

ТЕРМОДИНАМИКА МИНЕРАЛОВ СЕЛЕНА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ
ОБСТАНОВКАХ**Кривовичев В.Г. (vkrivovi@yandex.ru), Чарыкова М.В. (m-char@yandex.ru)**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский Государственный Университет

THERMODYNAMICS OF SELENIUM'S MINERALS IN THE SUBSURFACE
ENVIRONMENTS**Krivovichev V.G., Charykova M.V.**

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

Одной из актуальных задач современной минералогии и геохимии является понимание и расшифровка процессов, протекающих в окружающей среде. Это важно для решения экологических проблем, связанных с утилизацией отходов горнодобывающей промышленности, а также для разработки базовых принципов рационального природопользования (Charykova, Krivovichev, 2016). Природные соединения селена являются относительно редкими минералами – в настоящее время установлено только 118 минеральных видов. Разработана классификация минералов селена на основе понятия минеральной системы (Кривовичев, Чарыкова, 2012), компонентами которой являются химические элементы, необходимые для построения кристаллической структуры минерала (видообразующие элементы). По химическому составу все минералы селена четко разделяются на четыре группы: самородный селен, оксид, селениды и оксосоли: безводные селениты (I) и водосодержащие селениты и селенаты (II). Видообразующими являются следующие химические элементы (в скобках указано число минералов): Se (118), Cu (51), O (34), Bi (20), H (19), Pb (18), Cl (12), Ag (11), Pd (10), Ni (9), Sb (8), U, Hg, Te (по 7), S, Fe, As (по 6), Co, Zn (по 5), Na, K, Pt, Tl (по 3), Ca, Cd (по 2), Al, Ba, I, Mg, Au, Mo (по 1). Установлены различия в числе минералов, образованных различными элементами, для селенидов [Se (82), Cu (33), Bi (18), Ag (11), Pd (10), Ni, Sb (по 8), Pb, Hg, Te (по 7), As (6), Fe (5), Co (4), S, Pt, Tl (по 3), Zn (2), Cd, Au, Mo (по 1)], безводных [Se (15), O(15), Cl (11), Cu (10), Pb (6), Zn (3), K (2), Bi, S, Cd, Na (по 1)] и водных [Se, O, H (по 19), Cu (8), U (7), Pb (5), S, Na, Ca (по 2), Bi (1), Cl, Ni, Fe, Co, K, Al, Ba, I, Mg (по 1)] селенитов и селенатов.

Систематизированы опубликованные данные по термодинамике минералов селена и определены подходы к физико-химическому моделированию условий их формирования в зоне окисления селенсодержащих сульфидных руд. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H₂O (где Me =Co, Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Ag, Bi, As, Sb, Al и Ca,) были рассчитаны для средних содержания этих элементов в водах кор выветривания и зоны окисления сульфидных месторождений (Кривовичев и др., 2011).

Отметим, что только для 25 (из 118) минералов селена есть необходимые для моделирования термодинамические данные, причем, часть из них нуждается в уточнении. Таким образом, одной из задач наших исследований стало получение синтетических аналогов минералов селена, которые образуются в

приповерхностных условиях, и экспериментальное определение их термодинамических характеристик (Charykova et al, 2014, 2017).

Наряду с задачей количественного описания процессов с участием уже известных экзогенных минералов селена, существует “обратный” аспект физико-химического моделирования. В результате расчета фазовых равновесий в модельной системе мы получаем области устойчивости всех химических соединений, чьи термодинамические потенциалы входят в базу данных моделирования. Таким образом, можно прогнозировать физико-химические условия образования всех твердых фаз, образование которых возможно в данной системе, в том числе и тех, которые в природе пока не найдены. Подобный расчет и последующие экспериментальные исследования были выполнены нами для водосодержащих селенитов цинка и кадмия, которые могут формироваться в зонах окисления цинк-, кадмий- и селенсодержащих сульфидных руд, но в природе пока не обнаружены (Lelet et al, 2017).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ (проект 3.38.286.2015) и Российского Фонда фундаментальных исследований (#16-05-00293)

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Яковенко О.С., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh-pH для систем Me-Se-H₂O (Me=Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C. Записки РМО, 2010. Vol. 139. № 4. 1–15 [English translation: Geology of Ore Deposits, 2011. Vol. 53(7). P. 514-527].

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Число минералов различных химических элементов: Статистика 2012 года (новый подход к старой проблеме) // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 4. С. 36-42 [English translation: Geology of Ore Deposits, 2014. Vol. 56(7). P. 553-559].

Charykova M.V., Krivovichev V.G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores – a review // Mineral. Petrol. 2017. Vol. 111(1). P. 121-134.

Charykova M.V., Krivovichev V.G. Thermodynamics of environmentally important natural and synthetic phases containing selenium // In: Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems. Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. P. 145-155.

Charykova M.V., Krivovichev V.G., Lelet M.I., Yakovenko O.S., Suleimanov E.V., Depmeier W., Semenova V.V., Zorina M.L. A calorimetric and thermodynamic investigation of the synthetic analogues of cobaltomenite, CoSeO₃·2H₂O, and ahlfeldite, NiSeO₃·2H₂O // Amer. Mineral. 2014. Vol. 99. P. 742–748.

Charykova M.V., Lelet M.I., Krivovichev V.G., Ivanova N.M., Suleimanov E.V. // A calorimetric and thermodynamic investigation of the synthetic analogue of chalcomenite, CuSeO₃·2H₂O. Eur. J. Mineral. 2017. Vol. 29(2). P. 269-277.

Lelet M.I., Charykova M.V., Krivovichev V.G., Efimenko N.M., Platonova N.V., Suleimanov E.V. A Calorimetric and Thermodynamic Investigation of Zinc and Cadmium Hydrated Selenites // J. Chem. Therm. 2017. Vol. 115. P. 63-73.