Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. L, вып. 2, 1966 г.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭНЕРГИИ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Н. И. Сафронов

Данные количественного анализа геохимических материалов с использованием статистических показателей свидетельствуют о следующем: 1) подавляющие массы металлических элементов в литосфере сосредоточены в рассеянном состоянии в горных породах; 2) суммарно в промышленные рудные месторождения отщепились лишь ничтожные доли масс металлов, рассеянных в породах (тысячные — сотые доли процента); 3) в последние десятилетия по опыту мировой практики количество металлов, извлекаемых из недр, неуклонно повышается с одновременным снижением кондиций добываемых руд.

Эти факты, безусловно, не случайны. Они отражают определенную геохимическую закономерность, и некоторые из них в математическом аспекте неоднократно рассматривались многими исследователями в целом с интересными результатами [Котульский, Курек, 1926; Шаманский, 1936; Разумовский, 1940, 1948; Allais, 1956; Сафронов Н., Сафронов Д., 1964].

Настоящая статья представляет собой попытку решения вопроса о распределении глобальных (всеземных) запасов, сосредоточенных в рудных месторождениях, в зависимости от содержания металла в рудах. На основе простейших термодинамических соотношений изыскивается упрощенное решение.

Обоснование решения. Все дальнейшие рассуждения исходят из того, что любое представление об образовании земной коры, по А. А. Саукову, «. . . допускает наличие таких моментов в истории жизни земли, когда вещество земной коры все или в значительной своей части находилось в расплавленном состоянии. При этом все элементы были смешаны в количествах, близких к их среднему содержанию в земной коре, их кларку» [1951, стр. 229].

Это определило в свое время переход литосферы, вследствие неизбежной при расплавлении взаимодиффузии химических элементов, в состояние химического равновесия с практически равномерным всюду (с учетом флюктуаций) их распределением.

Как известно [Киреев, 1951; Кикоин И., Кикоин А., 1963; Жуховицкий, Шварцман, 1964], любая локальная система из любого состояния переходит в равновесие самопроизвольно, и при этом ее энтропия достигает максимума. Наоборот, переход из равновесного состояния в любое другое требует затраты внешней (по отношению к системе) энергии и сопровождается уменьшением энтропии.

Относительно рассматриваемого случая это означает, что любая сегрегация, любое разделение элементов внутри пришедшей в равновесие химической системы невозможно без вмешательства в том или ином виде внешней энергии и влечет за собой уменьшение энтропии. Математический

ЛГИ

аппарат термодинамики в сочетании с основными положениями физической химии, при определенных допущениях, позволяет описать количественно происходящие при этом процессы.

В дальнейшем будем опираться на распространенное мнение о том, что, по крайней мере для определенных типов изверженных горных пород и рудных месторождений имеются далеко идущие прямые генетические связи. В частности, это принимается для комплекса гранитоидных пород, с одной стороны, и кварцевых жил и рудно-кварцевых месторождений (олова, золота, свинца, цинка и т. п.) — с другой. Не имея целью сколько-нибудь подробно развивать указанный вопрос, кратко заметим, что в этом случае необходимо принять следующее. В свое время первичный материал и гранитоидов, и рудно-кварцевых жил, во-первых, находился во взаимном тесном смешении и, во-вторых, был в состоянии, допускавшем всякого рода перемещения, обеспечившие последующее разде-

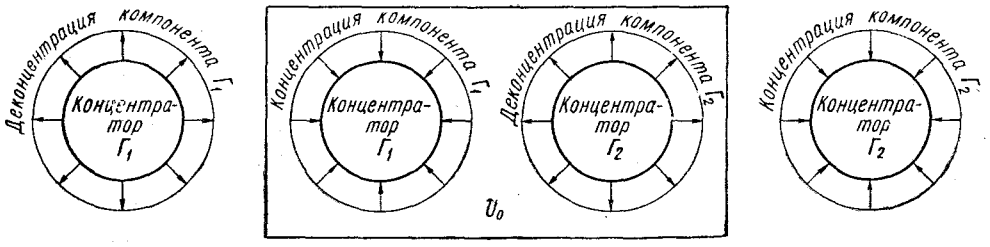


Рис. 1. Операции по изменению концентраций компонентов газовой смеси в объеме V_0.

ление как по составу, так и по местоположению. Необходимо также принять, что поскольку разделение взаимосмесей как систем равновесных внутренними силами невозможно, то при этом в том или ином виде обязательно имело место вмешательство внешней энергии. Назовем эту энергию энергией рудообразования.

Истинная величина энергии рудообразования в каждом отдельном случае, конечно, различна и зависит от трудноучитываемых путей разделения. Однако в массовом глобальном масштабе можно допустить, что эта энергия будет стремиться к пределу, определяемому теоретическим минимумом. Последний же может быть рассчитан для некоторых идеальных случаев. Понять существо расчетов помогает следующая простая задача.

Допустим, что имеются многокомпонентная газовая безграничная атмосфера, идеально перемешанная и находящаяся в равновесном состоянии, и выделенный в ней, герметически изолированный объем атмосферы V_0. Поставим задачей определение общих процессов изменения молярных соотношений различных компонентов смеси в изолированном единичном объеме V_0 и расходов при этом внешней энергии. Используем простейшие термодинамические уравнения.

Предположим, необходимо уменьшить молярную долю μ_1 одного компонента Γ_1 в заданное число раз и за счет этого увеличить молярную долю μ_2 другого компонента Γ_2 так, чтобы общая сумма молей всех компонентов осталась неизменной. Механизм этой операции можно представить, например, следующей схемой (рис. 1).

1. Путем применения специально подобранных средств и методов селективно концентрируется заданное количество вещества Γ_1 в объеме V_0.

2. Концентратор совместно с поглощенной им частью компонента Γ_1 выводится из объема V_0 в окружающую его среду. Содержание вещества Γ_1 в объеме V_0 уменьшается.

3. Поглощенное количество вещества Γ_1 деконцентрируется в среде.

4. Аналогичным образом концентрируется заданное количество компонента $Г_2$ в окружающей среде.

5. Концентратор с $Г_2$ вводится в объем V_0.

6. Поглощенное количество вещества $Г_2$ деконцентрируется в единичном объеме V_0.

В расчете затрат внешней энергии при работе такого механизма примем во внимание следующее:

1. Изменение молярных концентраций компонентов в изолированном объеме V_0 есть не что иное, как разрежение (или сжатие) этих компонентов в число раз, равное отношению исходных и конечных их молярных количеств, рассчитанных на этот же объем V_0. Как бы в деталях не разнились процессы концентрации компонентов, затрата минимально потребной внешней энергии на это может быть строго определена и в пределе будет равна расчетной по формуле для идеальных газов. Вид формулы в каждом отдельном случае зависит от рода процесса разрежения или сжатия (изотермический, адиабатический, политропический или др.) [Киреев, 1951; Кикоин И., Кикоин А., 1963; Жуховицкий, Шварцман, 1964].

2. Энергия деконцентрации компонентов теоретически должна быть равна энергии концентрации, и, таким образом, учет ее поведет лишь к удвоению получаемых расчетных цифр. При введении в рассмотрение отношений энергий нужда в учете энергии деконцентрации во всех случаях отпадает.

3. Подвод концентрируемого вещества к концентратору можно считать происходящим внутренним диффузионным путем без затраты внешней энергии.

Положим изложенные схему и принципы количественных расчетов в основу определения затрат энергии рудообразования рудно-кварцевых месторождений, генетически связанных с гранитоидами.

Как отмечалось, рудный материал и гранитоиды вначале должны были находиться во взаимосмешении, притом в состоянии, полностью или частично допускавшем взаимоперемещения компонентов при дифференциации.

Придерживаясь привычных взглядов, мы неизбежно приходим к выводу, что подобное состояние должно было быть близким газообразному или жидкому и во всех случаях с ничтожно малым содержанием интересующих нас рудообразующих компонентов. Эти же два состояния — газообразное и жидкое, в виде разбавленных растворов, — позволяют использовать с известным приближением, всегда достаточным для выявления общих тенденций совершающихся процессов, основные соотношения уравнения термодинамики идеальных газов.

Эти основные соображения и используются ниже при расчетах энергии рудообразования. Предполагается, что в объеме праматериала, в последующем занимаемом рудным телом, совершаются (непосредственно или предварительно где-либо в другом месте) два взаимосвязанных процесса: с одной стороны — разрежение «атмосферы» петрогенических элементов (алюминия, железа, калия, натрия, кальция, магния, титана, в определенных условиях кремния и кислорода), и с другой — сжатие «атмосфер» тех или иных рудообразующих элементов. Оба процесса рассматриваются относительно к исходным содержаниям. Так как известно, что в глобальных масштабах в рудные месторождения отщепляются лишь ничтожные доли рассеянных элементов, то нет сомнения, что при дифференциации праматериала имело место подобное явление. Поэтому за исходное содержание тех или иных элементов в недифференцированном материале можно вполне принять современные данные для гранитоидов.

При выборе расчетной формулы учтем, что наиболее общим, отвечающим большинству случаев практики, является политропический процесс. Однако на пути его использования для количественных расчетов

стоят трудности, связанные с незнанием показателя политропы и отсутствием обоснований для его выбора. Поэтому приходится обратиться либо к адиабатическому, либо изотермическому процессам. Остановимся на изотермическом процессе по следующим соображениям.

1. Изотермический процесс более вероятен, так как происходит в условиях теснейшего общения исследуемой системы и среды. Адиабатический, наоборот, предполагает трудно осуществимую полнейшую изоляцию системы от среды.

2. Принимается, что образование подавляющего числа типов интересующих нас постмагматических месторождений происходит в сравнительно узком интервале температур, 250—550° С, в среднем, при 400° С. Эта температура, 673° К, и может быть принята за расчетную для всего гидротермального процесса. Тогда максимальные уклонения ΔT процесса составят $\pm 22\%$. Такими же будут и заведомые погрешности, вносимые при расчете, поскольку величина T прямо влияет на расчетную величину работы. Погрешность $\pm 22\%$ может быть принята допустимой, тем более, что она, как это будет ясно из дальнейшего, сказывается лишь на наклоне результирующей кривой, а не на общей закономерности.

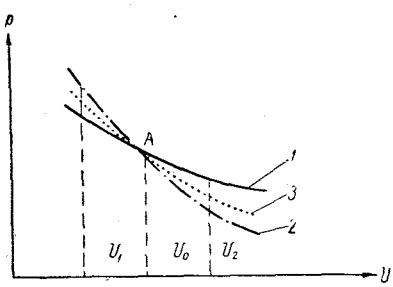


Рис. 2. Основные термодинамические кривые.

1 — изотерма, $pV = RT$; *2* — адиабата, $pV^{\gamma} = \text{const}$, $\gamma = 1{,}4$; *3* — политропа, $pV^{n} = \text{const}$; $1 < n < \gamma$.

3. Как известно [И. Кикоин, Кикоин А., 1963], в плоскости PV изотерма имеет меньшую, а адиабата — большую крутизну при промежуточном расположении политропы (рис. 2).

При сжатии одного и того же количества газа от общего объема V_0 до условного V_1 по изотерме потребуется меньшая затрата энергии, а при расширении от того же объема V_0 до условного V_2 — бóльшая, чем при использовании адиабатического процесса (разности энергий заштрихованы). Как показывает расчет, эти разности для предельных случаев могут соответствовать нескольким десяткам процентов, если отнести их к затратам энергии по изотерме. Однако на самом деле такой результат получается лишь при предельном значении показателя $\gamma = 1{,}4$, соответствующем идеальным одноатомным газам, тогда как для реальных многоатомных газов показатель адиабаты близок к 1 (т. е. адиабата по своим свойствам приближается к изотерме). Таким образом, использование изотермы не должно внести в результаты расчетов погрешностей, больших одного-двух десятков процентов. Во всяком случае, и вторая погрешность не скажется на общем характере результатов подсчета, а лишь подчеркнет большую кривизну правой (от моды) и меньшую левой (до моды) ветвей результирующей кривой. Итак, в соответствии с приведенными соображениями для окончательных расчетов затрат внешней энергии ε на рудообразование принимаем формулу, используемую для подобных целей в термодинамике идеальных газов для изотермических процессов,

$$\varepsilon = \mu RT \ln k, \qquad (1)$$

где μ — число молей исследуемого компонента в единице объема, над которым производится работа; R — газовая постоянная, примерно равная 2 *кал/град·моль*; T — абсолютная температура процесса, принимаемая постоянной; k — степень сжатия или разрежения исследуемого компонента относительно его содержания в исходной смеси.

В наших расчетах следует принять во внимание, что эта формула учитывает чистую работу на сжатие — разрежение данного количества непосредственно исследуемого компонента, без учета обстановки, в которой протекает процесс. Предполагается, что компонент находится в единственном числе и всегда в одной и той же концентрации, тогда как на самом деле в геологических условиях всюду существует «атмосфера» из 92 компонентов, из которых каждый присутствует в свойственной ему атомной концентрации [Виноградов, 1962]. В результате затраты полной энергии со стороны природы на процесс концентрирования (разрежения) того или иного компонента, в расчете на единицу его массы, будут систематически отличаться от исчисленных по формуле (1). В доказательство этого рассмотрим полный расход энергии на концентрирование выбранного компонента одним из возможных в природе путей — адсорбционным.

Как известно [Жуховицкий, Шварцман, 1964], процесс изотермической адсорбции происходит по широко известной изотерме адсорбции БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). Для наших целей вполне достаточно S-образную изотерму БЭТ заменить прямой (рис. 3, пунктир) и, следовательно, принять, что адсорбция в расчете на единицу массы адсорбента при постоянной температуре происходит по линейному закону

$$a = bp, \qquad (2)$$

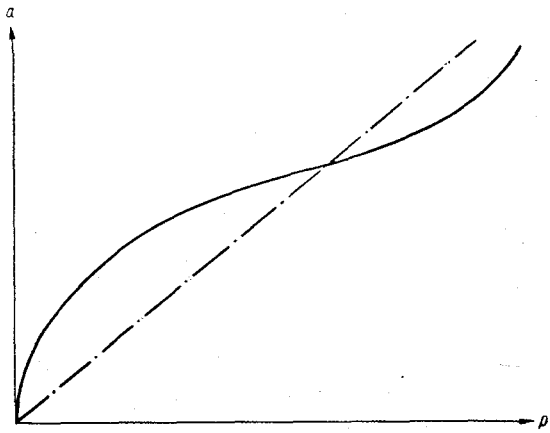


Рис. 3. Схема изотермы адсорбции БЭТ.

где a — количество адсорбируемого вещества на 1 $г$ адсорбента; b — постоянный коэффициент, в общем случае зависящий от температуры и индивидуальных качеств среды, адсорбента и адсорбата; p — давление (концентрация) адсорбата при равновесии.

Как следует из кривой и уравнения (2), одно и то же количество адсорбента поглощает разные количества адсорбата — бóльшие при большем и меньшие при меньшем давлении (концентрации) поглощаемого вещества. На энергетическом языке это соответствует тому, что адсорбент при низком давлении (концентрации) работает хуже, т. е. его коэффициент полезного действия ниже, чем при высоком. При этом, как всегда, под коэффициентом полезного действия будем понимать отношение полезной работы, произведенной адсорбентом по формуле (1), ко всему количеству энергии, израсходованной на изготовление адсорбента (определяется изобарным потенциалом поверхности), в расчете на одну и ту же его единицу (массы, объема, поверхности).

При прочих равных условиях к. п. д. адсорбента прямо пропорционален равновесной концентрации. Для универсальности под концентрацией будем понимать атомную концентрацию, т. е. долю участия атомов данного вещества (в общем их числе), слагающих единицу массы (объема) исследуемого вещества. Таким образом, для определения полной затраты энергии на адсорбцию данного количества вещества необходимо величину ε, исчисленную по формуле (1), разделить на к. п. д., прямо пропорциональный атомной концентрации адсорбируемого вещества при равновесии между адсорбатом и адсорбентом, т. е.

$$\varepsilon_{\text{полн}} = \frac{\varepsilon}{\text{к. д. п.}} = \frac{\mu RT \ln k}{\alpha C_a} = \alpha^{-1} \frac{\mu RT \ln k}{C_a}, \qquad (3)$$

где α и α^{-1} — постоянные коэффициенты пропорциональности, зависящие от ряда факторов, $\alpha^{-1} = \frac{1}{\alpha}$; C_a — атомная концентрация адсорбата при равновесии.

Этой формулой (3) и будем руководствоваться при расчетах истинных затрат энергии на адсорбцию. Предполагается, что в процессе адсорбент используется единожды, и разные адсорбенты относительно разных адсорбатов работают одинаково.

Аналогично можно показать, что при чисто химическом концентрировании расход внешней энергии будет также обратно пропорционален концентрации расчетного компонента. Действительно, по закону действующих масс, скорость v_1 прямой реакции $(A + B)$ равна

$$v_1 = k_1 C_A C_B, \tag{4}$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности; C_A, C_B — концентрации реагирующих веществ.

Положим, концентрация расчетного компонента C_A ничтожно мала. Тогда для получения заданной скорости реакции v_1 концентрация другого компонента C_B должна быть взята в избытке против требуемой стехиометрией, притом в тем большей степени, чем ниже задана концентрация C_A. Предполагая безвозвратную потерю осадителя и имея в виду необходимость затраты внешней энергии на его изготовление, легко приходим к приведенным выше выводам.

Такой же результат получим при рассмотрении концентрирования электрохимическим путем, поскольку выход по току, т. е. доля электрического тока, совершающая полезную работу переноса заданного компонента относительно полной силы тока в системе, прямо пропорционален содержанию компонента.

Если допустить, что компонент концентрируется (разрежается) с помощью механизма, схожего по результату своего действия с газовым насосом, то и здесь можно показать, что к. п. д. этого механизма в отношении исследуемого компонента будет также пропорционален относительному числу атомов этого компонента в смеси.

Эти обстоятельства и учитываются введением коэффициента полезного действия процессов, пропорционального атомной концентрации исследуемого компонента при равновесии.

Кроме того, в формулу (3) входит постоянный коэффициент пропорциональности α^{-1}, зависящий, в общем случае, от ряда факторов, в том числе от индивидуальных особенностей отдельных компонентов. В силу этого коэффициент α^{-1} должен быть различным для разных компонентов. Однако для идеализированных условий, для которых единственно сейчас и можно искать решение, вполне допустимо принять этот коэффициент для всех компонентов одинаковым, положив его для простоты равным единице. Подобным же образом можно положить постоянное по основным условиям задачи произведение RT равным единице. Тогда расчетная формула расхода внешней энергии ε на сжатие — разрежение исследуемого компонента в единице объема принимает простой вид, а результат будет выражен в некоторых единообразных условных единицах

$$\varepsilon_{\text{полн}} = \frac{\mu \ln k}{C_a} = \sum \mu k \ln k. \tag{5}$$

По формулам (3) и (5) можно рассчитать затраты энергии на сжатие — разрежение, но они не дают никакой возможности предугадать распределение общей энергии, израсходованной в системе по процессам различной степени интенсивности сжатия — разрежения, определяемой величиной k. Для решения этого вопроса обратимся к закону Больцмана. Согласно

этому закону, если в какой-либо системе выделяется энергия E и имеет место равенство

$$E = E_1 + E_2 + \ldots + E_n \tag{6}$$

(E_1, E_2, . . ., E_n — отдельные порции энергии различной интенсивности), то термодинамическая вероятность проявления любого частного процесса в общей системе есть

$$W = e^{\frac{s}{\varkappa}}, \tag{7}$$

где w — термодинамическая вероятность процесса, обладающего энтропией s (w всегда > 1); s — энтропия процесса, отнесенная к одной молекуле вещества, участвующего в процессе, *эрг/град·моль*; $\varkappa$ — постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град·моль*.

Итак, чем меньше энтропия, тем меньше вероятность процесса и наоборот. Так как при сжатии энтропия газа уменьшается [Киреев, 1951; Кикоин П., Кикоин А., 1963; Жуховицкий, Шварцман, 1964], то следовательно, чем резче выражен этот процесс, тем менее он вероятен.

К аналогичным выводам приводит и видоизмененная формула Больцмана [Киреев, 1951]

$$E = E_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \tag{8}$$

где E_0 — количество энергии, которое участвует в процессе в целом и отличается наименьшей интенсивностью; E — количество энергии заданной интенсивности; ΔE — избыточная интенсивность энергии частного процесса, отнесенная к 1 *г·моль*.

Формула (7) позволяет разрешить поставленную задачу, предварительно условившись о характере термодинамического процесса сжатия — разрежения. Очевидно, что для случая рудообразования с кларком концентрации, равным единице (пустые кварцевые жилы), имеем максимальное значение термодинамической вероятности w_0, отвечающее максимуму энтропии s_0,

$$w_0 = e^{\frac{s_0}{\varkappa}}. \tag{9}$$

Тогда термодинамическая вероятность рудообразования с $k > 1$ при энтропии s будет равна в долях w_0

$$\frac{w}{w_0} = e^{\frac{s - s_0}{\varkappa}} = e^{-\frac{\Delta s}{\varkappa}} \tag{10}$$

Или, относя все к грамм-молекулам,

$$\frac{w}{w_0} = e^{-\frac{\Delta s}{R}}. \tag{11}$$

Выше, для процесса сжатия — разрежения был обоснованно выбран изотермический процесс. В этом случае Δs при сжатии в k раз, в расчете на грамм-молекулу, определяется по формуле

$$\Delta s = R \ln k \ \ кал \cdot град \cdot г \cdot моль. \tag{12}$$

В результате расчетная формула для определения термодинамической вероятности рудообразования для любого $k > 1$, в долях вероятности рудообразования при $k = 1$, будет иметь вид

$$\frac{w}{w_0} = e^{-\ln k} = \frac{1}{k}, \tag{13}$$

где k — кларк концентрации элемента, исчисленный относительно равновесного содержания в гранитоидах. Аналогичное выражение получаем при расчете по формуле (8).

Результаты решения. Приведем результаты приложения всех изложенных соображений и формул к расчету минимальной энергии образования и относительной вероятности распределения запасов кварц-касситеритовых руд в зависимости от содержания в них олова. Ниже приняты следующие условия.

1. Расчет ведется на единицу объема (1 $м^3$) рудного материала с последующим пересчетом на 1 $т$ металла (олова).

2. Предполагается, что кварц-касситеритовые руды, с одной стороны, и гранитоиды, с другой, произошли путем дифференциации единого по своему составу праматериала.

3. Химический состав исходного материала принимается подобным среднему составу гранитоидов по А. П. Виноградову [1962].

4. Изменение исходного материала до заданного, отвечающего руде, предполагается происходящим естественно. Процессами разделения могут быть сорбции, осаждение химическое или электрическим током, селективное разделение механизмом, аналогичным газовому насосу, и их сочетания. В результате этого в объеме рудного тела содержания одних элементов (породообразующих) уменьшаются, а других (рудообразующих) увеличиваются в определенное число раз.

5. Минимально потребные количества рудообразующей энергии на разрежение или сжатие «атмосферы» каждого элемента в объеме рудного тела против исходных содержаний в праматериале определяются по формулам термодинамики для идеальных газов в предположении изотермического процесса. Предполагается также, что все элементы в рассматриваемом отношении ведут себя одинаково. Произведение RT и индивидуальные коэффициенты пропорциональности, на самом деле различные для разных компонентов, принимаются равными единице. Поэтому величины энергии рудообразования выражаются в единообразных условных единицах. К. п. д. механизма дифференциации принимается пропорциональным атомной концентрации элемента в равновесном состоянии C_a.

6. При разрежении в объеме рудного тела равновесным является состояние, достигаемое в конце процесса; поэтому за C_a здесь принимается остаточное атомное содержание компонента в руде в долях ко всему числу атомов в единице ее объема. При концентрировании (сжатии) за счет запасов в среде равновесным является состояние самой среды, поэтому за C_a в этом случае принимается атомный кларк элемента в гранитоидах по Виноградову [1962], исчисленный в долях от числа всех атомов, содержащихся в единице объема гранитоидов.

7. При подобных принятых условиях затраты рудообразующей энергии $\varepsilon_{полн}$ для одного элемента рассчитывались по формуле (5).

8. Общая энергия рудообразования на выбранную единицу (объема, массы) получается простым суммированием индивидуальных затрат энергии по всем компонентам, претерпевшим изменения концентраций.

9. Энергия деконцентрирования по вышеизложенному не учитывается. Не учитываются также в настоящем упрощенном расчете затраты энергии на перемещения компонентов относительно места рудоотложения, поскольку эти затраты будут пропорциональны содержаниям в руде и их учет поведет лишь к увеличению наклона результирующей кривой.

10. Термодинамическая вероятность w образования руд заданной концентрации k (заданной степени сжатия — разрежения) определяется по формуле Больцмана через энтропию процесса сжатия — разрежения (в долях вероятности образования пустых кварцевых жил с кларком концентрации олова, равным единице) по формуле (13).

11. Вероятные запасы металла в рудах различных кондиций определяются путем деления величины относительной термодинамической вероятности образования руд данной кондиции k, определяемой по формуле (13), на общую затрату энергии рудообразования, исчисленную для

Таблица 1

Исходные данные анализов

Объемный вес, кг/м³	Содержание элементов, вес. %													
	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	H	C	Sn	Σ металлов-примесей	Всего
Исходный недифференцированный материал (гранитоиды)														
2680	48,7	32,3	7,7	2,7	1,58	2,77	3,34	0,56	0,23	0,09	0,03	0,0003	0,49	100,49
Производные кварц-касситеритовые жилы разных кондиций														
2680	51,49	38,8	4,45	1,61	1,91	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	0,000003	0,49	99,98
2680	51,49	38,8	4,45	1,61	1,91	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	0,00003	0,49	99,98
2680	51,49	38,8	4,45	1,61	1,91	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	0,0003	0,49	99,98
2680	51,49	38,8	4,45	1,61	1,91	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	0,003	0,49	99,98
2681	51,49	38,8	4,45	1,61	1,91	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	0,03	0,49	100,01
2687	51,49	38,52	4,45	1,61	1,91	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	0,3	0,49	100,01
2693	51,40	38,38	4,40	1,60	1,90	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	0,60	0,49	100,00
2705	51,20	38,27	4,30	1,50	1,80	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	1,21	0,49	100,00
2743	51,00	37,11	4,10	1,40	1,70	0,19	0,12	0,33	0,06	0,01	0,52	2,97	0,49	100,00
2807	49,00	37,08	3,70	1,23	1,53	0,18	0,12	0,32	0,06	0,01	0,50	5,80	0,47	100,00
3145	43,00	31,95	2,70	0,80	1,10	0,15	0,10	0,27	0,05	0,01	0,42	19,05	0,40	100,00
3620	38,13	25,00	1,35	0,50	0,80	0,12	0,09	0,20	0,04	0,008	0,25	33,15	0,36	100,00
4635	31,15	12,45	0,70	0,30	0,60	0,09	0,07	0,14	0,03	0,006	0,18	54,0	0,28	100,00
6900	21,45	0,25	0,13	0,12	0,10	0,07	0,06	0,07	0,02	0,004	0,05	77,5	0,18	100,00

каждого элемента по формуле (5) и отнесенную к 1 m металла в рудах той же кондиции k.

12. Исходные данные элементарных анализов гранитоидов и кварц-касситеритовых руд различных кондиций, положенные в основу конкретных расчетов, приведены в табл. 1.

Результаты количественных расчетов, произведенных в полном соответствии с перечисленными в пунктах 1—12 условиями, в сведенном и окончательном виде даны в табл. 2.

Таблица 2

Энергия рудообразования и распределение запасов олова по кварц-касситеритовым рудам различных кондиций

Содержание олова, вес. %	Объемный вес породы и руд, кг/м³	Олово в 1 м³ породы и руд, кг	Кларки концентрации относительно гранитоидов	Суммарный расход энергии рудообразования для каждого элемента в относит. ед. (соответствующие данные для кварцевых жил с содержаниями олова, равными кларку, приняты за единицы)			Относительная вероятность образования кварц-касситеритовых руд данной кондиции по (13)	Относительные величины запасов олова в кварц-касситеритовых рудах заданной концентрации, полученные делением относительных вероятностей на расход энергии рудообразования на 1 m олова в руде
				на 1 м³ руды	на 1 m руды	на 1 m олова в руде		
Исходный недифференцированный материал (гранитоиды)								
$3 \cdot 10^{-4}$	2680	$8 \cdot 10^{-3}$	± 1	± 0	± 0	± 0	—	—
Производные кварц-касситеритовые жилы разных кондиций								
$3 \cdot 10^{-6}$	2680	$8 \cdot 10^{-5}$	0,01	3,14	3,14	$3{,}14 \cdot 10^{-2}$	0,01	$3{,}18 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^{-5}$	2680	$8 \cdot 10^{-4}$	0,1	1,10	1,10	$0{,}11 \cdot 10^{-2}$	0,1	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$
$3 \cdot 10^{-4}$	2680	$8 \cdot 10^{-3}$	± 1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$3 \cdot 10^{-3}$	2680	$8 \cdot 10^{-2}$	10	1,10	1,10	$1{,}10 \cdot 10^{-1}$	0,1	0,91
$3 \cdot 10^{-2}$	2681	$8 \cdot 10^{-1}$	100	3,14	3,14	$3{,}14 \cdot 10^{-2}$	0,01	0,32
0,3	2687	8,0	1000	$3{,}31 \cdot 10$	$3{,}29 \cdot 10$	$3{,}30 \cdot 10^{-2}$	0,001	0,03
0,6	2693	16,0	1995	$7{,}13 \cdot 10$	$7{,}10 \cdot 10$	$3{,}56 \cdot 10^{-2}$	$5{,}01 \cdot 10^{-4}$	$1{,}41 \cdot 10^{-2}$
1,21	2705	32,6	4060	$1{,}58 \cdot 10^{2}$	$1{,}56 \cdot 10^{2}$	$3{,}87 \cdot 10^{-2}$	$2{,}47 \cdot 10^{-4}$	$6{,}39 \cdot 10^{-3}$
2,97	2743	81,5	10 130	$4{,}36 \cdot 10^{2}$	$4{,}24 \cdot 10^{2}$	$4{,}28 \cdot 10^{-2}$	$9{,}88 \cdot 10^{-5}$	$2{,}31 \cdot 10^{-3}$
5,80	2807	163,0	20 300	$9{,}39 \cdot 10^{2}$	$8{,}97 \cdot 10^{2}$	$4{,}61 \cdot 10^{-2}$	$4{,}92 \cdot 10^{-5}$	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$
19,05	3145	600,0	74 600	$3{,}86 \cdot 10^{3}$	$3{,}29 \cdot 10^{3}$	$5{,}20 \cdot 10^{-2}$	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$
33,15	3620	1200,0	149 200	$8{,}28 \cdot 10^{3}$	$6{,}14 \cdot 10^{3}$	$5{,}56 \cdot 10^{-2}$	$6{,}70 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
54,0	4635	2500,0	312 000	$1{,}83 \cdot 10^{4}$	$1{,}06 \cdot 10^{4}$	$5{,}92 \cdot 10^{-2}$	$3{,}21 \cdot 10^{-6}$	$5{,}43 \cdot 10^{-5}$
77,5	6900	5350,0	672 000	$4{,}17 \cdot 10^{4}$	$1{,}62 \cdot 10^{4}$	$6{,}25 \cdot 10^{-2}$	$1{,}49 \cdot 10^{-6}$	$2{,}39 \cdot 10^{-5}$
78,8	7000	5510,0	689 000	∞	∞	∞	0,0	0,0

Из данных табл. 2 и рис. 4, 5 можно сделать следующие выводы: а) затраты энергии рудообразования на единицу (объема, веса) руды тем выше, чем богаче руда; б) распределение суммарной энергии рудообразования по объектам различных кондиций закономерно и подчинено обратному закону: чем более богаты руды, тем менее вероятно их образование; в) запасы руд находятся в обратном отношении с их кондициями.

Эти общие выводы в дальнейшем необходимо конкретизировать. Здесь в первую очередь стоит вопрос об аппроксимации кривой вероятного распределения относительных запасов олова (см. рис. 5). Не имея в виду сколько-нибудь детального рассмотрения этого вопроса, отметим, что по совокупности соображений [Сафронов Н., Сафронов Д., 1947] указанная аппроксимация, вероятнее всего, может быть произведена кривыми из семейства Пирсона [Эльдертон, 1924]. Для металлов с большими кларк-

ками (типа железа, алюминия) наиболее подходящей будет кривая типа I, заданная уравнением

$$y = y_0 \left(1 + \frac{x}{a_1}\right)^{m_1} \left(1 - \frac{x}{a^2}\right)^{m_2}, \qquad (14)$$

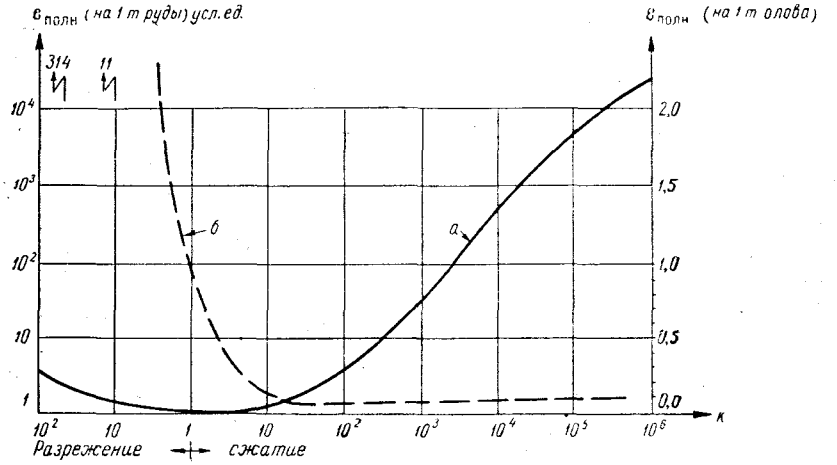


Рис. 4. Затраты энергии рудообразования на 1 m руды a и на 1 m олова $б$ для разных кондиций.

для металлов с меньшими кларками (типа олова, меди, свинца и т. п.) — кривая типа III, заданная уравнением

$$y = y_0 e^{-\gamma x} \left(1 + \frac{x}{a}\right)^{\gamma a}, \qquad (15)$$

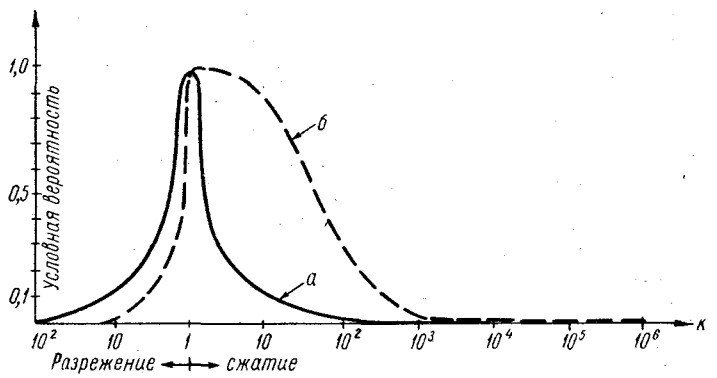


Рис. 5. Вероятность распределения энергии рудообразования a и относительных запасов олова $б$ по кварц-касситеритовым рудам различных кондиций.

где y — значения вероятных запасов; x — значения содержаний металлов в рудах в кларках концентраций; y_0, a, a_1, a_2, m_1, m_2, γ — постоянные параметры, определяемые по соответствующим формулам [Эльдертон, 1924] из данных статистической выборки.

Уравнения кривых отнесены к началу координат, совмещенному с модальным (кларковым) значением оси содержаний.

Совокупность данных практики в целом подтверждает эти выводы. Так, например, распределение запасов олова в месторождениях Боливии — одном из главных мировых поставщиков олова — по рудам разных

кондиций свидетельствует об обратной зависимости запасов от содержаний [1962]: *

Средневзвешенное содержание олова в руде, %	5,3	2,11	1,62	0,86
Относительные запасы металла, %	0,9	13,5	33,5	52,1

В этом районе, начиная с 1905 г., неуклонно снижаются кондиции добываемых руд (с 12% в 1905 г. и до 1,8—0,7% в 1960 г.) при росте суммарной добычи металла. Рост запасов металла по мере снижения кондиций руд подтверждают и данные по добыче меди, свинца и цинка за последние десятилетия [Аранга, 1958], и данные по одновременному снижению кондиций добываемых руд [Богданович, 1912; Смирнов, 1954] (табл. 3). Наиболее общим выражением изучаемой закономерности являются данные табл. 4.

Таблица 3

Рост годовой мировой (без СССР) добычи некоторых металлов за последние 10 лет и снижение кондиций руд, отнесенные к расчетному году
[Богданович, 1912; Смирнов, 1954; Аранга, 1958]

Период, гг.	Расчетный год	Cu		Pb		Zn	
		тыс. *т*	%	тыс. *т*	%	тыс. *т*	%
1881—1890	1885	250,0	5,2	550,0	8,0—9,0	300,0	25,0—30,0
1891—1900	1895	381,5	3,8	711,0	—	421,4	—
1901—1910	1905	696,0	2,06	982,9	—	665,6	—
1911—1920	1915	1127,2	1,64	1118,5	3,5—4	876,0	7—10,0
1921—1930	1925	1351,3	1,49	1424,5	—	1105,4	—
1931—1940	1935	1634,9	1,32	1464,1	—	1332,9	—
1941—1950	1945	2384,5	—	1486,3	—	1711,3	—
1951—1960	1955	3104,3	0,8—1,00	2159,1	1—1,5	2724,0	2—3,0

Таблица 4

Статистическая связь между содержаниями металлов в рудах и запасами
[Красников, 1959]

Характер месторождения по содержанию металлов	Условные содержания	Процент месторождений	
		к общему числу месторождений	к общим запасам металла
Богатые	2C	10	5
Рядовые	C	40	30
Бедные	0,5C	50	65
Всего	—	100	100

Сказанное представляется достаточным, чтобы вопрос количественной связи запасов и содержаний рассмотреть в полном объеме применительно ко всем металлам. В этой связи представляет интерес проведенная попытка сравнительного сопоставления расходов энергии рудообразования на руды разных металлов и кондиций. В качестве объектов исследования взяты кварцевые руды свинца (с галенитом), цинка (со сфалеритом), олова (с касситеритом) и самородного золота, за основу — пустая кварцевая жила с кларковыми содержаниями сравниваемых металлов, состав которой приведен в табл. 1 (четвертая строка). Состав собственно рудных

* По состоянию на 1956 г.

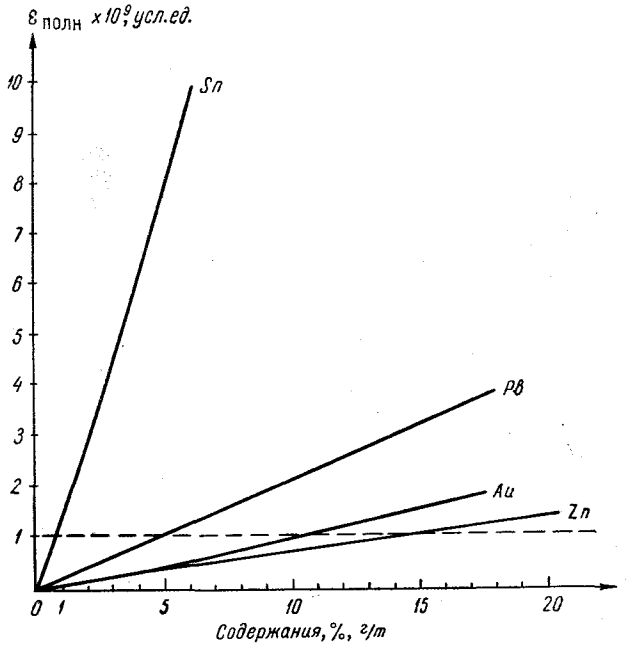


Рис. 6. Расход энергии рудообразования на 1 *т* руды различных металлов в зависимости от их содержаний в руде.

Таблица 5

Расчетные расходы энергии образования некоторых видов минерального сырья

Руда	Объемный вес, *т/м*³	Главный металл, вес, %	Кларки главного металла в гранитоидах, % *	Кларки концентрации в рудах относительно гранитоидов	Расчетная затрата энергии в 10^9 усл. ед.	
					на 1 *м*³	на 1 *т*
Пустая кварцевая жила из рудных районов	2,68	—	—	1	0,028	0,011
Кварц-галенитовая	2,70	1,00	$2 \cdot 10^{-3}$	500	0,435	0,161
	2,73	2,40		1 215	1,16	0,425
	2,80	5,80		3 010	3,20	1,145
	2,90	11,00		5 910	6,77	2,330
Кварц-сфалеритовая	2,69	0,99	$6 \cdot 10^{-3}$	165	0,142	0,053
	2,73	3,45		582	0,533	0,195
	2,76	6,71		1 150	1,14	0,414
	2,87	13,85		2 460	2,67	0,932
Кварц-касситеритовая	2,69	0,60	$3 \cdot 10^{-4}$	1 995	1,98	0,748
	2,71	1,21		4 060	4,42	1,640
	2,74	2,97		10 130	12,25	4,470
	2,81	5,80		20 300	26,4	9,430
Кварц-золотая (пробность 850)	2,68	1 *г/т*	$4 \cdot 510^{-7}$	225	0,16	0,0597
	2,68	4,5		1 000	0,91	0,339
	2,68	10,0		2 255	2,51	0,937
	2,68	45,0		10 000	12,0	4,480

* По А. П. Виноградову [1962]

жил рассчитан теоретически — путем замены определенных объемов пустого кварцевого материала чистыми рудными минералами. Расчет рудообразующей энергии произведен в соответствии с изложенными выше приемами и приведен в табл. 5.

По данным рис. 6 можно установить кондиции различных кварцевых руд, эквивалентных по энергии, затраченной природой на их образование. В частности, при пользовании величиной изоэнергии $\varepsilon_{полн} = 1 \cdot 10^9$ усл. ед. получаются следующие эквиваленты (в пересчете на металл): в кварц-золотой руде 10,4 *г/т* золота (пробностью 850); в кварц-галенитовой руде 5,1% свинца; в кварц-сфалеритовой руде 14,8% цинка; в кварц-кассеритовой руде 0,70% олова.

Подобный принцип оценки по суммарным затратам рудообразующей энергии целесообразно использовать во всех тех случаях исследования сложных, многокомпонентных по составу рудопроявлений, ореолов и т. п., когда по ходу дела необходимо (или удобно) отобразить на картах, разрезах и других отчетных материалах исследуемые образования едиными, сравнимыми между собой показателями.

На приведенных примерах показано, что подобные операции могут быть осуществлены на основе простых расчетов. При необходимости для массовых расчетов можно построить простые номограммы или легко составить программы для счетных машин.

Заключение

1. Приведенные первоначальные соображения об использовании основных физико-химических и термодинамических закономерностей для расчета энергии рудообразования, с учетом закона Больцмана об энтропии процессов, способны создать математическую базу для подсчета глобальных запасов того или иного металла.

2. Результаты приведенных расчетов для некоторых элементарных случаев оправдывают дальнейшие работы в затронутой области.

3. Изложенные приемы при дальнейшем их развитии можно использовать для глобальных и региональных оценок запасов металлов, обработки данных геохимических съемок и поисков, общих металлогенических построений и так далее, поскольку в едином показателе энергии рудообразования можно будет учесть многие, часто упускаемые из внимания факторы. При конкретных расчетах можно использовать не мировые, а местные кларки элементов.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. М. Журавскому и В. Д. Никитину за помощь и советы при написании этой статьи.

ЛИТЕРАТУРА

Аранга Р. Состояние медной промышленности. ч. II. Рефер. ж. Геология, № 5, реф. 8480, 1958.

Богданович К. И. Рудные месторождения, т. I, 1912.

Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, № 7, 1962.

Жуховицкий Л. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. Изд-во «Металлургия», 1964.

Кикоин И. К., Кикоин А. К. Молекулярная физика. Госфизматиздат, 1963.

Киреев В. А. Курс физической химии. Госхимиздат, 1951.

Котульский В. К., Курек Н. Н. Опыт применения вариационной статистики к анализам Риддерского месторождения. Горный журнал, № 7, 1926.

Красников В. И. Рациональные поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959.

Оловодобывающая промышленность Боливии. Науч.-техн. информ. МГиОН, № 2, (36), 1962.

Разумовский Н. К. Характер распределения содержания металлов в рудных месторождениях. ДАН СССР, т. XXVIII, № 9, 1940.

Разумовский Н. К. Логарифмически нормальный закон распределения вещества и его свойства. Зап. ЛГИ, т. XX, 1948.

Сауков А. А. Геохимия. Госгеолтехиздат, 1951.

Сафронов Н. И., Сафронов Д. Н. О вероятных закономерностях распределения запасов металлов в земной коре. Тр. ВИТРа, № 44, 1964.

Смирнов В. И. Геологические основы поисков и разведок рудных месторождений. Изд-во МГУ, 1954.

Шаманский Л. И. Математическая обработка разведочных материалов. Зап.-Сиб. геолог. трест, 1936.

Эльдертон В. П. Кривые распределения численностей и корреляции. Изд. ЦСУ, 1924.

Allais M. Revue de l'Industrie Minerale la Recherche Minière, Janiere, Rg. 3, 1956.