

установлено какой-либо предпочтительной ориентировки кристаллов графита, что также свидетельствует в пользу того, что процессы графитизации алмаза не играли заметной роли в формировании кубоидов. Находки аналогичных кубоидов в K_2O -содержащих клинопироксенах позволяют предполагать, что формирование кубоидов графита происходило в поле стабильности алмаза (K_2O -содержащий клинопироксен был синтезирован при $P > 5 \text{ ГПа}$ и $T = 1000^\circ\text{C}$ [10]).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (07-05-00308-а), МК-5077.2006.5, Фонда содействия отечественной науке.

- [1] В.В. Слудкевич. Параморфозы графита по алмазу // Записки Всесоюзного минералогического общества, 111, 1982, стр.13–33.
- [2] D. Pearson, G. Davies, P. Nixon, H. Milledge. Graphitized diamonds from a peridotite Massif in Morocco and implications for anomalous diamond occurrences // Nature, 338, 1989, p.60–62.
- [3] Б.В.Чесноков, Е. Щербакова. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна опыт минералогии техногенеза // М: Наука, 1991.
- [4] А.В. Корсаков, В.С. Шацкий. Механизм образования алмазов в графитовых “рубашках” в метаморфических породах сверхвысоких давлений // Доклады Российской Академии Наук, 399, 2004, стр.232–235.
- [5] A.V. Korsakov, J. Hermann. Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks // Earth and Planetary Science Letters 241, 2006, p.104–118.
- [6] M. Akaishi, H. Kanda, S. Yamaoka. Synthesis of diamond from graphite carbonate systems under very high temperature and pressure // Journal of Crystal Growth, 104, 1990, p.578–581.
- [7] А.Г. Сокол, Ю.Н. Пальянов. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных P-T параметрах. Часть 2. Особенности процессов алмазообразования (Аналитический обзор экспериментальных данных) // Геохимия, №11, 2004, стр. 1157–1172.
- [8] L.F. Dobrzhinetskaya, T.V. Braun, G.G. Sheshkel, Y.A. Podkuiko. Geology and structure of diamond-bearing rocks of the Kokchetav massif, Kazakhstan // Tectonophysics, 233, 1994, p.293–313.
- [9] A.V. Korsakov, V.S. Shatsky, N.V. Sobolev, A.A. Zayachkovsky. Garnet-biotite-clinozoisite gneisses: a new type of diamondiferous metamorphic rocks of the Kokchetav massif // European Journal of Mineralogy, 14, 2002, p. 915–929.
- [10] L.L. Perchuk, O.G. Safonov, V.O. Yapaskurt, J.M. Barton Jr. Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // Lithos, 60, 2002, p.89–111.

RMS DPI 2007-1-130-0

СЕЛЕНИТЫ И СУЛЬФАТЫ: СИСТЕМА $Ni^{2+}, Co^{2+} // SeO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
SELENITES AND SULPHATES: SYSTEM $Ni^{2+}, Co^{2+} // SeO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$. THERMODYNAMICAL ANALYSIS AND GEOLOGICAL APPLICATIONS

Кривовичев В.Г.*, Чарыкова М.В.*[†], Деммайер В.*^{††}

Krivovichev V.G.*, Charykova M.V.*[†], Demmeier W.*^{††}

*Saint-Petersburg State University, St.Petersburg, Russia, vkrivovi@yandex.ru

††Institut für Geowissenschaften, Kiel, Germany, wd@min.uni-kiel.de.

Due to the toxicity of selenium it is quite essential to analyze the conditions under which selenites and selenates replace selenides in the oxidation zones of sulfide ore deposits and upon weathering of technologic waste. This purpose is performed by summarizing in *Eh-pH* diagrams the results of calculations of equilibrium, and considering geologic occurrences. It is the purpose of this work to consider the manner of occurrence and the behavior of selenium during crystallization and dilution of selenites (chalcocite, ahlfeldite, and cobaltomenite) and sulphates (chalcantite, bieberite, and morenosite) in order to interpret conditions of formation of these minerals and to compare their geologic stabilities in low-temperature conditions. The interpretations are summarized on the diagrams, synthesized from equilibrium calculations of the mineral solubility in the systems $Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} // SeO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$ (including five subsystems: $Ni^{2+}, Co^{2+} // SeO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$; $Cu^{2+}, Co^{2+} // SeO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$; $Cu^{2+}, Ni^{2+} // SeO_3^{2-}, SO_4^{2-} - H_2O$; $Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} // SeO_3^{2-} - H_2O$, and $Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} // SO_4^{2-} - H_2O$), and reported geologic occurrences. The most recent thermodynamic data available were used for the construction of diagrams from reactions which are balanced equations among species which are thermodynamically stable within the ranges of conditions considered for each reaction.

В связи с токсическими свойствами селена в настоящее время значительно возрос интерес к выявлению особенностей его поведения в экзогенных условиях, и поэтому весьма актуальным является анализ условий изменения селенидов с образованием селенитов и селенатов, а также перехода селена в подвижные формы в зоне окисления сульфидных месторождений и при выветривании техногенных отходов.

Важными факторами, определяющими поведение селена в экзогенных условиях, является окислительно-восстановительный потенциал (*Eh*) и кислотность-щелочность (*pH*) минералообразующей среды. Воздействие этих факторов количественно охарактеризовано с помощью термодинамических расчетных методов, которые позволили оценить теоретическую возможность протекания процессов минералообразования, установить области устойчивости минеральных

парагенезисов и области преобладания различных миграционных форм исследуемых химических элементов. Выявлены особенности поведения селена в геохимических системах и Eh–рН параметры его перехода в подвижные формы в приповерхностных обстановках [1,2]. Вместе с тем, диаграммы Eh – рН не могут быть использованы для количественной оценки влияния на процессы минералообразования параметров состава раствора. Между тем это влияние бывает весьма существенным, поскольку растворимость минералов может сильно изменяться в присутствии посторонних компонентов в системе. Для оценки этого влияния было проведено термодинамическое моделирование равновесий сульфатных и селенитных минералов, образующихся в окислительных условиях, на основе расчета диаграмм растворимости соответствующих водно-солевых систем.

Диаграммы растворимости являются одним из видов диаграмм фазовых равновесий; они отвечают равновесию насыщенного раствора с одной или несколькими твердыми фазами и обычно изображаются в координатах состава раствора при постоянных температуре и давлении. В настоящей работе использован термодинамический алгоритм расчета диаграмм растворимости, основанный на условиях фазового и химического равновесия [3].

В качестве модельной системы для количественного описания процессов образования селенитных и сульфатных минералов в зоне окисления сульфид- и селенидсодержащих руд выбрана система Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O при 25°C. Это пятикомпонентная взаимная система, диаграмма фазовых равновесий которой определяет количественно области кристаллизации селенитных минералов халькоменита, альфельдита, кобальтоменита и сульфатов меди (халькантита), кобальта (биберита) и никеля (моренозита), а также их возможных соединений и твердых растворов. Система включает следующие четырехкомпонентные подсистемы: Ni^{2+} , Co^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O ; Cu^{2+} , Co^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O ; Cu^{2+} , Ni^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O ; Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} // SeO_3^{2-} – H_2O и Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} // SO_4^{2-} – H_2O . В настоящей работе рассмотрены фазовые равновесия в четырехкомпонентной взаимной системе Ni^{2+} , Co^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O , которая включает четыре бинарные (CoSO_4 – H_2O , NiSO_4 – H_2O , CoSeO_3 – H_2O , NiSeO_3 – H_2O) и четыре тройные подсистемы (Ni^{2+} , Co^{2+} // SeO_3^{2-} – H_2O , Ni^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O , Co^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O и Ni^{2+} , Co^{2+} // SO_4^{2-} – H_2O).

Рассчитанная диаграмма растворимости системы Ni^{2+} , Co^{2+} // SO_4^{2-} – H_2O включает две ветви кристаллизации твердых растворов, пересекающиеся в эвтонической точке E, которой отвечает равновесие жидкого раствора с двумя твердыми растворами одновременно. Кроме того, построена диаграмма распределения сульфатов никеля и кобальта между жидким и двумя твердыми растворами.

Диаграмма растворимости системы Ni^{2+} , Co^{2+} // SeO_3^{2-} – H_2O при 25°C была рассчитана в предположении об образовании непрерывного изоморфного ряда. Полученная диаграмма представляет собой одну ветвь и не содержит невариантных точек. Из диаграммы распределения селенитов Ni и Co следует, что твердая фаза значительно более богата кобальтом, чем находящаяся с ней в равновесии жидкая – так, из раствора, в котором мольная доля NiSeO_3 составляет около 0.9, кристаллизуется смешанный селенит никеля-кобальта с мольной долей NiSeO_3 около 0.2. Таким образом, для образования альфельдита концентрация никеля в минералообразующем растворе должна превосходить концентрацию кобальта как минимум на два порядка.

Из полученных диаграмм для систем Ni^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O и Co^{2+} // SeO_3^{2-} , SO_4^{2-} – H_2O видно, что в обеих системах при увеличении концентрации сульфат-иона имеет место сначала понижение, а затем повышение растворимости селенита – до достижения эвтонической точки E, в которой раствор находится в равновесии с селенитом и сульфатом одновременно. Рассчитанные диаграммы позволяют найти отношение концентраций ионов SeO_3^{2-} и SO_4^{2-} , при которых возможно осаждение селенитов из минералообразующего раствора.

В системе Ni^{2+} , Co^{2+} // SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} – H_2O детально проанализированы условия кристаллизации твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (моренозит-биберит) и $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кобальтоменит-альфельдит) при 25 °C.

Работа выполнена в рамках грантов Российского фонда фундаментальных исследований (06-05-64378-а и 07-05-91557-ННИО_а).

[1] В.Г. Кривовичев, В. Деммайер. Селениты и селенаты: системы Se–S– H_2O , Pb–Se–S– H_2O и U–Se–I– H_2O – термодинамический анализ и геологические приложения // Записки ЗМО, 2005, 134(4), с. 1–14.

[2] В.Г. Кривовичев, М.В. Чарыкова. Термодинамика минеральных равновесий в системах с токсичными компонентами. 1. Селен // СПб: Изд-во СОЛО, 2006. 122 с.

[3] М.В. Чарыкова. Термодинамика фазовых равновесий в водно-солевых системах, моделирующих природные рассолы // Геохимия, 1999, 3, с. 312-320.