

Г. Р. КОЛОНИН, Г. П. ШИРОНОВА

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФЕРБЕРИТА, ТУНГСТЕНИТА  
И МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

(Представлено академиком В. С. Соболевым 23 VII 1969)

Ряд авторов (<sup>1-4</sup>) использовали условия образования пар минералов, состав которых представлен одним и тем же катионом, но разными анионами, для оценки физико-химической обстановки гидротермального минералообразования. В тех же целях было предложено использовать реакцию между ферберитом и сульфидами железа (<sup>5</sup>). В данной статье приводятся результаты термодинамических расчетов, позволяющие судить об условиях, которые способствуют связыванию Fe в виде его вольфрамита, и об обстановке, когда железо должно предпочтительнее образовывать минералы более простого состава — сульфиды и окислы. Подобные сведения полезны не только для анализа природных процессов, но и для более правильной постановки соответствующих экспериментальных исследований.

Была использована техника построения диаграмм, подробно описанная Гаррелсом (<sup>6</sup>) и применявшаяся одним из авторов ранее для анализа условий образования минералов висмута (<sup>7</sup>). Все диаграммы построены для температуры 300°, которая должна достаточно хорошо представлять обобщенную температуру образования вольфрамитовых месторождений (<sup>8</sup>). Влияние температуры на минеральные равновесия условно было принято менее существенным, чем влияние рН, окислительного потенциала растворов, активности сульфидной среды, и в данной работе не учитывалось. Из-за недостатка исходных термодинамических величин, в том числе и данных по теплоемкости FeWO<sub>4</sub>, вслед за (<sup>9-11</sup>) в расчетах пришлось пока ограничиться применением экстраполяционного уравнения Вант-Гоффа, которое предполагает, что ΔH реакции не меняется с температурой. Уточнение полученных данных должно привести к определенному изменению E° соответствующих реакций, а следовательно, и положения линий равновесия относительно оси ординат. Однако это вряд ли вызовет существенное изменение вида диаграмм, поскольку рассчитанный наклон линий равновесия и их расположение друг относительно друга должны остаться прежними. В качестве примера можно сослаться на относительно небольшие изменения, произошедшие при подобном уточнении с диаграммами Eh — рН для электрохимических систем S — H<sub>2</sub>O (<sup>12</sup>) и Bi — S — H<sub>2</sub>O (наши неопубликованные данные).

Все исходные термодинамические величины взяты из работы (<sup>13</sup>). Единственное исключение составляет FeS, для которого использовались ΔZ и ΔH его высокотемпературной β-модификации, имеющиеся в (<sup>10</sup>).

В табл. 1 сведены данные по наиболее важным, с нашей точки зрения, рассчитанным реакциям. Сами диаграммы представлены на рис. 1 и 2. Граница между полем FeWO<sub>4</sub> и полями других минералов железа проведена условно при значении активности [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 10<sup>-6</sup> г-ион/л. Более правильно ее следует рассматривать как относительно широкую «зону». О ширине ее можно судить на основании рис. 1Б, В, на которых показаны также соответствующие изолинии для активностей WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в растворе, равных 10<sup>-7</sup> и 10<sup>-5</sup> г-ион/л.



№ реак- ции	Реакция	Z <sub>кэ</sub>	lg K <sub>кэ</sub>	E <sub>кэ</sub>	lg K <sub>кэ</sub>	Уравнение для 300°
1	FeWO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S ⇌ FeS + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup>	12,65	-9,27	-7,02	-11,74	pH = 5,87 + 1/2 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 1/2 lg [H <sub>2</sub> S]
1a	FeWO <sub>4</sub> + HS <sup>-</sup> ⇌ FeS + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup>	3,1	-2,27	-12,20	-6,58	pH = 6,58 + lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - lg [HS <sup>-</sup> ]
16	FeWO <sub>4</sub> + S <sup>2-</sup> ⇌ FeS + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-16,0	11,7	-25,0	2,9	lg WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - lg [S <sup>2-</sup> ] = 2,9
2	FeWO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> S ⇌ FeS <sub>2</sub> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e	3,64	-2,67	-16,22	-8,40	Eh = 0,48 + 0,0567 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,4134 lg [H <sub>2</sub> S] - 1 -0,2268 pH
2a	FeWO <sub>4</sub> + 2HS <sup>-</sup> ⇌ FeS <sub>2</sub> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e	-15,46	11,33	-26,58	1,95	Eh = -0,11 + 0,0567 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,4134 lg [HS <sup>-</sup> ] - 1 -0,4134 pH
26	FeWO <sub>4</sub> + 2S <sup>2-</sup> ⇌ FeS <sub>2</sub> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2e	-53,6	39,3	-52,14	20,93	Eh = -1,18 + 0,0567 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,4134 lg [S <sup>2-</sup> ]
3	3FeWO <sub>4</sub> + 4H <sub>2</sub> O ⇌ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 2e	75,56	-55,4	27,87	-45,56	Eh = 2,57 + 0,470 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,4536 pH
4	2FeWO <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O ⇌ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6H <sup>+</sup> + 2e	53,77	-39,4	23,45	-31,12	Eh = 1,76 + 0,4134 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,340 pH
5	FeS + WS <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O ⇌ FeWO <sub>4</sub> + 3HS <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e	27,23	-19,9	41,49	-5,4	Eh = 0,306 + 0,470 lg [HS <sup>-</sup> ] - 0,4134 pH
6	FeS + H <sub>2</sub> S ⇌ FeS <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	-9,04	6,6	-9,20	3,35	Eh = -0,190 - 0,0567 lg [HS <sup>-</sup> ] - 0,4134 pH
7	FeS + HS <sup>-</sup> ⇌ FeS <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + 2e	-18,56	13,6	-14,38	8,52	Eh = -0,483 - 0,0567 lg [HS <sup>-</sup> ] - 0,0567 pH
8	3FeS + 4H <sub>2</sub> O ⇌ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3HS <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e	37,61	-27,5	48,93	-10,30	Eh = 0,584 + 0,470 lg [HS <sup>-</sup> ] - 0,4134 pH
9	3FeS + 4H <sub>2</sub> O ⇌ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 3HS <sup>-</sup> + 5H <sup>+</sup> + 2e	66,26	-48,58	64,47	-25,83	Eh = 1,465 + 0,470 lg [HS <sup>-</sup> ] - 0,2835 pH
10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 6HS <sup>-</sup> ⇌ 3FeS <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O + 4H <sup>+</sup> + 4e	-64,64	47,39	-76,53	20,38	Eh = -0,578 - 0,470 lg [HS <sup>-</sup> ] - 0,4134 pH
11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 6HS <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> ⇌ 3FeS <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O + 4e	-121,94	89,40	-107,61	51,41	Eh = -1,457 - 0,470 lg [HS <sup>-</sup> ] - 0,0567 pH
12	3FeS <sub>2</sub> + 28H <sub>2</sub> O ⇌ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 6SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 56H <sup>+</sup> + 44e	400,40	-293,55	471,1	-127,24	Eh = 0,328 + 0,0455 lg [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,145 pH
13	2FeS <sub>2</sub> + 19H <sub>2</sub> O ⇌ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 38H <sup>+</sup> + 30e	270,33	-198,19	318,96	-85,60	Eh = 0,324 + 0,0451 lg [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,144 pH
14	FeS <sub>2</sub> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 3H <sub>2</sub> O ⇌ FeWO <sub>4</sub> + 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 16H <sup>+</sup> + 14e	108,28	-79,4	147,76	-27,24	Eh = 0,22 + 0,0462 lg [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 0,0081 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] - 1 -0,1300 pH
15	2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ 3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e	10,19	-7,47	14,62	-2,31	Eh = 0,134 - 0,4134 pH
16	WS <sub>2</sub> + FeS + 4H <sub>2</sub> O ⇌ FeS <sub>2</sub> + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> S + 6H <sup>+</sup> + 4e	30,9	-22,7	25,4	-13,9	Eh = 0,39 + 0,0283 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 0,0283 lg [H <sub>2</sub> S] - 1 -0,170 pH
17	WS <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O ⇌ WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> S + 4H <sup>+</sup> + 2e	39,38	-29,2	34,17	-17,14	Eh = 0,972 + 0,0567 lg [WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 0,4134 lg [H <sub>2</sub> S] - 1 -0,2268 pH
18	FeWO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S + Ca <sup>2+</sup> ⇌ FeS + CaWO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup>	-3,90	2,86	-3,4	1,77	pH = -0,88 - 1/2 lg [Ca <sup>2+</sup> ] - 1/2 lg [H <sub>2</sub> S]
19	FeWO <sub>4</sub> + 2HS <sup>-</sup> + Ca <sup>2+</sup> ⇌ FeS <sub>2</sub> + CaWO <sub>4</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e	12,9	9,46	-12,3	5,12	Eh = -0,290 - 0,0567 lg [Ca <sup>2+</sup> ] - 0,4134 lg [H <sub>2</sub> S] - 1 -0,2268 pH
20	FeS <sub>2</sub> + CaWO <sub>4</sub> + 8H <sub>2</sub> O ⇌ FeWO <sub>4</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + Ca <sup>2+</sup> + 16H <sup>+</sup> + 14e	124,9	-91,57	143,9	-40,77	Eh = 0,330 - 0,0462 lg [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] + 0,0081 lg [Ca <sup>2+</sup> ] - 1 -0,1296 pH
21	2FeWO <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O + 2Ca <sup>2+</sup> ⇌ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2CaWO <sub>4</sub> + 6H <sup>+</sup> + 2e	20,73	15,20	27,19	-5,6	Eh = 0,318 - 0,4134 lg [Ca <sup>2+</sup> ] - 0,340 pH
22	H <sub>2</sub> ⇌ 2H <sup>+</sup> + 2e	0	0	0	0	Eh = -0,0567 lg P <sub>H<sub>2</sub></sub> - 0,4134 pH
23	H <sub>2</sub> S + 4H <sub>2</sub> O ⇌ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 10H <sup>+</sup> + 8e	55,96	-41,9	65,8	-18,7	Eh = 0,266 - 0,142 pH
24	HS <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O ⇌ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 9H <sup>+</sup> + 8e	46,41	-34,02	60,4	-12,70	Eh = 0,180 - 0,1278 pH



Два участка устойчивости  $\text{FeWO}_4$  на рис. 1А, Б и 2 в действительности следует воспринимать как участки единого общего поля. В пределах изображенной части диаграммы  $Eh - pH$  они оказались разделенными полем  $\text{FeS}_2$ , хотя и смыкаются за ее пределами при более низких значениях  $pH$ . На рис. 1В за счет сокращения размеров области устойчивости пирита поле  $\text{FeWO}_4$  является уже единым.

Следует обратить внимание на то, что приведенные диаграммы отражают различное состояние вольфрама в данной системе. Если он является инертным компонентом, то в пределах полей будут стабильны две твердые фазы. Однако в более щелочных и окисленных растворах становится устойчивым ион  $\text{WO}_4^{2-}$ , что фактически означает переход вольфрама во

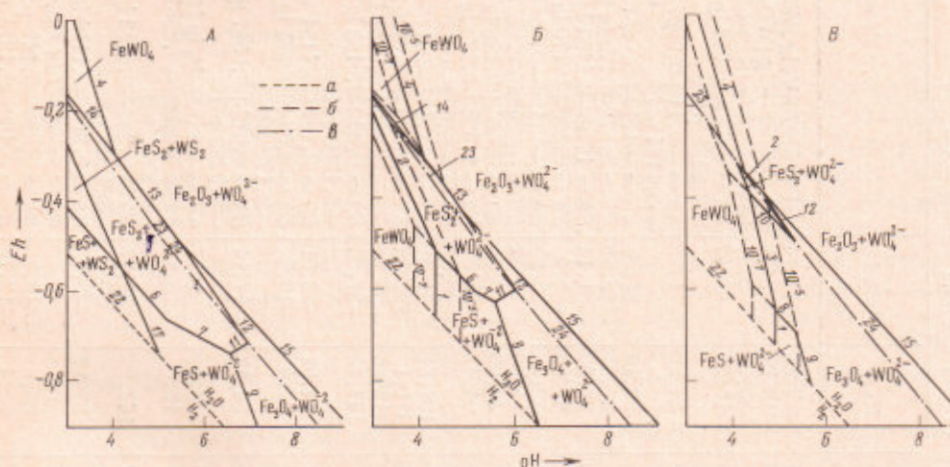


Рис. 1. Диаграммы  $Eh - pH$  для электрохимической системы  $W - Fe - S - H_2O$  при  $300^\circ$ . Валовая активность серы (мол/л): А —  $10^{-2}$ , Б —  $10^{-3}$ , В —  $10^{-4}$ . а — линия разложения  $H_2O$  при  $P_{H_2O} = 1000$  атм.; б — границы полей при активностях иона  $\text{WO}_4^{2-}$ , равных  $10^{-5}$  (Б) и  $10^{-7}$  (В) г-ион/л; в — линии одинаковой активности  $H_2S$  и иона  $\text{HS}^-$  с ионом  $\text{SO}_4^{2-}$

вполне подвижное состояние с одновременным соответствующим сокращением числа твердых фаз в системе на единицу.

Наиболее сложно обстоит дело с полем  $\text{FeWO}_4$ . В целом оно может рассматриваться как двухфазное, но состав второй фазы будет зависеть прежде всего от валового состава системы: в избытке ли находится железо или вольфрам относительно состава  $\text{FeWO}_4$ . В случае избытка железа в зависимости от внешних условий вторая фаза будет представлена  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При избытке вольфрама либо будет устойчива вторая вольфрамовая фаза ( $\text{WS}_2$  или  $W$ ), либо вольфрам окажется во вполне подвижном состоянии (устойчив ион  $\text{WO}_4^{2-}$ ). Естественно, что границей различного состояния вольфрама при его избытке будут линии равновесия  $\text{WS}_2 / \text{WO}_4^{2-} + H_2S$  или  $W / \text{WO}_4^{2-}$ . Участки общего поля  $\text{FeWO}_4$ , отличающиеся по фазовому составу, на диаграммах нами не обозначены, во избежание загромождения рисунка.

Построенные диаграммы позволяют высказать ряд соображений о физико-химических условиях образования ферберита\*, тунгстенита и сульфидов железа. В частности, можно ожидать, что ферберит и существенно

\* С нашей точки зрения, выводы из диаграммы можно распространить и на ферберитовую составляющую вольфрамитов промежуточного состава. По предварительным расчетам, соответствующие изменения с ферберитовой составляющей должны происходить в существенно иных условиях (при более высоких значениях  $pH$ ), в результате чего замещение ферберитовой составляющей сульфидами или окислами железа может сопровождаться процессом перекристаллизации более марганцовистого вольфрамита.



железистый вольфрамит будут устойчивы только в слабо кислых растворах (ориентировочный интервал pH от 2,5 до 5,0). В нейтральных и, тем более, в щелочных растворах вольфрамат железа должен замещаться сульфидами или окислами железа, а в сильно кислых восстановительных условиях устойчивым соединением будет тунгстенит  $WS_2$ .

Валовая активность сульфидной серы в гидротермальных растворах, из которых происходило выделение ферберита и вольфрамита, при температуре около  $300^\circ$  вряд ли достигала величины  $10^{-2}$  мол/л. В этих условиях как Fe, так и W должны связываться в сульфиды. Исключительная же редкость тунгстенита еще раз указывает на то, что столь высокая активность сульфидной серы в природных гидротермальных растворах практически никогда не достигается.

Вместе с тем, валовая активность сульфидной серы в гидротермальных растворах при образовании сульфидов Fe вряд ли понижалась ниже величины порядка  $10^{-4}$  мол/л, поскольку в этом случае железо выделялось бы уже в виде магнетита или гематита.

Интересно отметить, что эти выводы довольно хорошо согласуются с результатами расчетов Г. Ф. Ивановой и И. Л. Ходаковского<sup>(14)</sup>, рассчитавших условия равновесия для четырех реакций между вольфраматами, молибдатами и сульфидами на основании не опубликованных еще значений свободных энергий образования соединений при повышенных температурах.

Наконец, нашими расчетами намечается, что замещение ферберита и вольфрамита ассоциацией шеелита с сульфидами и окислами железа должно происходить начиная с момента, когда активность иона  $Ca^{2+}$  в растворе превышает величину порядка  $10^{-6}$  г-ион/л (табл. 1, реакции 18—21; рис. 2).

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Новосибирск

Поступило  
2 II 1969

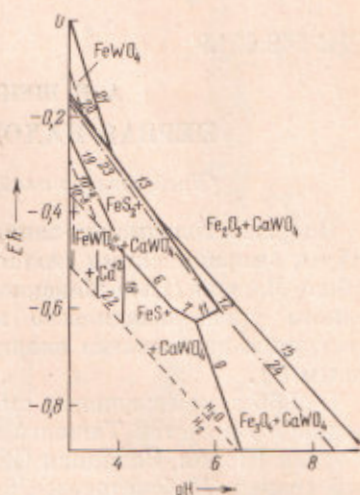


Рис. 2. Диаграмма  $Eh - pH$  для электрохимической системы  $W - Fe - S - H_2O$  в присутствии иона  $Ca^{2+}$  при  $300^\circ$ . Валовая активность серы  $10^{-3}$  мол/л. Обозначения те же, что на рис. 1, но б — граница полей при различных активностях иона  $Ca^{2+}$

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Бартоц, В сборн. Термодинамика геохимических процессов, ИЛ, 1960.  
<sup>2</sup> С. Д. Малинин, В сборн. Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур, «Наука», 1965. <sup>3</sup> Б. Н. Рыженко, В сборн. Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур, «Наука», 1965.  
<sup>4</sup> И. Л. Ходаковский и др., Геохимия, № 7 (1966). <sup>5</sup> Р. Ю. Орлов, ДАН, 147, № 1 (1962). <sup>6</sup> Р. Гаррелс, Минеральные равновесия, ИЛ, 1962. <sup>7</sup> Г. Р. Колонин, ДАН, 163, № 1 (1965). <sup>8</sup> В. Б. Наумов, Г. Ф. Иванова, В сборн. Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений, Л., 1967. <sup>9</sup> А. А. Маркушев, Геол. рудн. месторожд., № 5 (1963). <sup>10</sup> Х. Барнс, Г. Куллеруд, В сборн. Проблемы эндогенных месторожд., в. 3, М., 1966. <sup>11</sup> И. Л. Ходаковский, Геохимия, № 8 (1966). <sup>12</sup> И. Б. Дьячкова, И. Л. Ходаковский, Геохимия, № 11 (1968). <sup>13</sup> Л. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954. <sup>14</sup> Г. Ф. Иванова, И. Л. Ходаковский, Геохимия, № 4 (1969).