

Вл. В. ЩЕРБИНА

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В ПРИМЕНЕНИИ К ИЗУЧЕНИЮ ПАРАГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛОВ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 19 I 1939)

Применение теории окислительно-восстановительных процессов в изучении парагенезиса минералов позволяет выяснить зависимость минерального состава от окислительно-восстановительного потенциала среды.

Так, если часто вместо соотношения CaO : MgO можно брать соотношение Ca : Mg, то например для Fe и Mn одно и то же атомное соотношение может относиться к трем различным минеральным комбинациям: сидерит-родохрозит, лимонит-родохрозит, лимонит-пирролюзит, зависящим от степени окисленности.

Элементами, встречающимися в природных минералах поверхностной зоны в различной степени окисления, являются: Fe (2, 3); Mn (2, 3, 4); V (3, 4, 5); Ti (3, 4); Cr (3, 6); Co (2, 3); Ni (2, 3); Mo (5, 6), U (4, 6); N (-3, +5); J (-1, +5), Cu (0, 1, 2,); Pb (2, 4); As и Sb (-3, 0, +3, +5); Se и Te (+4, +6).

Направление и интенсивность этих процессов определяются величинами окислительно-восстановительных потенциалов, участвующих в системе ионов. Для вышперечисленных элементов это будут следующие величины, расположенные в порядке их возрастания, выраженные в вольтах, отнесенные к 1/n раствору и 18°.

Таблица 1

Fe(OH) ₂ → Fe(OH) ₃	= -0.65	Mo ⁵⁺ → Mo ⁶⁺	= +0.78
Ti ³⁺ → Ti ⁴⁺	= -0.04	J ¹⁻ → (JO ₃) ¹⁻	= +1.08
Cu ¹⁺ → Cu ²⁺	= +0.167	V ⁴⁺ → V ⁵⁺	= +1.24
(SO ₃) ²⁻ → (SO ₄) ²⁻	= +0.22	Cr ³⁺ → Cr ⁶⁺	= +1.30
Cu ⁰ → Cu ²⁺	= +0.345	Mn ²⁺ → (MnO ₂) _{ТВ}	= +1.35
V ³⁺ → V ⁴⁺	= +0.40	Pb ²⁺ → (PbO ₂) _{ТВ}	= +1.44
U ⁴⁺ → U ⁶⁺	= +0.41	MnO ₂ → (MnO ₄) ¹⁻	= +1.59
Ni(OH) ₂ → Ni(OH) ₃	= +0.49	Co ²⁺ → Co ³⁺	= +1.79
Fe ²⁺ → Fe ³⁺	= +0.75	Pb ²⁺ → Pb ⁴⁺	= +1.86

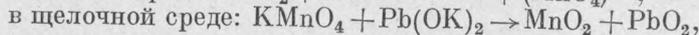
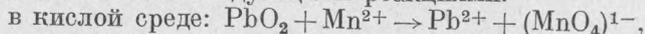
Любая из данных окислительно-восстановительных пар является окислителем по отношению к вышерасположенным и восстановителем по отношению к нижерасположенным. Чем больше разность потенциалов, тем интенсивнее протекает реакция. Как следует из таблицы, потенциалы в состоянии ионов будут заметно отличаться от потенциалов ион-твердая гидроокись или гидрозакись—гидроокись. Величина потенциала зависит от концентрации, как это следует из формулы: $E_1 = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$

(E_1 и E_0 —потенциал при данной концентрации и нормальный; C_1 и C_0 —концентрация в данном растворе и нормальная).

Так например, направление реакции: $\text{Fe}^{2+} + \text{Mo}^{6+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Mo}^{5+}$ определяется концентрациями соединений железа и молибдена; таким образом при низких концентрациях Fe^{2+} иона и высокой концентрации $(\text{Mo}^{6+}\text{O}_4)^{2-}$ иона будет происходить образование минерала ильземанита $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии соединений окисного железа; наоборот, в присутствии больших количеств закисного железа устойчивы находящиеся в малых концентрациях соединения шестивалентного молибдена, т. е. понятным становится нахождение кристаллов вульфенита PbMoO_4 на сидерите (например в месторождении Пржибрам). Равновесной точкой рассматриваемой реакции будет соотношение концентраций ионов $\text{Fe} : \text{Mo} = 3.3 : 1$.

Из табл. 1 следуют значительные различия потенциалов для растворенных ионов и для гидроокисей, в особенности для щелочной среды. Приведенные потенциалы для $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ и $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$ более высокие (около 1.8), чем потенциалы образования перманганата (около 1.6), не встречающегося в природе, заставляют принять образование стайнирита $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и платтнерита PbO_2 не из растворенных ионов в кислом растворе (хотя образование твердого PbO_2 уже идет с потенциалом +1.44 вольта), а в условиях щелочной среды, в частности для реакции $(\text{Pb}^{2+}\text{O}_2)^{2-} \rightarrow (\text{Pb}^{4+}\text{O}_3)^{2-}$ величина потенциала равна всего лишь +0.23 вольта!

Образование платтнерита PbO_2 в условиях щелочной среды качественно доказывается следующими реакциями:



т. е. направление реакций противоположно, и во втором случае образуются соединения, известные в виде природных минералов. Наконец инертные анионы также несколько влияют на величину потенциала. Следует отметить, что окислительно-восстановительные потенциалы зависят также и от температуры.

Руководящим в парагенезисе окисно-закисных минералов является железо, наиболее распространенный из всех элементов, встречающихся в различных степенях окисления. В табл. 2 дается сосуществование и невозможность присутствия ионов других элементов с ионами железа (в скобках даны валентности).

Таблица 2

В присутствии	Могут присутствовать	Не могут присутствовать
Fe^{2+}	Ti (3,4); V (3,4); Cr (3); Mo (5,6); Mn (2); Co (2); Ni (2); U (4,6); W (6); Pb (2)	V (5); Cr (6); Mn (4); Co (3); Ni (3); $(\text{JO}_3)^{1-}$; $(\text{NO}_3)^{1-}$; $(\text{SeO}_3)^{2-}$; Pb (4)
Fe^{3+}	Ti (4); V (4,5); Cr (3,6); Mo (5,6); Mn (2,4); Co (2,3); Ni (2,3); U (6); $(\text{JO}_3)^{1-}$; $(\text{NO}_3)^{1-}$; $(\text{SeO}_3)^{2-}$; Pb (2,4)	Ti (3); V (3); U (4)

Аналогичные таблицы могут быть даны для любого другого иона. Наличие окислительно-восстановительных реакций может быть сведено к следующей схеме (см. табл. 3 на стр. 510.)

Элементы расположены в порядке возрастания потенциалов; в горизонтальном ряду высшая форма окисления, в вертикальном—низшая; против ионов одинаковых элементов даются величины их потенциалов; окислительная способность растет слева направо, восстановительная—снизу вверх; в правом верхнем треугольнике реакция происходит (отмечены знаком + реакции, проверенные автором), интенсивность растет от

Таблица 3

	Ti ⁴⁺	V ⁴⁺	U ⁶⁺	Fe ³⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	MnO _{2ТВ}	PbO _{2ТВ}	CO ³⁺
Ti ³⁺	-0.04	?	?	+	+	+	+	+	+
V ³⁺	?	+0.40	?	+	+	+	+	+	+
U ⁴⁺	?	?	+0.41	+	+	+	+	+	+
Fe ²⁺	-	-	-	+0.75	+	+	+	+	+
V ⁴⁺	-	-	-	-	+1.24	-	?	+	+
Cr ³⁺	-	-	-	-	-	+1.30	?	+	+
Mn ²⁺	-	-	-	-	-	-	+1.35	+	+
Pb ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	+1.44	-
Co ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	?	+1.79

диагонали с числами к правому верхнему углу. В нижнем левом треугольнике реакция отсутствует (знак—), не выясненные—знак?. Направление слева сверху вниз направо соответствует определенным уровням окисленности, которые позволяют построить представление о фациях окисленности гипергенных минералов и дать их классификацию.

I фация закисного железа (окисное отсутствует).

Присутствующие ионы (табл. 2), которые теоретически могут совместно присутствовать в форме следующих минералов: сидерит FeCO₃, родохрит MnCO₃, стихтит 6MgO·Cr₂O₃·CO₂·12H₂O, ураноталлит Ca₂U(CO₃)₄·10H₂O и соединения Mo⁵⁺ и V³⁺ или V⁴⁺ (практически некоторые из этих соединений будут изоморфно растворяться в FeCO₃).

Не могут присутствовать минералы, содержащие ионы, восстанавливаемые закисным железом, трехвалентным ванадием или четырехвалентным ураном (оба последние восстанавливают окисное железо до закисного!).

II фация закисного и окисного железа—могут присутствовать: Mn(2), Ti(4); V(4), Cr(3); Mo(6); Pb(2), Co(2), Ni(2), U(6); не могут присутствовать восстанавливаемые закисным железом: Mn(4), V(5), Cr(6), Pb(4), Co(3), Ni(3), (JO₃)¹⁻, (NO₃)¹⁻, (SeO₃)²⁻ и окисляемые трехвалентным железом: Ti(3); V(3); U(4) (положение фации в окислительном ряду—см. табл. 3).

III фация окисного железа—отсутствуют закисное и ионы, окисляемые окисным. Постепенно по мере повышения окислительного уровня переходят в высшие стадии окисления и другие элементы.

IV фация хроматов и ванадатов. Присутствие исключительно Mo(6) (вульфенит, который ассоциируется с ванадинитом и крокоитом). Величина потенциала среды порядка +1.2—+1.3 вольта определяет окисление одних ионов и восстановление других ионов (Pb⁴⁺, Co³⁺).

V фация высших природных окислов. Величина потенциала выше +1.35. Весь марганец в форме двуокиси, нет Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{4+} , могут образоваться PbO_2 (платнерит), $Co_2O_3 \cdot 2H_2O$ (стайнирит) и $Ni_2O_3 \cdot nH_2O$.

Особая нитратная фация, не ниже IV, возможно выше V. Пример—Чилийские месторождения селитры, содержащие $(NO_3)^{1-}$, $(JO_3)^{1-}$, $(CrO_4)^{2-}$ (их потенциалы: +1.24; +1.08; +1.30).

Минералы, ограничивающие сверху эту фацию, неизвестны. Ионы этой фации характеризуются по А. Е. Ферсману очень низкими энергетическими константами⁽¹⁾.

Детальное изучение парагенезиса гипергенных минералов⁽²⁾ позволит значительно детализировать эти представления.

Выводы. Изложенная теоретическая схема служит для объяснения ряда практических вопросов и позволяет ставить некоторые прогнозы:

1) Объясняет парагенетические ассоциации в шляпных зонах сульфидных месторождений, а также условия переноса серебра и золота (их потенциалы +0.81 и +1.38).

2) Указывает условия образования ванадиевых месторождений типа Сулейман-Сая, Оттави и т. п., так как ванадий концентрируется в пятивалентной форме окисления, и одновременно объясняет отсутствие концентраций ванадия в зоне выветривания уральских титаномагнетитов и вмещающих их пород, содержащих ванадий⁽³⁾, а также и закисное железо.

3) Объясняет разделение в зоне гипергенеза Co и Ni, наблюдаемое И. И. Гинзбургом. Кобальт значительно легче никеля переходит в трехвалентное состояние.

4) Детальное исследование фации MnO_2 , PbO_2 , Co_2O_3 позволит сделать ряд интересных теоретических и практических выводов о концентрации элементов, встречающихся в марганцевых рудах, и о формах нахождения. Сюда же относится вопрос о природных минералах четырехвалентного церия и об условиях их образования.

5) Объясняет генезис ильземанита и в отношении хрома объясняет, почему при выветривании хромитовых месторождений (где имеется избыток закисного железа) вместо крокоита встречаются стихтит и волконскоит, т. е. приведенные данные дают объяснение парагенезиса гипергенных минералов, образуемых ионами различных степеней окисления.

Эти исследования будут продолжены и применительно к высокотемпературным минералам.

Институт геологических наук,
Академия Наук СССР.

Поступило
5 II 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Ферсман, Геохимия, III (1936). ² С. С. Смирнов, Окисленная зона сульфидных месторождений (1936). ³ В. В. Щербина, Труды Урал. филиала Акад. Наук СССР, вып. IV (1935).