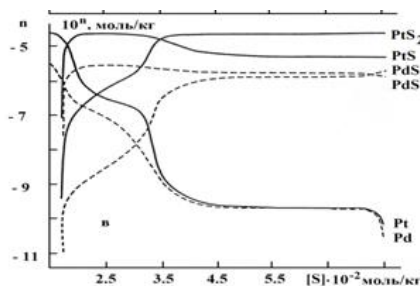
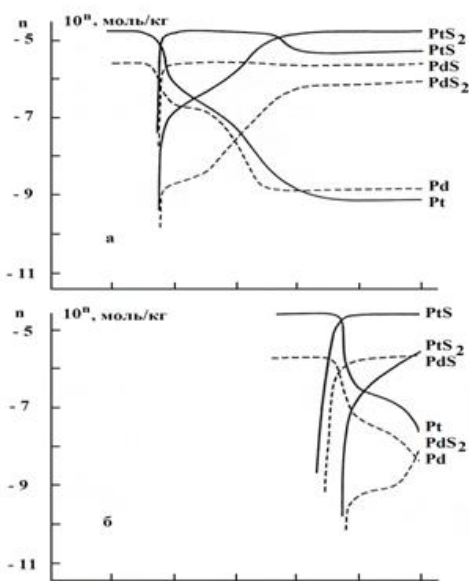


Рис.40. Изменение состава и содержания сульфидов и элементов палладия и платины (ось ординат) в зависимости от концентрации серы (ось абсцисс) при  $Pt > Pd$ :  
 а – условия аутометаморфизма,  
 б – зеленосланцевая фация,  
 в – эпидот-амфиболитовая фация

Учитывая рассмотренный выше процесс метаморфизма, равновесия между элементами и сульфидами палладия и платины значительно отличаются. Так, при аутометаморфизме равновесия типа  $Pd \leftrightarrow PdS$  и  $Pt \leftrightarrow PtS$  имеют место при  $[S] \approx 3.2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, зеленосланцевой фации при  $[S] \approx 6.2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг и эпидот-амфиболитовой фации при  $[S] \approx 1.8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг. Равновесия типа  $Pd \leftrightarrow PdS_2$  и  $Pt \leftrightarrow PtS_2$  в системе имеют отличия, как от степени метаморфизма, так и в зависимости от концентрации серы. При аутометаморфизме:  $Pd \leftrightarrow PdS_2$  при  $[S] \approx 4.4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $Pt \leftrightarrow PtS_2$  при  $[S] \approx 3.8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг; зеленосланцевой фации:  $Pd \leftrightarrow PdS_2$  при  $[S] \approx 7.4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $Pt \leftrightarrow PtS_2$  при  $[S] \approx 6.5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг; эпидот-амфиболитовой фации:  $Pd \leftrightarrow PdS_2$  при  $[S] \approx 3.0 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $Pt \leftrightarrow PtS_2$

при  $[S] \approx 2.4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг. Присутствие равновесия типа  $PdS \leftrightarrow PdS_2$  и  $PtS \leftrightarrow PtS_2$  установлено только в эпидот-амфиболитовой фации при  $[S] \approx 7.4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг и  $[S] \approx 3.3 \cdot 10^{-2}$  моль/кг соответственно.

В результате проведенного теоретического исследования установлено, что при различных фациях метаморфизма происходит характерное перераспределение элементов и сульфидов палладия и платины. Так, взяв за основу исходную концентрацию серы в природном образце (2.066 масс. %), имеем следующее распределение сульфидов: при автотметаморфизме –  $PdS$ ,  $PdS_2$ ,  $PtS_2$ ,  $PtS$  (по мере убывания), для зеленосланцевой фации –  $PdS$ ,  $Pd$ ,  $PtS$ ,  $Pt$ ; для эпидот-амфиболитовой фации –  $PdS$ ,  $PdS_2$ ,  $PtS_2$ ,  $PtS$ . По результатам второго варианта, когда в исследуемой системе платина превалирует над палладием, были получены несколько отличные результаты распределения среди платиноидов:  $PtS_2$ ,  $PtS$ ,  $PdS$ ,  $PdS_2$  (автотметаморфизм),  $PtS$ ,  $Pt$ ,  $PdS$ ,  $Pd$  (зеленосланцевая фация) и  $PtS_2$ ,  $PtS$ ,  $PdS$ ,  $PdS_2$  (эпидот-амфиболитовая фация). При этом следует отметить, что для обоих рассмотренных вариантов исследования составы флюида и силикатная составляющая оказались практически аналогичными (табл.26).

Таблица 26

Результаты расчета содержания соединений Pd и Pt  
и состав флюида по фациям метаморфизма

Состав	Фации метаморфизма		
	автотметаморфизм	зеленосланцевая	эпидот-амфиболитовая
Содержание, моль/кг			
Pt	$7.4 \cdot 10^{-11}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$	$1.67 \cdot 10^{-11}$
PtS	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$3.84 \cdot 10^{-7}$
PtS <sub>2</sub>	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
Pd	$8.7 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-9}$
PdS	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
PdS <sub>2</sub>	$8.8 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Газ: парциальное давление P <sub>i</sub> /фугитивность f <sub>i</sub>			
H <sub>2</sub>	$8.49 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-7}$	$1.42 \cdot 10^{-4}$
	$3.27 \cdot 10^{-3}$	$2.81 \cdot 10^{-7}$	$6.28 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> O	$4.21 \cdot 10^3$	$1.83 \cdot 10^2$	$3.36 \cdot 10^3$
	$1.92 \cdot 10^3$	$3.38 \cdot 10^1$	$1.21 \cdot 10^3$
H <sub>2</sub> S	$6.01 \cdot 10^{-1}$	$3.83 \cdot 10^{-7}$	$2.18 \cdot 10^{-1}$
	$3.76 \cdot 10^0$	$5.04 \cdot 10^{-7}$	$1.52 \cdot 10^0$
O <sub>2</sub>	$1.61 \cdot 10^{-17}$	$4.11 \cdot 10^{-18}$	$5.01 \cdot 10^{-19}$
	$9.91 \cdot 10^{-17}$	$8.85 \cdot 10^{-18}$	$3.67 \cdot 10^{-18}$
SO <sub>2</sub>	$1.25 \cdot 10^3$	$1.92 \cdot 10^3$	$1.96 \cdot 10^3$
	$1.32 \cdot 10^4$	$2.63 \cdot 10^3$	$2.42 \cdot 10^4$
CO	$3.80 \cdot 10^{-5}$	$4.16 \cdot 10^{-8}$	$2.00 \cdot 10^{-5}$
	$3.80 \cdot 10^{-4}$	$1.14 \cdot 10^{-7}$	$2.48 \cdot 10^{-4}$
CO <sub>2</sub>	$1.36 \cdot 10^2$	$1.01 \cdot 10^2$	$3.84 \cdot 10^2$
	$1.07 \cdot 10^3$	$1.79 \cdot 10^2$	$3.54 \cdot 10^3$
CH <sub>4</sub>	$5.29 \cdot 10^{-14}$	$8.52 \cdot 10^{-25}$	$4.05 \cdot 10^{-15}$
	$5.95 \cdot 10^{-13}$	$2.30 \cdot 10^{-24}$	$5.61 \cdot 10^{-14}$
S <sub>2</sub>	$4.00 \cdot 10^{-2}$	$2.22 \cdot 10^{-9}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$
	$1.90 \cdot 10^{-1}$	$4.02 \cdot 10^{-9}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$

## **Выводы**

Численное моделирование мультисистем (по программе Селектор) проводилось за счет факторов, характеризующих термодинамические параметры (давление, температура), которые были предварительно рассчитаны методом TWQ. Это позволило получить конкретную информацию о компонентном составе твердой фазы и флюида для различных стадий метаморфизма. Было установлено, что при достижении определенной величины парциального давления кислорода компонентный состав мультисистемы претерпевает некоторые изменения. Действительно, существование зоны смены окислительных условий на восстановительные оказывает определенное влияние на состав флюида и твердой фазы, например, сульфидов, селенидов и теллуридов палладия и платины. Кроме того, из установленного интересного явления на определенной стадии метаморфизма (в низкотемпературной зеленосланцевой фации) при условии постоянного содержания серы в природной системе в составе ЭПГ присутствуют только элементы палладия, платины и их сульфиды, а дисульфиды исчезают. Как показали результаты исследования, для образования дисульфидов элементов платиновой группы на этом этапе метаморфизма требуется более высокая концентрация серы в природной системе. Этот факт, как представляется, может являться одним из поисковых признаков.

## **Влияние концентрации серы и P-T параметров на состав флюида и сульфиды меди, никеля, железа**

Физико-химическое моделирование равновесий в природных системах позволяет оценить и изучить возможные условия существования минеральных парагенезисов в зависимости от давления и температуры, установить состав флюидной фазы, равновесной с силикатными и сульфидными фазами. Данный подход позволяет оценить фактор внешнего воздействия и особенность влияния состава флюидной фазы на минеральные парагенезисы. Флюидная фаза постоянно присутствует в природных процессах метаморфизма, являясь функцией состава и состояния равновесия системы и одним из основных факторов минералообразования, влияя на парагенетические ассоциации, а также на процессы петро- и рудогенеза. В настоящей работе некоторые из представленных возможностей теоретических исследований были учтены при рассмотрении моделей процесса метаморфизма. Математическую модель такой системы можно считать достаточно корректной для количественной и качественной оценки газов, находящихся в равновесии с минералами в процессе метаморфизма.

Результаты численного моделирования (Каржавин, Волошина, 2006; Каржавин и др., 2007): процесс изменения P-T параметров в природной системе и кристаллизация минералов оказывает влияние на состав флюида. Анализ количественного и качественного состава компонентов флюида в исследуемой системе при температурах, отвечающих раннему и позднему метаморфизму, фиксирует его состав, сформировавшийся в породе к моменту начала постмагматических изменений. С процессом метаморфизма связано изменение концентраций компонентов флюида ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ , и др.). По данным

результатов расчета следует, что максимальное их содержание приходится на автосметаморфизм. Последующий переход к ранней и поздней стадиям метаморфизма сопровождается изменениями P-T условий в составе компонентов флюида. При этом происходит незначительное изменение окислительно-восстановительных условий среды (табл.27). По данным расчета, содержание компонентов флюида является равновесным с химическим и минеральным составом горных пород в интервале температур от 390 до 504°C. Этот интервал температуры считается началом метаморфических изменений (появление актинолита, роговой обманки).

Результаты расчета поведения серосодержащих компонентов флюида и сульфидов Cu, Ni и Fe в зависимости от концентрации серы в исследуемой мультисистеме представлены на рис.41. Рассмотрим представленные на рисунке кривые, по поведению которых четко прослеживаются характерные особенности в изменении содержания серосодержащих компонентов.

Таблица 27

Результаты расчета состава минералов твердой фазы по фациям метаморфизма (масс. %)

Минералы твердой фазы	Фации метаморфизма		
	автосметаморфизм	зеленосланцевая	эпидот-амфиболитовая
Ab	21.76	22.15	21.39
An	51.43	32.58	25.93
Di	12.07	–	–
Hd	6.09	–	–
Cum	0.26	–	–
Act	–	18.41	–
Ann	–	сл.	сл.
Phl	–	3.76	3.63
Hbl	–	–	6.02
Ep	–	–	37.1
Chl	–	3.79	–
Czo	–	17.06	–
Qtz	0.16	0.10	1.87
Mgt	4.76	–	0.20
Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>	1.41	–	1.39
CuFeS <sub>2</sub>	сл.	–	–
FeS	–	–	–
FeS <sub>2</sub>	0.75	–	1.10
NiS	0.01	0.30	сл.
NiS <sub>2</sub>	1.36	0.17	1.34
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	сл.	0.53	сл.
Cu <sub>2</sub> S	–	1.14	–



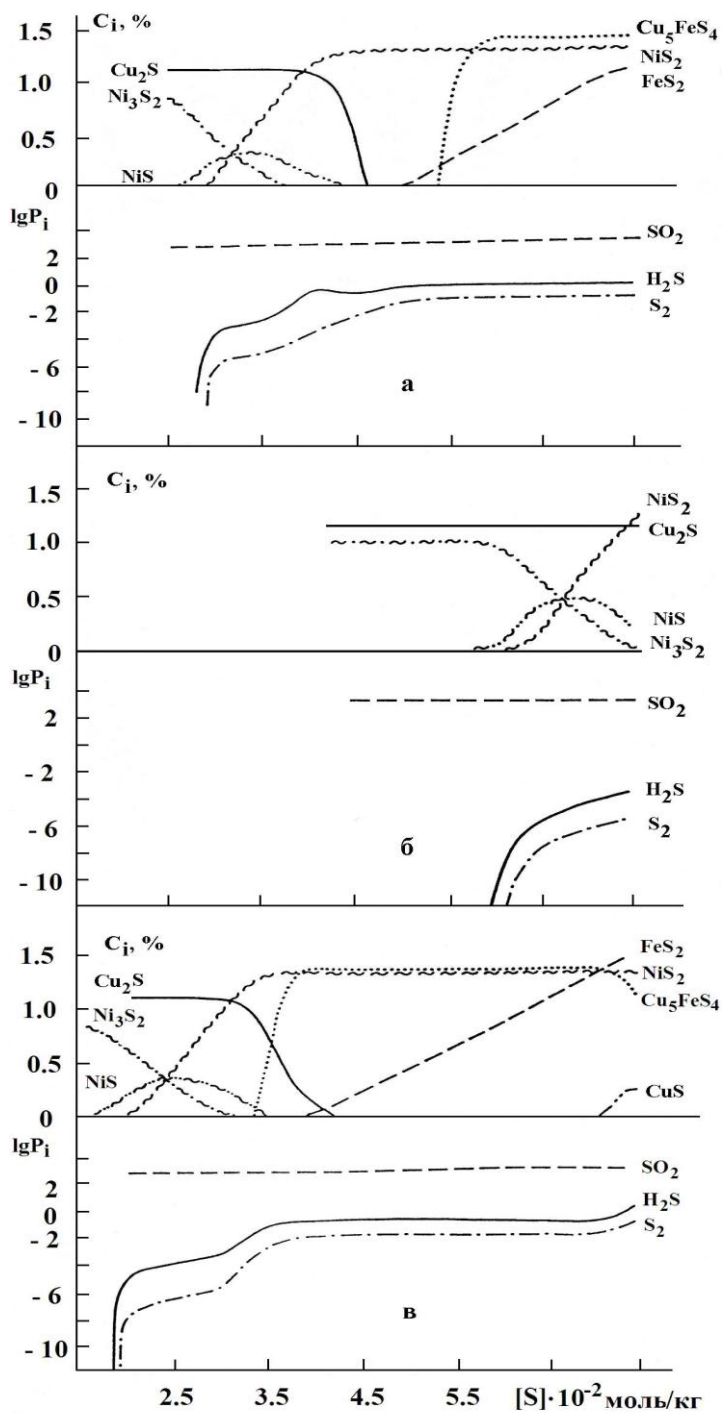
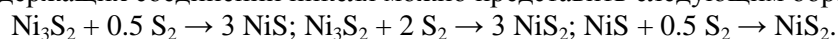


Рис.41. Поведение содержания сульфидов Ni, Cu, Fe и парциального давления серосодержащих компонентов флюида (ось ординат) в зависимости от концентрации серы (ось абсцисс):  
 а – условия автометаморфизма; б – зеленосланцевой фации; в – эпидот-амфиболитовой фации

Первыми в системе появляются халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), хизлевудит ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) и миллерит ( $\text{NiS}$ ), а в составе серосодержащего флюида –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}_2$ . Условия их образования, как видно из данного рисунка, различны и зависят от концентрации серы и степени метаморфизма. Вместе с тем характер изменения их содержания в зависимости от концентрации серы практически аналогичен. Однако начало образования указанных серосодержащих компонентов в процессе метаморфизма (зеленосланцевая фация) происходит при более высокой концентрации серы в системе. С повышением концентрации серы в системе сульфиды  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{NiS}$  постепенно исчезают с образованием ваэсита ( $\text{NiS}_2$ ), борнита ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) и пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и с последующим преобразованием борнита в ковеллин ( $\text{CuS}$ ) и пирит. Постепенное преобразование серосодержащих соединений никеля можно представить следующим образом:



Данный процесс преобразования среди сульфидов никеля термодинамически обоснован представленными химическими реакциями. Сопоставляя присутствующие сульфиды в рассматриваемых фациях, следует обратить внимание на следующие имеющие место, по мере увеличения концентрации серы, преобразования среди:

1) медьсодержащих компонентов –  $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (автометаморфизм);  $\text{Cu}_2\text{S}$  – (зеленосланцевая фация);  $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_5\text{FeS}_4 \rightarrow \text{CuS}$  (эпидот-амфиболитовая фация);

2) железосодержащих компонентов –  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{FeS}_2$  (автометаморфизм);  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{FeS}_2$  (эпидот-амфиболитовая фация);

3) никельсодержащих компонентов –  $\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{NiS}$  (зеленосланцевая фация);  $\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{NiS} \rightarrow \text{NiS}_2$  (автометаморфизм и эпидот-амфиболитовая фация).

Можно предположить, что составы (ассоциации) сульфидов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$  могут явиться определяющими формами нахождения платиноидов.

## **Выводы**

Изменение окислительно-восстановительных условий в процессе метаморфизма нашло отражение и на составе компонентов флюида при кристаллизации безрудной породы. Флюидная фаза также претерпела качественные и количественные изменения. Флюид в области высоких температур имеет восстановительные свойства, а по мере снижения температуры и давления становится окислительным.

## **Эволюция флюидного режима и платиноидов в процессе метаморфизма**

Для проведения данного физико-химического моделирования были изучены следующие природные образцы: 1-3 из расслоенного горизонта (РГ) участка "Предгорный", 4 – из РГ участка "Кукша" и 5 – из диавторированной породы на контакте с метавулканитами Имандры-Варзуги, участок "Кукша". Для сравнения с результатами исследования рудных образцов дополнительно был изучен безрудный образец (обр. 6) из зоны блока на контакте с метавулканитами Имандра-Варзугской структурной зоны участка "Кукша".

В данной работе предусмотрено изучить поведение и роль метаморфических процессов, включая и постмагматические, при формировании и образовании зон платинометалльного оруденения на основе исследования минеральных парагенезисов и типоморфных особенностей минералов, сформированных в рудоносном горизонте и во вмещающей породе.

Теоретическим исследованием предполагается оценить условия преобразования состава флюида, равновесного с твердой фазой, с изменением термодинамических параметров метаморфизма. Методический прием оценки P-T параметров по минеральному и химическому составам был осуществлен с использованием метода TWQ.

В основу физико-химического моделирования положены данные химического анализа исследуемых образцов, минеральных ассоциаций, а также результаты петрографического и микрозондового изучения состава минеральных фаз из различных метаморфических зон. Результаты химического анализа образцов 1-6 представлены в табл.28. Химический состав минералов определен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора MS-46 "Самеса". Подробные результаты петрографического и микрозондового изучения состава исследуемых минеральных фаз из различных метаморфических зон представлены в работе З.М.Волошиной с соавторами (2007).

Химический анализ образцов, масс. %

Таблица 28

Компо- ненты	Номера образцов					
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	47.53	51.13	51.15	48.34	46.46	50.16
TiO <sub>2</sub>	0.69	0.23	0.14	0.10	0.13	0.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.40	10.70	22.30	15.51	14.65	14.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.71	1.76	1.23	1.07	1.84	1.61
FeO	4.10	8.48	4.25	4.78	5.84	7.45
MgO	10.15	12.93	5.01	9.87	9.38	12.13
CaO	12.27	8.40	11.61	12.64	9.48	8.39
Na <sub>2</sub> O	1.32	1.86	2.15	1.32	2.18	2.02
K <sub>2</sub> O	0.21	0.20	0.17	0.09	0.47	0.90
H <sub>2</sub> O	2.91	1.81	1.48	2.72	3.63	2.17
CO <sub>2</sub>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
Pt	2.26e-4	2.6e-6	2.6e-6	2.9e-6	6.0e-5	–
Pd	1.11e-3	1.6e-5	1.6e-5	2.8e-5	5.86e-4	–
Cu	0.26	3.8e-5	4.2e-2	0.17	0.20	0.006
Ni	0.30	4.9e-5	3.5e-2	0.15	0.36	0.049
S <sub>общ.</sub>	0.60	0.50	0.50	0.46	2.88	0.01
Se	6.0e-4	1.0e-4	4.0e-8	2.0e-4	1.0e-3	–
Te	1.0e-4	2.0e-4	9.0e-8	1.0e-4	6.0e-5	–
Σ	98.86	98.09	100.08	97.23	97.51	99.56

Оценка состава флюида, равновесного с твердой фазой, осуществлялась путем реализации мультисистем для каждой метаморфической зоны. Для теоретических исследований были созданы физико-химические модельные мультисистемы, например, исходная мультисистема для исследуемых образцов Панского массива содержала 18 независимых компонентов (элементов): Al-S-

Ca-Cu-Fe-K-Mg-Na-Ni-Pd-Pt-S-Se-Si-Te-Ti-H-O. Расчетная матрица мультисистемы была составлена из 63 зависимых компонентов силикатно-сульфидных минеральных фаз и флюидной фазы, включающей следующие компоненты: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Se<sub>2</sub>, SeO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Se, Te<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Te, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Физико-химическое моделирование мультисистем, позволяющее оценить состав флюидной фазы, равновесной с силикатными и другими твердыми компонентами, предусматривает пересчет результатов химического анализа на мольное содержание элементов в 1 кг исследуемой породы. Это послужило исходным вектором для численной реализации исследуемых моделей методом минимизации свободной энергии Гиббса с базой термодинамических величин химических соединений (Карпов и др., 1976), дополненной термодинамическими свойствами сульфидов, селенидов, теллуридов и элементов платины и палладия и других химических соединений и минералов (Каржавин, 2003; 2004; 2005; 2006), соответствующих мультисистемам и найденных в справочной литературе (Berman, 1988; Holland, Powell, 1990; Наумов и др., 1971; Yokokawa, 1988; Mountain, Wood, 1988; Robie, Hemingway, 1995; The geology..., 2002; ИВТАНТЕРМО, 2006).

Для оценки термодинамических условий метаморфизма на участке "Предгорный" из рудоносного горизонта было проведено исследование трех образцов имеющих следующий минеральный состав\*:

амфиболизированный метагаббро-норит:

(обр.1): Pl<sub>77</sub> – En<sub>39</sub> – Di<sub>27</sub> – Cum<sub>30</sub> – Amp-1<sub>23</sub> – Amp-2<sub>38</sub> – Amp-3<sup>1</sup><sub>41</sub> – Amp-3<sub>55</sub> – Bt – Ms – Czo – Ep – Qtz – Mgt – Py – Po – Csp – Pn – Vi;

амфиболизированное метагаббро с минеральным составом:

(обр.2): Pl-2<sub>60</sub> – Pl-3<sub>43</sub> – Amp-1<sub>17</sub> – Amp-2<sub>19</sub> – Amp-3<sup>1</sup><sub>43</sub> – Amp-3<sub>52</sub> – Bt – Czo – Qtz – Mgt – Py – Po;

(обр.3): Pl<sub>74</sub> – Amp-1<sub>19</sub> – Amp-2 – Amp-3<sup>1</sup><sub>37</sub> – Amp-3<sub>56</sub> – Bt – Czo – Qtz – Mgt – Py – Po – Pl-1<sub>68</sub> – Csp – Pn.

Для исследованных образцов характерна значительная степень метаморфических преобразований. Это проявляется в развитии процессов амфиболизации, биотитизации, эпидотизации и окварцевания. Только в метагаббро-норите (обр.1) установлено присутствие реликтов первично-магматических минералов, орто- и клинопироксена и постмагматического куммингтонита. Их предполагаемое образование может быть отнесено на период ранней автотематоморфической стадии. Вторичные метаморфические минералы представлены различными амфиболами, слюдами, минералами эпидот-клиноцоизитового ряда (обр.2, 3). Присутствующий в ассоциациях актинолит (Амф-1) является наиболее ранним минералом. Магнезиальная актинолитовая роговая обманка (Амп-2) развивается по актинолиту. В процессе ее роста кристаллы обогащаются алюминием с образованием чермакитовой внешней каймы (Амп-3<sup>1</sup>). Магнезиальная роговая обманка Амп-3 является наиболее поздней и замещает все ранее образованные Са-амфиболы. Из рудных минералов присутствуют магнетит, пирит, пирротин, халькопирит, пентландит и виоларит.

---

\*Используемые в работе обозначения соответствуют (Kretz, 1983).

Амфиболизированное лейкократовое метагаббро участка "Кукша" сложено ассоциацией: (обр.4): Pl-172 – Pl-231 – Amp-115 – Amp-317 – Czo10 – (Chl) – Qtz – Mgt – Py – Po – Ccp – Pn, (обр.5): Pl-160 – Pl-222 – Amp-126 – Amp-339 – Bt – Czo10 – (Chl – Qtz) – Mgt – Py – Po – Ccp – Pn.

Характерной особенностью метагаббро является то, что оба имеют близкие петрографические характеристики и состав минералов. В измененных лейкократовых метагаббро установлено полное отсутствие магматических и постмагматических минералов, а также чермакитовой роговой обманки (Amp-3<sup>1</sup>). Из метаморфических минералов присутствуют три генерации кальциевых амфиболов – 1, 2, 3, а также клиноцоизит, эпидот, кварц, биотит и реже хлорит. Вблизи контакта с метавулканидами Имандра-Варзугской зоны развиты мезократовые, окварцованные габбро-амфиболиты с небольшой примесью карбоната. Среднезернистая амфиболитовая порода и габбро-амфиболит имеют следующий минеральный состав: (обр.6): Pl<sub>34</sub> – Amp-1<sub>32</sub> – Amp-3<sub>52</sub> – Czo – Ep – Bt – Qtz.

Приведенные выше данные о минеральных ассоциациях и особенностях изменения химического состава отдельных минеральных фаз по мере роста их кристаллов позволяют заключить, что по совокупности всех полученных результатов (минеральные ассоциации и составы минералов) исследуемый природный процесс охватывает температурный интервал от ранних (постмагматических) автометаморфических преобразований пород с (Орх-Cum), до метаморфических преобразований пород с ранними (Pl-Act) и более поздними (Pl-Hbl) парагенезисами эпидот-амфиболитовой фации, а также с парагенезисами (диавторированных пород) хлорит-актинолитовой субфации.

По плагиоклаз-амфиболовому геотермометру (Перчук, 1970) температура образования исследованных амфиболов ряда актинолит-роговой обманки составляет: 450-500°C для амфиболов 1, 2 и 600-650°C для амфибола 3. Эти температуры представляются нам несколько завышенными, поэтому для оценки P-T параметров равновесных условий образования исследуемых образцов был использован метод TWQ. В основу расчета были положены составы минералов рассматриваемых пород без учета наличия твердых растворов (т.е. весь клинопироксен был принят за диопсид, вся роговая обманка – за крайний магнезиальный член) и изоморфного вхождения элементов в минералы.

В результате проведенных исследований было установлено, что процесс метаморфизма действительно охватывает широкий интервал давления и температуры. Для начального этапа раннего автометаморфического преобразования пород с пироксен-куммингтонитовыми парагенезисами (Орх-Cum, обр.1) определены следующие термодинамические параметры: T=624°C и P=6.15 кбар. Последующие метаморфические преобразования пород с ранней плагиоклаз-актинолитовой ассоциацией (Pl-Act, обр.2) осуществлялись при T=382°C и P=1.65 кбар, а парагенезис (Pl-Act-Ts, обр.3) при T = 398°C и P = 2.6 кбар. Преобразование пород с более поздними плагиоклаз-роговообманковым парагенезисами (Pl-Hbl, обр.4) протекало при температуре 473°C и давлении 4.3 кбар, а последующее образование диавторированных пород (Pl-Act-Chl, обр.5) при температуре 370°C и давлении 1.16 кбар. Для безрудного образца с плагиоклаз-роговообманковым парагенезисом (Pl-Hbl, обр.6) термодинамические параметры оказались следующие: T=472°C и P=4.2 кбар. Термобарометрические расчеты P-T параметров последовательности проявления магматических,

метаморфических и рудообразующих процессов были использованы в качестве исходных величин в последующих физико-химических исследованиях. Полученные данные P-T параметров для образцов 1-5 с ЭПГ-оруденением позволили построить тренд эволюции метаморфических условий преобразования природного процесса (рис.42).

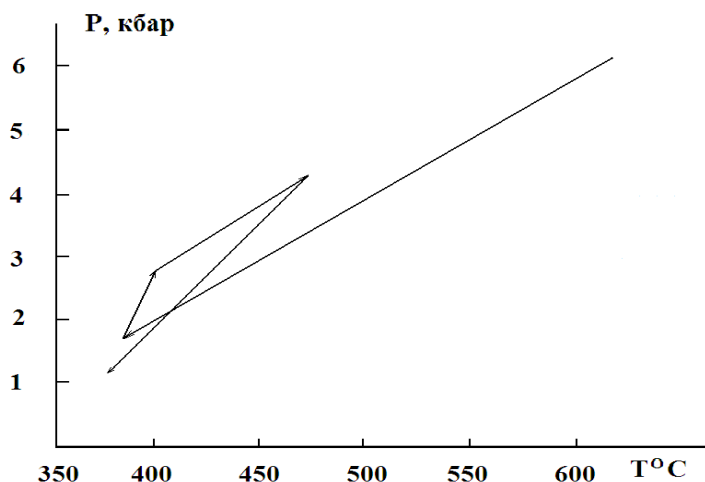


Рис.42. Тренд эволюции метаморфизма – тенденция в изменении процесса метаморфизма в зависимости от P-T параметров

По мере развития процессов метаморфизма происходит одновременное изменение минерального состава породы, платиноидов и флюидной составляющей. Этот процесс носит однонаправленный и последовательный характер, хорошо воспроизводимый при помощи физико-химических моделей. В связи с этим представляет интерес оценить эволюцию окислительно-восстановительных условий, минеральных фаз и флюида в зависимости от P-T параметров, используя в качестве объекта исследования образец, в котором были установлено фактическое наличие всех фациальных зон (обр.1).

Результаты физико-химического исследования представлены на рис.43, 44 и в табл.29. Из данных представленного графического и табличного материала следует, что изменение P-T параметров эволюции метаморфизма и сам процесс перехода от одной ассоциации к другой нашли соответствующее отражение в поведении состава компонентов флюида. На начальном этапе преобразования пород, на стадии аутометаморфизма в области высоких величин давления и температуры, во флюиде основным компонентом является вода при незначительном содержании сероводорода, диоксида углерода и следовых количеств остальных (в том числе углеводородов). Основными ЭПГ-соединениями являются сульфиды платины (PtS) и палладия (PdS) при относительно высоком содержании палладия. Палладий, в отличие от платины, оказался более активным компонентом системы при взаимодействии с серой, селеном и теллуrom. По данным химического анализа, содержание селена в образце почти на порядок превышает концентрацию теллура. Однако селениды Pt и Pd имеют подчиненное и более низкое содержание по отношению к их теллуридам. Для основной массы селена и теллура предпочтительным

является палладий, а не платина. Во флюиде, наоборот, селенсодержащие преобладают над теллурсодержащими компонентами. Кроме того, незначительное количество серы оказалось связанным в халькопирите ( $\text{CuFeS}_2$ ), ваэсите ( $\text{NiS}_2$ ), пирротине ( $\text{FeS}$ ) и милерите ( $\text{NiS}$ ). Селен- и теллурсодержащие компоненты твердой фазы имеют следовую концентрацию в исследуемой системе.

Таблица 29

Результаты расчета состава флюида и твердой фазы  
из разных фациальных зон образца 1

Состав	T = 624°C P = 6.15 кбар Pl-Cum	T = 382°C P = 1.65 кбар Pl-Act	T = 398°C P = 2.6 кбар Pl-Ts	T = 473°C P = 4.3 кбар Pl-Hbl	T = 370°C P = 1.16 кбар Pl-Act-Chl
	Содержание, вес.%				
Альбит	11.58	11.64	11.50	11.47	11.40
Анортит	39.61	39.81	2.39	16.28	27.00
Энстатит	–	19.40	–	–	–
Диопсид	18.05	14.98	–	–	26.16
Геденбергит	–	–	5.32	–	–
Анниг	2.37	2.38	2.35	2.33	–
Флогопит	–	–	–	0.012	–
Актинолит	–	7.07	сл.	–	2.14
Куммингтонит	19.83	–	–	–	–
Тремолит	–	–	–	–	–
Fe-чермакит	–	–	0.29	–	–
Mg-чермакит	–	–	53.90	–	–
Fe-горбленд	–	–	–	3.68	–
Mg-горбленд	–	–	–	52.62	–
Хлорит	–	–	–	–	16.86
Эпидот	–	–	–	6.75	–
Кварц	1.09	–	5.22	1.65	8.33
Магнетит	5.71	3.27	4.19	3.52	5.88
Сфен	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
Борнит	–	0.428	0.423	–	–
Пирит	–	0.16	0.25	0.05	0.18
Пирротин	0.20	–	–	–	–
Халькопирит	0.78	сл.	сл.	0.77	0.77
NiS	0.17	0.04	сл.	0.052	0.16
NiS <sub>2</sub>	0.37	0.65	0.64	0.57	0.34
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	0.03	сл.	сл.	сл.	0.05
	Содержание, моль/кг				
Pt	2.0e-07	1.2e-10	1.7e-10	1.3e-08	3.8e-08
PtS	9.9e-06	2.4e-06	2.4e-06	7.9e-06	1.1e-05
PtS <sub>2</sub>	1.9e-06	9.6e-06	9.6e-06	4.1e-06	5.5e-07
PtSe	1.3e-10	4.3e-09	4.2e-09	1.5e-09	4.8e-10
PtSe <sub>2</sub>	3.3e-15	1.9e-09	1.3e-09	3.3e-12	7.0e-14
PtTe	1.7e-08	1.9e-09	2.2e-09	1.3e-09	2.3e-10
PtTe <sub>2</sub>	4.2e-11	1.5e-09	9.6e-10	3.7e-12	7.8e-14

Состав	T = 624°C	T = 382°C	T = 398°C	T = 473°C	T = 370°C
	P = 6.15 кбар Pl-Cum	P = 1.65 кбар Pl-Act	P = 2.6 кбар Pl-Ts	P = 4.3 кбар Pl-Hbl	P = 1.16 кбар Pl-Act-Chl
Pd	1.7e-06	6.2e-09	8.4e-09	1.7e-07	4.5e-07
PdS	1.0e-04	1.0e-04	9.9e-05	1.0e-04	1.0e-04
PdS <sub>2</sub>	6.1e-07	4.3e-06	4.4e-06	8.6e-07	5.0e-08
PdSe	1.9e-09	4.0e-07	3.5e-07	3.4e-08	1.1e-08
PdSe <sub>2</sub>	9.8e-15	1.4e-08	9.9e-09	9.6e-12	1.2e-13
PdTe	3.1e-07	3.6e-07	3.2e-07	4.2e-08	1.0e-08
PdTe <sub>2</sub>	7.8e-10	6.4e-08	4.0e-08	5.0e-11	6.7e-13
Газ: парциальное давление P <sub>i</sub> /фугитивность f <sub>i</sub>					
O <sub>2</sub>	1.9e-18	1.45e-22	5.4e-22	7.4e-22	7.0e-29
	1.1e-17	2.4e-22	1.4e-21	9.0e-05	1.6e-04
CO	3.4e-03	1.1e-07	3.9e-07	1.7e-03	3.5e-08
	3.1e-02	2.2e-07	1.3e-06	5.7e-04	2.7e-04
CO <sub>2</sub>	1.1e+01	2.5e-00	6.3e-00	1.2e+01	6.5e-00
	8.5e+01	3.4e-00	1.4e+01	5.5e+01	7.2e-00
H <sub>2</sub>	1.0e-00	1.7e-04	2.7e-04	3.1e-02	2.9e-01
	3.7e-00	2.8e-04	5.7e-04	9.1e-02	4.2e-00
H <sub>2</sub> O	6.1e+03	1.6e+03	2.5e+03	4.2e+03	1.1e+03
	4.4e+03	3.0e+02	5.0e+02	1.5e+03	6.8e+02
S <sub>2</sub>	1.3e-03	9.5e-05	1.9e-04	7.3e-05	7.4e-09
	5.9e-03	1.4e-04	3.9e-04	2.5e-04	9.4e-09
SO <sub>2</sub>	1.3e-02	3.0e+01	3.2e+01	3.0e-02	4.6e-07
	1.5e-01	7.5e+01	8.8e+02	1.4e-04	6.9e+01
H <sub>2</sub> S	1.7e+01	1.1e-01	1.6e-01	1.9e-00	2.2e-00
	1.2e+02	1.1e-01	2.6e-01	6.7e-00	1.3e-00
Se <sub>2</sub>	3.4e-07	3.4e-04	1.1e-03	6.4e-06	1.0e-11
	2.4e-07	6.5e-03	8.5e-04	7.1e-06	8.8e-10
SeO <sub>2</sub>	5.9e-12	1.7e-11	9.5e-11	8.1e-13	2.0e-21
	3.8e-12	8.1e-12	6.6e-10	4.3e-12	5.7e-21
H <sub>2</sub> Se	3.2e-01	4.4e-03	1.6e-02	1.1e-01	1.2e-03
	7.6e-01	3.4e-03	2.6e-02	3.6e-01	1.1e-03
Te <sub>2</sub>	5.5e-03	2.6e-04	8.7e-04	8.5e-06	9.5e-12
	4.0e-02	3.5e-04	1.2e-03	4.7e-05	7.3e-11
TeO <sub>2</sub>	7.2e-12	2.0e-14	1.4e-13	3.1e-15	2.2e-24
	4.2e-11	3.1e-13	4.7e-12	4.1e-14	3.4e-23
H <sub>2</sub> Te	2.4e-02	1.1e-07	5.5e-07	1.4e-05	2.6e-08
	3.9e-02	9.1e-06	2.8e-07	5.1e-05	1.2e-08
CH <sub>4</sub>	2.8e-05	3.9e-16	2.8e-15	1.6e-08	2.0e-03
	2.9e-04	8.0e-16	9.1e-15	1.1e-07	3.2e-03
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.8e-14	2.4e-33	9.9e-32	9.9e-20	2.8e-11
	1.6e-12	4.8e-33	4.2e-31	1.3e-18	4.0e-11
ΣV <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup>	358.06	358.92	341.77	345.51	373.29
V <sub>газа</sub> , см <sup>3</sup>	28.54	36.62	20.95	17.73	37.14
Основной флюид	H <sub>2</sub> O>>H <sub>2</sub> S≈CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O>>SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O>>SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O>>CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O>>CO <sub>2</sub>



Значительное снижение температуры и давления до  $T=382^{\circ}\text{C}$  и  $P=1.65$  кбар (зеленосланцевая фация) способствовало изменению физико-химических условий системы до восстановительных, что оказало определенное влияние на состав флюида. Основным компонентом флюида является вода, однако содержание остальных снизилось (селена и дисульфида серы, наоборот, выросло). Данное изменение отразилось на содержании сульфидов, селенидов и теллуридов платины и палладия, очевидно, за счет химических процессов превращения по схеме:  $\text{Pt} \rightarrow (\text{PtS}_2, \text{PtS})$  и  $\text{Pd} \rightarrow (\text{PdS}_2, \text{PdS})$ . Из других сульфидных минералов в заметных количествах можно отметить появление пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и борнита ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

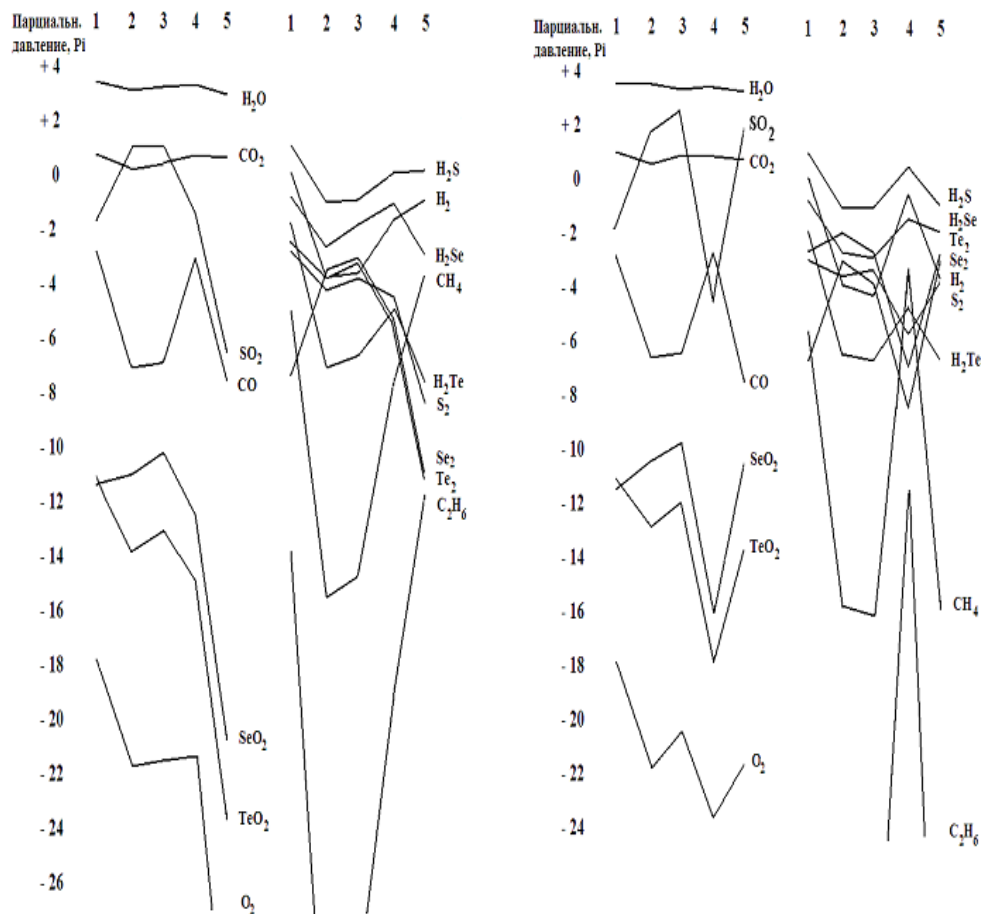


Рис.43. Эволюция состава флюида в процессе метаморфических преобразований:

Минеральные парагенезисы: 1 – Pl-Cum; 2 – Pl-Act; 3 – Pl-Act-Ts; 4 – Pl-Hbl; 5 – Pl-Act-Chl (слева – данные обр.1, справа – обр.1-5)

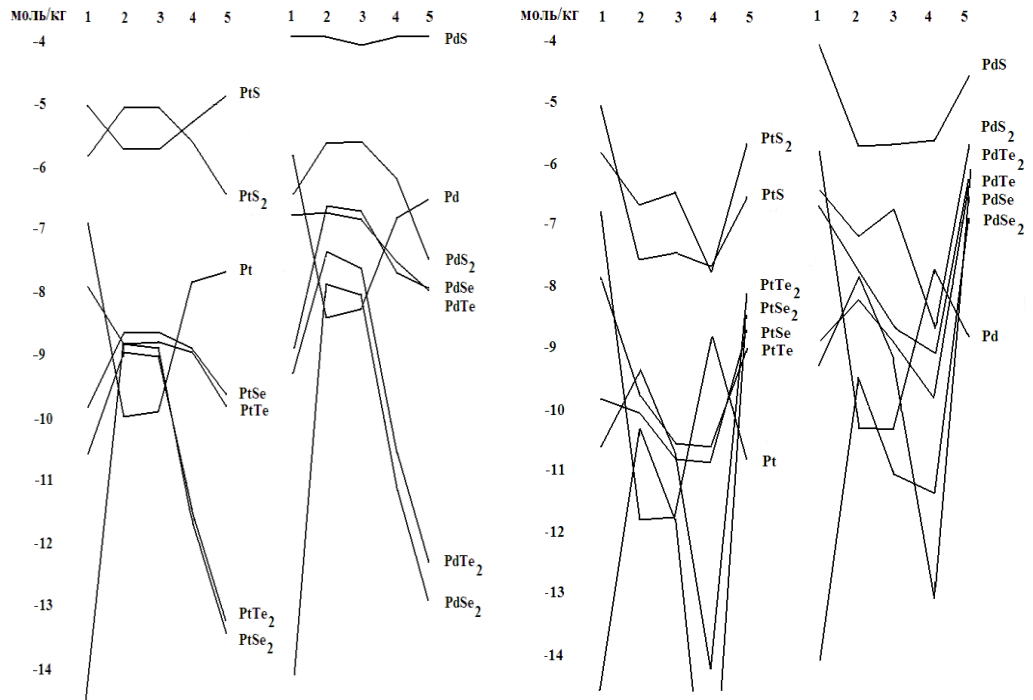


Рис.44. Поведение платиноидов в процессе метаморфических преобразований:  
 Минеральные парагенезисы: 1 – Pl-Cum; 2 – Pl-Act; 3 – Pl-Act-Ts; 4 – Pl-  
 Hbl; 5 – Pl-Act-Chl (слева – данные обр.1, справа – обр.1-5)

Последующее изменение термодинамических параметров в системе в сторону незначительного повышения температуры и давления ( $T=398^{\circ}\text{C}$ ,  $P=2.60$  кбар) вызывает увеличение содержания всех компонентов флюида. При данных термодинамических параметрах в системе условия – восстановительные, основной компонент – вода, незначительные изменения отмечаются в составе платиноидов и соединений железа, меди и никеля.

Дальнейший рост давления до  $P=4.3$  кбар и температуры до  $T=473^{\circ}\text{C}$  (эпидот-амфиболитовая фация) способствует повышению содержания во флюиде оксидов углерода, водорода, углеводородов (незначительно), а также соединений водорода с серой, селеном и теллуром (при одновременном снижении оксидов последних). Изменение термодинамических параметров в системе способствовали увеличению содержания платиноидов и их сульфидов и снижению селенидов и теллуридов. Следует обратить внимание на появление халькопирита (исчез борнит) и миллерита.

Снижение температуры и давления ( $T=370^{\circ}\text{C}$  и  $P=1.16$  кбар – хлорит-актинолитовая субфация) и рост восстановительных условий сопровождается заметным увеличением концентрации водорода и углеводородных газов в системе. Новые термодинамические условия способствовали незначительному повышению содержания платины и палладия за счет преобразования их сульфидов, селенидов и теллуридов. Вместе с тем прослеживается значительное снижение концентрации оксидов и гидридов серы, селена и теллура. При этих

условиях сохранился в системе халькопирит, увеличилось содержание пирита, миллерита и появился хизлевудит.

В качестве сравнения проведено дополнительное исследование, в основу которого были положены химический состав образцов 2-5 из разных фациальных зон и безрудный образец 6. По данным химического анализа, в образцах 2-5 установлено более низкое (на 1-2 порядка) содержание платиноидов, меди, никеля при относительно постоянной концентрации серы, селена и теллура (табл.30). Результаты расчета состава компонентов флюида и минеральных фаз при различных P-T параметрах представлены на рис.43-44 и в табл.30.

Таблица 30

Компонентный состав твердых фаз образцов 1-6  
различных фациальных зон

Состав	T = 624°C P = 6.15 кбар Pl-Cum	T = 382°C P = 1.65 кбар Pl-Act	T = 398°C P = 2.6 кбар Pl-Ts	T = 473 °C P = 4.3 кбар Pl-Hbl	T = 370°C P = 1.16 кбар Pl-Act-Chl	Безрудный T = 472 °C P = 4.2 кбар Pl-Hbl
Содержание, масс. %						
Альбит	11.58	16.32	18.33	11.62	19.55	17.13
Анортит	39.61	21.00	27.49	1.33	28.22	9.38
Энстатит	–	29.66	–	–	–	–
Диопсид	18.05	8.05	–	–	–	–
Геденбергит	–	–	–	–	–	–
Аннит	2.37	–	1.82	1.01	–	1.43
Флогопит	–	–	0.03	0.009	4.41	6.83
Актинолит	–	19.24	11.27	5.22	сл.	сл.
Куммингтонит	19.83	–	–	–	–	–
Тремолит	–	–	–	–	30.88	–
Fe-чермакит	–	–	0.66	–	–	–
Mg-чермакит	–	–	33.99	–	–	–
Fe-горбленд	–	–	–	1.69	–	сл.
Mg-горбленд	–	–	–	51.82	–	51.38
Клиноцоизит	–	–	–	19.52	–	–
Хлорит	–	–	–	–	3.08	–
Эпидот	–	–	–	0.18	–	–
Кварц	1.09	–	5.43	3.35	2.50	4.42
Магнетит	5.71	2.12	сл.	2.88	5.70	8.48
Перовскит	–	–	–	–	–	0.89
Сфен	0.23	0.59	0.35	0.26	0.34	–
Борнит	–	0.069	0.067	–	0.60	–
Пирит	–	0.63	0.48	0.31	4.26	–
Пирротин	0.20	–	–	0.014	–	–
Халькопирит	0.78	сл.	–	0.51	сл.	–
Халькозин	–	–	–	–	–	сл.
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	–	–	–	–	–	0.026
NiS	0.17	сл.	сл.	0.087	сл.	сл.
NiS <sub>2</sub>	0.37	0.075	0.073	0.166	0.44	сл.
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	0.03	сл.	сл.	0.028	сл.	0.033
NiSe	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	–
NiTe	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	–

Продолжение таблицы 30

Состав	T = 624°C P = 6.15 кбар Pl-Cum	T = 382°C P = 1.65 кбар Pl-Act	T = 398°C P = 2.6 кбар Pl-Ts	T = 473 °C P = 4.3 кбар Pl-Hbl	T = 370°C P = 1.16 кбар Pl-Act-Chl	Безрудный T = 472 °C P = 4.2 кбар Pl-Hbl
Содержание, моль/кг						
Pt	2.0e-07	1.7e-12	2.2e-12	2.6e-09	1.3e-11	–
PtS	9.9e-06	4.0e-08	6.6e-08	2.8e-08	4.7e-07	–
PtS <sub>2</sub>	1.9e-06	2.0e-07	5.4e-07	2.5e-08	2.7e-06	–
PtSe	1.3e-10	9.6e-11	1.9e-11	1.1e-11	2.6e-09	–
PtSe <sub>2</sub>	3.3e-15	7.3e-11	2.0e-12	8.3e-16	5.6e-09	–
PfTe	1.7e-08	1.7e-10	4.6e-11	2.9e-11	1.4e-09	–
PfTe <sub>2</sub>	4.2e-11	8.0e-10	3.2e-11	8.9e-15	8.4e-09	–
Pd	1.7e-06	7.8e-11	7.2e-11	2.7e-08	1.8e-09	–
PdS	1.0e-04	1.5e-06	1.7e-06	2.8e-06	5.1e-05	–
PdS <sub>2</sub>	6.1e-07	8.1e-08	1.6e-07	4.0e-09	2.9e-06	–
PdSe	1.9e-09	8.1e-09	1.0e-09	1.8e-10	6.6e-07	–
PdSe <sub>2</sub>	9.8e-15	4.8e-10	9.8e-12	6.6e-12	1.1e-07	–
PdTe	3.1e-07	2.7e-08	4.3e-09	7.1e-10	7.6e-07	–
PdTe <sub>2</sub>	7.8e-10	3.0e-08	8.7e-10	9.2e-14	9.1e-07	–
Газ: парциальное давление P <sub>i</sub> /фугитивность f <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	1.9e-18	3.5e-22	4.1e-21	3.9e-24	1.2e-22	4.4e-33
	1.1e-17	6.1e-22	1.0e-20	1.6e-23	1.7e-22	1.8e-32
CO	3.4e-03	1.6e-07	4.3e-07	1.7e-03	3.5e-08	1.4e-10
	3.1e-02	3.3e-07	1.4e-06	1.1e-02	5.9e-08	8.4e-10
CO <sub>2</sub>	1.1e+01	4.6e-00	1.9e+01	1.6e+01	1.8e-00	4.3e-11
	8.5e+01	3.4e-00	4.1e+01	7.6e+01	2.0e-00	2.0e-10
H <sub>2</sub>	1.0e-00	1.3e-04	7.9e-05	4.2e-01	2.1e-04	3.0e+03
	3.7e-00	2.1e-04	1.7e-04	1.3e-00	3.0e-04	9.0e+03
H <sub>2</sub> O	6.1e+03	1.6e+03	2.1e+03	4.2e+03	1.1e+03	1.0e+03
	4.4e+03	9.6e+02	4.1e+02	1.5e+03	6.3e+02	3.4e+02
S <sub>2</sub>	1.3e-03	1.7e-04	7.9e-04	2.2e-06	1.0e-04	1.3e-23
	5.9e-03	2.5e-04	1.6e-03	7.5e-06	1.3e-04	4.4e-23
SO <sub>2</sub>	1.3e-02	7.5e+01	4.8e+02	2.8e-05	5.0e+01	7.7e-23
	1.5e-01	7.5e+01	8.8e+02	1.4e-04	2.9e+01	3.7e-23
H <sub>2</sub> S	1.7e+01	1.0e-01	1.0e-01	4.5e-00	1.9e-01	8.2e-05
	1.2e+02	1.1e-01	1.6e-01	1.6e+01	1.6e-01	2.8e-04
Se <sub>2</sub>	3.4e-07	1.1e-03	1.2e-04	7.8e-09	2.4e-03	–
	2.4e-07	4.5e-03	3.5e-04	8.1e-09	4.8e-03	–
SeO <sub>2</sub>	5.9e-12	6.6e-11	2.4e-10	1.5e-16	4.9e-11	–
	3.8e-12	8.2e-11	5.7e-10	4.3e-16	6.8e-11	–
H <sub>2</sub> Se	3.2e-01	5.7e-03	1.6e-03	5.2e-02	1.3e-02	–
	7.6e-01	1.1e-02	4.6e-03	1.6e-01	3.6e-02	–
Te <sub>2</sub>	5.5e-03	1.2e-02	2.2e-03	1.0e-07	3.2e-03	–
	4.0e-02	2.5e-02	6.6e-03	4.5e-07	4.3e-03	–
TeO <sub>2</sub>	7.2e-12	3.0e-13	1.6e-12	1.8e-18	6.6e-14	–
	4.2e-11	4.2e-13	5.7e-12	4.3e-18	6.8e-14	–
H <sub>2</sub> Te	2.4e-02	5.7e-07	2.6e-07	2.1e-05	3.4e-07	–
	3.9e-02	1.0e-06	4.8e-07	6.6e-05	3.6e-07	–

Состав	T = 624°C P = 6.15 кбар Pl-Cum	T = 382°C P = 1.65 кбар Pl-Act	T = 398°C P = 2.6 кбар Pl-Ts	T = 473°C P = 4.3 кбар Pl-Hbl	T = 370°C P = 1.16 кбар Pl-Act-Chl	Безрудный T = 472°C P = 4.2 кбар Pl-Hbl
CH <sub>4</sub>	2.8e-05	2.1e-16	9.9e-17	7.9e-04	1.7e-16	1.0e+02
	2.9e-04	4.3e-16	3.2e-16	5.2e-03	2.8e-16	6.4e+02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.8e-14	9.8e-34	4.2e-34	1.7e-11	3.0e-34	3.9e-05
	1.6e-12	2.0e-33	1.8e-33	2.0e-10	4.2e-34	4.5e-04
ΣV <sub>общ.</sub> , см <sup>3</sup>	358.05	339.93	351.39	335.08	460.31	343.92
V <sub>газ</sub> , см <sup>3</sup>	28.40	20.43	8.54	13.02	131.88	10.45
Основной флюид	H <sub>2</sub> O >> H <sub>2</sub> S ≈ CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O >> SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O > SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O >> CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O >> SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> > H <sub>2</sub> O > CH <sub>4</sub>

Компонентный состав флюида обр.2 (зеленосланцевая фация) представлен в основном H<sub>2</sub>O при незначительном содержании SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и следовом остальных компонентов. В твердой фазе платиноиды присутствуют в основном в виде PdS и PtS<sub>2</sub>, из других сульфидных минералов в заметных количествах можно отметить присутствие пирита и незначительную концентрацию ваэсита и борнита.

Флюидная фаза обр.3 (чермакитовая фация) представлена в основном H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> при незначительном содержании CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S. Платиноиды присутствуют в основном в виде PdS, PtS<sub>2</sub> и PdS<sub>2</sub>, пирита и незначительного количества ваэсита и борнита.

Вода является основным компонентом флюидной фазы обр.4 (хлорит-актинолитовая фация). В данной системе следует отметить появление углеводородов и снижение концентрации оксидов серы, селена и теллура. При данных термодинамических параметрах в твердой фазе образца преобладает PdS и незначительная концентрация Pd, PtS, PtS<sub>2</sub>. Следует отметить появление в системе халькопирита и следовое содержание пирротина, миллерита и хизлевудита.

Обр.5 (эпидот-амфиболитовая фация) интересен тем, что в его составе установлена относительно (предыдущих образцов) повышенная концентрация серы и незначительная меди и никеля. Во флюиде основным компонентом является вода при незначительной концентрации SO<sub>2</sub>. Данная физико-химическая система представлена в основном PdS при более низкой концентрации PtS<sub>2</sub> и PdS<sub>2</sub>, которые преобладают над остальными платиноидами. В твердой фазе следует отметить появление борнита, увеличение содержания пирита и ваэсита.

Из данных представленного материала следует отметить более низкую величину парциального давления кислорода (восстановительные условия). Это восстановительные условия среды, а также низкое содержание серы (при "избытке" никеля), очевидно, могли способствовать образованию в природной системе силиката никеля (Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). При этом значительно падает содержание серы во флюиде. Данная система характеризуется высоким содержанием водорода, воды и присутствием углеводородных газов при одновременном снижении концентраций серо- и углеродсодержащих оксидов. При этом значительно падает содержание серы во флюиде.

Из представленных результатов численного моделирования следует, что с процессами метаморфизма связано характерное изменение концентраций ряда компонентов флюида ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$  и др.). В зависимости от P-T параметров установлено относительно четкое преобразование концентраций водорода, углеводородных газов, а также серо-, селен- и теллурсодержащих компонентов с изменением парциального давления кислорода. Отсюда следует, что изменение термодинамических параметров среды определяет флюидный режим и формы присутствия в природной системе соединений углерода, водорода, халькогенидов, а также влияет на отношение Pd/Pt.

### **Выводы**

1. Прогрессивный этап наложенных метаморфических преобразований пород протекал в диапазоне роста температур от 382 до 473°C и давления от 1.65 до 4.3 кбар. Регрессивный этап метаморфизма (биотитизация, хлоритизация, окварцевание, карбонатизация) происходил при температурах порядка 370°C и давлении несколько выше 1.16 кбар.

2. Модельными исследованиями установлена четкая корреляционная связь содержания серосодержащих компонентов флюида, сульфидов, селенидов и теллуридов платины и палладия с соответствующим изменением величины парциального давления кислорода. Это явление находится в согласии с формами существования и превращения соединений платины и палладия как в области высоких, так и низких температур.

3. Палладий, в отличие от платины, оказался более активным компонентом системы при взаимодействии с серой, селеном и теллуrom. Для основной массы селена и теллура предпочтительным является палладий, а не платина.

4. Из данных теоретических исследований следует, что эволюция флюида в процессе метаморфизма влияет на преобразование в составе палладий-платиновых руд. Процесс минералообразования в рудных зонах происходил с участием флюида, в котором основным компонентом в системе является вода, при незначительной концентрации в нем сероводорода, диоксидов углерода и сероводорода.

5. Результатами расчета установлено присутствие сфена в рудосодержащих образцах (в безрудном присутствует перовскит), что, возможно, может являться одним из поисковых признаков палладий-платиновых сульфидных руд Паны.

### **Карбонат-силикатные породы как источник алмазообразования в Хибинах**

Исследователи происхождения алмазов длительное время отдавали предпочтение высокобарической мантийной гипотезе их образования (стабильные условия). Расчетные данные по P-T условиям алмазообразования опубликованы, в частности, в работах (Лейпунский, 1939; Berman, Simon, 1955; Bundy, 1963) (диаграммы этих условий приведены на рис.45, 46).

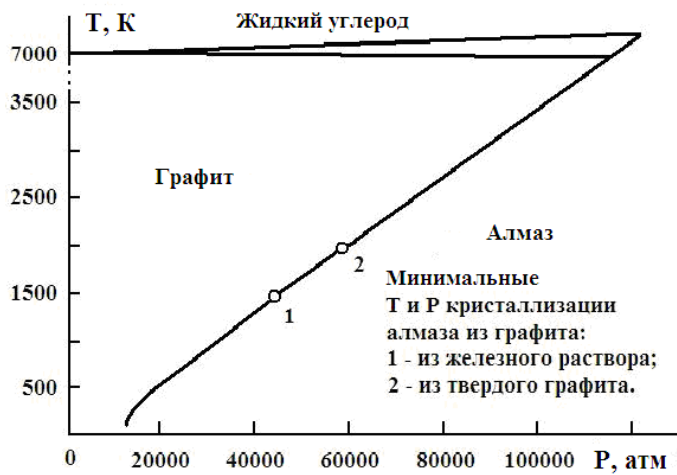


Рис.45. Диаграмма графит – алмаз

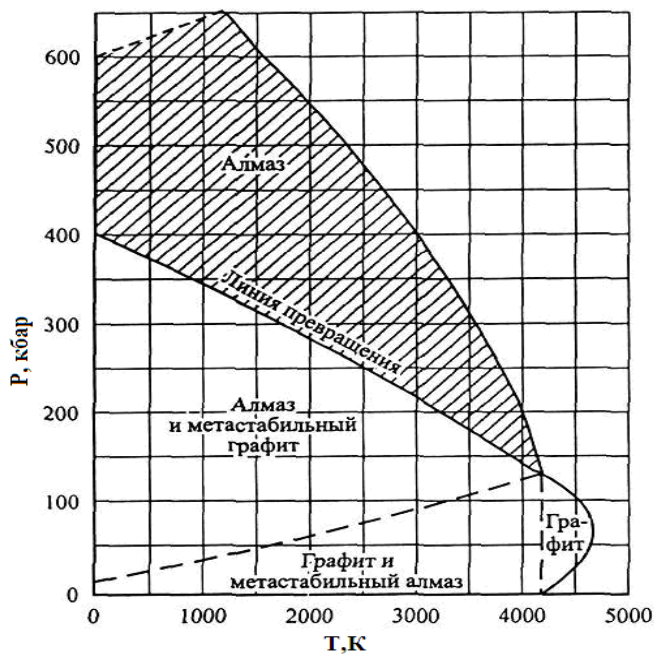


Рис.46. Фазовая диаграмма состояния углерода

Используя данные этих работ, можно рассчитать параметры образования алмаза, если за исходное вещество принять графит, а не другие углеродсодержащие вещества. Полученные в результате анализа этих расчетов теоретические выводы о необходимости высоких давлений и температур для образования алмаза нашли широкое практическое применение. На базе этих теоретических разработок были созданы технологии производства промышленных алмазов из графита.

Для уточнения механизма образования различных видов углеродсодержащего вещества определен ряд факторов, среди которых наиболее важными признаны P-T условия, агрегатное состояние среды кристаллизации, вид источника углерода, наличие физических полей (Шумилова, 2003). При этом по одному и тому же механизму могут образовываться различные виды углерода в зависимости от вариаций кинетических параметров: динамики P-T условий, концентрации исходных веществ, наличия катализаторов, характера химизма среды. Экспериментально установлено, что образование углеродсодержащих веществ (и алмаза), согласно многочисленным механизмам, возможно в широком диапазоне термодинамических параметров: давления – от  $10^{-7}$  до  $10^6$  бар и температуры – от 20 до  $4000^{\circ}\text{C}$  (Шумилова, 2003), взрывных (детонационных) алмазов при давлении до 150 кбар (Руденко и др., 1993). Напротив, газофазный синтез алмазов имеет несколько иные параметры давления: от 0.001 до 2500 бар в интервале температур  $600\text{-}2500^{\circ}\text{C}$  (Зубков, 2001; Дигонский, 2006).

Естественно, в отличие от эксперимента, образование алмаза в природных условиях протекает в течение длительного времени и связано с различными преобразованиями в земной коре. Поэтому изучение проблемы алмазообразования в природных условиях невозможно без детального изучения особенностей формирования объекта исследования. В связи с этим необходим детальный анализ геологической обстановки, петрологические и минералогические исследования, а также определение термодинамических параметров условий углеродной кристаллизации.

Анализом результатов детального исследования алмазоносных пород было установлено отсутствие тесной связи углерода алмазов с некоторыми химическими соединениями ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и др.) (Шумилова, 2003). Вместе с тем отмечена положительная корреляция между содержанием свободного углерода и количеством  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Действительно, в углеродсодержащей среде наблюдается присутствие фосфорсодержащих соединений, которые, как предполагают, являются катализаторами. Положительная корреляция содержания свободного углерода в алмазоносных породах с количеством  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и отрицательная корреляция с  $\text{FeO}$ , очевидно, связаны с окислительно-восстановительными условиями в момент образования свободного и связанного углерода (Симаков, 1995).

По предположениям В.С.Петрова (1959), метастабильный синтез алмаза происходит при невысоких давлениях и температуре в близповерхностных условиях за счет разложения карбонатов с выделением  $\text{CO}_2$ , его последующим восстановлением до  $\text{CO}$  и свободного углерода по следующей схеме: карбонат  $\rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{C} \rightarrow$  алмаз. В связи с этим среди немагматических алмазоносных объектов наиболее высокоалмазоносными и перспективными для промышленного использования предполагают относительно высокоуглеродные метаморфические с проявлениями интенсивного алмазообразующего метасоматоза.

В различных интрузивных комплексах и связанных с ними рудных образованиях с разной степенью интенсивности проявлены постмагматические преобразования с появлением оксидов металлов (Булах и др., 1972; Соколов и др., 1972; Минаков, Дудкин, 1974; Минаков и др., 1981; Пятенко, Сапрыкина, 1976). На этом основании были проведены экспериментальные работы, которые подтвердили возможность синтеза и роста алмазов за счет углерода карбонатов



в присутствии некоторых оксидов (Pal'yanov et al., 2002; Литвин, 2004; Пальянов и др., 2005). Данный факт обусловил интерес исследователей, связанный с необходимостью изучения проблемы возможного алмазообразования за счет эволюции карбонат-силикатных, флюидно-карбонатитовых и щелочно-карбонатных многокомпонентных систем. Детальное исследование термодинамических и физико-химических условий развития постмагматического минералообразования в таких сложных природных образованиях, при участии флюида различного состава, позволит также установить последовательность формирования рудных и породообразующих минеральных парагенезисов. Это может дать принципиально новую, обоснованную информацию о возможных условиях образования алмаза с более углубленным пониманием природы этих процессов в сложной природной системе.

Одним из наиболее подходящих объектов для изучения этих проблем являются щелочные породы, в которых обнаружены крупные скопления углеродсодержащего вещества. Например, в пегматитах Хибин (Шумилова, 2003) его источником являются продукты распада углеводородов из вмещающих пород и разложения оксидов углерода. Кроме того, во многих разновозрастных массивах Кольского п-ова, подверженных метаморфическим преобразованиям, установлено присутствие различных углеродсодержащих соединений (Углеродистые..., 1988). Минералогия углерода характеризуется широким распространением углеродсодержащих соединений, их различных модификаций за счет геологической эволюции объектов исследований. Так, в породах углеродисто-сульфидного генетического типа отмечена положительная корреляция содержания углеродистого вещества с суммарным количеством сульфидов, причем при преобладании последних.

На протяжении многих лет в Геологическом институте КНЦ РАН проводилось изучение газовой составляющей и органического вещества пород Хибинского массива (Петерсилье, 1964; Каржавин, 1974; Каржавин и др., 1975; Петерсилье и др., 1976; Икорский и др., 1992 и др.). Установлено, что появление тех или иных форм соединений углерода, серы, азота происходит при определенных физико-химических условиях и специфичности газовой фазы расплава в предкристаллизационный период. Формирование щелочных пород и минералов, по данным Л.Н.Когарко (1970), могло протекать только в восстановительных условиях, т.е. при низкой величине парциального давления кислорода. Именно определенные P-T параметры и восстановительные условия среды способствовали синтезу и сохранению углеводородных газов и рассеянного (дисперсного) битуминозного вещества нафтоидного типа сложного состава наряду с водородом, аморфным углеродом и другими органическими соединениями. Их образование осуществлялось в процессе дифференциации, кристаллизации магм и последующего метаморфизма. При этом не исключалась возможность образования как простых, так и сложных органических веществ, в том числе и элементоорганических соединений (Каржавин, Вендилло, 1972; Зубков, 2001). Такие процессы в природных средах обычно протекают как в равновесных, так и неравновесных условиях, причем щелочи рассматриваются либо как катализаторы (Руденко и др., 1993), либо ингибиторы процессов (Каржавин и др., 1975).

В последнее время для оценки термодинамических параметров флюидодинамических систем стали широко применять компьютерное

моделирование, которое является инструментом получения новой информации о процессах, конечные результаты которых наблюдаются в геологических объектах на современном этапе. В качестве такого объекта исследования нами был выбран карбонатитовый шток Хибин (Карбонатиты..., 1984), расположенный в восточной части Хибинского массива (рис.47).

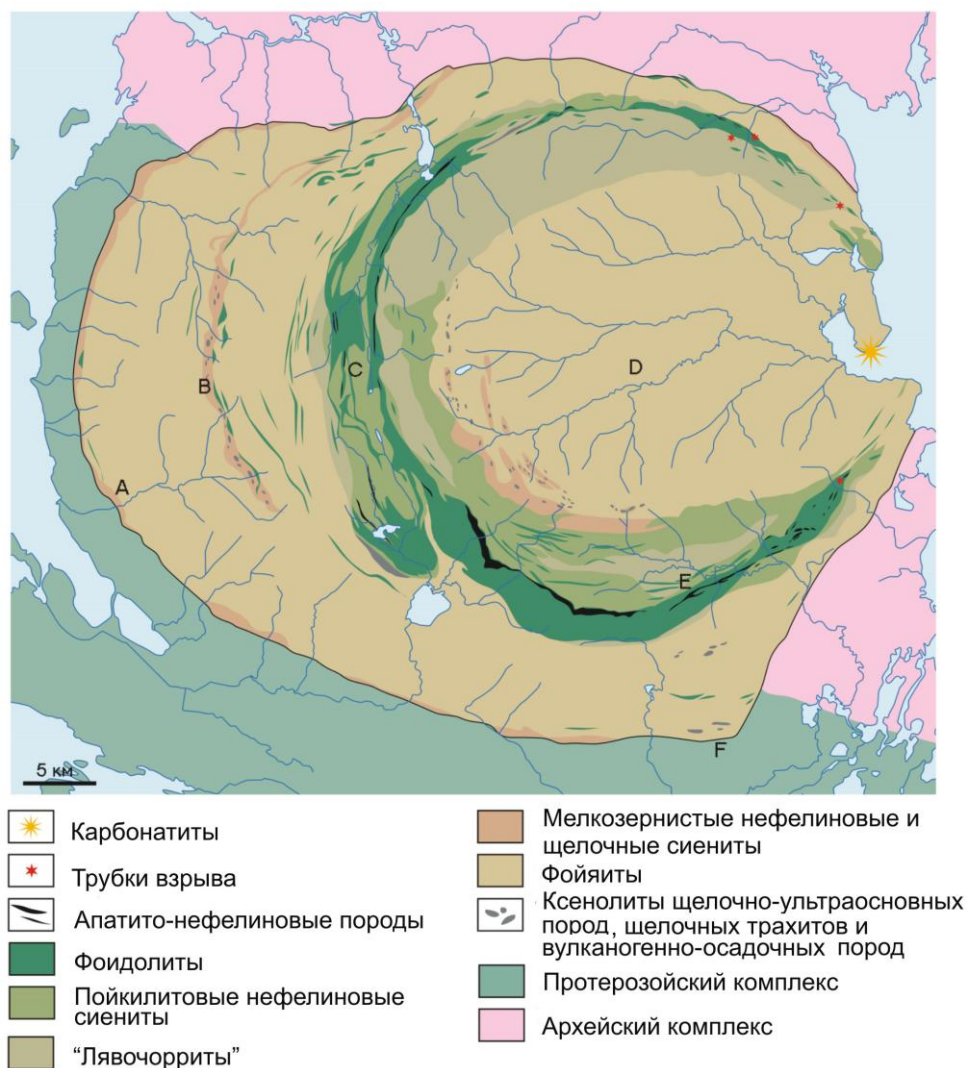


Рис.47. Карта Хибин (любезно предоставленная сотрудниками лаборатории синергетики минеральных систем)

Это уникальное образование в геологическом, геохимическом и минералогическом аспектах. Исходными данными для модельных исследований были результаты химического анализа образца из керна, взятого с глубины 439 м (обр.6). Химический и минеральный состав исследуемой породы – необходимые условия оценки поведения ее твердой и флюидной фаз в зависимости от давления и температуры среды.

Результаты исследования методом физико-химического моделирования позволяют установить разнообразие факторов, влияющих на процесс образования и эволюцию минералов, минеральных ассоциаций и флюида в природном процессе. В основе таких исследований лежат заданные условия физико-химических ситуаций для исследуемых систем, взаимоотношение между компонентами в сложных системах на различных стадиях природного процесса с соответствующей оценкой состава летучих компонентов и флюидного режима в целом.

Расчет векторного состава независимых компонентов мультисистем проводится путем перерасчета результатов химического анализа на их мольное содержание в 1 кг породы (табл.31).

Таблица 31

Результаты химического анализа и данные состава независимых компонентов мультисистемы

Состав	Анализ № 6 (r=0.8 км, h= 439 м)			
	масс. %	к 100%	моль/кг	[O]
SiO <sub>2</sub>	40.00	40.20505	6.69143	13.38288
TiO <sub>2</sub>	1.11	1.11569	0.13969	0.279391
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.31	15.38848	3.01849	4.52774
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.64	2.65353	ΣFe	0.49851
FeO	7.21	7.24696	1.34105	1.0087
MgO	3.67	3.68881	0.91524	0.91524
CaO	8.93	8.97577	1.60061	1.6006
Na <sub>2</sub> O	6.00	6.03076	1.94608	0.97305
K <sub>2</sub> O	4.40	4.42256	0.93902	0.46951
H <sub>2</sub> O	0.10	0.100513	0.11157	0.05579
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.80	0.8041	0.1133	0.28324
CO <sub>2</sub>	5.83	5.85989	1.3315	2.663
SO <sub>2</sub>	2.49	2.5028	0.39068	0.78136
F	1.00	1.00513	0.52904	
Σ	99.49	100		27.43901

Для проведения исследования были созданы мультисистемы, в составе которых присутствовали независимые компоненты (элементы): Si-Ti-Al-Fe-Mg-Ca-Na-K-P-F-H-C-O-S. Кроме того, расчетная матрица мультисистемы была представлена 35 зависимыми компонентами (минералы и химические соединения). Многокомпонентная и многофазовая среда в составе мультисистем состояла из химически различных соединений, соответствующих карбонатно-силикатным породам, опубликованным в некоторых работах (Карбонатиты..., 1984; Рябчиков и др., 2008). В образовании минералов при магматических, метаморфических, метасоматических, гидротермальных рудообразующих процессах практически всегда участвует флюидная фаза, в составе которой присутствуют легколетучие компоненты, среди которых главная роль принадлежит соединениям водорода, кислорода, углерода, серы, реже азота и других компонентов. Окклюдируемые в алмазах газы представлены аналогичными соединениями. Поэтому для расчета в состав флюидной фазы были включены следующие газообразные компоненты: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Численная реализация моделей проводилась при помощи

метода минимизации свободной энергии Гиббса (Карпов и др., 1976). При этом предусмотрено адекватное природному минеральному составу использование для расчетов компонентов в мультисистемах. Это позволяет получить более реальное представление об эволюции фазовых составов системы, P-T условиях образования и существования минеральных ассоциаций в сложной природной системе. Для проведения термобарометрических расчетов, с целью оценки P-T параметров природной системы через константы равновесия химических реакций, протекающих в ней как функция температуры и давления, был использован метод TWQ (Berman, 1991).

По результатам химического анализа исходное содержание диоксида углерода в исследуемом природном образце составляет 5.83 масс. % (или 1.3315 моль/кг углерода). Однако кроме карбонатного углерода его содержание может быть значительно выше указанной величины (Углеродистые..., 1988). Поэтому для расчета в мультисистеме вводилась концентрация углерода, отличная от исходной (до 6.6575 моль/кг). Физико-химическое моделирование мультисистем проводилось при следующих термодинамических параметрах: температура – в пределах до 1100°C (через 200°), давление – 1, 5 и 10 кбар. Полученные результаты расчета (фазовый и минеральный состав, парциальное давление компонентов флюида) представлены только для минералов при 500, 700 и 900°C в виде таблиц (табл.32-34). Из представленного материала следует, что алмазообразование в исследуемой системе вполне реально при наличии определенной концентрации углерода, восстановительных условий среды и соответствующих величин давления и температуры (в соответствии с важностью параметра). Отсутствующие минералы при температурах, представленных в таблицах, появляются в тех или иных концентрациях при 300, 500 или 1100°C. Используемые вариации температуры, давления и содержаний углерода в мультисистемах позволили установить, что образование алмаза осуществляется одновременно с кристаллизацией свободного углерода из карбонатов (Каржавин, 2009). В результате произведенных расчетов сделан вывод о том, что образование алмазов предпочтительнее происходит при относительно низких величинах давлений, температур и восстановительных условиях среды, что находится в хорошем согласии с данными Н.С. Никольского (1987).

Оценка температуры и давления среды (термобарометрический расчет), при которых происходило образование минералов, является важной задачей для прогнозирования протекающих в природных условиях постмагматических (метаморфических) процессов. Для данной цели исследуется химический состав совместно присутствующих в природном образце минералов. При традиционном подходе в расчетах обычно учитывается только часть химических соединений, которые могут принимать участие в реакциях. Правильность выбора количества компонентов в системе должна обеспечить возможность составления всех реакций, которые позволят получить объективную информацию. В этой связи привлекательным является метод TWQ, с помощью которого равновесное состояние в исследуемом объекте может быть оценено сравнением положения всех равновесий, возможных в данной системе и позволяющих осуществлять расчет величин давления и температуры по данным химического состава всех присутствующих фаз.

Таблица 32

Расчетные данные минерального состава и флюида в зависимости от концентрации углерода  
в системе и общего давления при T = 500°C

Состав, масс. %	Содержание углерода, моль/кг											
	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575
	давление 1000 бар				давление 5000 бар				давление 10000 бар			
Углерод	–	0.556	1.705	3.890	–	0.507	1.613	3.712	–	0.329	1.414	3.420
Алмаз	–	0.256	0.786	1.792	–	0.263	0.836	1.927	–	0.215	0.845	2.045
CaCO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MgCO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.42	0.35	0.35	0.33	5.31	0.27	0.27	0.26	5.05	-	Сл.	сл.
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.78	7.12	7.08	6.77	5.88	6.08	5.97	5.78	6.14	-	Сл.	сл.
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.41	0.41	0.39	1.10	0.22	0.22	0.21	1.20	-	Сл.	сл.
Сфен	1.79	1.91	1.88	1.82	0.25	–	–	–	–	–	–	–
Ильменит	–	сл.	сл.	сл.	–	1.85	1.82	1.76	-	2.27	2.23	2.16
Альмандин	сл.	сл.	сл.	сл.	Сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	0.07	0.07	0.06
Гроссуляр	4.44	4.33	4.26	4.12	5.15	5.21	5.13	4.96	5.26	11.34	11.15	10.78
Пироп	сл.	сл.	сл.	сл.	Сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	Сл.	сл.
Фаялит	–	–	–	сл.	–	сл.	сл.	сл.	сл.	7.83	7.81	7.44
Форстерит	–	–	–	сл.	–	сл.	сл.	сл.	сл.	4.13	4.73	3.93
Волластонит	–	–	–	сл.	–	–	сл.	сл.	–	–	–	–
Аннит	сл.	сл.	сл.	сл.	Сл.	сл.	0.04	0.04	сл.	–	–	–
Флогопит	1.69	2.39	2.35	2.27	1.26	2.18	2.15	2.08	1.19	–	–	–
Клинохлор	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mg-обманка	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe-обманка	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Эгирин	0.18	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Состав, масс. %	Содержание углерода, моль/кг											
	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575
	давление 1000 бар				давление 5000 бар				давление 10000 бар			
Нефелин	29.31	29.06	28.57	27.64	28.85	28.52	28.04	21.12	28.78	24.66	24.24	23.45
Альбит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Анортит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Микроклин	27.29	26.54	26.09	25.23	27.56	26.69	26.23	25.37	27.61	28.18	27.70	26.80
Диопсид	18.92	17.61	17.32	16.75	19.57	17.94	17.64	17.06	19.67	8.65	8.50	8.22
Геденбергит	0.18	1.38	1.36	1.31	0.20	1.98	1.95	1.89	0.21	2.55	2.51	2.43
Пирит	0.28	–	–	–	0.27	–	–	–	0.25	–	–	–
Пирротин	–	3.70	3.63	3.52	–	3.70	3.64	3.52	–	3.70	3.64	3.52
Апатит	2.07	2.05	2.02	1.95	2.10	2.05	2.02	1.95	2.07	2.05	2.02	1.95
Виллиомит	–	сл.	сл.	сл.	–	сл.	сл.	сл.	сл.	–	–	–
Флюорит	2.09	2.06	2.03	1.96	2.08	2.07	2.03	1.96	2.08	2.07	2.03	1.97
Криолит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Сода	0.28	0.26	0.25	0.25	0.44	0.47	0.46	0.44	0.47	1.92	1.89	1.83
	Парциальное давление P <sub>i</sub> , бар											
CH <sub>4</sub>	1.8e-16	1.8e-04	1.8e-04	1.8e-04	3.1e-15	1.1e-2	1.1e-2	1.1e-2	1.1e-12	2.3e-00	2.3e-00	2.3e-00
CO <sub>2</sub>	7.8e+02	9.5e+02	9.5e+02	9.5e+02	3.9e+03	4.7e+03	4.7e+03	4.7e+03	7.7e-00	9.0e+03	9.0e+03	9.0e+03
CO	1.4e-02	5.4e+01	5.4e+01	5.4e+01	7.5e-02	3.1e+02	3.1e+02	3.1e+02	1.7e-01	7.2e+02	7.2e+02	7.2e+02
H <sub>2</sub>	1.2e-03	3.3e-01	3.3e-01	3.3e-01	1.0e-02	5.1e-00	5.1e-00	5.1e-00	2.4e-02	8.7e+01	8.7e+01	8.7e+01
H <sub>2</sub> O	1.1e+01	9.5e-01	9.5e-01	9.5e-01	8.3e+01	1.2e+01	1.2e+01	1.2e+01	1.7e+02	1.7e+02	1.7e+02	1.7e+02
O <sub>2</sub>	2.6e-17	2.4e-24	2.4e-24	2.4e-24	1.0e-16	9.0e-24	9.0e-24	9.0e-24	1.6e-16	1.2e-23	1.2e-23	1.2e-23
H <sub>2</sub> S	7.7e-02	1.6e-03	1.6e-03	1.6e-03	8.0e-01	2.3e-02	2.3e-02	2.3e-02	2.5e-00	4.5e-01	4.5e-01	4.5e-01
S <sub>2</sub>	3.6e-01	1.9e-09	1.9e-09	1.9e-09	2.8e-00	9.1e-09	9.2e-09	9.2e-09	9.3e-00	2.4e-08	2.4e-08	2.4e-08
SO <sub>2</sub>	2.1e+02	1.4e-09	1.4e-09	1.4e-09	1.0e+03	5.1e-09	5.1e-09	5.1e-09	2.1e+03	7.9e-09	7.9e-09	7.9e-09

Таблица 33

Расчетные данные минерального состава и флюида в зависимости от концентрации углерода в системе  
и общего давления при  $T = 700^{\circ}\text{C}$

Состав, масс. %	Содержание углерода, моль/кг											
	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575
	давление 1000 бар				давление 5000 бар				давление 10000 бар			
Углерод	–	–	0.908	3.128	–	–	0.425	2.960	–	–	0.654	1.618
Алмаз	–	–	0.436	1.503	–	–	0.804	1.563	–	–	0.388	2.731
CaCO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MgCO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84	0.13	0.04	0.04	2.78	0.09	0.04	0.04	2.71	–	–	–
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.39	4.30	1.68	1.62	8.45	2.97	1.54	1.49	8.46	–	–	–
TiO <sub>2</sub>	0.70	0.10	0.03	0.03	0.91	0.07	0.03	0.03	1.21	–	–	–
Сфен	1.25	–	–	–	0.73	–	–	–	–	–	–	–
Ильменит	–	2.10	2.20	2.13	–	2.17	2.22	2.16	–	2.30	2.27	2.20
Альмандин	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Гроссуляр	3.28	3.27	3.24	3.13	7.43	13.27	15.17	14.67	7.99	16.66	16.50	15.94
Пироп	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Фаялит	сл.	2.70	6.68	6.46	сл.	3.71	5.60	5.42	0.02	7.89	7.81	7.55
Форстерит	1.93	5.05	6.93	6.70	1.28	3.67	4.22	4.08	1.26	4.78	4.73	4.57
Волластонит	3.44	8.29	12.08	11.68	–	–	–	–	–	–	–	–
Аннит	сл.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Флогопит	0.58	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Клинохлор	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mg-обманка	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe-обманка	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Эгирин	0.28	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Состав, масс. %	Содержание углерода, моль/кг												
	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	1.3315	2.663	3.9945	6.6575	
	давление 1000 бар				давление 5000 бар				давление 10000 бар				
Нефелин	30.16	30.13	29.78	28.79	27.75	23.86	22.29	21.55	27.20	21.73	22.60	20.79	
Альбит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Анортит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Микроклин	28.13	28.49	28.16	27.22	28.52	28.51	28.19	27.25	28.53	28.53	28.57	27.30	
Диопсид	14.79	6.07	сл.	сл.	17.68	10.32	8.39	8.11	17.74	6.93	4.80	6.63	
Геденбергит	0.28	1.46	сл.	сл.	0.39	3.32	3.10	3.00	0.66	2.76	2.30	2.64	
Пирит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Пирротин	0.07	3.74	3.70	3.58	0.03	3.75	3.70	3.58	сл.	3.75	3.75	3.59	
Апатит	2.08	2.08	2.05	1.98	2.08	2.08	2.05	1.99	2.08	2.08	2.08	1.99	
Виллиомит	–	сл.	сл.	–	0.77	1.86	2.23	2.15	0.88	2.25	2.26	2.15	
Флюорит	2.09	2.09	2.07	2.00	1.37	0.36	–	сл.	1.28	–	–	–	
Криолит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Сода	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.31	0.31	0.30	
					Парциальное давление P <sub>i</sub> , бар								
CH <sub>4</sub>	1.9e-13	8.4e-03	1.8e-02	1.8e-02	1.9e-12	3.5e-02	1.2e-01	1.2e-01	4.2e-12	4.7e-02	3.1e-01	3.1e-01	
CO <sub>2</sub>	7.6e+02	5.4e+02	4.3e+02	4.3e+02	3.8e+03	2.8e+03	1.9e+03	4.7e+03	7.5e+03	6.0e+03	3.4e+03	3.4e+03	
CO	6.8e-01	4.4e+02	5.6e+02	5.6e+02	3.5e-00	2.1e+03	3.0e+03	3.1e+02	7.3e-00	3.8e+03	6.4e+03	6.4e+03	
H <sub>2</sub>	4.9e-02	1.3e+01	1.4e+01	1.4e+01	3.3e-01	6.5e+01	7.0e+01	5.1e-00	6.7e-01	1.2e+02	1.4e+02	1.4e+02	
H <sub>2</sub> O	2.4e+01	7.1e-00	4.7e-00	4.7e-00	1.5e+02	3.8e+01	2.0e+01	1.2e+01	3.0e+02	8.4e+01	3.2e-01	3.2e-01	
O <sub>2</sub>	7.2e-13	8.6e-19	3.4e-19	3.4e-19	3.3e-12	5.0e-18	1.2e-18	9.0e-24	6.1e-12	1.4e-17	1.6e-18	1.6e-18	
H <sub>2</sub> S	6.9e-02	1.8e-02	1.0e-02	1.0e-02	5.1e-00	1.1e-01	4.7e-02	2.3e-02	1.1e+01	4.3e-01	1.5e-01	1.5e-01	
S <sub>2</sub>	5.3e-00	4.9e-08	1.4e-08	1.4e-08	3.2e+01	4.1e-07	6.1e-08	9.2e-09	7.1e-01	3.2e-06	3.1e-07	3.1e-07	
SO <sub>2</sub>	2.1e-00	2.4e-08	5.1e-09	5.1e-09	1.0e+03	1.8e-07	1.7e-08	5.1e-09	2.1e+03	1.0e-06	3.8e-08	3.8e-08	



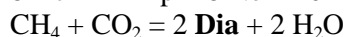
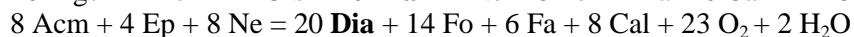
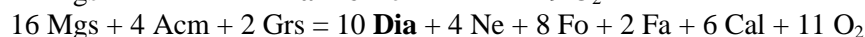
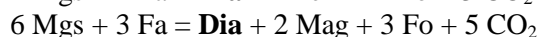
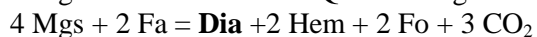
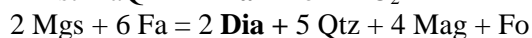
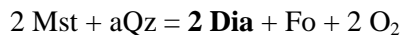
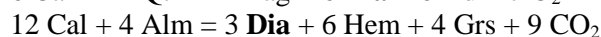
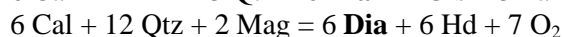
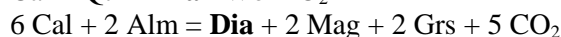
Таблица 34

Расчетные данные минерального состава и флюида в зависимости от концентрации углерода в системе  
и общего давления при T = 900°C

Состав, масс. %	Содержание углерода, моль/кг											
	1.332	2.663	3.995	6.658	1.332	2.663	3.995	6.658	1.332	2.663	3.995	6.658
	давление 1000 бар				давление 5000 бар				давление 10000 бар			
Углерод	–	–	сл.	2.115	–	–	–	2.040	–	–	–	1.951
Алмаз	–	–	сл.	1.044	–	–	–	1.090	–	–	–	1.148
CaCO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
MgCO <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	0.07	0.03	сл.	1.97	0.09	сл.	сл.	1.97	–	–	–
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9.02	1.70	1.70	1.62	9.11	2.19	сл.	сл.	8.94	–	–	–
TiO <sub>2</sub>	1.04	0.06	0.02	сл.	0.88	0.07	сл.	сл.	1.21	–	–	–
Сфен	0.42	–	–	–	0.80	–	–	–	сл.	–	–	–
Ильменит	–	2.18	2.26	2.23	–	2.16	2.23	2.16	–	2.21	2.30	2.23
Альмандин	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Гроссуляр	0.28	3.28	3.28	8.01	3.28	3.28	8.02	14.67	8.34	15.36	15.39	14.19
Пироп	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.	сл.
Фаялит	0.08	6.77	6.78	8.76	0.06	5.95	8.76	5.42	0.06	5.48	6.09	7.84
Форстерит	2.90	7.03	7.03	6.82	2.83	6.69	6.82	4.08	1.56	4.40	5.48	5.31
Волластонит	4.38	12.25	12.25	9.39	4.48	11.50	9.70	9.39	сл.	–	–	2.29
Аннит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Флогопит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Клинохор	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mg-обманка	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe-обманка	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Эгирин	0.87	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Состав, масс. %	Содержание углерода, моль/кг												
	1.332	2.663	3.995	6.658	1.332	2.663	3.995	6.658	1.332	2.663	3.995	6.658	
	давление 1000 бар				давление 5000 бар				давление 10000 бар				
Нефелин	30.18	30.12	30.19	26.22	30.18	30.18	26.23	21.55	26.99	22.57	22.60	21.89	
Альбит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Анортит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Микроклин	28.53	28.53	28.54	27.61	28.53	28.53	27.68	27.25	28.43	28.54	28.57	27.69	
Диопсид	12.71	сл.	–	–	12.94	1.04	сл.	8.11	16.84	0.09	4.80	4.65	
Геденбергит	0.87	сл.	–	–	0.76	0.40	сл.	3.00	1.31	3.60	2.30	2.25	
Пирит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Пирротин	–	3.74	3.75	3.64	–	3.75	3.64	–	–	3.75	3.75	3.64	
Апатит	2.08	2.08	2.08	2.02	2.08	2.08	2.02	1.99	2.08	2.08	2.08	2.02	
Виллиомит	–	–	сл.	0.90	сл.	–	0.90	2.15	0.94	2.25	2.26	2.19	
Флюорит	2.09	2.09	2.09	1.19	2.09	2.09	1.19	сл.	1.22	–	–	–	
Криолит	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Сода	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
					Парциальное давление P <sub>i</sub> , бар								
CH <sub>4</sub>	1.7e-12	1.6e-05	1.2e-03	2.2e-03	8.8e-12	8.4e-05	1.4e-02	1.2e-01	1.4e-11	1.5e-04	9.0e-03	3.4e-02	
CO <sub>2</sub>	7.5e-02	5.7e+02	6.4e+01	3.5e+01	3.7e+03	2.8e+03	1.5e+02	4.7e+03	7.5e+03	5.8e+03	9.0e+02	2.3e+02	
CO	5.2e-00	4.1e+02	9.2e+02	9.5e+02	2.6e+01	2.1e+03	4.8e+03	3.1e+02	5.0e+01	4.0e+03	9.1e+03	9.6e+03	
H <sub>2</sub>	3.0e-00	1.0e+01	1.3e+01	1.3e+01	1.5e-00	5.1e+01	6.4e+01	5.1e-00	2.8e-00	1.0+02	1.3e+02	1.3e+02	
H <sub>2</sub> O	3.1e+01	1.0e+01	6.5e-01	3.4e-01	1.5e+02	5.1e+01	1.4e-00	1.2e+01	3.1e+02	1.0+02	8.3e-00	2.2e-00	
O <sub>2</sub>	1.8e-09	1.7e-13	4.1e-16	1.2e-16	8.7e-09	8.1e-13	4.0e-16	9.0e-24	2.0e-08	1.8e-12	6.0e-15	5.1e-16	
H <sub>2</sub> S	5.4e-01	7.9e-02	1.8e-03	7.6e-01	2.7e-00	4.3e-01	8.7e-03	2.3e-02	4.6e-00	1.0e-00	6.2e-02	1.7e-02	
S <sub>2</sub>	3.8e-00	7.2e-05	2.1e-08	4.1e-09	2.1e+01	4.2e-04	1.1e-07	9.2e-09	3.1e+01	1.2e-03	2.7e-06	2.1e-07	
SO <sub>2</sub>	2.1e+02	9.0e-05	3.7e-09	4.7e-10	1.1e+03	4.6e-04	3.7e-09	5.1e-09	2.1e+03	1.2e-03	2.2e-07	4.5e-09	

При наличии равновесия в исследуемой системе расчетные кривые констант равновесия должны пересечься на P-T плоскости в одной точке. Если исследуемая система является неравновесной, то на P-T плоскости за счет смещения кривых констант равновесия либо образуется некоторая область, размеры которой пропорциональны степени отклонения системы от состояния равновесия, либо полностью отсутствуют признаки пересечения кривых. Проведенное исследование методом TWQ позволило установить полное отсутствие каких-либо пересечений кривых констант равновесия химических реакций. Это позволяет считать, что образование алмаза и кристаллизация свободного углерода осуществляются в условиях неравновесности. Анализ результатов расчета ряда систем, содержащих различные комбинации минералов, показал, что образование алмаза и кристаллизация свободного углерода происходит с участием карбонатов (для углерода реакции аналогичны представленным и поэтому не приведены):



Таким образом, физико-химическим исследованием подтверждена возможность образования алмаза и углерода в карбонат-щелочных многокомпонентных системах на примере штока карбонатитов Хибин. Алмазообразование в такой системе реально поскольку для него имеются все необходимые условия – наличие углерода, восстановительные условия, соответствующие P и T. Образование алмаза осуществляется параллельно с углеродом за счет карбонатов в неравновесных условиях.

## **Выводы**

Проведенное теоретическое исследование позволило установить и подтвердить возможность образования алмаза и углерода в сложных природных карбонат-щелочных многокомпонентных системах на примере штока карбонатитов Хибин. Установлено, что алмазообразование в такой системе реально. Причиной этому являются – наличие углерода (карбонаты), восстановительные условия и соответствующие P и T. Образование алмаза осуществляется параллельно с углеродом за счет карбонатов в неравновесных условиях.

## Исследование процесса высокотемпературного разложения кианита

Крупнейшее месторождение кианита Кейвы является наиболее перспективным и высокоэффективным источником высокоглиноземистого сырья Кольского п-ова. Кианит – минерал, который содержит 62.9214%  $Al_2O_3$  и 37.0786%  $SiO_2$  и можно эффективно использовать для производства кремниво-алюминиевых сплавов (силуминов), высокоглиноземистых огнеупоров, противопожарных материалов, технического глинозема (Глазов, 2007). Главными минералами месторождения являются кианит и кварц. В качестве примесей присутствуют следующие минералы: магнетит, плагиоклаз, ставролит, мусковит, клиноцоизит, хлорит, биотит, рутил, ильменит, апатит, графитоид, диккит, пирротин, циркон, пирит. Химический состав кианита (обр. 126/19):  $SiO_2$  – 35.6%,  $TiO_2$  – 0.19%,  $Al_2O_3$  – 60.05%,  $Fe_2O_3$  – 0.29%,  $FeO$  – 0.14%,  $MgO$  – 0.04%,  $CaO$  – 0.18%,  $Na_2O$  – 0.02%, п.п.п. – 3.44% (Бельков, 1963). Ограничительным условием применения высокоглиноземистого сырья для производства кремниво-алюминиевых сплавов является минимальное, не превышающее 1.5-1.8%, суммарное содержание примесей железа, титана, щелочных и других элементов в концентратах при содержании глинозема не менее 57-58%.

Из литературных источников известно, что кианит при использовании электротермического метода для его переработки можно считать прекрасным сырьем для производства алюминия и алюминиевых сплавов и широкого применения высокоглиноземистых кианитовых огнеупоров в металлургических процессах (Щипцов, 2005). Последующими экспериментальными работами была показана предлагаемая технологическая схема разложения кианита при помощи малозольных восстановителей (Глазов, 2007).

Процесс разложения веществ, широко используемый в химической промышленности, непосредственно связан с характерными особенностями взаимодействия между собой твердых фаз при нагревании. Для физико-химического моделирования сложных химических процессов в различных системах используется аппарат математического программирования к гиббсовской теории гетерогенного равновесия, который нашел широкое применение при проведении исследований (Карпов и др., 1976). При этом в системе одновременно учитываются возможные взаимодействия между компонентами в процессах окисления-восстановления, растворения, гидролиза, комплексобразования, ионного обмена и т.д. В данной работе исходный объект исследования (кианит) в математической модели рассматривается как однородно реагирующее вещество с восстановителем (углерод) в широком интервале температур в условиях равновесия в исследуемой системе. *Хотя результаты таких расчетов принято считать только для равновесных условий, полученные сведения весьма полезны для оценки эволюционирующего состава исследуемой системы в широком диапазоне физико-химических параметров.*

Цель таких исследований – путем численного моделирования состояния сложных минеральных систем для различных параметров оценить оптимальные условия получения определенных целевых продуктов. Основные этапы данной задачи могут быть сформулированы следующим образом:

а) выявление закономерностей поведения и взаимодействия веществ; расчет состава и свойств в системах с фазовыми и химическими

превращениями; выделение условий образования наиболее представительных компонентов и фаз системы; определение последовательности и характеристик химических и фазовых превращений в конденсированных средах в зависимости от изменения параметров системы; прогнозирование условий образования фаз и компонентов;

б) решение конкретных практических задач, куда относят: выявление рациональных условий получения целевых продуктов (в зависимости от исходного состава и параметров системы, выхода продукта, степени разделения исходного вещества и т.д.); определение предельных равновесных характеристик процесса – выход, состав при заданных условиях; выбор оптимальных вариантов переработки исходного минерального сырья; создание научных основ комплексного использования природного сырья.

Данным исследованием предусмотрено установить, какие компоненты могут образоваться в процессе высокотемпературного разложения кианита в присутствии углерода, и показать возможные параметры их получения. Используя методы физико-химического моделирования, необходимо учитывать факт решающего значения полноты используемых для расчетов компонентов в мультисистемах. Поэтому для проведения физико-химического моделирования необходимо учесть в создаваемых мультисистемах все предполагаемые (возможные) химические соединения и соединения, которые соответствуют объекту исследования. Все необходимые термодинамические величины для этих соединений взяты из справочной литературы (Наумов и др., 1971; Yokokawa, 1988), банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО (2006) и представлены в табл.35. Точность расчетов с помощью метода минимизации свободной энергии определяется погрешностью исходной информации о термодинамических величинах.

Физико-химическое моделирование мультисистем, позволяющее оценить состав образующихся продуктов разложения, предусматривает пересчет результатов химического анализа теоретического объекта исследования на мольное содержание элементов в 1 кг исследуемого образца. Полученный результат элементарного состава используемых для расчета смесей является исходным вектором  $b_i$ .

Численная реализация исследуемых моделей осуществлялась методом минимизации свободной энергии Гиббса, универсальность которой применима для решения конкретных физико-химических задач. Для проведения исследования были созданы мультисистемы, в составе которых присутствовали независимые компоненты Al-C-Si-O. Независимыми компонентами являются химические элементы, через которые выражены химические формулы зависимых компонентов (химические соединения), используемых в мультисистемах.

В работе сделана попытка рассмотреть несколько вариантов мультисистем, в которых предусмотрено изменение содержания углерода в исследуемой системе, что представляет определенный интерес (табл.36). Этот подход позволит оценить влияние концентрации углерода на последовательность образования и существования продуктов разложения кианита в зависимости от температуры.

Результаты расчетов приведены в табл.37, а также изображены на рис.48-53. В представленном графическом материале видно характерное превращение в продукты разложения кианита с изменением концентрации углерода и температуры в изученных мультисистемах.

Таблица 35

Термодинамические величины соединений, используемые для проведения физико-химических модельных исследований

Вещество	М.вес	$V_{298}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$S_{298}^{\circ}$	$C_p = a + b.T.10^{-3} + c.T^2.10^5 + \dots$					Т, К
		Дж/бар	кДж/моль		Дж/моль·К	a	b	c	d	e	
C	12.011	0.5299	0	0	5.74	23.35	1.3	-37.49	–	71.5	2500
Al	26.9815	0.9999	0	0	28.33	31.84	-18.16	-3.77	22.47	–	933
						31.752	–	–	–	–	2793
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.961	2.557	1675.7	1582.3	50.92	124.56	6.9	-73.76	–	93.7	2327
Al <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , γ	77.985		-564.94	-500.43	284.488	83.693	1.358	-42.592	–	83.74	2500
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	149.946		208.8	196.2	88.95	179.79	6.25	-113.3	–	166.4	2500
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	162.046	4.441	2594.29	2443.96	83.763	182.096	22.188	-85.529	–	77.03	2500
Si	28.0855	2.269	0	0	18.83	22.80	3.85	-3.56	–	–	1685
						27.20	–	–	–	–	3492
α-SiO <sub>2</sub>	60.0843	2.229	910.94	856.67	41.84	51.76	17.74	-12.3	14.94	–	847
β-SiO <sub>2</sub>		2.372				58.91	10.0	–	–	–	1996
α-SiC	40.097	1.246	62.76	60.20	16.48	49.08	3.01	-43.6	–	68.6	2500
β-SiC	40.097		65.3	62.80	16.61	50.00	2.39	-46.44	–	75.3	2500

Таблица 36

Используемые для расчета вектора  $b_i$  элементы системы (моль/кг)

Вектора	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> /C	90/10	82.5/17.5	75/25	67.5/32.5	50/50	25/75
Al	11.108098	10.182421	9.256747	8.331072	6.171165	3.085582
Si	5.553897	5.091045	4.628247	4.165401	3.085498	1.542749
O	27.769936	25.455725	23.141613	20.827452	15.427742	7.713871
C	8.3257	14.569975	20.81425	27.058525	41.6285	62.44275
$\Sigma$	52.757631	55.299166	57.840857	60.38245	66.312905	74.784952

Таблица 37

Результаты расчета высокотемпературного взаимодействия кианита с углеродом (смесь = 1 кг)

T = 450°C						
компоненты, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	749.9	499.9	324.9	249.9	174.9	99.9
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	92.7	185.4	250.3	278.1	305.9	333.7
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>						
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157.3	314.6	424.7	471.9	519.2	566.3
Al						
Si						
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>						
$\Sigma$ Вобщ., см <sup>3</sup>	405.80	370.46	347.00	335.20	324.70	313.97
V газ, г/кг	–	–	–	–	–	–
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	–	9.0e-53	9.0e-53	9.0e-53	9.0e-53	9.0e-53
CO	2.4e-40	4.7e-14	4.7e-14	4.7e-14	4.7e-14	4.7e-14
CO <sub>2</sub>	–	3.3e-24	3.3e-24	3.3e-24	3.3e-24	3.3e-24

T = 600°C						
компоненты, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	749.9	499.9	324.9	249.9	174.9	99.9
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	92.7	185.4	250.3	278.1	305.9	333.7
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>						
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157.3	314.6	424.7	471.9	519.2	566.3
Al						
Si						
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>						
$\Sigma$ Вобщ., см <sup>3</sup>	406.8	372.5	352.5	338.2	328.8	314.0
V газ, г/кг	–	–	–	–	–	–
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	4.9e-66	2.5e-42	1.7e-43	1.7e-43	1.7e-43	1.7e-43
CO	4.7e-22	7.3e-10	1.2e-10	1.2e-10	1.2e-10	1.2e-10
CO <sub>2</sub>	2.4e-42	1.2e-18	2.9e-19	2.9e-19	2.9e-19	2.9e-19

Продолжение таблицы 37

T = 800°C						
КОМПОНЕНТЫ, масс. %	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	749.9	499.9	324.9	249.9	175.0	100.0
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>						
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	92.7	185.4	250.3	278.1	305.9	333.7
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	157.3	314.6	424.7	471.9	519.1	566.3
Al						
Si						
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	12.75	29.95	46.06	54.50	24.64	
$\Sigma V_{\text{общ.}}, \text{см}^3$	405.8	372.5	355.2	338.2	329.6	317.6
V газ, г/кг						
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	6.9e-21	5.5e-21	1.1e-35	1.1e-35	1.1e-35	1.1e-35
CO	9.9e-01	8.9e-01	4.0e-08	4.0e-08	4.0e-08	4.0e-08
CO <sub>2</sub>	1.4e-01	1.1e-01	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16	2.2e-16

T = 1000°C						
КОМПОНЕНТЫ, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	667.0	334.0	100.9	–	–	–
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>						
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	92.7	185.4	250.3	278.1	305.9	333.7
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Al	–	–	–	–	160.4	299.7
Si						
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	111.1	222.1	299.8	333.1	152.5	–
$\Sigma V_{\text{общ.}}, \text{см}^3$	486894.4	973342.8	1313871.0	1468564.1	1206125.0	826645.8
V газ, г/кг	129.3	258.5	348.9	388.8	381.2	366.6
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	3.5e-19	3.5e-19	3.5e-19	6.7e-21	1.9e-15	6.4e-04
CO	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	6.6e-01	6.6e-07
CO <sub>2</sub>	7.3e-3	7.3e-3	7.3e-3	9.7e-04	3.4e-01	9.9e-01

T = 1200°C						
КОМПОНЕНТЫ, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	666.7	333.3	99.9	–	–	–
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>						
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	92.7	185.4	250.3	278.1	305.9	333.7
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Al	–	–	–	–	274.7	299.7
Si						
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	111.1	222.1	299.8	333.2	–	–
$\Sigma V_{\text{общ.}}, \text{см}^3$	566779.4	1133112.1	1529566.1	1699234.1	1784786.5	1020642.3
V газ, г/кг	129.6	259.2	350.0	388.8	419.4	366.6
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	6.4e-18	6.4e-18	6.4e-18	8.5e-18	2.3e-14	7.0e-04
CO	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.5e-01	1.1e-04
CO <sub>2</sub>	8.4e-04	8.4e-04	8.4e-04	9.7e-04	4.8e-02	9.9e-01



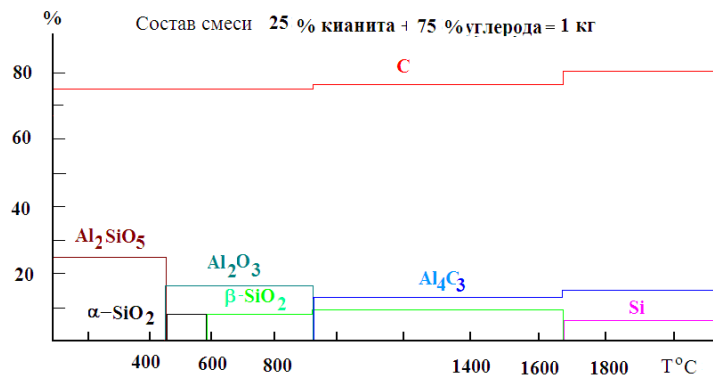
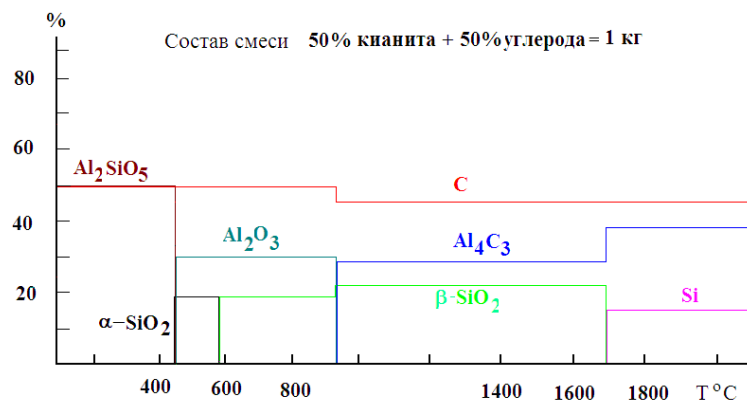
Продолжение таблицы 37

T=1500°C						
компоненты, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	666.6	333.3	99.9	–	–	–
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>						
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	92.7	185.4	250.3	278.1	305.9	333.7
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Al	–	–	–	сл.	274.7	299.7
Si						
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	111.1	222.1	299.8	333.2	–	–
$\Sigma V_{\text{общ.}}, \text{см}^3$	682639.8	1364831.6	1842391.8	2045238.5	2148210.5	1230166.1
V газ, г/кг	129.6	259.2	350.0	388.8	419.4	366.6
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	1.5e-16	1.5e-16	1.5e-16	1.7e-14	4.5e-11	2.1e-03
CO	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.5e-01	2.9e-03
CO <sub>2</sub>	9.2e-05	9.2e-05	9.2e-05	9.7e-04	4.8e-02	9.9e-01

T = 1800°C						
компоненты, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	629.6	259.1	–	–	–	–
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>						
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>			299.8	278.1	305.9	333.7
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Al	–	–	–	0.4	274.7	299.7
Si	43.3	86.7	116.8	–	–	–
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	111.1	222.1	299.8	332.6	–	–
$\Sigma V_{\text{общ.}}, \text{см}^3$	1329933.3	2659417.0	3587171.3	2393175.8	2511634.0	1368273.0
V газ, г/кг	216.1	432.1	582.9	388.9	419.4	366.6
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	1.5e-15	1.5e-15	1.2e-14	8.0e-14	7.9e-09	5.7e-03
CO	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.5e-01	1.0e-02
CO <sub>2</sub>	2.2e-05	2.2e-05	6.2e-05	1.6e-04	4.8e-02	9.8e-01

T = 2000°C						
компоненты, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	629.6	259.1	–	–	–	–
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>						
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	–	–	–	69.8	305.9	333.7
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Al	–	–	0.6	249.8	274.7	299.7
Si	43.3	86.7	117.0	97.4	–	–
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	111.1	222.1	299.1	–	–	–
$\Sigma V_{\text{общ.}}, \text{см}^3$	1458218.3	2915986.0	3936264.8	3934005.3	2753916.5	1606920.3
V газ, г/кг	216.1	432.1	583.4	583.1	419.4	366.6
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	5.0e-14	5.0e-14	1.9e-13	4.0e-11	6.5e-07	3.7e-02
CO	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.5e-01	7.3e-02
CO <sub>2</sub>	7.6e-06	7.6e-06	2.7e-05	4.0e-04	4.8e-02	8.9e-01

T = 2200°C						
КОМПОНЕНТЫ, г/кг	75/25	50/50	32.5/67.5	25/75	17.5/82.5	10/90
C	629.6	259.1	—	—	—	—
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	—	—	—	69.7	305.9	333.7
$\beta$ -SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0.6	249.8	274.7	299.7
Al	—	—	—	—	—	—
Si	43.33	86.7	117.0	97.4	—	—
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	111.1	222.1	299.0	—	—	—
$\Sigma V_{\text{общ}}, \text{см}^3$	1586495.8	3172540.0	4282712.0	4280120.0	2996200.0	1778530.4
V газ, г/кг	216.1	432.1	583.4	583.1	419.4	366.6
Парциальное давление P <sub>i</sub>						
O <sub>2</sub>	1.5e-14	1.5e-14	1.9e-13	4.0e-11	6.5e-07	3.7e-02
CO	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.9e-01	9.5e-01	7.3e-02
CO <sub>2</sub>	7.6e-06	7.6e-06	2.7e-05	4.0e-04	4.8e-02	8.9e-01

Рис.48. Влияние состава исходной смеси на продукты взаимодействия C + Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>Рис.49. Влияние состава исходной смеси на продукты взаимодействия C + Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

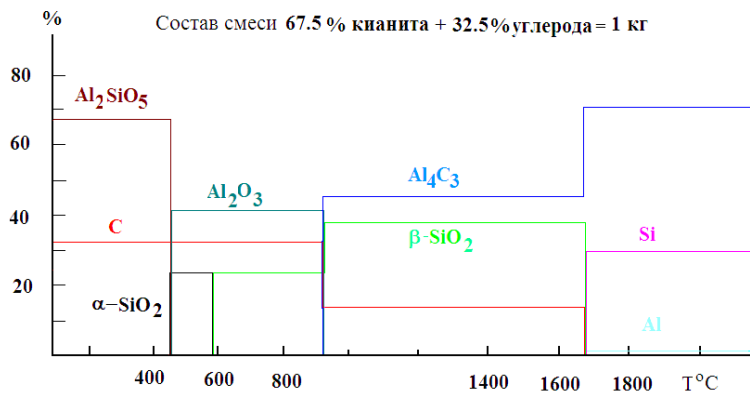


Рис.50. Влияние состава исходной смеси на продукты взаимодействия  $\text{C} + \text{Al}_2\text{SiO}_5$

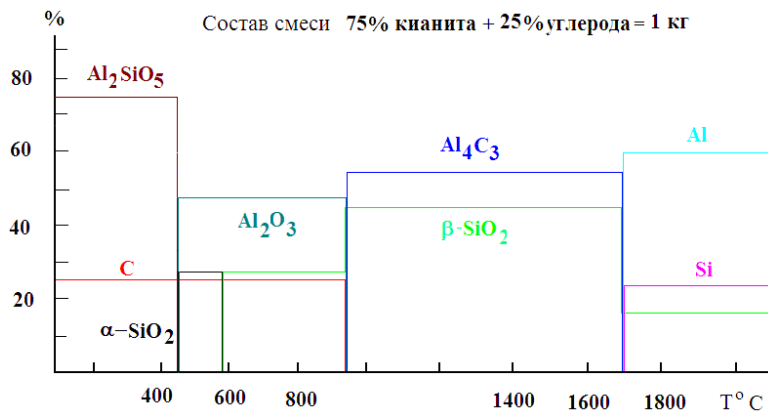


Рис.51. Влияние состава исходной смеси на продукты взаимодействия  $\text{C} + \text{Al}_2\text{SiO}_5$

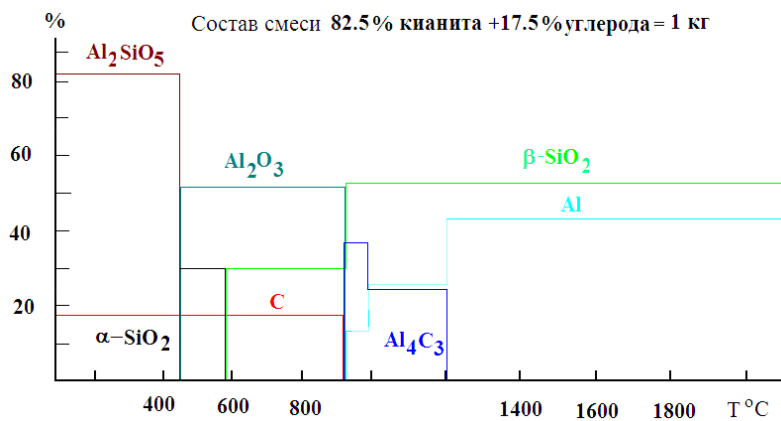


Рис.52. Влияние состава исходной смеси на продукты взаимодействия  $\text{C} + \text{Al}_2\text{SiO}_5$

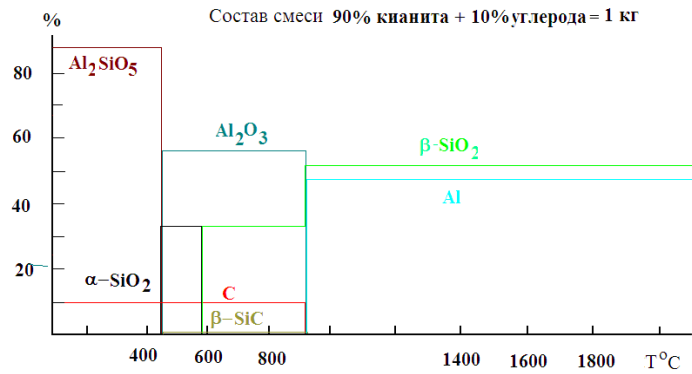


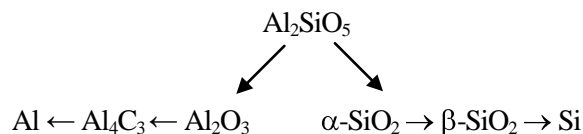
Рис.53. Влияние состава исходной смеси на продукты взаимодействия  $C + Al_2SiO_5$

### Выводы

Разложение кианита при всех используемых в экспериментах концентрациях углерода происходит в районе  $450^\circ C$ . В процессе физико-химического моделирования были установлены три температурных "барьера" последовательного преобразования одних продуктов разложения кианита углеродом в другие продукты:

- 1)  $575^\circ C$  – температура превращения  $\alpha-SiO_2$  в  $\beta-SiO_2$ . В присутствии углерода  $\beta-SiO_2$  подвергается частичному разложению в области высоких температур;
- 2)  $926^\circ C$  – при данной температуре и концентрации углерода 10-50% в системе, корунд  $Al_2O_3$  разлагается до алюминия и карбида алюминия  $Al_4C_3$ . Вероятность образования и существования последнего имеет место и в области высоких температур;
- 3)  $1692^\circ C$  – в зависимости от концентрации углерода данная температура является температурой разложения  $\beta-SiO_2$  и  $Al_4C_3$  до Si и Al.

Из результатов численного моделирования следует, что состав используемых смесей и температура являются определяющими на образование продуктов разложения кианита. В результате проведенного исследования процесс разложения кианита в присутствии углерода можно представить в виде следующей схемы:



Из данных представленного расчетного материала следует, что конечными продуктами разложения кианита являются алюминий и кремний переменной концентрации (в зависимости от содержания углерода в смеси). Поэтому в продуктах могут быть образованы твердые растворы (силумин) разного состава.

В зависимости от концентрации углерода в продуктах разложения кианита, наряду с вышеперечисленными химическими соединениями, образуется большое количество CO и  $CO_2$ . При содержании углерода от 25 до 50% установлено максимальное выделение газов, достигающее 500 и более граммов на килограмм используемой в экспериментах смеси. Эти данные соответствуют равновесным условиям в исследуемой закрытой системе.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

---

В процессе проведения физико-химических, геохимических и ряда других исследований возникает необходимость в использовании термодинамических данных для минералов, химических соединений и элементов, которые часто отсутствуют или имеют значительный разброс их значений в многочисленной справочной литературе. Научный прогноз определяется точностью используемых в исследованиях термодинамических свойств элементов, химических соединений и минералов. Достоверная информация о термодинамических свойствах становится особенно важной при оценке условий образования или процесса переработки химических соединений и минерального сырья, а также для выявления необходимых параметров их синтеза.

В работе представлены установленные новые закономерности изменения термодинамических функций простых (элементы) и сложных веществ (химические соединения, минералы) в зависимости от различных параметров. Особенностью проведенного исследования явилось использование имеющихся многочисленных справочных данных о термодинамических свойствах элементов, химических соединений и последующего выявления различных корреляционных связей и функциональных зависимостей с целью определения для неизвестных элементов и химических соединений.

В работе описаны процедуры выполнения исследований, приведены выявленные закономерности, численные зависимости, а также методы расчета термодинамических функций. На основе численных методов определены неизвестные и проведена коррекция для известных термодинамических свойств веществ. Методы расчета позволили получить соответствующие уравнения для каждой группы элементов и химических соединений, а результаты расчета термодинамических функций представлены как для простых (элементы), так и сложных химических соединений и минералов.

Компьютерный расчет химических взаимодействий действительно имеет ряд несомненных преимуществ перед трудоемким модельным экспериментом. Основой физико-химического моделирования является описание объекта и процессов, протекающих в нем с изменением его свойств, а также состава компонентов. В работе показано, что термодинамическое моделирование позволяет проследить поэтапный (например, в зависимости от P-T параметров природные процессы) механизм преобразования в гомогенных и гетерогенных системах компонентов твердой фазы и состава флюида.

Математический аппарат (моделирование) позволил на основе термодинамических величин элементов, химических соединений, минералов, проследить взаимодействия в многокомпонентных и многофазных системах, при этом одновременно были учтены все возможные реакции окисления-восстановления, растворения, гидролиза, комплексообразования, ионного обмена и т.д. В работе на ряде конкретных примеров показана возможность применения методов математического моделирования с целью получения результатов, достаточных для оценки протекания природных процессов, а также планирования оптимально возможных путей переработки минерального сырья. На конкретных результатах численного моделирования показана

целесообразность предварительной теоретической проработки любой планируемой экспериментальной работы. Такой подход позволит значительно снизить затраты на поиски оптимальных (экспериментальных) путей переработки минерального сырья.

Представленные результаты исследования и изложенные теоретические соображения целесообразно развивать в направлении охвата большего числа различных мультисистем и уточнения различных термодинамических и кинетических характеристик природных (рудобразующих) и технологических (переработка минерального сырья) процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

---

- Башилов И.Я. Цирконий и эвдиалит как сырье для его получения // Хибинские апатиты. Л.: Госхимтехиздат, 1933. Вып.5. С.153-163.
- Башилов И.Я. Технология эвдиалита // Хибинские апатиты. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1935. Вып.8. С.102-112.
- Белявский М.А., Дьячков А.А. Расчет диаграмм равновесия на ЭВМ применительно к комплексной переработке минерального сырья // Комплексное использование минерального сырья. 1985. № 8. С.23-28.
- Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 321 с.
- Большая советская энциклопедия. М.: Сов. энцикл., 1978. Т.29. 640 с.
- Борисова В.В., Волошин А.В. Перечень минеральных видов. Минералы Кольского полуострова. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002. 34 с.
- Брицке Э.В., Ионасс Л.А. Плавленные фосфаты // Исследования по прикладной химии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. С.58-66.
- Булах А.Г., Дмитриев Д.Н., Казаринов Л.Р., Кухаренко А.А. Новые находки карбонатитов на Кольском полуострове // ДАН СССР. 1972. Т.205, № 2. С.446-448.
- Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии. Л.: Недра, 1974. 184 с.
- Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
- Васильева З.В. Минералогические особенности и химический состав апатита // Апатиты. М.: Наука, 1968. С.35-56.
- Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
- Вейдерма М.А. Физико-химическая и технологическая характеристика природных фосфатов различных месторождений // Минеральные удобрения и их применение: тр. конф. Варна, 1975. С.37-43.
- Веннер Р. Термохимические расчеты. М.: Изд-во иностр. лит. 1950. 364 с.
- Вилор Н.В., Казьмин Л.А., Лашкевич В.В., Минцис А.Ш. Флюидные постмагматические системы. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.
- Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 527 с.
- Влияние минерального состава шихты на процесс получения фосфорно-магниевых удобрений / А.П.Процюк, К.И.Поляков, А.И.Орлов и др. // ЖПХ. 1989. Т.62, № 9. С.2035-2040.
- Волков В.П., Рузайкин Г.И. Термодинамический расчет газовых реакций как критерий химического равновесия вулканических эманаций // Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971. С.344-347.
- Волошин А., Майстерман С. Минералы Кольского полуострова. Мурманск: Кн. изд-во, 1988. 127 с.
- Волошина З.М., Каржавин В.К., Базай А.В. Метаморфическая эволюция минеральных парагенезисов расслоенного горизонта вмещающих пород восточной части Панского массива (Кольский полуостров) // Геохимия. 2007. № 10. С.1070-1084.

- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Геологический словарь. М.: Недра, 1973. Т.2. 456 с.
- Глазов А.Н. Разработка технологии электротермического получения силикоалюминия с использованием малозольных восстановителей: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Гипроникель. СПб., 2007.
- Головных Н.В. Химические процессы природоохранной технологии производства глинозема из высокохромистых алюминиевых руд: автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 1990. 24 с.
- Гринчук Д.С. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Науч. мир, 2000. 304 с.
- Дигонский С.В., Тен В.В. Неизвестный водород. СПб.: Наука, 2006. 292 с.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966а. Т.4. 482 с.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966б. Т.5. 408 с.
- Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 185 с.
- Дорогокупец П.И. и др. Изобарно-изотермические потенциалы минералов, газов и компонентов водного раствора в программном комплексе "Селектор" // Физико-химические модели в геохимии. Новосибирск: Наука, 1988. С.124-147.
- Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Особенности состава среды алмазообразования по данным изучения микровключений в природных алмазах // Записки РМО: [спецвып.]: Кристаллогенезис и минералогия. СПб.: Наука, 2007. С.159-172.
- Зельдович Я.Б. О единственности решения уравнений закона действующих масс // ЖФХ. 1938. Т.11. Вып.5. С.685-687.
- Зельдович Я.Б., Овчинников А.А. Асимптотика приближения к равновесию и флуктуация концентрации // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т.26. С.588-591.
- Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С-Н-О-S в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. 2001. № 2. С.131-145.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
- ИВТАНТЕРМО. 2006. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv2.pl>
- Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. СПб.: Наука, 1992. 179 с.
- Казьмин Л.А., Халиулина О.А., Карпов И.К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем методом минимизации свободной энергии // Алгоритмы и программы: информ. бюл. М.: ВНИИЦ, 1975. № 3. С.18-19.
- Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
- Карбонатиты Хибин / О.Б.Дудкин, Ф.В.Минаков, М.П.Кравченко, Э.В.Кравченко, А.Н.Кулаков, Л.И.Полежаева, В.А.Припачкин, Ю.Д.Пушкарев, Г.И.Рюнгинен. Апатиты: Изд-во КФАН, 1984. 98 с.
- Каржавин В.К., Вендилло В.П. О возможности существования углеродистых радикалов в магматическом процессе // Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова. Апатиты, 1972. Вып.4. С.196-202.



Каржавин В.К. Углеродные газы Хибинского массива и их связь с щелочным компонентом минералов и пород // Щелочные породы Кольского полуострова. Л.: Наука, 1974. С.80-85.

Каржавин В.К., Дудкин О.Б., Припачкин В.А. Газовая фаза некоторых природных образцов апатита // Докл. АН СССР. 1975. Т.222, № 4. С.942-945.

Каржавин В.К., Петерсилье И.А. О возможной генетической связи углеродных соединений пород и минералов интрузивных массивов с их щелочным компонентом // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Львов: Изд-во ИГи АН СССР, 1975. С.16-18.

Каржавин В.К. Термодинамические величины некоторых фосфатов кальция группы апатита // ЖФХ. 1981. Т.55, № 8. С.1933-1936.

Каржавин В.К. Амфиболы. Термодинамические свойства // Геохимия. 1991. № 12. С.1724-1732.

Каржавин В.К. Термодинамические свойства фосфатов кальция // Комплексное использование минерального сырья. 1992. № 6. С.60-64.

Каржавин В.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ процесса получения плавящихся магниево-фосфатов // Комплексное использование минерального сырья. 1992. № 9. С.48-54.

Каржавин В.К. Термодинамические свойства эвдиалита // Геохимия. 1993. № 11. С.1600-1604.

Каржавин В.К. Термодинамические свойства натролита и томсонита // Геохимия. 1998. № 6. С.630-634.

Каржавин В.К. Интерполяционное уравнение для расчета термодинамических свойств цеолитов // ЖФХ. 1999. Т.73, № 10. С.1831-1834.

Каржавин В.К. Элементы платиновой группы. Термодинамические свойства // Тезисы ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2003). Москва, 22-23 апреля 2003 г. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2003. С.25.

Каржавин В.К. Сульфиды палладия и платины. Термодинамические свойства // Тезисы ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2004). Москва, 20-21 апреля 2004 г. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2004. С.31-33.

Каржавин В.К. Термодинамические свойства элементов платиновой группы // XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России (тез. докл.). М.: Изд-во МГУ, 2005. Т.1. С.75.

Каржавин В.К., Волошина З.М. Модельные исследования условий метаморфизма и флюидного режима рудоносного горизонта Панского массива в связи с ЭПГ-оруденением // Геохимия. 2006. № 5. С.522-531.

Каржавин В.К. Термодинамические свойства халькогенов палладия и платины // Тезисы ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2006). Москва, 18-19 апреля 2006 г. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2006. С.36-37.

Каржавин В.К. Термодинамическое моделирование сернокислого разложения эвдиалита. Thermodynamic modelling sulphate decomposition eudialite // XVI Междунар. конф. по химической термодинамике в России. Суздаль, 1-6 июля, РССТ 2007 г. М.: Изд-во МГУ, 2007. Т.1. С.73.

Каржавин В.К. Сульфиды, селениды, теллуриды платины и палладия. Оценка термодинамических свойств // Геохимия. 2007. № 9. С.1014-1021.

Каржавин В.К., Волошина З.М., Корчагин А.У. Роль и влияние постмагматических процессов на состав флюида с ЭПГ-оруденением в габбро-норитах участка Чурозеро (Восточно-Панский блок, Кольский полуостров) // Геология и минералогия Кольского полуострова: тр. Всеросс. науч. конф. и IV Ферсмановской науч. сессии, посвященных 90-летию акад А.В.Сидоренко и д.г.-м.н. И.В.Белькова. Апатиты, 4-6 июня 2007. Апатиты: К&М, 2007. С.225-228.

Каржавин В.К. Карбонат-силикатные породы как источник алмазообразования в Хибинах // Труды VI Всеросс. (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты, 18-19 мая 2009 г. Апатиты: Изд-во К&М, 2009. С.168-175.

Карпов И.К., Трошина Г.М. Применение линейного программирования для расчета химических равновесий в минеральных парагенезисах // Докл. АН СССР. 1967. Т.176, № 3. С.693-693.

Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М.: Наука, 1968. 143 с.

Карпов И.К., Кашик С.А. Расчет на ЭВМ изобарно-изотермических потенциалов силикатов методом множественной регрессии на основе кристаллохимической классификации // Геохимия. 1968. № 7. С.806-814.

Карпов И.К., Казьмин Л.А. Расчет сложных химических равновесий в поликомпонентных гетерогенных системах в геохимии // Геохимия. 1972. № 4. С.402-414.

Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.

Карпов И.К., Киселев А.И., Дорогокупец П.И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 131 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 172 с.

Кашик С.А., Карпов И.К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. Новосибирск: Наука, 1978. 152 с.

Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с.

Киселева И.А., Огородова Л.П., Белицкий И.А., Фурсенко Б.А. Энтальпии образования и дегидратации волокнистых цеолитов группы натролита (по данным высокотемпературной калориметрии) // Докл. РАН. 1995. Т.345, № 3. С.380-381.

Когарко Л.Н. Термодинамические активности компонентов агапитовых нефелиновых сиенитов и их использование для решения задач геохимии // Геохимия. 1970. № 4. С.487-500.

Костылева Е.Е. Эвдиалит как циркониевая руда в Хибинских и Ловозерских тундрах // Хибинские апатиты. Л.: Госхимтехиздат, 1933. Вып.5. С.148-153.

Ладыгина Г.В., Каржавин В.К. Физико-химические свойства жидкой фазы пульпы комплексных апатитсодержащих руд // Комплексное использование минерального сырья. 1988. № 5. С.22-26.

Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1962. 221 с.

- Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. 1939. Т. VIII. Вып. 10. С. 1519-1534.
- Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое родство) и их применение в геохимии. М.: Недра, 1965. 118 с.
- Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М.: Мир, 1978. 366 с.
- Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справ. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
- Литвин Ю.А. Генезис алмаза: карбонатитовые расплавы – среда кристаллизации алмаза по природным и экспериментальным данным // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. М.: Наука, 2004. Т. 1. С. 56-73.
- Лобанова Т.С. Цирконий // Популярная библиотека химических элементов. М.: Наука, 1983. С. 497-516.
- Магматические формации докембрия северо-восточной части Балтийского щита / под ред. И.В.Белькова. Л.: Наука, 1985. 176 с.
- Мазухина С.И., Калабин Г.В., Каржавин В.К., Карпов И.К. Физико-химическое моделирование процесса выщелачивания нефелина под воздействием кислотных атмосферных осадков // Геоэкология. 1997. № 5. С. 96-101.
- Маракушев А.А., Гаврилов Н.М., Маракушев С.А. Термодинамическая основа геохимической систематики элементов // Докл. РАН. 2002. Т. 387, № 6. С. 811-816.
- Маракушев А.А., Гаврилов Н.М., Маракушев С.А. Периодичность изменения термодинамических, физических и биогеохимических свойств элементов // Докл. РАН. 2003. Т. 393, № 2. С. 241-247.
- Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд: справ. Киев: Наук. думка, 1972. 196 с.
- Минаков Ф.В., Дудкин О.Б. О возможном присутствии карбонатитов в Хибинском щелочном массиве // ДАН СССР. 1974. Т. 215, № 1. С. 185-188.
- Минаков Ф.В., Дудкин О.Б., Каменев Е.А. О карбонатитовом комплексе Хибин // ДАН СССР. 1981. Т. 259, № 3. С. 672-675.
- Минералогическая энциклопедия / под ред. К.Фрея. Л.: Недра, 1985. 512 с.
- Минералогический состав пород. Процессы гидратации и окисления внешней оболочки планеты Венера (предварительный прогноз) / И.Л.Ходаковский, В.П.Волков, Ю.И.Сидоров, М.В.Борисов // Геохимия. 1978. № 12. С. 1821-1835.
- Минералы. Справочник. М.: Наука, 1981а. Т. 3. Вып. 2. 614 с.
- Минералы. Справочник. М.: Наука, 1981б. Т. 3. Вып. 3. 396 с.
- Минеральные месторождения Кольского полуострова / Г.И.Горбунов, И.В.Бельков, С.И.Макиевский и др. Л.: Наука. 1981. 272 с.
- Михайлов А.С. Расчет свободной энергии образования и произведений растворимости некоторых фосфатов группы апатита // ЖФХ. 1967. Т. 41, № 4. С. 882-883.
- Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): справ. изд. Л.: Химия, 1987. 192 с.
- Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: Ин-т металлургии УО РАН, 2001. 135 с.

- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
- Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1969. Т.1. 519 с.
- Ни Л.П., Печерская Н.Ф., Береза Л.В. Математические модели гидрохимических процессов глиноземного производства. Алма-Ата: Наука, 1982. 123 с.
- Никольский Н.С. Флюидный режим эндогенного минералообразования. М.: Наука, 1987. 199 с.
- О влиянии диоксида кремния на процесс получения плавящихся кальциево-магниевого фосфатов электротермическим методом / Н.Н.Дербунович, В.С.Подхалюзин, Ш.Ш. Ашранов и др. // ЖПХ. 1986. Т.59, № 8. С.1670-1675.
- Озеров Р.П., Гриншпан Л.Б., Бушинский Г.И., Куперман М.Е. О составе и строении природных фосфатов кальция // ЖПХ. 1964. Т.37, № 3. С.716-721.
- Палкин В.А., Кузина Т.А., Орловский В.П. и др. Термодинамические свойства  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  // ЖНХ. 1991. Т.6. Вып.36. С.3060-3062.
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. 2005. Т.46, № 12. С.1290-1303.
- Пеков И.В., Подлесных А.С. Минералогия Кукисвумчорского месторождения. М.: Земля; Ассоциация Экой, 2004. 176 с.
- Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы: сб. ст. Апатиты: Изд-во КНИЦ РАН, 2003. 149 с.
- Перчук Л.Л. Равновесие породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 390 с.
- Петерсилье И.А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. М.; Л.: Наука, 1964. 170 с.
- Петерсилье И.А., Павлова М.А. Органические соединения в изверженных и метаморфических горных породах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. № 10. С.87-94.
- Петров В.С. Генетическая связь алмазов с карбонатами кимберлитов // Вестн. МГУ. Сер.4. Геология. 1959. Вып.2. С.13-20.
- Печковский В.В., Соколов М.Т., Дзюба Е.Д. Термические и термобарометрические исследования фосфоритов // ЖПХ. 1979. Т.52, № 9. С.1925-1929.
- Позин М.Е., Белов В.Н., Платонов А.И. Анализ термического превращения фторкарбонатапатита во фторапатит // ЖПХ. 1986. Т.59, № 12. С.2639-2642.
- Получение плавящихся кальциево-магниевого фосфатов из сырья Ковдорского месторождения / А.О.Кожевников, А.И.Тимченко, Н.Н.Дербунович и др. // Хим. пром-сть. 1983. № 10. С.26-28.
- Процюк А.П. Физико-химические основы получения фосфорно-магниевого удобрений из руд Ковдорского месторождения // Докл. АН СССР. 1982. Т.262, № 4. С.936-938.
- Пятенко И.К., Сапрыкина Л.Г. О находке карбонатитовых лав и пирокластов в палеозойской осадочно-вулканогенной толще района Кантозера на Кольском полуострове // ДАН СССР. 1976. Т.229, № 4. С.963-966.
- Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории // Успехи химии. 1993. Т.62. Вып.2. С.99-117.

Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Кривдик С.Г., Нтафлос Т. Условия формирования карбонатитов Черниговского массива (Приазовье, Украина) // Геол. рудных месторождений. 2008. Т.50, № 6. С.483-493.

Салов В.В., Петрухин О.М. Статистическое обоснование принципа аддитивности и проблема взаимосвязи энтальпии и энтропии // Докл. АН СССР. 1989. Т.306, № 6. С.1417-1421.

Симаков С.К. Термодинамическая оценка влияния окислительно-восстановительных условий на образование критических зародышей алмаза и графита в процессе конденсации метана при низких давлениях // ЖФХ. 1995. Т.69, № 2. С.346-347.

Соколов С.В., Эпштейн Е.М., Пантелеева Е.Ю. Об эволюции свойств кальцитов в карбонатитовом комплексе // Геология месторождений редких элементов. М.: Недра. 1972. Вып.35. С.132-142.

Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. 543 с.

Столярова Т.А. Физико-химические свойства апатитов // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. М.: Наука, 2004. Т.2. С.116-124.

Термические константы веществ / под ред. В.П.Глушко. М.: ВИНТИ. 1972. Вып. VI. Ч.1. 369 с.

Технологические условия подготовки и переработки карбонатсодержащего фосфатного сырья / А.А.Новиков, И.М.Астрелин, В.Ф.Кармышов и др. // Хим. пром-сть. 1988. № 2. С.81-84.

Тищенко В.Е., Сидоркина А.П. Получение двуокиси циркония из хибинских эвдиалитов // ЖПХ. 1935. Т.8. Вып.7. С.1117-1125.

Углеродистые отложения ранних этапов развития Земли (геохимия и обстановки накопления на Балтийском щите) / В.А.Мележик, А.А.Басалаев, А.А.Предовский, Н.Л.Балабонин, В.И.Болотов, М.А.Павлова, Б.В.Гавриленко, М.З.Абзалов. Л.: Наука, 1988. 197 с.

Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.

Химическая технология редких элементов и минерального сырья: сб. ст. Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1986. 84 с.

Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1987. 176 с.

Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе // ДАН СССР. 1976. Т.229, № 5. С.1224-1226.

Шумилова Т.Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 315 с.

Щипцов В.В. Кианит – эффективное сырье для производства огнеупоров, сферы потребления, производители и мировая торговля // Новые огнеупоры. 2005. № 8. С.78-82.

Berman R., Simon F. О равновесии системы графит-алмаз // Zeitschrift fur Electrochemie. 1955. V.59, N 5. P.333- 338.

Berman R.G., Brown T.H. Heat capacity of minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>: representation, estimation and high temperature extrapolation // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V.89, N 2/3. P.168-183.

Berman R.G. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> // J. Petrol. 1988. V.29, N 2. P.445-522.

- Berman R.G. Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique, with petrological applications // *Canad. Miner.* 1991. V.29, N 4. P.833-855.
- Boynton F.P. Chemical equilibrium in multicomponent polyphase system // *J. Chem. Phys.* 1960. V.32, N 6. P.1880-1881.
- Brinkly S.R. Note on the conditions for systems of many constituents // *J. Chem. Phys.* 1946. V.14, N 9. P.563-564.
- Brinkly S.R. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents // *J. Chem. Phys.* 1947. V.15, N 2. P.107-110.
- Brooke H.J. On mesotype, needlestone, and thomsonite // *Ann. Philos.* 1820. V.16. P.193-194.
- Brown G.E., Gibbs G.V. Stereochemistry and ordering in the tetrahedral portion of silicates // *Amer. Miner.* 1970. V.55, N 9/10. P.1587-1607.
- Bundy F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus // *J. Chem. Phys.* 1963. V.38, N 3. P.618-623.
- Chermak J.A., Rimstidt J.D. Estimating the thermodynamic properties ( $\Delta G_f^\circ$  and  $\Delta H_f^\circ$ ) of silicate minerals at 298K from the sum of polyhedral contributions // *Amer. Miner.* 1989. V.74, N 9/10. P.1023-1031.
- Duff E.J. Ortophosphates. Part III: The hydrolysis of secondary calcium ortophosphates // *J. Chem. Soc.* 1971. Ser. A. N 8. P.917-921.
- Duff E.J. Ortophosphates. Part V: Phase equilibrium in the system calcium oxide-phosphorus pentoxide-calcium fluoride-water along the fluoroapatite-hydroxyapatite join under aqueous conditions // *J. Chem. Soc.* 1971. Ser. A. N 11. P.1895-1898.
- Duff E.J. Ortophosphates. Part VII: Thermodynamical considerations concerning the stability of oxyapatite,  $\text{Ca}_{10}\text{O}(\text{PO}_4)_6$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. V.34, N 3. P.853-857.
- Duff E.J. Ortophosphates. Part XI: Bromoapatite: stability of solid solutions of bromapatite with other calcium apatites under aqueous conditions // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. V.34, N 1. P.101-111.
- Duff E.J. Ortophosphates. Part IX: Chlorapatite: phase relationships under aqueous conditions along the  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 - \text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3 - \text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$  joins the system  $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{CaF}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. V.34, N 3. P.859-871.
- Eudialyt  $\text{Na}_6\text{Ca}_3(\text{Fe},\text{Mn})_{<2}(\text{Zr},\text{Nb},\text{Ta})_{<2}[\text{Cl}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_9\text{Si}_9\text{O}_{25}(\text{OH})_2]$  // *Lapis.* 1990. V.15, N 9. P.8-11.
- Flayac S., Viellard Ph., Ambrosi J.P. Estimation des enthalpies libres de formation des minéraux ferriques par la methode de Sverjensky // *Comp. rend. Acad. Sci. Ser. 2.* 1990. V.311, N 1. P.101-106.
- Fuchs J.N. Veber die zeolite // *J. Chem. Phys.* 1816. V.18. P.1-29.
- Heald E.F., Naughton J.J. Calculation of chemical equilibria in volcanic system by means of computer // *Nature.* 1962. V.193, N 4816. P.642-644.
- Helgeson H.C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. 1. Thermodynamic relations // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1968. V.32, N 8. P.853-877.
- Helgeson H.C., Garrels R.M., Mc Cenzie F.T. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. Applications // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1969. V.33, N 4. P.455-481.

Helgeson H.C., Brown T.H., Nigrini A., Jones T.A. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1970. V.34, N 5. P.569-592.

Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamics properties of rock-forming mineral // *Amer. J. Sci.* 1978. V.278A. P.1-229.

Hemingway B.S. Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with comments on selected oxygen buffer reactions // *Amer. Miner.* 1990. V.75, N 7/8. P.781-790.

Holland T.J.B. The dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: a review and a predictive model // *Amer. Miner.* 1989. V.74, N 1/2. P.5-13.

Holland T.J.B., Powell R. An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> // *J. Metamorphic. Geol.* 1990. V.8, N 1. P.89-124.

Gehlen A.F., Fuchs J.N. Veber Wemer's zeolith, Häüy's mesotype und stilbite // *J. Chem. Phys.* 1813. V.8. P.353-366.

Gillet Ph., Reynard B., Tequi C. Thermodynamic properties of glaucophane new data from calorimetric and spectroscopic measurements // *Phys. and Chem. Miner.* 1989. V.16, N 7. P.659-667.

Graham C.M., Maresch W.V., Welch M.D., Pawley A.R. Experimental studies on amphiboles // *Eur. J. Miner.* 1989. V.1, N 4. P.535-555.

Jiang Q., Luck R., Predel B. Bestimmung thermodynamischer Funktionen aus der Temperaturabhängigkeit der Molwärme // *Z. Metallk.* 1990. V.81, N 3. S.214-220.

Johnson G.K., Flotov H.E., O'Hare P.A.G., Wise W.S. Thermodynamic studies zeolites: natrolite, meso lite and scolecite // *Amer. Miner.* 1983. V.68, N 11/12. P.1134-1145.

Karzhavin V.K. Platinum group elements (PGE): thermodynamic properties // *Вестник Отделения наук о Земле: электрон. науч.-информ. журн.* 2003. N 1 (21). URL: [http://www.segis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1\\_2003.htm#1.179](http://www.segis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003.htm#1.179)

Karzhavin V.K., Voloshina Z.M. Simulation of metamorphism and fluid regime in the mineralized unit of the Pana massif in relation to its PGE ore mineralization // *Geochem. Intern.* 2006. V.44, N 5. P.475-484.

Karzhavin V.K. Sulfides, selenides, and tellurides of platinum and palladium: estimation of thermodynamic properties // *Geochem. Intern.* 2007. V.45, N 9. P.931-937.

Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites // *Amer. Miner.* 1996. V.81, N 5/6. P.658-667.

Klaproth M.H. Chemische untersuchung des natroliths // *Gesellschaft naturforschender freunde zu Berlin. Neue Schriften.* 1803. V.4. P.243-248.

Kretz R. Symbols for Rock-Forming Minerals // *Am. Mineral.* 1983. V.68. P.277-279.

Mountain B.W., Wood S.A. Chemical control on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solution: a thermodynamic approach // *Econom. Geol.* 1988. V.83, N 3. P.492-510.

Levine H.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // *J. Chem. Phys.* 1962. V.36, N 11. P.3040-3050.

- Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery / ed. L.J.Cabri. Ontario: CIM Spec., 1981. V.23. 267 p.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et.al. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // Amer. Miner. 2002. V.87, N 7. P.1009-1013.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and higher temperatures // U.S. Geol. Surv. Washington, 1978. Bull. N 1452. P.456.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperature // US Geol. Surv. Bull. 1995. V.2131. 461 p.
- Shimazu Y. Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites // Jcarus. 1967. V.6, N 2. P.143-174.
- Tacker R.C., Stormer Jr. J.C. A thermodynamic model for apatite solid solution, applicable to high-temperature geologic problems // Amer. Miner. 1989. V.74, N 7/8. P.877-888.
- Tardy Y., Garrels R.M. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates // Geochim. Cosmochim. Acta. 1974. V.38, N 7. P.1101-1116.
- The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements / ed. L.J.Cabri. Ontario: CIM Spec., 2002. 862 p.
- Viellard Ph., Tardy V. Estimation of enthalpies of formation of minerals based on their refined crystal structures // Amer. J. Sci. 1988. V.288, N 10. P.997-1040.
- Yokokawa H. Tables thermodynamic properties of inorganic components // Jour. Nat. Chem. Lab. Ind. (Spec. Iss.). 1988. V.83. P.27-121
- Welch M.D., Pawley A.R. Tremolite: new entalpy and entropy data from a phase equilibria study of the reaction tremolite + 2 diopside + 1.5 orthoenstatite +  $\beta$ -quartz +  $H_2O$  // Amer. Miner. 1991. V.76, N 11/12. P.1931-1939.
- Westrich H.R., Holloway J.R. Experimental dehydration of pargasite and calculation of its entropy and Gibbs energy // Amer. J. Sci. 1981. V.281, N 7. P.922-934.
- White W.B., Johnson S.M., Danzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // J. Chem. Phys. 1958. V.28, N 5. P.751-755.



## Аннотация

на книгу В.К.Каржавина «Термодинамические величины химических элементов и соединений. Примеры их практического применения»

Использование недостаточно полной информации при определении термодинамических условий образования химических соединений может повлиять на достоверность результатов исследования. Так, при традиционном подходе в расчетах обычно учитывается только часть химических соединений (ввиду отсутствия термодинамических величин), которые могут принимать участие в реакциях. Поэтому главной проблемой использования некоторых элементов в качестве независимого компонента в химических моделях является отсутствие термодинамической информации для соединений в твердом, жидком или газообразном состояниях. Такая работа представляет собой определенное направление в разделе фундаментальных исследований, является сложной и трудоемкой. Результаты таких исследований могут быть корректными при условии контроля сходных соединений данного элемента и возможности сопоставления расчетных данных с экспериментальными данными. В процессе исследования была проведена оценка различных методов определения и расчета стандартных значений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ ), энтальпии образования ( $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ), энтропии ( $S_{298}^{\circ}$ ), теплоемкости ( $C_p^{\circ}_{298}$ ) и ее коэффициентов, молекулярного объема ( $V_{298}^{\circ}$ ) и т.д.

Особенностью представленных результатов исследований есть использование имеющихся справочных данных о термодинамических свойствах элементов, химических соединений для последующего выявления различных корреляционных связей и функциональных зависимостей с целью их определения для неизвестных элементов и химических соединений. Для расчета физико-химических свойств различных классов веществ, был использован метод сравнительного расчета. Химическое подобие исследуемых соединений является основой сравнительного расчета с его многочисленными методами, такими как принцип аддитивности, сопоставление на основе однотипности веществ и при наличии сходных рядов среди элементов, химических соединений и т.д. В результате проведенных исследований для стандартных условий были определены термодинамические величины:

- 1) элементов платиновой группы (6 шт.);
- 2) сульфидов, селенидов и теллуридов платины и палладия (12 шт.);
- 3) апатитов (6 шт.);
- 4) амфиболов (31 шт.);
- 5) цеолитов (15 шт.);
- 6) эвдиалита.

Полученные данные термодинамических величин были использованы в последующих теоретических исследованиях сложных природных систем и переработки природного минерального сырья.

Термодинамическое (численное) моделирование предусматривает в своей основе прогнозирование состава и свойств гетерогенных, многоэлементных систем с учетом химических и фазовых превращений при различных условиях.

Применение термодинамического моделирования сокращает длительность стадии экспериментальных исследований и дает значительный экономический эффект, в частности для высокотемпературных технологических схем. При наличии предварительной и объективной расчетной информации может быть резко сокращены объем экспериментальных исследований, время их проведения и стоимость.

Термодинамическое моделирование оптимальных условий переработки минерального сырья в настоящее время используется относительно недостаточно. Из результатов представленного физико-химического моделирования процесса получения плавящихся магниево-фосфатных (прототип комплексного использования минерального сырья Ковдорского ГОКа) из шихт разного состава следует, что полученные расчетным путем данные показали высокую корреляцию с результатами экспериментальных исследований.

Численными методами исследования установлено, что по мере развития процессов метаморфизма происходит одновременное изменение минерального состава породы, платиноидов и флюидной составляющей. Этот процесс носит однонаправленный и последовательный характер, хорошо воспроизводимый при помощи физико-химических моделей. Полученные результаты исследования позволили оценить влияние P-T параметров на эволюцию сульфидов, селенидов, теллуридов и элементов платины и палладия, а также флюидной фазы в процессе преобразования и локализации платинометалльного оруденения.

Представлены интересные результаты кислотной (разные кислоты) и высокотемпературной переработки эвдиалита на основе Al-Ca-Cl-Fe-H-K-Mg-Mn-Na-Nb-O-Si-Sr-Ti-Zr системы. Данное исследование позволило установить истинный состав твердой и жидкой фаз, а также ионный состав и ионную силу раствора, величины pH, Eh среды, объем раствора и твердой фазы, в зависимости от концентрации и расхода кислоты, температуры. При растворении эвдиалита хлороводородной кислотой могут образоваться компоненты твердой фазы следующего состава:  $ZrSiO_4$ ,  $TiO_2$ ,  $TiCl_2$ ,  $MnOHCl$ ,  $SiO_2$  и  $SrCl_2 \cdot H_2O$ . В жидкой фазе продуктов растворения эвдиалита возможно образование (присутствие) значительной концентрации  $ZrOCl_2$ . Показаны условия получения циркона и побочных продуктов за счет присутствия различных кислот.

Получены интересные данные электротермического метода переработки кианита (система Al-C-Si-O) в зависимости от концентрации углерода в системе. Установлено, что в зависимости от концентрации углерода является функцией разложения кианита до Si и Al. Кианит, действительно, можно считать прекрасным сырьем для производства алюминия и алюминиевых сплавов и широкого применения высокоглиноземистых кианитовых огнеупоров в металлургических процессах.

Монография предназначена для специалистов в области физической химии и термодинамики, а также исследователей, занимающихся в области геохимии, петрологии, переработки минерального сырья, а также для лиц, профессиональная деятельность которых связана с практическим применением и исследованием физико-химических процессов в природных и технологических системах.

## Abstract

Investigations into thermodynamic conditions under which chemical compounds are formed may give unreliable results just because of the lack of information used. For instance, if a conventional approach is used, only a part of chemical compounds (due to the lack of thermodynamic values) which can participate in reactions is usually taken into account in calculations. So the main problem of use of some elements as an independent component in chemical models is the lack of thermodynamic information for compounds in solid, liquid or gaseous state. So such an investigation is a definite field in the fundamental investigations, being very complicated and labour-consuming. The results of such investigations may be correct if similarity in compounds of the given element is controlled, and if the calculation and experimental data are compared.

During the investigations, assessment was made of different methods used in determination and calculation of standard values of Gibbs free energy ( $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ ), enthalpy of formation ( $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ ), entropy ( $S_{298}^{\circ}$ ), thermal capacity ( $Cp_{298}^{\circ}$ ) and its coefficients, molecular volume ( $V_{298}^{\circ}$ ), etc.

The peculiarity of the investigations was the use of reference data on the thermodynamic properties of elements and chemical compounds to reveal and determine various correlations and functional dependences for unknown elements and chemical compounds. To calculate physical-and-chemical properties of different classes of substances, a method of comparative calculation was used. The chemical similarity of compounds under investigation is the basis of the comparative calculation with its multiple methods such as the principle of additivity, comparison on the basis of uniformity of substances and of the presence of similar series among the elements and chemical compounds, etc. The investigations have determined the thermodynamic values, for conventional conditions, for:

- 1) platinum group elements (6);
- 2) sulfides, Pt and Pd selenides and tellurides (12);
- 3) apatites (6);
- 4) amphyboles (31);
- 5) zeolites (15);
- 6) eudialites.

The thermodynamic values were used in the consequent theoretical investigations into complicated natural systems and mineral raw materials processing.

Thermodynamic (numerical) modelling envisages prediction of the composition and properties of heterogenic, multi-element systems, taking chemical and phase transformations under different conditions into account. The application of thermodynamic modelling reduces the duration of the experimental investigations, giving a significant economic effect, particularly to high-temperature technological schemes. Given the preliminary and objective calculation data, the volume of experimental investigations, the time of their duration and the cost can be reduced significantly.

Thermodynamic modeling of optimal conditions for mineral raw materials processing is used at present rather insufficiently. The results of physical-and-chemical modeling of the fused magnesium phosphates production (a prototype of integrated use of mineral raw materials of Kovdorsky GOK, JSC) from charge of

different composition indicate that the calculation data highly correlate with the experimental investigation results.

The numerical methods of investigations have shown that as the metamorphism processes develop, the mineral composition of rock, platinoids and a fluid component also changes. This process is of a unidirectional and sequential character and is quite readily reproduced in with the help of physical-and-chemical models. The results obtained allowed assessment of the P-T parameters influence on the evolution of sulfides, selenides, tellurites and platinum-and-palladium elements, as well as of a fluid phase while the platinum-metal mineralization was transforming and localizing.

Of interest are the results of acid (different acids) and high-temperature reworking of eudialite on the basis of the Al-Ca-Cl-Fe-H-K-Mg-Mn-Na-Nb-O-Si-Sr-Ti-Zr system. The investigation allowed establishing the true composition of solid and liquid phases, depending on the acid concentration and consumption, and the temperature. As a result of eudialite solution in HCl, components of a solid phase can be formed of the composition such as:  $ZrSiO_4$ ,  $TiO_2$ ,  $TiCl_2$ ,  $MnOHCl$ ,  $SiO_2$ , and  $SrCl_2 \cdot H_2O$ . In the liquid phase of the eudialite solution products, a significant concentration of  $ZrOCl_2$  is possible to form (to be present). The conditions for zircon and by-products production are mentioned, at the expense of the different acids being present.

Of interest also are the kyanite electrothermic processing data (the Al-C-Si-O system), depending on the carbon concentration in the system. It has been established what, depending on the carbon concentration, is the function of kyanite decomposition to Si and Al. Kyanite can be really considered to be an excellent raw materials to be used in Al and Al alloys production, as well as, and in highly aluminous kyanite refractory materials in metallurgical processes.

The monograph is for experts in the field of physical chemistry and thermodynamics, as well as for researchers in the field of geochemistry, petrology, mineral raw materials processing, as well as for persons whose professional activity is connected with practical application and investigation of physical-and-chemical processes in natural and technological systems.

Приложение

Соединения, ионы	Молек. масса	$V_{298}^0$ Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль·К	$C_p^{\circ 298}$ Дж/моль·К	$C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots$			
							a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	...
ZrO <sub>2</sub>	123.223	2.115	1100559	1042820	50.375	56.191	69.55	7.52	14.04	
ZrSiO <sub>4</sub>	183.307	3.927	2033210	1918782	84.098	98.324	156.405	-0.205	110.636	e=177.1
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	283.351		2409565							
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sup>+2</sup>	187.288			1304153						
Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	379.415			2799514.4						
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	215.234			753956						
ZrCl <sub>2</sub>	162.129		404592	359292	110.039	73.638	73.55	12.81	4.23	
ZrCl <sub>3</sub>	197.582		701238	631055	138.072	98.134	99.62	12.98	6.50	
ZrCl <sub>4</sub>	233.035		979767	889267	181.418	119.913	125.06	14.02	8.41	
ZrOCl <sub>2</sub> , ТВ.	179.812		1082819	992444	61.375					
ZrCl <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	162.129			789939						
ZrCl <sup>+3</sup>	126.677			659816						
Zr <sup>+4</sup>	91.224			521744						
ZrO <sup>+2</sup>	107.223		834289	764416	-223.358					
HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140.230			1203737						
Zr(OH) <sub>4</sub> ТВ.	159.232		1661048.							
Zr(OH) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	142.230			1237627						
Zr(OH) <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	125.228		1120475	1001649	-154.51					
Zr(OH) <sup>+3</sup>	108.226			763161						
Nb(OH) <sub>5</sub>	177.943									

Соединения, ионы	Молек. масса	$V_{298}^0$ Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль·К	$Cp_{298}^0$ Дж/моль·К	$Cp = a + bT + cT^2 + \dots$			
							a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	...
NbO <sub>2</sub>	124.905		795378	739597	54.517	57.488	57.95	19.50	6.44	d=10.8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265.81		1897862	1764145	137.235	132.088	181.5	2.93	112.9	
NbO <sub>2</sub> Cl	160.358		983000	905000	90.0		96.2	16.3	7.1	
NbOCl <sub>2</sub>	179.811		776132	702800	121.3		96.0	10.0	7.1	
NbOCl <sub>3</sub>	215.264		881150	782374	142.256	119.662	133.5	0	12.1	
NbCl <sub>2</sub>	163.812		407100	362600	110.0		73.2	13.4	5.0	
NbCl <sub>3</sub>	199.264		581600	515000	147.3		96.0	16.3	7.1	
NbCl <sub>4</sub>	234.717		693707	604730	184.096	119.662	133.5	0	12.1	
NbCl <sub>5</sub>	270.170		797470	687728	225.936	147.904	147.9	0	0	
HNbO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	141.913		1037890	984390	229.90	183.08		614.46		
NbO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140.905		1019080	942170	150.48	-76.91		-257.91		
NbO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	124.905			748517						
SrO	103.620		592000	561900	55.228	75.119	50.57	6.46	10.91	13.8
SrO <sub>2</sub>	119.620		633599	574400	59.0			18.4		
Sr(OH) <sub>2</sub>	121.636		964830	876125	93.721	92.048				
SrCl <sub>2</sub>	114.85		834331	785491	114.85	75.604	112.8	-97.49	14.56	91.55
SrCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	158.526		1143068	1037908	158.992					
SrSO <sub>4</sub>	183.684	4.625	1458956	1346871.	121.754	101.671	91.12	55.59		
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	211.630		984076	784989	194.556	149.912	376.572	-86.602	-567.913	
SrSiO <sub>3</sub>	163.705		1630923	1545762	96.441	88.533	116.73	11.09	-29.3	
SrTiO <sub>3</sub>	183.486		1670043	1585045	108.784	98.365	118.11	8.54	-19.16	
Sr <sup>+2</sup>	57.620		551493	563948	33.053					f=-3714.2 d=3470.5
Sr(OH) <sup>+</sup>	104.620		733455		-5.898					

Соединения, ионы	Молек. масса	$V_{298}^0$ Дж/бар	$-\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$-\Delta G_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль·К	$C_p^{\circ 298}$ Дж/моль·К	$C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots$			
							a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	...
MnO <sub>2</sub>	86.937		520030	465170	53.05	54.015	69.45	10.21	16.23	
MnCl <sub>2</sub>	125.843		481160	440391	118.239	72.927				
MnOHCl	76.765		799562	731379	83.261					
H <sub>4</sub> MnO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	122.967			894119						
AlCl <sub>3</sub> <sup>0</sup>	133.34		704167	628579	109.286	91.002	64.94			
AlOCl <sup>0</sup>	80.434		792868	736827	54.392	56.902	61.187	83.866	-10.134	
AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	58.982		830377		-35.146					
AlCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	133.34		142256							
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	95.011			1305500	-32.1			-1960.5	1119.1	
Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	219.108			2002182	-243.94					
Ca(OH) <sup>+</sup>	57.085		764416	717137	-14.468				-197.61	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			938761	743505	193.3	149.368	122.88	154.01	17.28	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O			1540760	1229340	269.4					
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			501912	302084	163.54					
NaNO <sub>3</sub>			468189	367355	116.398	93.052	25.69	225.89		
HNO <sub>3</sub>			174138	80843	155.644	109.871				
Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>				968093						

ПРИМЕЧАНИЕ. По данным ИВТАНТЕРМО, 2006 (<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv2.pl>).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

ВВЕДЕНИЕ .....	7
Часть 1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН .....	11
Элементы платиновой группы .....	11
Сульфиды, селениды, теллуриды палладия и платины .....	14
Минералы группы апатита .....	24
Минералы группы цеолита .....	31
Амфиболы .....	40
Эвдиалит .....	50
Выводы .....	56
Часть 2. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАССЧИТАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН И СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	58
Физико-химическое моделирование на ЭВМ процесса получения плавленных магниевых фосфатов .....	63
Физико-химическое моделирование процесса кислотного растворения минерального сырья (на примере эвдиалита) .....	70
Влияние концентрации серы и Р-Т параметров на состав палладия, платины и их сульфиды .....	98
Влияние концентрации серы и Р-Т параметров на состав флюида и сульфиды меди, никеля и железа .....	103
Эволюция флюидного режима и платиноидов в процессе метаморфизма .....	106
Карбонат-силикатные породы как источник алмазообразования в Хибинах .....	118
Исследование процесса высокотемпературного разложения кианита .....	132
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	141
ЛИТЕРАТУРА .....	143
АННОТАЦИЯ .....	153
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	157