

## ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСИЙ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ МАРГАНЦА

Исследование минеральных равновесий методами химической термодинамики все более утверждается как один из способов комплексного изучения условий природного минералообразования. Физико-химические диаграммы, построенные по результатам расчетов соотношений устойчивости в одно- или многокомпонентных минеральных системах, представляют наглядное графическое отображение химических реакций, свойственных изучаемым системам.

Вычисление констант равновесия играет ключевую роль, так как интерпретация диаграмм полей устойчивости минеральных фаз позволяет выявлять главные контролирующие физико-химические факторы смещения равновесий.

Термодинамика равновесных фаз дает возможность характеризовать саму возможность, направление и пределы протекания процессов минералообразования.

Анализ равновесных состояний многокомпонентных систем, учитывающих минеральные ассоциации марганца, представляется актуальным из-за многообразия природных соединений и сложности химизма взаимопревращений рудообразующих минералов этого важного в техническом отношении металла.

Математическую основу расчетных методов химической термодинамики составляет ряд уравнений, использующих основные характеристические функции: изобарный потенциал  $G$  (либо свободная энергия Гиббса  $F$ ), энтальпия  $H$ , энтропия  $S$ , мольный объем, удельная теплоемкость. Вычисление констант равновесия производится по уравнениям изотермы реакции (уравнения Вант-Гоффа [Киреев, 1975]):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (1)$$

(в газовой среде)

$$\text{и } \Delta F^\circ = -RT \ln K_c \quad (2)$$

(в разбавленных растворах)

где:  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta F^\circ$ ) — изменение изобарного потенциала реакции (свободной энергии Гиббса) в стандартных условиях ( $P=1$  атм.,  $T=298,16^\circ$ ):  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $K_p$  и  $K_c$  — константы равновесия реакции;  $T$  — абсолютная температура.

Изотермы реакции применимы для любых температур при условии, что известна температурная зависимость теплового эффекта реакции  $\Delta H^\circ=f(T)$ , либо имеются табличные данные по изобарным потенциалам образования ( $\Delta G^\circ_T$ ) продуктов реакции и исходных веществ при интересующей температуре. Такие сведения о природных соединениях, как правило, ограничены.

В этом случае проводятся приближенные расчеты, дающие не менее важную информацию, поскольку проясняется тенденция самопроизвольного протекания минералообразующего процесса.

В качестве одного из приближений принимается, что тепловой эффект реакции не изменяется с температурой, и это равнозначно условию  $\Delta C_p = 0$ . В этом случае используется уравнение:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298}, \quad (3)$$

где:  $\Delta H^\circ_{298}$  — изменение энтальпии (теплового эффекта) при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях;  $\Delta S^\circ_{298}$  — стандартное изменение энтропии.

Изотерма реакции тогда принимает вид:

$$RT \ln K_p = -\Delta H_{298} + T \Delta S_{298} \quad (4)$$

В другом варианте приближенного расчета  $\Delta G^\circ_T$  допускают, что теплоемкость системы меняется с температурой на одну и ту же величину:  $\Delta C_p \neq 0$ ,  $\Delta C_p = \text{const}$ , и  $\Delta G^\circ_T$  вычисляют по следующей формуле:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298} + \Delta C_p [(T-298) - T \ln T/298,16], \quad (5)$$

затем рассчитывают константу реакции.

Вторым приближением можно воспользоваться, когда имеются справочные данные по температурной зависимости теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ, то есть коэффициенты  $a, b, c'$ , в уравнении  $C_p = f(T)$

$$C_p^\circ = a + bT + c'/T^2 \quad (6)$$

Для точных расчетов условий равновесия при повышенных температурах необходимо проинтегрировать уравнение (6) по  $T$  для интервала  $\Delta T = 298,16 - T$ .

Марганцевые руды по минеральному составу подразделяются на оксидные, карбонатные и смешанные (оксидно-карбонатные). Практически все типы промышленных месторождений марганца связаны с кремнистыми, карбонатными, железистыми породами. В связи с этим особое значение приобретает изучение равновесных систем, содержащих карбонаты ( $Mn-H_2O-CO_2$ ), кремнезем ( $Mn-H_2O-CO_2-SiO_2$ ), соединения железа ( $Mn-H_2O-Fe-CO_2$ ). В работе рассматриваются лишь первые две системы.

Проанализируем более детально первую из них. В качестве главного породообразующего минерала здесь выступает кальцит. Изучению условий равновесия кальцита посвящена обширная литература, главным образом, в экспериментальной минералогии, учении

о растворах, но привлекается подобная информация для решения геологических задач не часто. Области устойчивости минеральных фаз в карбонатной среде рассматривались для условий, приближенных к реальному процессу гидротермального минералообразования (процессы биогенного карбонатообразования здесь не рассматриваются). При наличии справочных термодинамических данных константы равновесия рассчитывались для повышенных температур; при отсутствии необходимых сведений по температурной зависимости термодинамических функций фазовые границы определялись для стандартных условий.

В расчетах принята водородная шкала: электродный и термодинамические потенциалы водорода, а также мольная теплоемкость иона  $H^+$  приравнены к нулю.

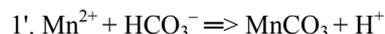
Одна из главных реакций в такой системе — образование кальцита:



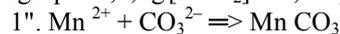
Источником карбонатных компонентов является углекислый газ из атмосферного воздуха или поступающий из разломов, трещин в результате подводной вулканической деятельности и т.п. Сумма растворенных карбонатных компонентов ( $H_2CO_3$  водн. +  $HCO_3^-$  водн. +  $CO_3^{2-}$  водн.) создается за счет растворения  $CO_2$  и теснейшим образом связана с pH раствора: в щелочной среде растворение идет активнее, чем в кислой; в свою очередь, процесс растворения приводит к повышению кислотности [Гаррелс, Крайст, 1968]. Ионная форма растворенного  $CO_2$  зависит от pH среды, так как образующаяся углекислота диссоциирует по двум ступеням с образованием ионов  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$ . Это означает, что вдоль шкалы pH активность разных карбонатных компонентов не одинакова и в определенных пределах pH количественно преобладают различные формы. На начальном участке до pH 6,4 основным компонентом является недиссоциированная  $H_2CO_3$ , в интервале pH от 6,4 до 10,3 преобладает гидрокарбонат  $HCO_3^-$ . В щелочной зоне при pH > 10,3 главным будет карбонат-ион  $CO_3^{2-}$ . Подобное распределение активности соблюдается для любой суммы растворенных карбонатов. Для расчета констант равновесия в карбонатных средах необходимо знать, помимо термодинамических потенциалов, активности  $Ca^{2+}$  и других конкурирующих ионов, парциальное давление углекислого газа  $P_{CO_2}$  либо сумму растворенных карбонатных компонентов  $[\Sigma CO_2] = [H_2CO_3]_{\text{водн}} + [HCO_3^-]_{\text{водн}} + [CO_3^{2-}]_{\text{водн}}$ , кислотность среды pH, температуру и давление. Предполагается также, что известны коэффициенты активности всех компонентов:  $\alpha_{H_2CO_3}$ ,  $\alpha_{HCO_3^-}$ ,  $\alpha_{CO_3^{2-}}$ ,  $\alpha_{H^+}$ ,  $\alpha_{OH^-}$ ,  $\alpha_{Ca^{2+}}$ ,  $\alpha_{Mn^{2+}}$ ; для нормальных условий используются константы равновесия:  $K_{CaCO_3} = 10^{-8,3}$ ,  $K_{H_2CO_3} = 10^{-6,4}$ ,  $K_{HCO_3^-} = 10^{-10,3}$ ,  $K_{H_2O} = 10^{-14}$ ,  $K_{CO_2} = 10^{-1,47}$ ;  $P_{CO_2}$  для атмосферных условий составляет  $10^{-3,5}$  атм. Окислительно-восстановительный потенциал Eh на равновесия карбонатов влияния не оказывает вплоть до нижней

границы устойчивости воды, вблизи которой возможны переходы  $C \leftrightarrow CO$ . Для минералов марганца необходимо рассматривать также диаграммы в координатах Eh – pH.

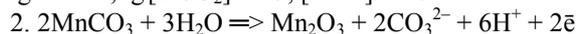
При расчете полей устойчивости соединений марганца в карбонатной среде на разных участках шкалы pH учитывались преобладающие формы растворенного  $CO_2$ . Диаграмма построена на основе следующих уравнений:



$$\lg K_p = 0,7; \lg [\Sigma CO_2] = 5,3 - pH, [Mn^{2+}] = 10^{-6}$$



$$\lg K = 11; \lg [\Sigma CO_2] = -5, [Mn^{2+}] = 10^{-6}$$



$$\lg K = -70,9; \lg [\Sigma CO_2] = -35,4 + 3pH$$



$$\lg K = -64,3; \lg [\Sigma CO_2] = -21,4 + 1,66 pH$$

Были просчитаны также условия равновесий, не зависящие от суммы растворенных карбонатов; активность  $Mn^{2+}$  везде принята равной  $10^{-6}$ :

$$a) Mn^{2+}/Mn_2O_3; pH = 9,1;$$

$$b) Mn^{2+}/MnO; pH = 11,6;$$

$$c) Mn^{2+}/MnO_2; pH = 11,8;$$

$$d) Mn^{2+}/Mn_3O_4; pH = 5,7;$$

$$e) Mn^{2+}/MnSiO_3; pH = 8,7;$$

$$f) Mn_2O_3/MnO_2; pH = 11,9;$$

$$g) MnO/MnO_2; pH = 11,8;$$

$$h) Mn_3O_4/Mn_2O_3; pH = 11,7.$$

Для многих достаточно распространенных минералов марганца, в которых наиболее ярко проявлен изоморфизм, отсутствуют термодинамические данные по стандартным теплотам образования, мольным теплоемкостям и другим функциям, поэтому расчет равновесий для них не проводился (манганоильменит —  $(FeMn)TiO_3$ , манганокальцит —  $(CaMn)CO_3$ , манганосидерит —  $(MnFe)CO_3$ , манганофаялит —  $(MnFe)SiO_4$ , манганит —  $MnO_2 \times Mn(OH)_2$ , манганобрусит, манганоэпидот и др.).

Рассчитанная нами фазовая диаграмма системы  $Mn-H_2O-CO_2$ , наложенная на аналогичную диаграмму полей устойчивости кальцита и доломита, построенную А. П. Бояркиным [1980] показана на рис. 1. Границы стабильности даны для стандартных условий в зависимости от суммы растворенных карбонатов и pH, при  $[Mn^{2+}] = 10^{-6}$ ,  $[Ca^{2+}] = [Mg^{2+}] = 10^{-2}$ .

Согласно расчетам А. П. Бояркина [1980], достаточно обширное поле устойчивости кальцита, показанное фигурой ДЕК, ограничено реакциями диссоциации в кислой среде и преобразованием в портландит в щелочной. На диаграмме наглядно проявлены основные факторы, контролирующие устойчивость кальцита: концентрация  $Ca^{2+}$ ,  $\Sigma CO_2$  и pH среды. Снижение концентрации  $Ca^{2+}$  в растворе при постоянстве других параметров сдвигает диссоциацию в щелочную область,

то есть сжимает поле кальцита, а повышение содержания углекислоты смещает равновесное состояние в кислую область. Конкурирующим осадителем карбоната выступает ион  $Mg^{2+}$ , при повышении концентрации которого происходит замещение кальцита магнезитом. Кроме того, варьирование отношения концентрации  $Ca^{2+}/Ca^{2+}+Mg^{2+}$  в большом интервале (от 0,02 до 0,95) приводит к развитию доломитизации. Кривая, показывающая осаждение доломита, обозначена LG. Факторами, благоприятными для стабильности кальцита в стандартных условиях, являются повышенные содержания  $Ca^{2+}$ , малые содержания  $Mg^{2+}$  и увеличение парциального давления  $CO_2$ . Заштрихованная часть диаграммы — фигура AFBC представляет соотношения устойчивости родохрозита в интервале pH от 5 до 12, как функцию  $\lg [CO_2]$ . Поле родохрозита полностью размещается в зоне стабильности кальцита. Кривая AFB отражает образование родохрозита при взаимодействии растворов, содержащих  $Mn^{2+}$ , с карбонатными компонентами. Нижняя граница отложения родохрозита при  $[Mn^{2+}] = 10^{-6}$  определяется суммой растворенных карбонатных компонентов  $[\Sigma CO_2] = 10^{-5}$ . Контур A'F'B' отражает смещение положения равновесия в сторону меньших значений pH при повышении активности  $Mn^{2+}$  до  $10^{-2}$ ; при этом поле родохрозита расширяется. Граничные условия образования  $MnCO_3$  составляют значения pH от 3 до 8, сумма растворенных карбонатов — не ниже  $10^{-8}$ .

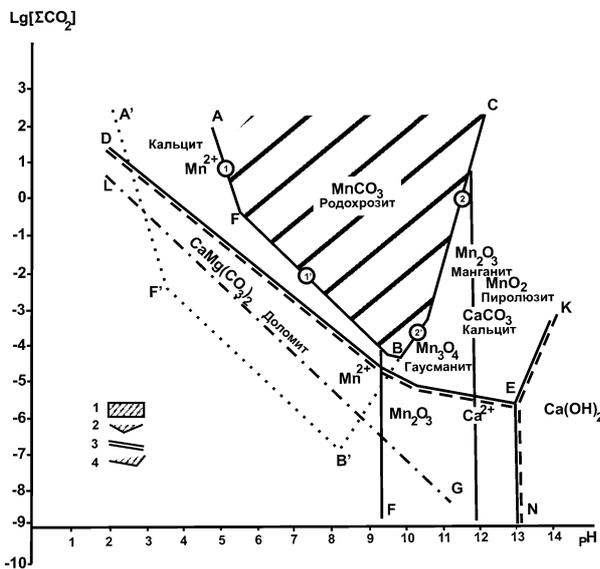


Рис. 1. Диаграмма полей устойчивости минералов марганца, наложенная на аналогичные соотношения карбонатов (по А. П. Бояркину [1980]) при стандартных условиях

1 — поле устойчивости родохрозита при  $[Mn^{2+}] = 10^{-6}$ ; 2 — границы образования родохрозита при  $[Mn^{2+}] = 10^{-2}$ ; 3 — поля устойчивости соединений кальция при  $[Ca^{2+}] = 10^{-2}$ ; 4 — граница осаждения доломита при  $[Mn^{2+}] = [Ca^{2+}] = 10^{-2}$

В щелочной зоне при возникновении определенной окислительно-восстановительной обстановки на границе поля  $MnCO_3$  (кривая BC) возможны метастабильные фазы, представленные различными оксидами марганца:  $Mn_2O_3$  (манганит),  $Mn_3O_4$  (гаусманит),  $MnO_2$  (пирролюзит). Причиной, вызывающей окислительно-восстановительные процессы в карбонатной породе, может быть целый ряд веществ: сульфидная и элементарная сера, соли закисного железа, углерод, органические соединения. Роль окислителя может выполнять водяной пар в интервале температур 140–300°C, что было показано в экспериментах по изучению диссоциации сидерита в нейтральных средах [Мельник, 1966]. Процесс идет в две стадии с образованием сначала вюстита, окисляющегося затем до магнетита и выделением газообразного  $CO_2$ , который в свою очередь восстанавливается до CO.

С целью выяснения условий образования сульфидных руд в карбонатных породах осадочного генезиса выполнялись эксперименты по проведению сульфидно-карбонатных реакций с разными карбонатами ( $FeCO_3$ ,  $PbCO_3$ ,  $MnCO_3$ ,  $ZnCO_3$ ) и серой в газовой фазе в интервале температур 100–300°C [Kullerud, 1971]. В эксперименте с родохрозитом образовавшаяся твердая фаза определена как гауэрит ( $MnS_2$ ), ни алабандин, ни другой из полиморфов  $MnS$  не был выделен. Газовая фаза состояла из  $CO_2$  и  $SO_2$ . Окислительно-восстановительная обстановка создалась в результате протекания реакции карбонат–сера, а сама реакция была «запущена» термическим воздействием. Соотношение S:SO<sub>2</sub> выполнило здесь роль потенциалопределяющей пары. Окислительно-восстановительные процессы, таким образом, могут быть спровоцированы тепловой проработкой. Известно также, что резкое изменение режима поступления  $CO_2$  может привести к изменению окислительно-восстановительных свойств пород. Кроме того, оксиды марганца сами подвержены многим взаимопревращениям, участвуя в процессах автоокисления.

**Внешние воздействия на процессы равновесия.**

Если отвлечься от источников появления в растворе ионов  $Mn^{2+}$  и их концентрации, то можно констатировать, что необходимым условием образования родохрозита (в нормальных условиях) является присутствие растворенных карбонатов, которое может масштабнo обеспечить углекислый газ. Достаточное условие для осаждения  $MnCO_3$  — наличие кальцита, либо доломита и определенная кислотность среды. Этот же вывод подтверждается сопоставлением растворимости карбонатов кальция и марганца. Произведение растворимости родохрозита  $IPMnCO_3 = 1,8 \times 10^{-11}$ , тогда как  $IPCaCO_3 = 3,8 \times 10^{-9}$ , то есть значение активности карбонатного компонента  $[CO_3^{2-}]$ , достаточное для осаждения  $MnCO_3$ , достигается в присутствии кальцита, следовательно, толщи кальцита служат геохимическим барьером для осаждения родохрозита. Этим же объясняется тес-

ная ассоциация родохрозита с кальцитом, доломитом. На рис. 1 контур A'F'B' подчеркивает тот факт, что поле родохрозита обширнее поля кальцита при одинаковых концентрациях ионов  $Mn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ . При попадании раствора, содержащего ионы марганца и кальция в соотношении около 1:1, в зону поступления  $CO_2$  родохрозит выпадает ранее кальцита, так как его произведение растворимости преодолевается прежде, чем начнет осаждаться кальцит, и поле устойчивости  $MnCO_3$  обширнее, чем у кальцита и доломита. Это означает, что следующим важнейшим контролирующим фактором образования карбонатных марганцевых руд является концентрация  $Mn^{2+}$  в растворе.

**Химизм процессов** при образовании марганцевых карбонатных руд одинаков по существу происходящих реакций независимо от их генезиса — гидротермального либо осадочного. Различны форма проявления, конкретная геохимическая обстановка. Главное же различие состоит в приоритете контролирующих консолидацию рудного вещества факторов. Для гидротермальных процессов таким параметром является температура. Карбонат марганца не устойчив химически при температурах выше  $100^\circ C$ . Дифференциация карбонатов группы кальцита обусловлена различной температурной зависимостью растворимости кальцита, магнезита, сидерита и родохрозита, последний выносятся раствором как наиболее растворимый, что ведет к обособлению родохрозитовых жил. На рис. 2 приведены диаграммы полей устойчивости кальцита при разных температурах, (по А. П. Бояркину [1980]) и границы осаждения родохрозита для  $200^\circ C$  и стандартных условий. Для кальцита высокотемпературные границы осаждения — кривые DE и D'E' сближены по сравнению с аналогичными кривыми родохрозита. Повышение температуры значительно сдвигает положение равновесия  $MnCO_3$ –раствор в сторону более кислых сред.

При выяснении воздействия на положение равновесия различных контролирующих факторов исходят из общих закономерностей. Главный обобщающий принцип: равновесие в системе при воздействии внешних факторов смещается в направлении, уменьшающем эффект воздействия. Изменение конкретных параметров неодинаково влияет на условия равновесия:

1) **концентрация** не меняет константы равновесия, но сдвигает положение равновесия в сторону расхода, либо выведения из сферы реакции избыточного реактива. Увеличение  $[Mn^{2+}]$  вызывает более активное осаждение марганца в виде карбоната, что приводит к расширению поля устойчивости родохрозита.

2) **давление** влияет аналогично концентрации — константа равновесия не меняется, но положение равновесия сдвигается в направлении уменьшения давления (относится к газообразным компонентам реакции). Повышение парциального давления  $CO_2$  равнозначно

росту концентрации карбонатных компонентов и ведет к расширению поля устойчивости родохрозита. Изменение парциального давления и концентрации всегда увязывается с изменением pH среды.

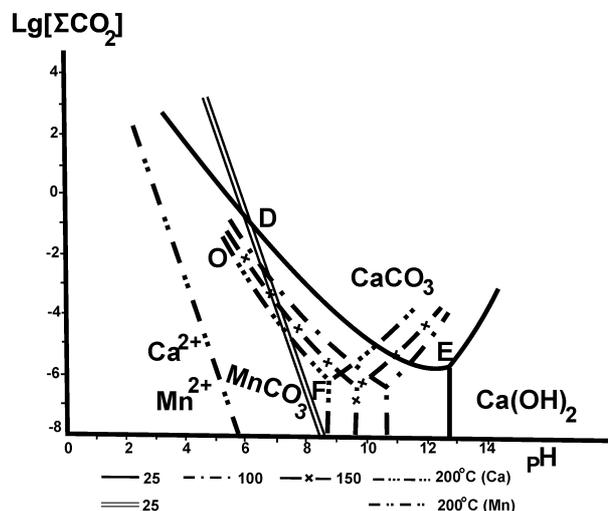
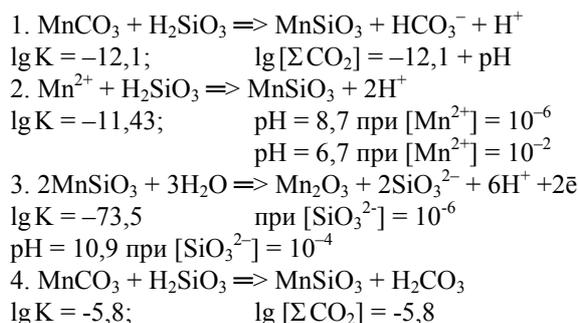


Рис. 2. Соотношения устойчивости кальцита (по А. П. Бояркину [1980]) и родохрозита для разных температур при  $[Ca^{2+}] = 10^{-2}$ ,  $[Mn^{2+}] = 10^{-6}$

3) изменение **температуры** двояко сказывается на равновесии, в зависимости от типа реакций: для экзотермических — константа равновесия уменьшается; для эндотермических — увеличивается.

**Равновесия в системе  $Mn-CO_2-SiO_2-H_2O$ .** Здесь рассматриваются соотношения устойчивости минеральных фаз марганца, в возникновении которых принимает участие кремнезем, либо ассоциирующих с кремнеземом.

Для удобства сравнения с диаграммой равновесных состояний в карбонатных породах выбраны те же оси координат, хотя карбонатные компоненты в большинстве рассматриваемых реакций участия не принимают. Диаграмма (рис. 3) рассчитана для стандартных условий. Справочные термохимические данные для кремнезема ограничены, поэтому из силикатов рассчитывалось только поле устойчивости родонита. Рассмотрены следующие реакции:



Сопоставление диаграмм приводит к следующим выводам: в присутствии кремнезема возникает поле устойчивости родонита в ассоциации с кварцем. Области стабильности родохрозита и родонита частично перекрываются, причем родонит вытесняет родохрозит, сужая поле последнего. Нижней границей родохрозита в данной системе является условие: сумма растворенных карбонатов не ниже  $10^{-5,8}$ , то есть должен быть приток углекислоты.

Границы устойчивости родонита (фигура KTJV) контролируются кислотностью–щелочностью раствора—pH от 6,7 до 10,2, а также содержанием кремневой кислоты.

В щелочной области при  $pH > 10$ , как и в карбонатных породах, образуются метастабильные фазы высших оксидов марганца, которые могут подвергаться взаимопревращениям при определенных значениях Eh.

Главными контролирующими факторами для процессов рудообразования в кремнистых породах являются:

- 1) окислительно-восстановительный потенциал среды;
- 2) значение pH;
- 3) концентрация  $Mn^{2+}$ .

Таким образом, расчет минеральных равновесий в системе  $Mn-CO_2-SiO_3-H_2O$ , выполненный методами равновесной химической термодинамики, дает возможность получать дополнительную информацию о физико-химических условиях образования рудных минералов марганца.

#### Литература:

1. Бояркин А.П. Условия образования магнезитовых и сидеритовых месторождений на Южном Урале и их прогнозирование: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Уфа. 1980. 218 с.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. 367 с.
3. Киреев А.В. Курс физической химии. М.: Химия. 1975. 775 с.
4. Мельник Ю.П. Экспериментальные исследования по окислению сидерита водяным паром // Исследования природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966. С.120–126.
5. Kullerud G. Сульфидно-карбонатные реакции // Экспериментальная петрология и минералогия. М.: Недра, 1971. С.302–306.

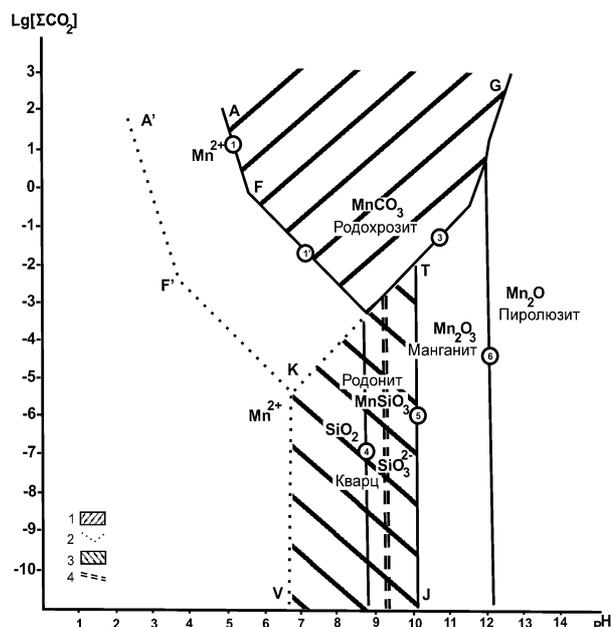


Рис. 3. Поля устойчивости минералов марганца в системе  $Mn-CO_2-SiO_2-H_2O$  при стандартных условиях

1 – поле родохрозита при  $[Mn^{2+}] = 10^{-6}$ ; 2 – границы устойчивости родохрозита при  $[Mn^{2+}] = 10^{-2}$ ; 3 – поле родохрозита при  $[Mn^{2+}] = 10^{-2}$ ; 4 – граница растворения кварца