

МИНЕРАЛЬНЫЕ  
РАВНОВЕСИЯ  
В СИСТЕМЕ  
 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

В.А.ЖАРИКОВ, И.П.ИВАНОВ, В.И.ФОНАРЕВ

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

В. А. ЖАРИКОВ, И. П. ИВАНОВ,  
В. И. ФОНАРЕВ

553.24+  
552.1

МИНЕРАЛЬНЫЕ  
РАВНОВЕСИЯ  
В СИСТЕМЕ  
 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

524



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1972

В. А. Жариков, И. П. Иванов, В. И. Фонарев. **Минеральные равновесия в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$** . М., «Наука», 1972 г.

Работа посвящена теоретическому и экспериментальному изучению системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Особое внимание в ней уделено методическим вопросам, в частности методикам установления равновесия.

Результаты экспериментальных исследований имеют большое значение для понимания физико-химических условий формирования магматических и метаморфических пород. Библ. 157 назв. Илл. 53.

Ответственный редактор  
академик Д. С. КОРЖИНСКИЙ



Изучение минеральных равновесий составляет одну из главнейших задач экспериментальных исследований в петрологии. Значение их определяется тем, что экспериментальные данные по равновесиям являются главным источником информации о количественном значении факторов минералообразования — температуры, давления, активностей компонентов.

Изучение минеральных равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  представляет интерес для решения широкого круга петрологических проблем и прежде всего для выяснения физико-химических условий процессов регионального и контактового метаморфизма, образования пегматитов, грейзенов, вторичных кварцитов и пород околорудного метасоматизма. Не случайно поэтому, что равновесия в этой системе уже давно привлекают внимание экспериментаторов. Однако обзор экспериментальных данных показал, что главная масса исследований посвящена изучению более простых краевых систем ( $Al_2O_3-H_2O$ ,  $SiO_2-H_2O$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ) или отдельных равновесий (реакции дегидратации мусковита). Единичны (Hemley, 1959<sub>2</sub>, Burnham, Shade, 1966) исследования отдельных равновесий в присутствии более сложного раствора (раствор KCl и HCl). Следует также отметить, что определенные экспериментальные трудности и различные методические приемы исследования минеральных равновесий привели к существенным расхождениям экспериментальных данных, полученных разными исследователями.

Все это побудило нас снова обратиться к экспериментальному исследованию равновесий в указанной системе. Мы ставили перед собой следующие задачи.

1. Провести систематическое экспериментальное исследование равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  в диапазоне температур  $300-800^\circ C$  при давлении  $P^s = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ , а также отдельных опорных реакций при давлениях 6000 и  $8000 \text{ кг/см}^2$  при температуре до  $850^\circ C$ .

2. На основании этих экспериментальных данных, используя результаты других исследований и определения термодинамических констант фаз, рассчитать и построить общую  $T - P$ -диаграмму состояния системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  в диапазоне температур  $200-1000^\circ C$  и давлений  $P^s = P_{H_2O} = 1-10\,000 \text{ кг/см}^2$ .

3. Провести систематическое исследование равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  — водный раствор  $KCl$  и  $HCl$  в условиях вполне подвижного поведения калия и водорода (система  $H_2O-HCl-KCl-Al_2O_3-SiO_2$ ) в зависимости от температуры и активности  $KCl$  и  $HCl$  в растворах (при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ).

4. Разработать методы расчета, провести термодинамический расчет и построение диаграмм состояния системы в зависимости от температуры, активности ионов калия, водорода при постоянном давлении.

Мы ставили перед собой также задачу на примере исследуемой системы разработать общий метод рационального комплексного — экспериментального и теоретического — изучения минеральных равновесий в закрытых и открытых системах.

Результаты проведенных исследований изложены в настоящей монографии. Работа проводилась в 1965—1969 гг. в лаборатории экспериментального метасоматоза ИГЕМ АН СССР и в лаборатории экспериментальной минералогии и петрологии ИФТТ АН СССР и завершена в Институте экспериментальной минералогии АН СССР, образованном на базе этих лабораторий.

Кроме авторов, в проведении экспериментов принимали участие химики: мл. науч. сотр. Т. Н. Дюжикова и канд. хим. наук М. А. Глаголева, стажеры В. Ф. Гусынин и В. В. Федькин, механики В. М. Шмонов и Л. Т. Дмитренко. Рентгеновский, электронографический, термический, электронно-микроскопический анализы и ИКС выполнены в лаборатории фазового рентгеновского анализа ИГЕМ АН СССР (руководитель канд. геол.-мин. наук С. И. Берхин), в лаборатории физических методов исследования ИЭМ АН СССР (руководитель канд. техн. наук Ю. Е. Горбатый), в лаборатории электронографии ИГЕМ АН СССР (руководитель докт. геол.-мин. наук Б. Б. Звягин), в лаборатории физико-химических исследований при высоких температурах ИГЕМ АН СССР (руководитель канд. геол.-мин. наук Г. О. Пилоян), в лаборатории электронной микроскопии ИГЕМ АН СССР (руководитель докт. геол.-мин. наук Г. С. Грицаенко), в лаборатории ИКС ИГЕМ АН СССР (руководитель канд. геол.-мин. наук Е. С. Рудницкая).

Авторы искренне благодарны этим товарищам, а также всем сотрудникам ИГЕМ АН СССР и ИЭМ АН СССР, содействовавшим проведению работы.

## Обзор литературных данных

Систематическое экспериментальное изучение минеральных равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  начато по существу только с пятидесятых годов. Более ранние исследования связаны с синтезом и гидротермальной обработкой отдельных фаз. Результаты этих работ обобщены в сводке Дж. В. Мори и Е. Ингерсона (Morey, Ingerson, 1937).

В настоящем обзоре мы кратко рассмотрим только экспериментальные исследования равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  и не будем останавливаться на многочисленных работах по синтезу, кристаллохимическому и термохимическому изучению отдельных минералов, кинетике и термодинамике реакций и т. д.

Анализ литературного материала показал, что основное внимание экспериментаторов было сосредоточено на изучении краевых систем ( $SiO_2-H_2O$ ,  $Al_2O_3-H_2O$ ,  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ ). В полной системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (или водный раствор) преимущественно исследовались реакции дегидратации мусковита.

Обзоры экспериментальных исследований в системе  $SiO_2-H_2O$  имеются в работах Дж. В. Мори (Morey, 1964), Н. А. Торопова и др. (1965), И. А. Островского (Ostrovsky, 1966, 1967).

При изучении системы  $Al_2O_3-H_2O$  внимание привлекали взаимоотношения между моногидратами алюминия — бёмитом и диаспормом и  $T-P$ -условия их дегидратации. По первому вопросу мнение большинства исследователей в настоящее время сходится на том, что бёмит является монотропной модификацией, метастабильной во всем интервале  $T-P$  (Kennedy, 1959; Fyfe, Godwin, 1962; Fyfe, Hollander, 1964; Neuhaus, Heide, 1965; Matsushima et al., 1967). Это убедительно показано в работе У. Файфа и Л. Годвина. Они провели серию опытов различной длительности при разных температурах и давлениях и установили, что поле синтеза бёмита с течением времени сокращается. В более ранних работах (Laubengayer, Weize, 1943; Ervin, Osborn, 1951; Roy, Osborn, 1962, 1954; Sand et al., 1957) допускалась стабильность бёмита при низких температурах (ниже  $280-290^\circ C$  при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ). В табл. 1

приведены результаты изучения реакции  $^1 Dc = Kp + H_2O$  при давлениях 1000—2000 кг/см<sup>2</sup>. Из таблицы видно, что в более ранних исследованиях, в которых использовался аморфный материал, температура дегидратации диаспора заметно завышена в сравнении с последующими работами, где исходным материалом служили кристаллические фазы (Fyfe, Hollander, 1964; Neuhaus, Heide, 1965; Matsushima et al., 1967). В этой таблице систематизированы также главные результаты изучения системы  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  при умеренных давлениях. В этой краевой системе экспериментально изучены четыре реакции: дегидратация каолинита в ассоциации с кварцем; дегидратация каолинита в бескварцевых ассоциациях; нижний предел устойчивости андалузита; дегидратация пиррофиллита.

Относительно первой реакции все исследователи согласны с тем, что с повышением температуры ассоциация каолинит + кварц переходит в пирофиллит (с выделением избыточного количества воды). Но температура равновесия этой реакции, по данным разных авторов, различна. Неопределенность достигает примерно 110° при давлении около 2000 кг/см<sup>2</sup>. В работах Р. Керра и У. Файфа (Carr, Fyfe, 1960) и Б. Велде и Г. Корнпробста (Velde, Kornprobst, 1969) использованы близкие методики эксперимента — установление полей синтеза (появление или исчезновение фаз в опытах с кристаллическими минералами или аморфными смесями). В отличие от них Е. Алтхауз (Althaus, 1966<sub>1</sub>) использовал метод моновариантной реакции (установление направления реакции в опытах со смесями, состоящими из всех кристаллических фаз, отвечающих изучаемому моновариантному равновесию).

Для второй реакции данные исследователей существенно различаются в оценке как  $T - P$ -условий ее равновесия, так и продуктов дегидратации каолинита (см. табл. 1). Экспериментальные исследования проводились путем установления полей синтеза.

Третья реакция (нижний предел устойчивости андалузита) изучена весьма слабо (Roy, 1954; Roy, Osborn, 1954; Hemley, 1959<sub>1</sub>). Всеми исследователями получены близкие данные ( $T \approx 450^\circ C$  при  $P_{H_2O} = 140-1033$  кг/см<sup>2</sup>). Продукты реакции, отвечающие разложению андалузита, никем достоверно не установлены.

Четвертой реакции (дегидратации пирофиллита) посвящено наибольшее число исследований (см. табл. 1). Ранние работы выполнены методом установления полей синтеза фаз с использованием геля (Roy, Osborn, 1952; 1954; Kennedy, 1955; Sand et. al., 1957; Arasaki, Roy, 1963) или кристаллических минералов, не входящих в изучаемую реакцию (Carr, Fyfe, 1960; Carr, 1963). По одним данным, при дегидратации пирофиллита образуется муллит (Roy, Osborn, 1952, 1954), по другим — твердый раствор муллит — сил-

<sup>1</sup> Индексы фаз приведены в списке условных обозначений. Для краткости здесь и далее, где отсутствуют расчеты, стехиометрические соотношения в реакциях строго не выдерживаются.

Обзор экспериментальных исследований систем  $Al_2O_3 - H_2O$   
 и  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ 

Задача	Реакция	$T, ^\circ C$	$P, \text{кг/см}^2$	Литературный источник
Дегидратация диаспора	$Dc = Kp + H_2O$	415 416	1000 1830	Ervin, Osborn, 1951
	$Dc = Kp + H_2O$	405 405	1000 1830	Roy, Osborn, 1952 Roy, Osborn, 1954
	$Dc = Kp + H_2O$	400	1033	Sand et al., 1957
	$Dc = Kp + H_2O$	360 375	1020 2040	Kennedy, 1959
	$Dc = Kp + H_2O$	360	?	Fyfe Hollander, 1964
	$Dc = Kp + H_2O$	365 368	1020 2040	Neuhaus, Heide, 1965
	$Dc = Kp + H_2O$	373 386	1020 2040	Matsushima et al., 1957
Дегидратация каолинита	$Kл + Kв = Пф + H_2O$	420	2040	Carr, Fyfe, 1960
	$Kл + Kв = Пф + H_2O$	390	2040	Althaus, 1966 <sub>1</sub>
	$Kл + Kв = Пф + H_2O$	292—310 303—315	1070 2040	Velde, Kornprobst, 1969
	$Kл = Гс + Пф +$ $+ Монт + H_2O$	405 405	1000 1830	Roy, Osborn, 1952 Roy, Osborn, 1954
	$Kл + Kp (Dc) =$ $= Гс + H_2O$	400	1033	Sand et al., 1957
	$Kл = Бм + Пф + H_2O$	350 355	1033	Hemley, 1959 <sub>1</sub>
	$Kл = Бм + Пф + H_2O$	405	2040	Aramaki, Roy, 1963
$Kл = Анд + Пф + H_2O$	355—372 390—405	1045 2040	Velde, Kernprobst, 1969	
Нижний предел синтеза андалу- зита	?	450	140—350	Roy, Osborn, 1954
	?	450	703	Roy, 1954
	?	450 (420)	1033	Hemley, 1959 <sub>1</sub>

Таблица 1 (окончание)

Задача	Реакция	T, °C	P, кг/см <sup>2</sup>	Литературный источник
Дегидратация пирофиллита	$Pф = My$ (или $Анд$ ) + + $Kв$ + $H_2O$	575	703	Roy, Osborn, 1952
	$Pф = My$ (или $Анд$ ) + + $Kв$ + $H_2O$	577	1830	Roy, Osborn, 1954
	$Pф = My + Kв + H_2O$ $Pф = (My - Cил)_{ss} +$ + $Kв + H_2O$	575 600	1020 2040	Kennedy, 1955
	?	580	1033	Sand et al., 1957
	$Pф = x-Анд + Kв + H_2O$	470	2040	Carr, Fyfe, 1960
	$Pф = As(H)-II + Kв +$ + $H_2O$	572 570	1295 2040	Aramaki, Roy, 1963
	$Pф = Анд + Kв + H_2O$	495 510	1020 2040	Winkler, 1965
	$Pф = Анд + Kв + H_2O$	490	2040	Athaus, 1966 <sub>1</sub>
	$Pф = Анд + Kв + H_2O$	400	1020	Hemley, 1967
	$Pф = Анд + Kв + H_2O$	410 ± 15 430 ± 15	1836 3978	Kerrick, 1968
$Pф = Анд + Kв + H_2O$	486—492 486—505	1071 2040	Velde, Kornprobst, 1969	

лиманит (Kennedy, 1955), по третьим — пирофиллит разлагается на андалузитоподобную фазу ( $As(H)-II$  или  $x$ -андалузит) и кварц (Aramaki, Roy, 1958, 1959<sub>а</sub>, 1962, 1963; Carr, Fyfe, 1960; Carr, 1963). Более поздние исследования этой реакции показали, что продуктом дегидратации пирофиллита при низких давлениях является андалузит, а при более высоких — кианит (Althaus, 1966<sub>1</sub>; Matsushima et al., 1967). Установлена температура равновесия реакции — 485—495° C при  $P_{H_2O} \approx 1000$  кг/см<sup>2</sup> (Winkler, 1965; Althaus, 1966<sub>1</sub>; Matsushima et al., 1967; Velde, Kornprobst, 1969). Все исследователи, кроме Б. Велде и Г. Корнпробста, которые определяли поля синтеза фаз, использовали метод моновариантной ассоциации. Более низкие значения температур равновесия реакции дегидратации пирофиллита нашли Дж. Хемли (Hemley, 1967) и Д. Керрик (Kerrick, 1968). Дж. Хемли применил метод растворимости, включаю-

ший определение концентрации растворенного кремнезема при различных температурах. Д. Керрик использовал метод моновариантной ассоциации фаз.

Кроме результатов по определению  $T - P$ -условий стабильности перечисленных выше реакций, при изучении системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  получены новые интересные экспериментальные данные. Отметим, что Ш. Арамаки и Р. Рой впервые синтезировали и обстоятельно описали три новые фазы:  $As(H)$ -I,  $As(H)$ -II и гидральсит. Р. Керр и У. Файф (Carr, Fyfe, 1960; Carr, 1963) исследовали зависимость  $T - P$ -условий синтеза в этой системе от характера исходного материала (при одном и том же составе). Авторы убедительно показали, что на установление равновесных соотношений фаз большое влияние оказывает методика эксперимента.

Весьма оживленную дискуссию вызывает уже длительное время вопрос о  $T - P$ -условиях стабильности полиморфных разновидностей  $Al_2SiO_5$  и координатах их невариантной точки. Этой проблеме посвящены многочисленные как теоретические, основанные на геологических наблюдениях и термодинамических расчетах, так и экспериментальные исследования.

В табл. 2 приведены результаты основных работ по установлению  $T - P$ -условий равновесий андалузита, силлиманита и кианита. Таблица составлена в хронологическом порядке и отражает представления, основанные на экспериментальных (1, 6, 8, 9, 13—18, 23—25), термодинамических и петрологических данных (2—5, 7, 10—12, 19—22). Нетрудно видеть, сколь разноречивы результаты различных исследований. Это объясняется объективными причинами. Очень малая величина энтропийного и объемного эффектов полиморфных переходов  $Al_2SiO_5$  обуславливает большое влияние кинетических факторов на течение реакции. А это, в свою очередь, определяет значительную зависимость результатов опытов различных исследователей от методики и техники эксперимента. Однако, как видно из табл. 2, с течением времени наблюдается тенденция «дрейфа» тройной точки в область более высоких температур и низких давлений. Анализ исследований полиморфных переходов  $Al_2SiO_5$  неоднократно приводился в литературе (Newton, 1966<sup>1,2</sup>, 1969; Fyfe, 1967, 1969; Althaus, 1969; Пугин, Хитаров, 1968), и нет надобности подробно останавливаться на этом вопросе.

Проблематичным в настоящее время остается также вопрос об условиях стабильности муллита в области высоких давлений. Экспериментальные данные Р. Керра и У. Файфа (Carr, Fyfe, 1960), Н. И. Хитарова и др. (1963), Ш. Арамаки и Р. Роя (Aramaki, Roy, 1963) для реакции  $Анд (As(H)) - II, \chi - Анд = Му + Кв$  значительно расходятся между собой. Соответственно при  $P = 2000 \text{ кг/см}^2$  получены температуры 525, 670 и 708° С. Еще более высокие значения температур для реакции  $Анд = Му + Кв$  и  $Анд + Кр = Му$  приведены в работе Д. Холма и О. Клеппы (Holm, Kleppa, 1966) — соответственно около 1130° и 1020° С для давления порядка 1000  $\text{кг/см}^2$ .

Таблица 2

Т—Р-условия полиморфных переходов  $Al_2SiO_5$  (обзор исследований)

№ пп	Литературный источник	Координаты тройной инвариантной точки		Наклон моновариантных линий ( $dT/dP$ ), °C/кг/см <sup>2</sup>			Примечание
		T, °C	P, кг/см <sup>2</sup>	Сил-Анд	Сил-Кн	Анд-Кн	
1	Clark et al., 1957	270	8395	-0,045	От 0,072 до 0,105	0,091	Экспериментально определено только положение кривой Сил-Кн: при T=1000° C, P=18 560 кг/см <sup>2</sup> , T=1300° C, P=21 414 кг/см <sup>2</sup> Петрографические данные и ориентировочные расчеты То же » » По данным Kennedy, 1955
2*	Schuiling, 1957	540	3570				
3	Miyashiro, 1960 <sub>1</sub> , 1961	320	8160				
4	Заварицкий, Соболев, 1961	550	1224				
5	Buerger, 1961	580	1275				
6	Clark, 1961	—	—	—	0,075	—	
7	Schuiling, 1962	560	7650				Экспериментальные данные в интервале температур 1000—1500° C и давлений 17 336—24 473 кг/см <sup>2</sup> . Получено уравнение: P=4,1±13,2×10 <sup>-3</sup> T, °C
8	Хитаров и др., 1963	390	9300	-0,045	0,074	—	Предшествующие экспериментальные исследования
9	Bell, 1963	300	8158	-0,062	0,078	0,098	Экспериментальные данные от P=16 530 кг/см <sup>2</sup> и ниже и при T=400—875° C
10	Winkler, 1965	570	7650				Экспериментальные данные в интервале T=175—750° C, P=1480—13 970 кг/см <sup>2</sup>
11	Weill, Fyfe, 1961; Weill, 1966	410	2448				Предшествующие экспериментальные исследования и петрографические данные
12	Holm, Kleppa, 1966	430	6018				Термодинамические расчеты

Таблица 2 (окончание)

№ пп	Литературный источник	Координаты тройной инвариантной точки		Наклон моновариантных линий ( $dT/dP$ ), °C/кг/см <sup>2</sup>			Примечание
		T, °C	P, кг/см <sup>2</sup>	Сил-Анд	Сил-Кн	Анд-Кн	
13	Althaus, 1966 <sub>1</sub>	—	—	-0,006	—	—	Экспериментальные данные $T=590^{\circ}\text{C}$ , $P=7138\text{ кг/см}^2$ , $T=620^{\circ}\text{C}$ , $P=2040\text{ кг/см}^2$
14	Newton, 1966 <sub>1</sub>	—	—	—	0,058	—	Наклон линии рассчитан в интервале $T=470-1600^{\circ}\text{C}$ и $P=3290-2400\text{ кг/см}^2$ с использованием экспериментальной точки перехода $T=750^{\circ}\text{C}$ и $P=8260\text{ кг/см}^2$
15	Newton, 1966 <sub>2</sub>	520	4080	-0,413	0,058	0,092	Экспериментально определялось положение линии Анд-Кн
16	Matsushima et al., 1967	—	—	—	0,045	—	Экспериментальные данные при $T=500^{\circ}\text{C}$ , $P=2550\text{ кг/см}^2$ , $T=1000^{\circ}\text{C}$ , $P=13\,770\text{ кг/см}^2$
17	Althaus, 1967	595	6628	-0,013	0,0278	0,153	Экспериментальные данные в интервале $T=400-750^{\circ}\text{C}$ и $P=500-11\,000\text{ кг/см}^2$
18	Reichardson et al., 1967	—	—	—	0,052—0,03 и 0,049—0,036	—	Экспериментальные данные: $T=700-850^{\circ}\text{C}$ , $P=7340-11\,720\text{ кг/см}^2$ $T=1100-1500^{\circ}\text{C}$ , $P=17\,850-28\,100\text{ кг/см}^2$
19	Fyfe, 1967	430—480	2142—2856	—	—	—	Термодинамические расчеты
20	Перчук, 1970	620	5610	—	—	—	» »
21	Карпов, 1967	570	7650	—	—	—	» »
22	Пугин, Кусков, 1968	446—508	5610—6730	—	—	—	» »
23	Пугин, Хитаров, 1968	540	7750	-0,0136	0,0649	—	Экспериментальные данные
24	Althaus, 1969	—	—	—	—	0,0765	» »
25	Richardson et al., 1969	622	5610	-0,04	0,04	0,091	» »

\* Результаты теоретического изучения системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (на основе петрологических наблюдений и термодинамических расчетов) представлены нами только координатами инвариантных точек.

В системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  всеми исследователями установлены два типа реакций дегидратации мусковита — в присутствии кварца и в присутствии корунда (более высокотемпературная). Как и в рассмотренных выше случаях (дегидратация пирофиллита, полиморфные переходы  $Al_2SiO_5$  и т. д.), не существует единого мнения исследователей о  $T-P$ -условиях стабильности и продуктах этих реакций. Однако расхождения здесь несколько менее значительны (см. табл. 3). Особняком стоят только данные М. Кроули и Р. Роя (Crowley, Roy, 1964) для реакции  $Mc = K_{пш} + K_p + H_2O$  и особенно данные Б. Эванса (Evans, 1965). В отличие от других исследователей, применявших метод установления полей синтеза фаз, Б. Эванс использовал метод моновариантной реакции. Направление реакции устанавливалось по изменению веса природных монокристаллов — андалузита, силлиманита, кианита или синтетических — корунда, муллита в присутствии измельченных природных минералов — мусковита, адуляра, микроклина, кварца. Автором было найдено, что реакция  $Mc + K_v = K_{пш} + A_{нд} + H_2O$  стабильна ниже  $P = 2550 \text{ кг/см}^2$  и  $T = 620^\circ \text{C}$ . При более высоких давлениях и температурах она сменяется реакцией  $Mc + K_v = K_{пш} + C_{ил} + H_2O$ . Реакции  $Mc + K_v = K_{пш} + K_{ч} + H_2O$  и  $Mc + K_v = K_{пш} + M_y + H_2O$  нестабильны во всем интервале температур (до давлений около  $4000 \text{ кг/см}^2$ ).

В работе Г. Винклера (1969) приводится критика предыдущих исследований реакции  $Mc + K_v = K_{пш} + A_{нд} + H_2O$ . Автор считает, что температура равновесия этих реакций должна лежать в интервале между данными Б. Эванса (Evans, 1965) и Р. Сегнита и Дж. Кеннеди (Segnit, Kennedy, 1961). Он приводит следующие данные для этой реакции:  $P = 500 \text{ бар}$ ,  $T = 580 \pm 10^\circ \text{C}$ ;  $P = 1000 \text{ бар}$ ,  $T = 600 \pm 10^\circ \text{C}$ ;  $P = 2000 \text{ бар}$ ,  $T = 640 \pm 10^\circ \text{C}$ . Однако описание условий и методики экспериментов автором не дается.

В области низких температур весьма интересные наблюдения были сделаны Б. Велде (Velde, 1969) при изучении системы мусковит — пирофиллит. Он установил существование двух серий твердых растворов (мусковит с переменным содержанием калия и упорядоченная смешаннослойная фаза мусковит-монтмориллонитового типа) и оценил пределы изменения их составов. Кроме того, Б. Велде определял  $T-P$ -условия реакции смешаннослойной фазы ( $Mc\text{-Монт}$ ) =  $Mc + P_{ф}$  (табл. 3) по методу установления полей синтеза.

В процессе экспериментального исследования системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  рядом автором был рассмотрен вопрос устойчивости политипных модификаций мусковита. Г. Йодер и Г. Эйгстер (Yoder, Eugster, 1955) показали, что по мере повышения температуры имеют место переходы  $1Md \rightarrow 1M \rightarrow 2M$ . Они допускают, что переход модификаций  $1M \rightarrow 2M$  может оказаться переходом моновариантного типа в интервале  $200-350^\circ \text{C}$  при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ . М. Кроули и Р. Рой (Crowley, Roy, 1964) нашли, что с повышением температуры происходит смена модификаций мусковита по схеме

## Обзор экспериментальных данных по реакции дегидратации мусковита

Реакция	T, °C	P, кг/см <sup>2</sup>	Литературный источник
$Mс = Cн + Kр + H_2O$	665	1033	Yoder, Eugster, 1955
	715	2066	
$Mс = Cн + Kр + H_2O$	690	1020	Crowley, Roy, 1964
	702	2040	
$Mс = Cн + Kр + H_2O$	660	1020	Velde, 1963, 1966
	687	2040	
$Mс = Kпш + Kр + H_2O$	636	1020	Evans, 1965
	680	2040	
$Mс + Kв = Cн + Cил + H_2O$	650	1033	Yoder, Eugster, 1955
	675	2066	
$Mс + Kв = Cн + My + H_2O$	665	1020	Segnit, Kennedy, 1961
	690	2040	
$Mс + Kв = Kпш + Анд + H_2O$	520	1020	Evans, 1965
	600	2040	
$Mс + Kв = Kпш + Al_2SiO_5 + H_2O$	675	1020	Burnham, Shade, 1966
	695	2040	
$Mс + Kв = Kпш + Анд + H_2O$	600 ± 10	1020	Винклер, 1969
	640 ± 10	2040	
$(Mс-Монт) = Mс + Пф$	408—426	1071	Velde, 1969
	404—396	2040	

$3T (< 340^\circ C) \rightarrow 1M (340-640^\circ C) \rightarrow 2M (640^\circ C)$ . Б. Велде (Velde, 1965) на основании экспериментальных данных пришел к выводу, что в температурном интервале  $200-600^\circ C$  устойчива только модификация  $2M_1$ , а остальные синтезированные им модификации ( $1Md$ ,  $1M$ ) представляют промежуточные метастабильные фазы.

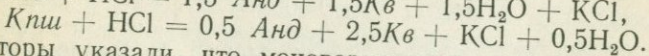
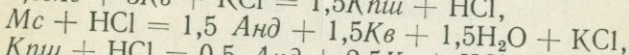
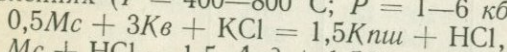
В области субсолидуса рассматриваемой системы, кроме твердофазовых реакций и реакций гидратации — дегидратации, реализуются также обменные равновесия с перераспределением калия между кристаллическими фазами и раствором. Экспериментальные исследования в этом направлении немногочисленны.

Из ранних работ по гидротермальной обработке  $Kпш$  и  $Mс$  при температурах  $300-400^\circ C$  в растворах  $HCl$ ,  $KCl$  и их смесях следует упомянуть статьи И. Грюнера (Gruner, 1939, 1944), который определил поля синтеза алюмосиликатных и других фаз. Основные его выводы сводятся к следующему. Стабильность минералов зависит от концентрации  $K^+$  в растворе и отношения  $Al/Si$  в твердой фазе. Каолинит, пиррофиллит и мусковит устойчивы в кислых растворах. Калиевый полевой шпат нестабилен в кислых растворах.

Он переходит в каолинит ниже  $350^{\circ}\text{C}$  при низких концентрациях  $\text{K}^+$  и отношении  $\text{Al/Si} = 1 : 1$ . Пирофиллит образуется за счет калиевого полевого шпата в интервале температур  $350\text{--}530^{\circ}\text{C}$ . Мусковит возникает за счет калиевого полевого шпата при температурах выше  $350^{\circ}\text{C}$  при обработке последнего раствором  $0,35\text{M HCl}$ . Эти результаты не отражают действительных полей устойчивости перечисленных фаз, но дают представление об условиях их синтеза.

Дж. Хемли (Hemley, 1958, 1959<sub>1,2</sub>, 1960; Hemley, Jones, 1964) впервые провел исследование равновесий реакций в системе  $\text{K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  — водный раствор в зависимости от температуры и величины отношения  $M \text{ KCl/MHCl}$  в воздействующем растворе при давлении  $1000 \text{ бар}$  в температурном интервале  $200\text{--}500^{\circ}\text{C}$ . Автором было показано, что кривая равновесия реакции  $0,5\text{Mc} + 3\text{Kв} + \text{KCl} = 1,5\text{Kни} + \text{HCl}$  расположена в области более высоких температур и активностей калия, чем кривая равновесия реакции  $1,5\text{Kл} + \text{KCl} = \text{Mc} + \text{HCl} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Найдено, что выше  $350^{\circ}\text{C}$  последнее моновариантное равновесие сменяется равновесием  $0,75\text{Пф} + 1,5\text{Бм} + \text{KCl} = \text{Mc} + \text{HCl}$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к равновесию  $\text{Mc} + \text{HCl} = 0,5\text{Пф} + \text{Анд} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Утверждается, что при температурах выше  $350^{\circ}\text{C}$  экспериментально определенные величины отношения  $M \text{ KCl/MHCl}$  должны очень незначительно отличаться от термодинамических констант равновесия ( $K_p = a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+} \cong M \text{ KCl/MHCl}$ ).

К. Бернхем и И. Шейд (Burnham, Shade, 1966) продолжили исследование Дж. Хемли. Они определили условия равновесия трех реакций гидролиза в системе при более высоких температурах и давлениях ( $T = 400\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 1\text{--}6 \text{ кбар}$ ):



Авторы указали, что моновариантные линии этих трех реакций сходятся в одной точке с координатами:  $T = 675 \pm 10^{\circ}\text{C}$  и  $M \text{ KCl/MHCl} = 10^{0,3}$  (при давлении  $1 \text{ кбар}$ ) и  $T = 695 \pm 10^{\circ}\text{C}$  и  $M \text{ KCl/MHCl} = 10^{0,7}$  (при давлении  $2 \text{ кбар}$ ).

Экспериментальные исследования явлений плавления в системе  $\text{K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  при повышенных давлениях проводились О. Таттлом и Н. Боуэном (Tuttle, Bowen, 1958), Х. Шоу (Shaw, 1963), В. Лутсом и др. (Luth et al., 1964), И. Ламбертом и др. (Lambert et al., 1969) и др.

Анализ литературного материала в целом позволяет сделать следующие выводы.

1. Несмотря на сравнительно большое число проведенных исследований, экспериментальное освещение различных моновариантных равновесий в системе крайне неравномерно: внимание исследователей фокусировалось на отдельных равновесиях (главным образом на полиморфных переходах  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , реакциях дегидратации мусковита, пирофиллита, диаспора). Систематическое исследование системы в целом не проводилось.

2. Существуют значительные расхождения по  $T$  —  $P$ -координатам и продуктам моновариантных реакций, изученных разными исследователями. Эти расхождения обусловлены, в основном различной методикой проведения экспериментов (Иванов, 1970).

3. Исследования обменных равновесий между твердыми фазами и калийсодержащими растворами единичны.

## Методы физико-химического исследования систем

### Вопросы общей методики исследования

524  
Методы физико-химического исследования определяются, очевидно, физико-химической сущностью изучаемого объекта и задачами исследования. Изучение минеральных равновесий направлено прежде всего на выявление зависимости равновесных (парагенетических) минеральных ассоциаций от температуры, давления и активностей (или химических потенциалов) вполне подвижных компонентов, т. е. от независимых интенсивных параметров систем, определяющих физико-химические условия их существования. Разумеется, конечная цель таких исследований — это возможность судить о физико-химических условиях по парагенетическим минеральным ассоциациям.

Существуют различные методы решения поставленной задачи. Ближе всего к природным объектам стоят парагенетический и физико-химический анализ парагенезисов. Парагенетический анализ, как известно, приводит к установлению эмпирических парагенетических закономерностей различных минеральных фаций горных пород. Физико-химический анализ парагенезисов состоит в исследовании этих эмпирических закономерностей путем графического анализа, т. е. путем построения различных диаграмм, выявляющих зависимость минеральных парагенезисов от факторов равновесия минеральных систем.

Физико-химический анализ парагенезисов дает исследователю широкие возможности для общей качественной характеристики минеральных равновесий. Особенно перспективно в физико-химическом анализе парагенезисов представление о мультисистемах, теоретически обобщенное Д. С. Коржинским (1957). Оно позволяет по ограниченному числу известных минеральных равновесий наметить общую диаграмму состояния системы, основываясь на топологических свойствах диаграмм. Вместе с тем физико-химический анализ парагенезисов, изолированный от других методов, остается только качественным методом, поскольку минеральные парагенезисы в явном виде не содержат данных о количественном значении интенсивных факторов равновесия (о температуре, давлении, химических потенциалах или активностях вполне подвижных компонентов). Для получения такой информации необходимы экспериментальные данные и физико-химические расчеты.

Физико-химические (термодинамические) расчеты направлены на количественное решение, расчет минеральных равновесий и диаграмм состояния. Принципиальные возможности расчетных методов не ограничены, практические — определяются надежностью и информативностью экспериментальных данных, на которых базируются расчеты. Наибольшие ошибки в расчетах минеральных равновесий связаны, как известно, с недостаточной точностью стандартных термодинамических характеристик и с экстраполяцией их в область высоких температур и давлений.

Нетрудно видеть, что единственным первичным источником количественных характеристик минеральных равновесий служат экспериментальные данные. В этом их первостепенное значение. Однако следует подчеркнуть, что получение надежных экспериментальных данных очень трудоемко и связано с большими техническими и методическими сложностями. Естественно поэтому, что внимание экспериментаторов направлено в основном на преодоление этих трудностей применительно к решению частных экспериментальных задач. Кроме того, существуют технические (параметры) и принципиальные (время) ограничения для экспериментальных исследований. Экспериментальные исследования неизбежно проводятся в условиях, значительно упрощенных по сравнению с природной обстановкой.

Основываясь на возможностях различных методов, авторы данной монографии разработали и осуществили рациональный комплексный подход к изучению минеральных равновесий. Метод комплексного теоретического и экспериментального исследования минеральных равновесий включает:

- 1) построение прогнозной топологической схемы диаграммы состояния системы;
- 2) систематическое экспериментальное исследование опорных сечений (изобарических, изопотенциальных и т. д.) предполагаемой диаграммы состояния;
- 3) термодинамический расчет и построение общей диаграммы состояния системы, основанные на полученных экспериментальных данных;
- 4) построение петрогенетических схем, базирующихся на общей диаграмме состояния системы и учитывающих особенности природных процессов минералообразования.

Сделаем некоторые дополнительные разъяснения. Прогнозная топологическая схема представляет собой качественную схему предполагаемой общей диаграммы состояния системы. Она строится в соответствии с общими правилами построения диаграмм состояния мультисистем на основе ранее проведенных экспериментальных исследований, данных по природным парагенезисам и определенных формальных топологических свойств диаграмм. Эти топологические свойства в совокупности с экспериментальными и природными данными позволяют наметить один или несколько возможных вариантов диаграммы состояния системы.

Следующий этап — проведение экспериментальных исследований. Значение прогнозных схем диаграммы состоит в том, что они дают возможность охватить все возможные стабильные и метастабильные равновесия системы и наметить рациональные пути экспериментальных исследований. Представляется, что по крайней мере одно опорное сечение диаграммы при высоких параметрах должно быть систематически изучено экспериментально единообразными методическими и техническими приемами. Это не только предоставит систематический однотипный экспериментальный материал, необходимый для построения диаграммы, но и позволит оценить экспериментальные данные других исследователей.

Систематическое экспериментальное исследование опорного сечения, устанавливающее координаты главных моновариантных равновесий, в известной мере заполняет и отмечающиеся выше пробелы в термодинамических характеристиках минералов. Это дает возможность, опираясь на экспериментальные данные, рассчитать и построить общую диаграмму состояния системы. Небезынтересно, что в области высоких  $T$  и  $P$  наблюдаются в общем близкие к линейным зависимости термодинамических характеристик. Поэтому экстраполяции от экспериментальных сечений оказываются существенно точнее, чем от стандартных характеристик.

Расчитанную общую диаграмму целесообразно проверить дополнительным экспериментальным исследованием какого-либо другого сечения или отдельных моновариантных реакций или сопоставлением с экспериментальными данными других исследователей, определенным образом допустимые возможности обоснованных экстраполяций и внося соответствующие коррективы. Иногда необходимо экспериментальное изучение нескольких опорных сечений; в этом случае термодинамические расчеты носят характер теоретической интерполяции опорных экспериментальных данных.

Общая диаграмма состояния системы, полученная экспериментальными исследованиями и термодинамическими расчетами, несомненно, представляет строгую физико-химическую схему. Однако применение ее для интерпретации природных минеральных равновесий обусловлено тем, в какой мере модельные экспериментальные условия отвечают природной физико-химической обстановке. Наши представления об особенностях природного минералообразования, основанные на обобщении различных геологических и минералогических данных (и на сопоставлении их с экспериментальными результатами), носят более или менее гипотетический характер. Соответственно принятым посылкам, отражающим эти представления, из общей диаграммы состояния системы могут быть расчитаны одна или несколько петрогенетических схем, моделирующих физико-химические условия природных минеральных равновесий. Естественно, что представительность этих моделей определяется точностью экспериментов, корректностью расчетов, и что важно подчеркнуть, достоверностью представлений об особенностях природного минералообразования.

Изложенный общий методический подход был осуществлен нами при исследовании системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  в зависимости от  $T$  и  $P$  и системы  $Al_2O_3-SiO_2$  — водный раствор  $KCl$  и  $HCl$  в зависимости от  $T$ ,  $P$  и активностей калия и водорода. Нам хотелось бы подчеркнуть, что такой комплексный экспериментальный и теоретический метод исследования систем представляется наиболее рациональным при физико-химическом изучении минеральных равновесий.

### Термодинамическая характеристика природных и экспериментальных систем

Обратимся к сравнительной термодинамической характеристике природных и экспериментальных систем. Это необходимо и для правильного понимания экспериментальных результатов, и для корректного перенесения экспериментальных данных на процессы природного минералообразования.

Физико-химическая природа, тип и состояние системы определяются набором параметров, которые могут изменяться независимо один от другого и от процессов внутри системы. Эти независимые параметры или факторы равновесия определяют все остальные термодинамические параметры системы в ее равновесных состояниях. Принципиальная термодинамическая особенность природных систем состоит, как известно (Коржинский, 1950, 1957), в том, что они относятся к особому типу — «открытых систем с вполне подвижными компонентами».

Системы с вполне подвижными компонентами — это такие термодинамические системы, в которых для одних компонентов, называемых инертными ( $K_i$ ), факторами равновесия являются массы компонентов (т. е. экстенсивные параметры), а для других компонентов, называемых вполне подвижными<sup>1</sup> ( $K_m$ ), факторами равновесия служат их химические потенциалы или другие интенсивные параметры.

Все многообразие природных равновесных систем может быть сведено к трем главным типам.

I — изотермо-изобарические системы с вполне подвижными компонентами (в. п. к.):

$$\begin{aligned}
 G_m^\Sigma &= \sum_1^\Phi G_m = f(T, P, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k), \\
 dG_m^\Sigma &= \sum_1^\Phi dG_m = -S^\Sigma dT + V^\Sigma dP + \\
 &+ \sum_a \sum_1^\Phi \mu_i dm_i - \sum_j^k m_j^\Sigma d\mu_j.
 \end{aligned} \tag{1}$$

<sup>1</sup> Индекс  $m$  (см.  $G_m, F_m, H_m$ ) означает «mobile» — подвижный и употребляется для обозначения термодинамических потенциалов систем с в. п. к.

II — изотермо-изохорические системы с в. п. к:

$$\begin{aligned}
 F_m^\Sigma &= \sum_1^\psi F_m = f(T, V, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k), \\
 dF_m^\Sigma &= \sum_1^\psi dF_m = -S^\Sigma dT + \sum_1^\psi P dV + \\
 &+ \sum_a^i \sum_1^\psi \mu_i dm_i - \sum_j^k m_j^\Sigma d\mu_j.
 \end{aligned} \tag{2}$$

III — изобаро-изоэнтروпические системы с в. п. к.:

$$\begin{aligned}
 H_m^\Sigma &= \sum_1^\psi H_m = f(S, P, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k), \\
 dH_m &= \sum_1^\psi dH_m = - \sum_1^\psi T dS + V^\Sigma dP + \\
 &+ \sum_a^i \sum_1^\psi \mu_i dm_i - \sum_j^k m_j^\Sigma d\mu_j.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Необходимым и достаточным условием равновесия систем с в. п. к., равно как и любых термодинамических систем, является минимальное значение термодинамического потенциала системы:

$$\left. \begin{aligned}
 G_m^\Sigma &= \min & \text{или, что то же:} & & dG_m^\Sigma &= 0, & d^2G_m^\Sigma &> 0, \\
 F_m^\Sigma &= \min & \text{»} & \text{»} & dF_m^\Sigma &= 0, & d^2F_m^\Sigma &> 0, \\
 H_m^\Sigma &= \min & \text{»} & \text{»} & dH_m^\Sigma &= 0, & d^2H_m^\Sigma &> 0,
 \end{aligned} \right\} \tag{4}$$

Из этих общих условий равновесия вытекают следующие важнейшие свойства (признаки) равновесных систем.

1. Интенсивные параметры во всех частях или фазах равновесных систем должны быть равны.
2. Общее число независимых параметров равновесной гетерогенной системы на два превышает число компонентов системы

$$(f^\Sigma = f_{in} + f_{ex} = k + 2). \tag{5}$$

3. Соотношение между числом компонентов, числом фаз и вариантностью (числом степеней свободы) для равновесных систем устанавливается правилом фаз

$$(n = k + 2 - \psi), \tag{6}$$

где с учетом (5)  $n = f_{in}$ ,  $\psi = f_{ex}$ , а  $k = k_i + k_m$ . При произволь-

ных, но определенных интенсивных параметрах:

$$n_{T,P,\mu} = k_i - \psi, \quad (7)$$

$$n_{T,V,\mu} = k_i + 1 - \psi, \quad (8)$$

$$n_{S,P,\mu} = k_i + 1 - \psi. \quad (9)$$

Обратим внимание на то, что указанные признаки равновесных систем являются необходимым, но недостаточным условием равновесия. Достаточным условием равновесия служит только минимум термодинамического потенциала системы, показывающий, что в системе при данных значениях факторов состояния принципиально исключена возможность образования каких-либо новых фаз или их комбинаций. Состояние системы, отвечающее минимуму ее термодинамического потенциала при данных, определенных значениях факторов состояния, принято называть стабильным.

Если же условия равенства интенсивных параметров соблюдены, но в системе возможны какие-либо процессы (в том числе фазовые переходы) с уменьшением термодинамического потенциала системы, то такие состояния определяются как метастабильные. Метастабильные состояния в силу определенных кинетических причин могут сохраняться как угодно долго.

Наряду с равновесными, в природной обстановке в определенных условиях могут осуществляться стационарные состояния систем, т. е. такие состояния, когда условия равновесия (например, равенство интенсивных параметров по фазам) частично не достигнуты, но эти состояния вследствие определенных условий существования системы сохраняются неизменными во времени. Стационарные системы, естественно, характеризуются большим числом независимых параметров (факторов состояния) и соответственно в них возможно большее число сосуществующих фаз, чем в равновесных системах (каждое нарушенное условие равенства интенсивных параметров увеличивает на единицу число независимых параметров и возможных фаз). Стационарная система является стабильной, если данному, определенному значению факторов ее состояния отвечает минимальное значение ее термодинамического потенциала, и метастабильной, если это условие не выполнено. Естественно, что стабильное состояние стационарной системы не является равновесным в том смысле, что в ней возможны процессы выравнивания интенсивных параметров, понижающие ее термодинамический потенциал. Однако стабильные состояния стационарной системы могут сохраняться как угодно долго, пока поддерживается определенная разность значений каких-либо интенсивных параметров в различных частях или фазах системы.

Одним из обычных типов природных стационарных систем (в дальнейшем этот вопрос рассмотрен подробнее) являются системы, в которых давление на твердые фазы не равно (больше) давлению на жидкую или флюидную фазу. Такие системы определяются  $k + 3$

независимыми параметрами. Их факторы состояния и термодинамические потенциалы записываются в следующем виде<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \text{Ia: } G_{ms}^{\Sigma} &= \sum_1^{\psi} G_{ms} = f(T, P^s, P^l, m_a \dots m_i, \mu_i \dots \mu_k), \\ dG_{ms}^{\Sigma} &= \sum_1^{\psi} dG_{ms} = -S^{\Sigma} dT + V^s dP^s + V^l dP^l + \\ &+ \sum_a^j \sum_1^{\psi} \mu_i dm_i - \sum_j^k m_j^{\Sigma} d\mu_j. \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \text{IIa: } F_{ms}^{\Sigma} &= \sum_1^{\psi} F_{ms} = f(T, V^s, V^l \text{ (или } P^l), m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k), \\ dF_{ms}^{\Sigma} &= \sum_1^{\psi} dF_{ms} = -S^{\Sigma} dT - \sum_1^{\psi} P^s dV^s - P^l dV^l \\ & \text{(или } + V^l dP^l) + \sum_d^i \sum_1^{\psi} \mu_i dm_i - \sum_j^k m_j^{\Sigma} d\mu_j. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{IIIa: } H_{ms}^{\Sigma} &= \sum_1^{\psi} H_{ms} = f(S, P^s, P^l, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k), \\ dH_{ms}^{\Sigma} &= \sum_1^{\psi} dH_{ms} = \sum_1^{\psi} T dS + V^s dP^s + V^l dP^l + \\ &+ \sum_a^i \sum_1^{\psi} \mu_i dm_i - \sum_1^{\psi} m_j^{\Sigma} d\mu_j. \end{aligned} \quad (12)$$

В природных условиях системы I и Ia (изотермо-изобарические) характеризуют условия протекания метаморфических и некоторых метасоматических процессов; в условиях II и IIa (изотермо-изохорические) осуществляется большинство метасоматических процессов; системы III и IIIa (изобаро-изоэнтروпические) отражают процесс кристаллизации магматического расплава.

Перейдем теперь к термодинамической характеристике модельных экспериментальных систем. Все экспериментальные исследования проводятся в условиях, когда фактором равновесия является давление; пока еще никому из экспериментаторов не удалось осуществить изохорические минеральные реакции. Подчиненное и специальное (термохимическое) назначение имеют опыты в адиабатических (изоэнтропических) условиях. Таким образом, все исследования минеральных равновесий осуществляются в изотермо-изобарических

<sup>1</sup> Индекс *ms* употребляется для обозначения потенциалов стационарных систем с вполне подвижными компонентами.

условиях. Из приведенного литературного обзора можно видеть, что подавляющее большинство исследований системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  выполнено в условиях закрытой (кроме воды) системы и только в опытах Дж. Хемли (Hemley, 1959<sub>2</sub>) и наших (см. ниже) осуществлялись условия вполне подвижного поведения не только воды, но и других компонентов.

В системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 -$  водный раствор ниже температуры солидуса реализуются три типа моновариантных минеральных равновесий.

1. Реакции без изменения содержания воды и щелочи («твердофазовые реакции») типа  $Анд \rightleftharpoons Му + Кв$ ,  $Кр + Анд \rightleftharpoons Му$ ,  $Анд \rightleftharpoons Сил$  и др.

2. Реакции гидратации — дегидратации типа  $Мс \rightleftharpoons Книш + H_2O$ ,  $Пф \rightleftharpoons Анд + Кв + H_2O$  и т. д.

3. Реакции обменного разложения (гидролиза) с участием воды и калия типа  $Мс + Кв + K^+ + OH^- \rightleftharpoons Книш + H_2O$ ,  $Пф + K^+ + OH^- \rightleftharpoons Мс + Кв + H_2O$  и т. д.

Наиболее просто термодинамически описывается первый тип равновесий, включающий твердофазные реакции. В этих равновесиях вода выполняет только роль среды, передающей давление, и не является фактором состояния; факторы равновесия:  $G = f(T, P, m_{K_2O}, m_{Al_2O_3}, m_{SiO_2})$ .

Термодинамический потенциал системы:

$$dG^{\Sigma} = \sum_1^{\Phi} dG = -S^{\Sigma}dT + V^{\Sigma}dP + \sum_1^{\Phi} \mu_{K_2O} dm_{K_2O} + \quad (13)$$

$$+ \sum_1^{\Phi} \mu_{Al_2O_3} dm_{Al_2O_3} + \sum_1^{\Phi} \mu_{SiO_2} dm_{SiO_2}.$$

Однако масса  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  во всех реакциях заданной системы остается постоянной, если пренебречь незначительной растворимостью различных аллосиликатных фаз. Уравнение смещенного равновесия, характеризующее моновариантное равновесие системы, имеет вид:

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta v^r dP = 0. \quad (14)$$

Свободная энергия реакции при любых  $T$  и  $P$  выразится как

$$\Delta G_{T,P}^r = \Delta G_{T_0,P_0}^r - \int_{T_0}^T \Delta S^r dT + \int_{P_0}^P \Delta V^r dP. \quad (15)$$

Соответственно, приравняв  $\Delta G_{T,P} = 0$ , получим уравнение моновариантной линии на  $T - P$ -диаграмме.

Правило фаз для рассматриваемых равновесий выражается как

$$n = k_i = 2 - \psi = 5 - \psi, \quad (16)$$

где два независимых интенсивных параметра —  $T$  и  $P$ . Следовательно, пятифазные равновесия нонзариантны, четырехфазовые моновариантны, трехфазовые дивариантны.

Отметим также, что если в качестве системы взять весь реактор (ампулу), то добавляется еще одна индифферентная фаза — вода, заполняющая реактор, и один экстенсивный параметр (масса воды или объем при  $P, T = \text{const}$ ).

Реакции гидратации — дегидратации характеризуют изменение содержания воды в дивариантных ассоциациях, и, следовательно, они зависят от химического потенциала воды. Вода является в этих равновесиях вполне подвижным компонентом. Факторы состояния системы:

$$G_m = f(T, P, m_{K_2O}, m_{Al_2O_3}, m_{SiO_2}, \mu_{H_2O}).$$

Термодинамический потенциал системы:

$$\begin{aligned} dG_m^\Sigma = \sum_1^\psi dG_m = & -S^\Sigma dT + V^\Sigma dP + \sum_1^\varphi \mu_{K_2O} d m_{K_2O} + \\ & + \sum_1^\psi \mu_{Al_2O_3} d m_{Al_2O_3} + \sum_1^\varphi \mu_{SiO_2} d m_{SiO_2} - m^\Sigma d\mu_{H_2O}. \end{aligned} \quad (17)$$

Уравнение смещенного равновесия, характеризующее условие моновариантного равновесия системы:

$$d\Delta G_m^r = -\Delta S^r dT + \Delta V^r dP + \Delta m_{H_2O} d\mu_{H_2O} = 0. \quad (18)$$

Рассмотрим это уравнение подробнее. Условие равновесия моновариантной реакции, кроме выражения  $d\Delta G_m^r = 0$  (18), может быть представлено в виде

$$\sum_1^\psi \sum_a^k \Delta m_i d\mu_i = 0. \quad (19)$$

Последнее выражение, представляющее закон действующих масс, чаще прилагают для описания изотермо-изобарических реакций, но оно справедливо и в общем случае, если учитывается полная зависимость  $\mu_i$  от  $T, P$  и  $a_i$ :

$$\begin{aligned} d\mu_i = & \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial a_i}\right) da_i = \\ = & -S_i dT + V_i dP + RT d \ln a_i = \\ = & -S_i dT + V_i dP + RT d \ln N_i + RT d \ln \gamma_i. \end{aligned} \quad (20)$$

Сопоставляя (18), (19) и (20), нетрудно видеть, что

$$\Delta S^r = \sum_1^\psi \sum_a^k \left(-\Delta m_i\right) S_i, \quad (21)$$

$$\Delta V^r = \sum_1^\psi \sum_a^k \left(-\Delta m_i\right) V_i \quad (22)$$

и для вполне подвижного компонента (воды в нашем случае):

$$\begin{aligned}
 & - \sum_1^{\phi} \Delta m_i d\mu_i = - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \\
 & = (- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r) [(- S_{\text{H}_2\text{O}} dT + V_{\text{H}_2\text{O}} dP + RT d \ln N_{\text{H}_2\text{O}} + RT d \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}})].
 \end{aligned} \quad (23)$$

Обратим внимание, что член  $(-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)$  представляет изменение содержания вполне подвижного компонента в твердых фазах, как это видно из уравнения (23), и легко устанавливается анализом конкретных реакций.

Для удобства рассмотрения реакций дегидратации представим уравнение смещенного равновесия в следующем виде

$$\begin{aligned}
 d\Delta G_m^r &= - \Delta S^r dT + \Delta V^s dP^s + V^l dP^l - \\
 & - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r RT d \ln N_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r RT d \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \\
 & = - \Delta S^r dT + \Delta V^s dP^s + (- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}) V_{\text{H}_2\text{O}} dP^l + \\
 & + (- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r) RT d \ln N_{\text{H}_2\text{O}} + (- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r) RT d \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,
 \end{aligned} \quad (24)$$

где  $\Delta V^r = \Delta V^s + V^l$ , а  $V^l = (-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r) V_{\text{H}_2\text{O}}$  [см. уравнение (22)]. Подставим  $V_{\text{H}_2\text{O}} = RT/P$  и внесем  $(-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)$  под знак логарифма. Тогда получим окончательное выражение:

$$\begin{aligned}
 d\Delta G_m^r &= - \Delta S^r dT + \Delta V^s dP^s + RT d \ln (P^l)^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} + \\
 & + RT d \ln (N_{\text{H}_2\text{O}})^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} + RT d \ln (\gamma_{\text{H}_2\text{O}})^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} = 0.
 \end{aligned} \quad (25)$$

Из уравнения (25), очевидно, следуют такие соотношения. Для идеальных растворов, где  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ :

$$\begin{aligned}
 d\Delta G_m^r &= - \Delta S^r dT + \Delta V^s dP^s + RT d \ln (P^l)^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} + \\
 & + RT d \ln (N_{\text{H}_2\text{O}})^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} = - \Delta S^r dT + \Delta V^s dP^s + \\
 & + RT d \ln (P_{\text{H}_2\text{O}})^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)},
 \end{aligned} \quad (26)$$

где  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  — парциальное давление воды.

Если жидкая фаза представлена чистым неидеальным растворителем ( $N_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ), тогда

$$\begin{aligned}
 d\Delta G_m^r &= - \Delta S^r dT + \Delta V^s dP^s + RT d \ln (P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ})^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} + \\
 & + RT d \ln (\gamma_{\text{H}_2\text{O}})^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} = \\
 & = - \Delta S^r dT - \Delta V^s dP^s + RT d \ln (f_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ})^{(- \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} = 0,
 \end{aligned} \quad (27)$$

где  $f_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$  — фугитивность чистой воды.

И, наконец, в общем случае:

$$d\Delta G_m^r = -\Delta S^r dT + \Delta V^s dP^s + RT d \ln (f_{H_2O})^{(-\Delta m_{H_2O}^r)} = 0, \quad (28)$$

где  $f_{H_2O}$  — парциальная фугитивность воды<sup>1</sup> ( $f_{H_2O} = \gamma_{H_2O} \cdot P_{H_2O} = \gamma_{H_2O} \cdot P \cdot N_{H_2O}$ ).

Для рассматриваемых нами реакций гидратации — дегидратации справедливо уравнение (27), поскольку можно пренебречь незначительной растворимостью алюмосиликатных фаз и принять  $N_{H_2O} = 1$ . При этом давление на твердые фазы по условиям эксперимента находится в зависимости от давления (фугитивности) воды. Поэтому правило фаз:

$$n = k_i + 2 - \psi = 3 + 2 - \psi, \quad (29)$$

где два независимых интенсивных параметра:  $T$  и  $f_{H_2O}^0$  (или  $P_{H_2O}$ ).

Отметим также, что если в качестве системы рассматривать весь реактор (ампулу), то добавится еще одна фаза — вода (или пар), занимающая при данных  $T$  и  $P$  определенный объем реактора (экстенсивный параметр — объем или масса воды). Однако по отношению к минеральной системе эта вода, находясь в избытке, играет роль внешней среды, обеспечивающей независимость  $\mu_{H_2O}$  от реакций внутри минеральной системы. Наконец, уравнение моновариантной линии для любых  $T$  и  $P$  будет в общем случае иметь вид:

$$\Delta G_m(T, P) = \Delta G_m(T^0, P^0) - \int_{T^0}^T \Delta S^r dT + \int_{P^0}^P \Delta V^s dP^s + 2,3RT \int_{f_{H_2O}(T^0, P^0)}^{f_{H_2O}(T, P)} d \ln (f_{H_2O})^{(-\Delta m_{H_2O}^r)} = 0. \quad (30)$$

Сопоставляя (24) и (30), можно видеть, что

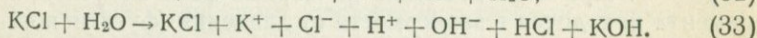
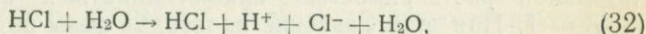
$$\int_{P^0}^P V_{H_2O} dP^l = \int_{f_{H_2O}(T^0, P^0)}^{f_{H_2O}(T, P)} RT d \ln f_{H_2O} = 2,3RT \int_{f_{H_2O}(T^0, P^0)}^{f_{H_2O}(T, P)} d \ln f_{H_2O}. \quad (31)$$

Реакции обменного разложения с участием водных растворов  $KCl$  и  $HCl$  относятся к наиболее сложным из изученных равновесий. По условиям экспериментального задания система представляет на-

<sup>1</sup> Следует заметить, что мы использовали обобщенный коэффициент активности  $\gamma_{H_2O}$ . В ряде случаев полезно различать коэффициент фугитивности  $\gamma_{H_2O}^0$ , характеризующий отклонение от идеальности чистого компонента, и собственно коэффициент активности  $\gamma_{H_2O}^i$ , характеризующий отклонение от идеальности компонента в растворе. Соотношения между ними зависят от условий стандартизации, но в общем случае:  $\gamma_{H_2O} = \gamma_{H_2O}^0 \cdot \gamma_{H_2O}^i$  и  $\ln \gamma_{H_2O} = \ln \gamma_{H_2O}^0 + \ln \gamma_{H_2O}^i$ .

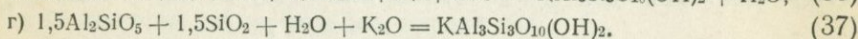
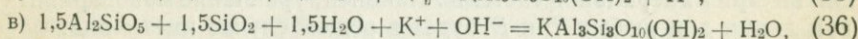
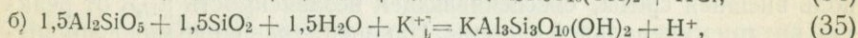
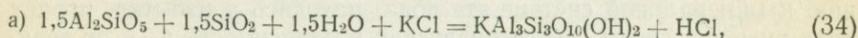
веску из твердого вещества (аморфные смеси  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2O$  или кристаллические фазы) в реакторе (ампуле) с раствором  $KCl$  и  $HCl$ , во много раз превосходящим твердые фазы по содержанию калия и воды.

По условиям проведения опытов независимыми параметрами изучаемой системы являются:  $T$ ,  $P$ ,  $m_{Al_2O_3}$ ,  $m_{SiO_2}$ ,  $\mu_{H_2O}$ ,  $\mu_{KCl}$ ,  $\mu_{HCl}$ . При взаимодействии  $KCl$  и  $HCl$  с водой возможно образование следующих компонентов:



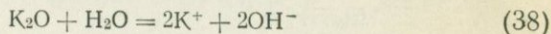
Можно убедиться, что восемь компонентов ( $HCl$ ,  $KCl$ ,  $KOH$ ,  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ), участвующих в этих двух уравнениях, связаны тремя дополнительными условиями электронейтральности системы, и общее число независимых параметров, вносимых  $\mu_{H_2O}$ ,  $\mu_{KCl}$  и  $\mu_{HCl}$ , остается равным трем.

Реакции обменного разложения могут быть выражены различными способами. Например, равновесие  $And + Kв \rightleftharpoons Mc$  может быть представлено в виде:

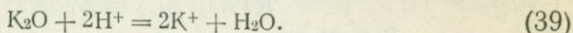


Нетрудно убедиться, что в этом и в других минеральных равновесиях системы хлор участия не принимает и как компонент не является, таким образом, фактором равновесия минеральной системы (его можно обозначить как индифферентный вполне подвижный компонент).

Рассмотрим теперь соотношение между  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $K_2O$  и  $H_2O$ . Они связаны уравнениями:



или



Для уравнений (38) и (39) справедливо соотношение

$$a_{K^+} \cdot a_{OH^-} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} \cdot K_W^{H_2O} \quad (\text{так как } a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_W^{H_2O}), \quad (40)$$

которое показывает, что уравнения (38) и (39) адекватны при данных  $T$  и  $P$ , поскольку различаются константой произведения воды. На каждое из уравнений (38) и (39) на четыре параметра приходится, кроме написанного, еще одно уравнение связи, обусловленное электронейтральностью системы, и общее число независимых параметров равно двум. Одним независимым параметром является  $\mu_{H_2O}$ , вторым независимым параметром может быть или  $\mu_{K_2O}$  или  $\mu_{K^+}$ . Из приведенных уравнений, в частности, следует, что если экспе-

риментально в растворе задается только концентрация калия или KCl, то pH раствора является зависимой величиной.

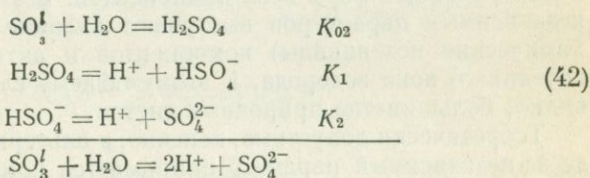
Независимое значение для минеральных равновесий активности (химических потенциалов) ионов водорода или гидроксила обеспечивается независимой и устойчивой концентрацией в растворе массы HCl. В силу индифферентности хлора независимый параметр  $\mu_{\text{HCl}}$  может быть представлен как  $\mu_{\text{H}^+}$  либо  $\mu_{\text{OH}^-}$ , что равнозначно.

Однако если фактором равновесия системы является  $\mu_{\text{H}^+}$  (или  $\mu_{\text{OH}^-}$ ), то ионная форма растворенного компонента ( $\text{K}^+$ ) не может быть независимым параметром, что следует хотя бы из уравнения (38) или (39). Рассмотрим этот важный вопрос в общем виде.

Возьмем следующую простую модель. Пусть, например, в равновесии с раствором находится газ серного ангидрида. Тогда очевидно:

$$\mu_{\text{SO}_3}^l = \mu_{\text{SO}_3}^V \quad \text{и} \quad \frac{a_{\text{SO}_3}^l}{a_{\text{SO}_3}^V} = l^{-\frac{\mu^{0l} - \mu^{0V}}{RT}} = K_{01}, \quad (41)$$

где  $K_{01}$  — константа распределения, а индексы  $V$  и  $l$  — соответственно газ (пар) и раствор. Растворение  $\text{SO}_3$  в воде выражается в гидратации и последующей диссоциации серной кислоты, протекающих по схеме:



Условие равновесия на каждой из ступеней процесса определится из общего соотношения закона действующих масс:

$$\mu_{\text{SO}_3}^l + \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}; \quad - \sum_a^K \Delta m_i \mu_i = 0,$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{HSO}_4^-} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{HSO}_4^-} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{SO}_4^{2-}}. \quad (43)$$

Из уравнений (43) следует:

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{SO}_3}^l \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = e^{-\frac{\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 - \mu_{\text{SO}_3}^{0l} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{RT}} = K_{02}, \quad (44)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = e^{-\frac{\mu_{\text{H}^+}^0 + \mu_{\text{HSO}_4^-}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0}{RT}} = K_1, \quad (45)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = e^{-\frac{\mu_{\text{H}^+}^0 + \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^0 - \mu_{\text{HSO}_4^-}^0}{RT}} = K_2. \quad (46)$$

Сопоставляя уравнения (41)—(46) и заменяя произведение постоянных  $K_{01} \cdot K_{02} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$  константой  $K_0$ , получим общую зависимость:

$$a_{\text{SO}_3} = \frac{a_{\text{SO}_3}^I}{K_{01}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{K_0} = \frac{a_{\text{HSO}_3^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{K_0 \cdot K_1} = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{K_0 \cdot K_1 \cdot K_2} \quad (47)$$

Уравнение (47) выражает зависимость между общей, валовой активностью компонента и активностями отдельных ионных форм. Оно показывает, что активности отдельных ионных форм, кроме общих для всех частиц зависимостей от температуры, давления, концентрации и ионной силы раствора, определяются еще и активностями ионов водорода — рН раствора.

Отсюда следует, что для простых по составу растворов (строго — растворов одного компонента), где рН определяется концентрацией растворенного компонента, активности различных форм компонента отличаются на постоянные величины и в равной степени могут быть представлены как независимые параметры.

В общем случае — в сложных по составу растворах — изменение концентрации какого-либо компонента влияет не только на коэффициенты активности других компонентов, но (и это главное) вызывает изменение рН раствора, и, следовательно, активности ионизированных форм всех компонентов. В этом случае в качестве независимых параметров выступают валовые активности (точнее, химические потенциалы) компонентов и активность (химический потенциал) иона водорода. К этому общему случаю относится, очевидно, большинство природных систем.

Теоретически допустима, конечно, и альтернативная модель, когда за независимый параметр принимается ионная форма компонента, а валовая концентрация его в растворе изменяется зависимым образом. Но такая модель неприложима к экспериментальным системам, и вряд ли она осуществляется в природных условиях.

Таким образом, экспериментальные минеральные равновесия с реакциями обменного разложения характеризуются следующими факторами равновесия:

$$G_m = \sum_1^{\psi} G_m = f(T, P, m_{\text{Al}_2\text{O}_3}, m_{\text{SiO}_2}, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{K}_2\text{O}}, \mu_{\text{H}^+}).$$

Однако реакции обменного разложения зависят от активности ионов калия и водорода. Поэтому корректное определение и расчет этих равновесий требуют предварительного изучения зависимости  $a_{\text{K}^+}$  от  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{H}^+}$ . Если эта зависимость неизвестна, то замена  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  на  $a_{\text{K}^+}$ , конечно, приближительна, и величина ошибки обратна степени диссоциации компонента (для сильных электролитов она меньше). Описание реакций гидролиза через ионные формы отражает предполагаемые реальные формы протекания обменных реакций и дает возможность рассчитать соответствующие равновесия. Эти

преимущества нередко полностью оправдывают известную термодинамическую нестрогость.

Мы отмечали выше, что выражение реакций гидролиза через  $H^+$  или  $OH^-$  полностью адекватно для данных  $T$  и  $P$ . Однако с изменением  $T$  и  $P$  величины соответствующих термодинамических потенциалов будут различаться. Поэтому следует обратить внимание на то, что термодинамические описания и расчет реакций при переменных  $T$  и  $P$  всегда должны производиться для электронейтральных систем [уравнение (36)], так как в противном случае из расчета выпадают теплоты ионизации, существенно различные для разных ионов при различных температурах. Это особенно важно для реакций с участием ионов  $H^+$ , так как относительно  $H^+$  многими исследователями термодинамические характеристики ионов стандартизируются и при повышенных температурах.

Приведем теперь термодинамические характеристики исследуемой системы в ионной форме, заменив соответственно  $\mu_{H^+}$  на  $\mu_{OH^-}$ :

$$\begin{aligned}
 G_m^\Sigma &= \sum_1^\Phi G_m = f(T, P, m_{Al_2O_3}, m_{SiO_2}, \mu_{H_2O}, \mu_{K^+}, \mu_{OH^-}), \\
 dG_m^\Sigma &= \sum_1^\Phi dG_m = -S^\Sigma dT + V^\Sigma dP + \sum_1^\Phi \mu_{Al_2O_3} dm_{Al_2O_3} + \\
 &+ \sum_1^\Phi \mu_{SiO_2} dm_{SiO_2} - \sum_1^\Phi m_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \\
 &- \sum_1^\Phi m_{K^+} d\mu_{K^+} - \sum_1^\Phi m_{OH^-} d\mu_{OH^-}. \quad (48)
 \end{aligned}$$

Уравнение смещенного равновесия любой моновариантной реакции запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 d\Delta G_m &= -\Delta S^r dT + \Delta V^r dP - \Delta m_{H_2O}^q d\mu_{H_2O} - \Delta m_{K^+}^r d\mu_{K^+} - \\
 &- \Delta m_{OH^-}^z d\mu_{OH^-} = 0. \quad (49)
 \end{aligned}$$

Сопоставляя уравнение смещенного равновесия с обычной формой закона действующих масс (19) и выполняя преобразования, аналогичные сделанным выше [уравнения (20)–(28)], уравнение (49) раскроем следующим образом:

$$\begin{aligned}
 d\Delta G_m &= -[\Delta S^s + (-\Delta m_{H_2O}^r)S_{H_2O} + (-\Delta m_{K^+}^r)S_{K^+} + \\
 &+ (-\Delta m_{OH^-}^r)S_{OH^-}] dT + [\Delta V^s + (-\Delta m_{H_2O}^r)V_{H_2O} + \\
 &+ (-\Delta m_{K^+}^r)V_{K^+} + (-\Delta m_{OH^-}^r)V_{OH^-}] dP - \\
 &- \Delta m_{H_2O}^r RT d \ln a_{H_2O} - \Delta m_{K^+}^r RT d \ln a_{K^+} - \\
 &- \Delta m_{OH^-}^r RT d \ln a_{OH^-} = 0. \quad (50)
 \end{aligned}$$

Преобразуем, используя показанные выше зависимости, уравнение (50) в удобную для расчетов форму:

$$d\Delta G_m = - [\Delta S^s + (-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r) S_{\text{H}_2\text{O}}] dT + \Delta V^s dP + \\ + 2,3 RT d \lg (f_{\text{H}_2\text{O}}^0)^{(-\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r)} + 2,3 RT d \lg K_a + \\ + d\Delta G^0_{(\text{K}^+, \text{OH}^-)} = 0, \quad (51)$$

где

$$K_a = (a_{\text{K}^+})^{(-\Delta m_{\text{K}^+}^r)} \cdot (a_{\text{OH}^-})^{(-\Delta m_{\text{OH}^-}^r)}$$

и

$$d\Delta G^0_{(\text{K}^+, \text{OH}^-)} = - [(-\Delta m_{\text{K}^+}^r) S_{\text{K}^+} + (-\Delta m_{\text{OH}^-}^r) S_{\text{OH}^-}] dT + \\ + [(-\Delta m_{\text{K}^+}^r) V_{\text{K}^+} + (-\Delta m_{\text{OH}^-}^r) V_{\text{OH}^-}] dP.$$

Интегрируя уравнение (51), можно получить значения изменения свободной энергии реакции, а при  $\Delta G^r_{m(T,P,K_a)} = 0$  — уравнение моновариантной линии на диаграмме в координатах интенсивных параметров.

Поскольку в реакциях обменного разложения можно также принять, что  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  и давление на твердые фазы находится в зависимости от давления (фугативности) паров воды, то правило фаз для рассматриваемых систем будет иметь вид:

$$n = K_i + K_m + 2 - \psi = 2 + 4 - \psi, \quad (52)$$

где  $k_i = 2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ),  $k_m = 2$  ( $\text{K}^+$  и  $\text{OH}^-$ , или  $\text{H}^+$ ). Из правила фаз следует, что геометрической моделью системы будет четырехмерная диаграмма в координатах  $T - P - a_{\text{K}^+} - a_{\text{OH}^-}$  (или  $a_{\text{H}^+}$ ), где шестифазовым ассоциациям будут отвечать неинвариантные точки, пятифазовым — моновариантные линии, четырехфазовым — дивариантные поверхности, трехфазовым — трехвариантные объемы и двухфазовым (когда все интенсивные параметры произвольны) — четырехмерные гиперобъемы. Система для графического анализа неэлементарна.

Для упрощения экспериментального исследования и графического анализа изучение системы проводится в изобарических условиях при определенном соотношении  $\text{K}^+/\text{H}^+$  (или, что то же,  $\text{K}^+/\text{OH}^-$ ). Тогда число интенсивных параметров сокращается на два:

$$n_{T, \text{K}^+/\text{H}^+} = K_i + 2 - \psi = 2 + 2 - \psi, \quad (53)$$

где виртуальные интенсивные параметры  $T$  и  $K_a$  (или  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ ). Соответственно неинвариантные ассоциации (точки на диаграмме  $T - \lg a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ ) четырехфазовые, моновариантные (линии) — трехфазовые и дивариантные (поля) — двухфазовые. Нетрудно убедиться, что диаграмма  $T - \lg a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  представляет сечение (если  $\lg a_{\text{K}^+}$  или  $\lg a_{\text{H}^+} = \text{const}$ ) или проекцию этих сечений четырехмерной

диаграммы  $T - P - \lg a_{K^+} - \lg a_{H^+}$  (или  $\lg a_{OH^-}$ ). Сопоставление этих сечений для разных  $P$  дает возможность проведения наглядного графического анализа равновесий в зависимости от  $T, P, \lg a_{K^+}/a_{H^+}$ .

### Экспериментальные критерии равновесия

Экспериментальное определение условий равновесной кристаллизации и стабильности минеральных фаз и ассоциаций составляет предмет особых затруднений экспериментаторов. Существует объективная сложность решения этого кардинального вопроса экспериментальных исследований, связанная с тем, что необходимый и достаточный критерий равновесия — минимум термодинамического потенциала — непосредственно экспериментально не устанавливается. Для оценки с этих позиций минеральных равновесий необходим корректный расчет всех возможных стабильных и метастабильных состояний системы — задача очень трудоемкая, а нередко просто невыполнимая из-за отсутствия надежных термодинамических данных. Другие критерии равновесия, например, соответствие правилу фаз, хотя и необходимы, но, как мы отмечали, недостаточны для безусловного определения состояния равновесия. Естественно поэтому, что экспериментальное определение условий равновесия основывается на косвенных признаках и, следовательно, зависит от методических возможностей и ухищрений исследователей.

Если обратиться к анализу литературных данных по системе, становится очевидным, что главные расхождения в результатах экспериментальных исследований связаны как раз с методикой проведения экспериментов. Все экспериментальные исследования по системе, если их рассматривать с позиции методического подхода к определению условий равновесной кристаллизации минеральных фаз, могут быть разделены на две группы.

К одной группе, в которую попадают, пожалуй, большинство работ (например, Ervin, Osborn, 1951; Roy, Osborn, 1952; 1954; Sand et al., 1957; Aramaki, Roy, 1963; Хитаров и др., 1963; Kennedy, 1965, 1959; Yoder, Eugster, 1955; Segnit, Kennedy, 1961; Velde, 1963, 1969 и многие другие), могут быть отнесены исследования, где за поля стабильности принимаются поля устойчивого синтеза минеральных фаз и ассоциаций. Специальные приемы достижения и определения условий равновесия в этих работах не используются. Необходимо отдать должное этим исследованиям в историческом аспекте и признать, что определение полей синтеза является первым неизбежным этапом любых экспериментальных исследований. Но все-таки следует отметить, что в настоящее время данные таких исследований, в которых вопрос достижения равновесия специально не изучен, не могут быть использованы для определения полей стабильности, а характеризуют только поля их синтеза.

Ко второй группе отнесены работы, в которых для достижения равновесия или суждения об этом предприняты те или иные методи-

ческие приемы исследования. Работы, объединенные в эту группу, разнохарактерны: некоторые специально направлены на рассмотрение путей и методов достижения и определения условий стабильности, в других эти вопросы обсуждаются попутно, но для достижения равновесий использованы специальные методические приемы.

Таким специальным приемом установления равновесия является метод моновариантной реакции (Fyfe, Hollander, 1964; Neuhaus, Heide, 1965; Evans, 1965; Newton, 1969; Althaus, 1966<sub>2</sub>, 1967; Matsushima et al., 1967; Richardson et al., 1967, 1969; Иванов и др., 1969; Жариков, Шмулович, 1969). Этот метод заключается в том, что в качестве исходного материала в опытах используются все кристаллические фазы, участвующие в какой-либо моновариантной реакции. Исчезновение в процессе опыта (или тенденция к этому) какой-либо дивариантной ассоциации служит признаком ее метастабильности в условиях опыта. Различные исследователи применяют этот метод с некоторыми вариантами: в одних случаях кристаллические фазы растирают и тщательно перемешивают, в других случаях одну из дивариантных ассоциаций вводят в виде порошка кристаллических фаз, другую — в виде монокристаллов. Различаются и исходные материалы — природные или искусственные минералы; различны способы определения изменения количества фаз: взвешивание, рентген и т. д.

Основным преимуществом метода моновариантной реакции является отсутствие стадии образования зародышей. При использовании аморфных смесей на этой стадии часто возникают зародыши метастабильных фаз, значительно усложняющие общую картину.

Однако применение метода моновариантной реакции ставит перед экспериментатором дополнительные задачи. Прежде всего необходимо предварительный синтез всех фаз, входящих в моновариантное равновесие. Использование природных минералов, как это делают большинство экспериментаторов, нежелательно, так как в них обычно примесь других компонентов, что приводит к соответствующей неопределенности результатов. Далее при исследованиях методом моновариантной реакции необходима уверенность, что изучаемое равновесие является стабильным, так как не только возможно, но и практикуется изучение моновариантных реакций в метастабильной области, если стабильная область вследствие определенных причин представляется неблагоприятной для исследования (см., например, Evans, 1965; Newton, 1966<sub>1</sub>; Richardson et al., 1969 и др.). Наконец, следует иметь в виду, что для некоторых моновариантных реакций (особенно твердофазовых) скорость реакции все же оказывается слишком малой, и существенную роль в этом случае, естественно, играют кинетические факторы.

Еще один метод исследования условий равновесия минеральных ассоциаций, предложенный некоторыми экспериментаторами (Hopley, 1967; Fyfe, 1969), заключается в определении растворимости и равновесной концентрации каких-либо компонентов в растворе. Точки перехода определяются графическим сопоставлением рав-

новесных концентраций в зависимости от  $P$  (при  $T = \text{const}$ ) и от  $T$  (при  $P = \text{const}$ ). Приложения этого метода единичны, и он пока недостаточно экспериментально проверен.

Экспериментальные исследования системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  в присутствии водного раствора  $KCl$  и  $HCl$  нами проводились и методом моновариантной реакции, и путем определения полей равновесий по полям синтеза. Практика показала, что не только метод моновариантной реакции, но и метод «полей синтеза» может быть с успехом использован для установления условий равновесия фаз, но при обязательном учете и строгой интерпретации кинетики их кристаллизации.

Для получения кинетических характеристик нами использован обычный метод выявления зависимости изменения количества фаз от времени опыта (при постоянной температуре). Кроме того, был разработан и широко применялся (Фонарев, 1968, 1971) новый «изохронный» метод определения условий стабильности фаз по зависимости изменения количества фазы от температуры (при постоянном времени опытов). Последний метод кажется особенно перспективным, так как он не требует постановки специальных кинетических опытов разной продолжительности (в том числе и очень длительных) и не ограничен требованием предварительного определения характера реакции. Рассмотрим некоторые использованные нами зависимости.

Приложение кинетических характеристик для определения условий равновесий основано на известной связи термодинамических и кинетических параметров. Для любой обратимой реакции, например,  $aA + bB \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} cC + dD$ , константы скорости прямой ( $K_1$ ) и обратной ( $K_2$ ) реакций связаны с константой равновесия ( $K_a$ ) и изменением изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G^r$ ) следующими зависимостями:

$$K_a = \frac{K_1}{K_2}, \quad (54)$$

$$\ln K_a = \ln K_1 - \ln K_2, \quad (55)$$

$$\Delta G^r = \Delta G_0^r + RT \ln K_a, \quad (56)$$

$$\ln K_a = \ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta G^r - \Delta G_0^r}{RT}. \quad (57)$$

Из них следует, что соотношение констант скоростей прямой и обратной реакций определяется разностью свободных энергий системы. Очевидно также, что чем больше эта разность, тем больше результирующая скорость реакции (прямой или обратной, что зависит от знака  $\Delta G^r$ ).

В состоянии равновесия

$$\Delta G_0^r = - RT \ln K_a. \quad (58)$$

Подставляя известные зависимости

$$\Delta G'_0 = \Delta H'_0 - T \Delta S'_0 \quad (59)$$

и  $K = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  (уравнение Аррениуса), а также (55), последовательно получим

$$\begin{aligned} \ln K_a^0 &= \ln K_1^0 - \ln K_2^0 = -\frac{\Delta G'_0}{RT_0}; \\ (\ln A_1 - \ln A_2) - \left(\frac{E_1}{RT_0} - \frac{E_2}{RT_0}\right) &= -\frac{\Delta H'_0}{RT_0} + \frac{\Delta S'_0}{R}. \end{aligned} \quad (60)$$

Для состояний, отличающихся от состояния равновесия, например, по температуре, использу

$$\begin{aligned} \Delta G^r &= \Delta G'_0 + \Delta_T(\Delta G'_0) = \Delta H'_0 + \Delta_T(\Delta H'_0) - T(\Delta S'_0) + \Delta_T(\Delta S'_0) = \\ &= \Delta H'_0 + \Delta C_p(T - T_0) - T[\Delta S'_0 + \Delta C_p(\ln T - \ln T_0)], \end{aligned}$$

получим в общем виде:

$$\begin{aligned} \ln A_1 - \ln A_2 - \left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) &= -\frac{\Delta H'_0 + \Delta C_p(T - T_0)}{RT} + \\ &+ \frac{\Delta S'_0 + \Delta C_p \ln(T/T_0)}{R}. \end{aligned} \quad (61)$$

Теперь можно отождествить:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \Delta H'_0 + \Delta C_p(T - T_0) = \Delta H'_0 \quad (62)$$

и

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = S \Delta'_0 + \Delta C_p \ln \frac{T_1}{T_0} = \frac{\Delta S^r}{R}, \quad (63)$$

полагая, что разность энергий активаций прямой и обратной реакций обусловлена теплотой реакции, а отношение частотных факторов — энтропией реакции. Уравнения (59)—(63) показывают общую обусловленность кинетических характеристик термодинамическими параметрами реакции. При этом существенно, что чем больше  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакций, тем выше результирующая скорость реакции. Обратим внимание, что из уравнений (54)—(63) следует, что

$$\frac{K_1}{K_2} \approx v \cdot e^{-\frac{\Delta H^r}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^r}{R}}, \quad (64)$$

т. е. отношение констант скоростей реакций находится в степенной зависимости от термодинамических констант реакций. Поэтому при существенных  $\Delta H^r$  и  $\Delta S^r$ , при незначительном «переступании» равновесия  $K_1 \gg K_2$  реакция протекает практически необратимо.

Скорость необратимой реакции  $aA + bB \xrightarrow{K_1} cC + dD$  равна:

$$W = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{d\tau} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{d\tau} = -\frac{1}{d} \frac{d[D]}{d\tau}. \quad (65)$$

Соответственно для реакции нулевого порядка:

$$W = K_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (66)$$

первого порядка:

$$W = K_1 [B] = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [B], \quad (67)$$

второго порядка:

$$W = K_1 [A] [B] = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) [A] [B] \quad (68)$$

и т. д.

Нетрудно видеть, что увеличение исходной концентрации и температуры вызывает увеличение скорости реакции.

Для более наглядного выражения зависимости скорости реакции от температуры представим  $\ln K_1 = \ln A_1 - \frac{E_1}{RT}$  и возьмем производную по температуре:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{d \ln A_1}{dT} + \frac{E_1}{RT^2}. \quad (69)$$

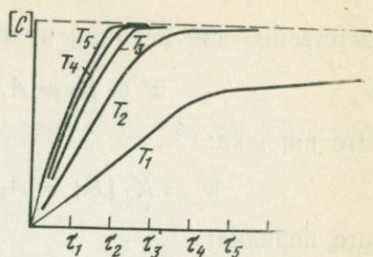
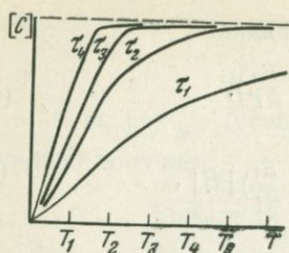
Анализируя (69), можно видеть, что  $d \ln K_1/dT$  всегда положительна, причем увеличение  $T$  уменьшает «активационный барьер» ( $E_1/RT^2$ ) реакций и увеличивает число активных состояний (фактор  $A$ ). Нетрудно видеть также (поскольку  $[A]$ ,  $[B]$  не зависят от температуры), что для реакции любого порядка:

$$\frac{d \ln W}{dT} = \frac{d \ln K}{dT}.$$

Рассмотренные соотношения скоростей реакций и температуры показывают целесообразность использования их для установления условий стабильной кристаллизации фаз путем сопоставления количеств фаз в зависимости от температуры при постоянном времени опыта. Предлагаемый «изохронный метод» имеет, как мы отмечали, определенные преимущества перед обычным изотермическим (в зависимости от времени). Изохронный метод оказался весьма чувствительным (поскольку  $K$  и  $W$  очень сильно зависят от температуры) и удобным, так как применение его не требует специальных опытов различной (в том числе и очень значительной) длительности.

При экспериментальном исследовании системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (или водный раствор  $KCl$  и  $HCl$ ) нами использованы в качестве исходных материалов как смеси кристаллических фаз, так и аморфные смеси. При этом в общем случае возможны следующие соотношения:

а) из исходной смеси ( $A, B$ ) образуются только стабильные фазы ( $C, D$ ), например  $aA \rightarrow cC$  (реакция первого порядка) или  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  (реакция второго порядка);



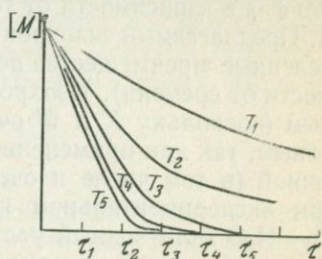
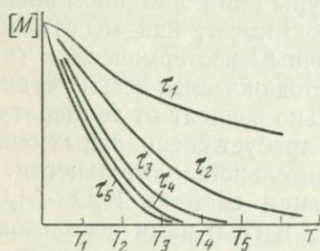
Фиг. 1. Графики зависимости стабильных фаз  $C$  от температуры  $T$  при  $\tau = \text{const}$

Фиг. 2. Графики зависимости стабильных фаз  $C$  от времени  $\tau$  при  $T = \text{const}$

б) исходная смесь фаз является метастабильной:  $mM \rightarrow cC$  или  $mM + nN \rightarrow cC + dD$ ;

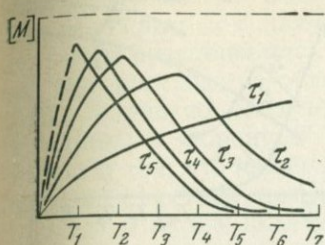
в) из исходной смеси возникают первоначально метастабильные фазы, которые в дальнейшем переходят в стабильные:  $aA \rightarrow mM \rightarrow cC$  или  $aA + bB \rightarrow mM + nN \rightarrow cC \rightarrow dD$  (т. е. имеет место последовательная реакция).

Поскольку порядок реакции несуществен для выявления влияния температуры, ограничимся рассмотрением реакций первого порядка, кинетические уравнения и графические зависимости которых хорошо известны. Анализ уравнений (65) и (67) в дифференциальной и интегральной форме, который для краткости мы здесь опускаем (см. Фонарев, 1968, 1971), показывает, что семейства кривых  $B = f(\tau)$  при  $T = \text{const}$  и  $B = f(T)$  при  $\tau = \text{const}$  в принципе однотипны. На диаграммах приведены схематизированные графики количества стабильных ( $C$ ) и метастабильных ( $M$ ) фаз — температура (при  $\tau = \text{const}$ ) и время (при  $T = \text{const}$ ) соответственно для случаев:  $A \rightarrow C$  (фиг. 1 и 2),  $M \rightarrow C$  (фиг. 3 и 4) и  $A \rightarrow M \rightarrow C$  (фиг. 5 и 6). Наибольший интерес здесь представляет последний случай

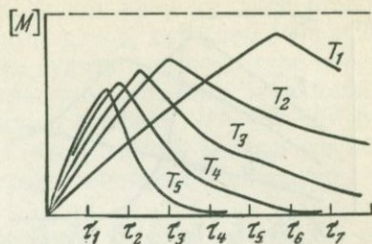


Фиг. 3. Графики зависимости метастабильных фаз  $M$  от температуры  $T$  при  $\tau = \text{const}$

Фиг. 4. Графики зависимости метастабильных фаз  $M$  от времени  $\tau$  при  $T = \text{const}$



Фиг. 5. Графики изменения количества промежуточной (метастабильной) фазы  $M$  в зависимости от температуры  $T$  при  $\tau = \text{const}$

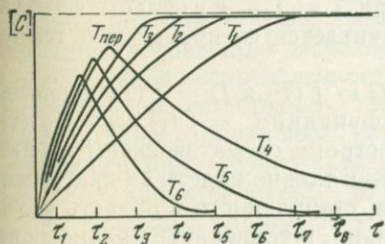


Фиг. 6. Графики изменения количества промежуточной (метастабильной) фазы  $M$  в зависимости от времени  $\tau$  при  $T = \text{const}$

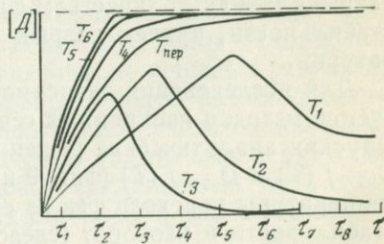
последовательной реакции с образованием промежуточной метастабильной фазы. Обратим внимание на зависимость экстремума количества метастабильной фазы от температуры и времени. Особо отметим, что при малых  $\tau$  и  $T$  экстремум может быть не достигнут, и график  $M = f(T)$  или  $M = f(\tau)$  будет сходен с таковым для стабильной фазы.

При экспериментальных исследованиях нередко приходится сталкиваться со случаями, когда фаза, стабильная при высоких температурах, образуется как метастабильная при более низких температурах. И, наоборот, фаза, стабильная при низких температурах, продолжает метастабильно кристаллизоваться в условиях более высоких температур (примером могут служить разбираемые ниже реакции  $\text{Анд} + \text{Кр} \rightarrow \text{Му}$ ,  $\text{Мс} \rightarrow \text{Сн} + \text{Кр} + \text{Н}_2\text{О}$ ,  $\text{Мс} + \text{Кв} \rightarrow \text{Сн} + \text{Анд} + \text{Н}_2\text{О}$ ).

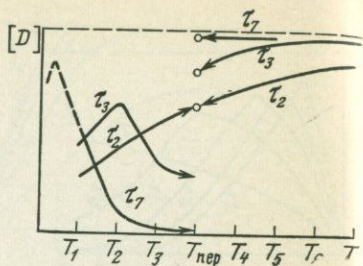
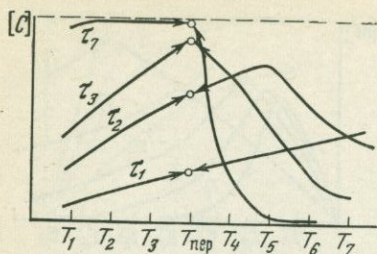
Для характеристики этих случаев исследуем графически зависимости количества фаз от  $T$  и  $\tau$ . Пусть фаза  $C$  стабильна при низких температурах  $T(T_1, T_2, T_3) < T_{\text{пер}}$  и метастабильна при высоких



Фиг. 7. Изменение количества фазы  $C$  при переходе из области стабильности в область метастабильности при  $T = \text{const}$  и  $\tau = \text{var}$ ;  $T_1 < \dots < T_{\text{пер}} < \dots < T_6$



Фиг. 8. Изменение количества фазы  $D$  при переходе из области метастабильности в область стабильности при  $T = \text{const}$  и  $\tau = \text{var}$ ;  $T_1 < \dots < T_{\text{пер}} < \dots < T_6$



Фиг. 9. Изменение количества фазы  $C$  при переходе из области стабильности в область метастабильности при  $\tau = \text{const}$  и  $T = \text{var}$ ;  $\tau_1 < \dots < \tau_7$

Фиг. 10. Изменение количества фазы  $D$  при переходе из области метастабильности в область стабильности при  $\tau = \text{const}$  и  $T = \text{var}$ ,  $\tau < \dots < \tau_7$

$T(T_4, T_5, T_6) > T_{\text{пер}}$ , а фаза  $D$ , наоборот, метастабильна при  $T(T_1, T_2, T_3) < T_{\text{пер}}$  и стабильна при  $T(T_4, T_5, T_6) > T_{\text{пер}}$  ( $T_{\text{пер}}$  — температура перехода из области стабильности в область метастабильности и наоборот). На фиг. 7 и 8 представлены графики  $C = f(\tau)$  и  $D = f(\tau)$  при разных значениях  $T$ . Не останавливаясь на детальном разборе изменения количества фаз со временем и температурой, которое достаточно ясно из приведенных графиков, отметим лишь, что поведение фаз  $C$  и  $D$  различно в метастабильной области. Как показано на фиг. 5—6, с уменьшением температуры максимум на кривой количество метастабильной фазы — время смещается в сторону больших значений  $\tau$ . Вместе с этим возрастает и максимальный выход промежуточного продукта реакции (метастабильной фазы). Это приводит к тому, что количество фазы  $C$  в области ее метастабильности ( $T_{\text{пер}} < T$ ) при  $T \rightarrow T_{\text{пер}}$  (с уменьшением температуры) стремится к ее количеству при  $T = T_{\text{пер}}$  (фиг. 7). Фаза  $D$  метастабильна в области  $T < T_{\text{пер}}$  (фиг. 8). Поэтому при  $T \rightarrow T_{\text{пер}}$  (с возрастанием температуры) количество ее непрерывно уменьшается (при  $\tau \rightarrow \tau_{\text{max}}$ ), что обуславливает существование разрыва между количеством фазы при  $T = T_{\text{пер}}$  и в области ее метастабильности, причем разрыв увеличивается со временем и температурой.

Для исследования зависимостей  $C = f(T)$  и  $D = f(T)$  воспользуемся методом изохронных сечений функций  $C = f(\tau)$  и  $D = f(\tau)$ . Опуская аналитические решения, построим схематические графики  $C = f(T)$  и  $D = f(T)$  (фиг. 9 и 10). Как можно видеть из диаграмм, температуры перехода фаз из области стабильности в область метастабильности и наоборот (следовательно, и температура равновесия фаз) могут быть установлены при проведении серии изохронных опытов в определенном интервале температур. Для решения этой задачи более благоприятно сравнительно длительное время эксперимента (графики при  $\tau = \tau_3, \tau_7$ ). В этом случае температура перехода

четко фиксируется по перегибу графика (фаза  $C$ ) или по резкому скачку количества фазы ( $D$ ). При малом времени эксперимента (графики при  $\tau = \tau_1$  для фазы  $C$  и при  $\tau = \tau_2$  для фазы  $D$ ) в общем случае не представляется возможным судить о температуре перехода. При переходе из области стабильности в область метастабильности возможно смещение максимума графика  $[C] = f(T)$  (при  $\tau = \text{const}$ ) в сторону  $T > T_{\text{пер}}$ . В этом случае можно говорить только о том, что температура перехода лежит вне температуры максимума (перегиба графика).

Если известны кинетические константы (порядок реакции, константа скорости), не представляет труда подобрать наиболее подходящее время опытов для определения  $T_{\text{пер}}$ . Практически это может быть проделано экспериментально (без дополнительных сложностей с определением кинетических констант) путем проведения опыта при  $T = \text{const}$  и переменном времени (лучше, если  $T$  заведомо ниже  $T_{\text{пер}}$ ). Кроме того, по общему виду графиков  $[C] = f(T)$  и  $[D] = f(T)$  можно судить, достаточно ли время эксперимента, не прибегая даже к специальным опытам. В этом случае количество фазы  $C$  до  $T = T_{\text{пер}}$  должно сохранять максимальное и постоянное значение в достаточно большом интервале температур (низкотемпературная ветвь графика  $[C] = f(T)$  практически горизонтальна), а количество фазы  $M$  должно резко падать в интервале  $0 < T < T_{\text{пер}}$  и возрасти при  $T > T_{\text{пер}}$ .

Таким образом, можно резюмировать, что изохронные кинетические опыты для фаз постоянного состава позволяют установить их стабильное или метастабильное состояние в исследуемом интервале температур, а также температуру равновесий изучаемых реакций. Следует подчеркнуть, что полученные закономерности, строго говоря, применимы только для фаз постоянного состава. В случае переменности состава фаз возможно изменение их состава и количества с температурой, вне зависимости от кинетики реакций. Поэтому к ним должны быть применимы более сложные построения. С другой стороны, очевидно, что в действительности реакции кристаллизации фаз могут носить значительно более сложный характер, чем использованные нами упрощенные схемы. А это, в свою очередь, может повлечь за собой изменение некоторых выявленных соотношений, усложнение зависимости количества фазы — температура и известную неопределенность в трактовке полученных результатов. Эти случаи, естественно, также требуют более сложных построений и даже специальных экспериментальных исследований по кинетике реакций. Однако следует подчеркнуть, что выявление кинетических характеристик — практически единственный путь получения надежных данных об условиях стабильной или метастабильной кристаллизации фаз.

## II. ЗАВИСИМОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Исследование минеральных равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  в зависимости от температуры и давления включает: а) топологический анализ системы и построение схемы общей  $T - P$ -диаграммы; б) экспериментальное изучение равновесий опорных реакций при  $P_{H_2O} = P_s = 1000 \text{ кг/см}^2$ ; в) термодинамический расчет и построение общей  $T - P$ -диаграммы мультисистемы с опорой на экспериментальные данные.

### Схема общей $T - P$ -диаграммы мультисистемы

Рассмотрим сначала принципиальную схему строения диаграммы для области  $T - P$ , отвечающей условиям метаморфизма. Ограничимся следующими фазами системы: калиевый полевошпат, мусковит, корунд, диаспор, муллит, андалузит, силлиманит, кианит, каолинит, пирофиллит, кварц. Мы не будем рассматривать полиморфные разновидности  $SiO_2$  и примем кварц в качестве одной фазы, так как это не вызовет каких-либо принципиальных изменений в топологии мультисистемы. При построениях также исключим жидкую фазу (расплав). Таким образом,  $T - P$ -диаграмма системы включает поля стабильности 11 фаз.

Число виртуальных инертных компонентов равно трем [соотношения (13) и (17):  $K_2O, Al_2O_3, SiO_2$ ]. Отсюда согласно правилу фаз [соотношения (16) и (29)]:  $n = k + 2 - 4 = 5 - 11 = -6$ . Рассматриваемая система относится к шестивариантной трехкомпонентной мультисистеме. Все равновесия в ней могут быть представлены графически на многопучковой диаграмме состояния (Коржинский, 1957). Число стабильных и метастабильных точек на диаграмме  $h = C_{k+2-n}^{k+2} = 462$  (по пять фаз в каждой точке). Число стабильных и метастабильных моновариантных линий, отвечающих равновесию четырех фаз,  $l = C_{k+2-n}^{k+1} = 330$ . В соответствии с топологией диаграмм, каждая моновариантная линия проходит через  $(1 - n) = 7$  неинвариантных точек. Система содержит  $(1 - n)!$  вариантов при формальном построении. Очевидно, что формальное построение топологической схемы такой сложной диаграммы является по меньшей мере неблагоприятной задачей.

Однако эта задача значительно облегчается благодаря особенностям расположения фигуративных точек рассматриваемых фаз на диаграмме составов системы. Действительно, составы *Кпш*, *Мс*, и *Кр* находятся на одной прямой линии  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—Al}_2\text{O}_3$ . Аналогично, составы всех фаз, не содержащих  $\text{K}_2\text{O}$ , также расположены на одной линии ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ). Кроме того, фигуративные точки *Кр* и *Дс*, а также *Анд*, *Кн* и *Сил* совпадают. Указанные особенности приводят к появлению в системе большого числа сингулярных (вырожденных) невариантных и моновариантных равновесий с индифферентными фазами.

Рассмотрим топологию  $T - P$ -диаграммы мультисистемы. Все невариантные равновесия на диаграмме разделяются на две группы. Первая группа объединяет равновесия с обязательным присутствием в каждом из них мусковита и калиевого полевого шпата (например, *Кпш*, *Мс*, *Кл*, *Пф*, *Кв*). Вторая группа включает сингулярные равновесия только с одной калийсодержащей (индифферентной) фазой (например, *Кр*, *Анд*, *Кнс* *Пф*, *Мс*). Пятифазовые ассоциации на линии составов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  являются запрещенными правилом фаз. Поэтому они должны быть исключены из рассмотрения.

В первой группе общее число стабильных и метастабильных равновесий:  $C_9^3 = 84$ . Среди них имеется семь сингулярных равновесий с корундом и диаспором<sup>1</sup>: 1) *Кр*, *Дс*, *Кпш*, *Мс*, (*Му*); 2) *Кр*, *Дс*, *Кпш*, *Мс*, (*Анд*); 3) *Кр*, *Дс*, *Кпш*, *Ис*, (*Сил*); 4) *Кр*, *Дс*, *Кпш*, *Мс*, (*Кн*); 5) *Кр*, *Дс*, *Кпш*, *Мс*, (*Кл*); 6) *Кр*, *Дс*, *Кпш*, *Мс* (*Пф*); 7) *Кр*, *Дс*, *Кпш*, *Мс*, (*Кв*). Все невариантные точки, отвечающие этим равновесиям, трансформированы в одну особую сингулярную точку. Система в этом случае вырождена в двухкомпонентную ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Все фазы, не содержащие в своем составе  $\text{K}_2\text{O}$  (кроме *Кр* и *Дс*), поочередно являются индифферентными. Кроме того, имеется еще одно невариантное равновесие: *Анд* *Сил*, *Кн*, *Кпш*, *Мс*, которое трансформируется во вторую особую сингулярную точку (см. ниже). Таким образом, все невариантные равновесия, включающие *Мс* и *Кпш*, изобразятся на диаграмме  $T - P$  в виде 78 невариантных стабильных и метастабильных точек.

Вторая группа включает:  $2 \cdot C_9^4 = 252$  невариантных стабильных и метастабильных равновесия. Причем равновесия без *Кпш* с индифферентным *Мс* тождественны равновесиям без *Мс* с индифферентным *Кпш*. Очевидно, что из каждой такой пары только одно равновесие может быть стабильным. Поэтому в рассмотрение должно быть включено только 126 невариантных равновесий. Среди них имеется шесть равновесий, включающих три полиморфные разновидности:  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (*Анд*, *Сил*, *Кн*) и две индифферентные фазы — одну калийсодержащую и одну безкалиевую. К этим равновесиям относятся: 1) *Анд*, *Сил*, *Кн* (*Кр*), (*Кпш* или *Мс*); 2) *Анд*, *Сил*,

<sup>1</sup> В круглых скобках указаны индифферентные фазы.

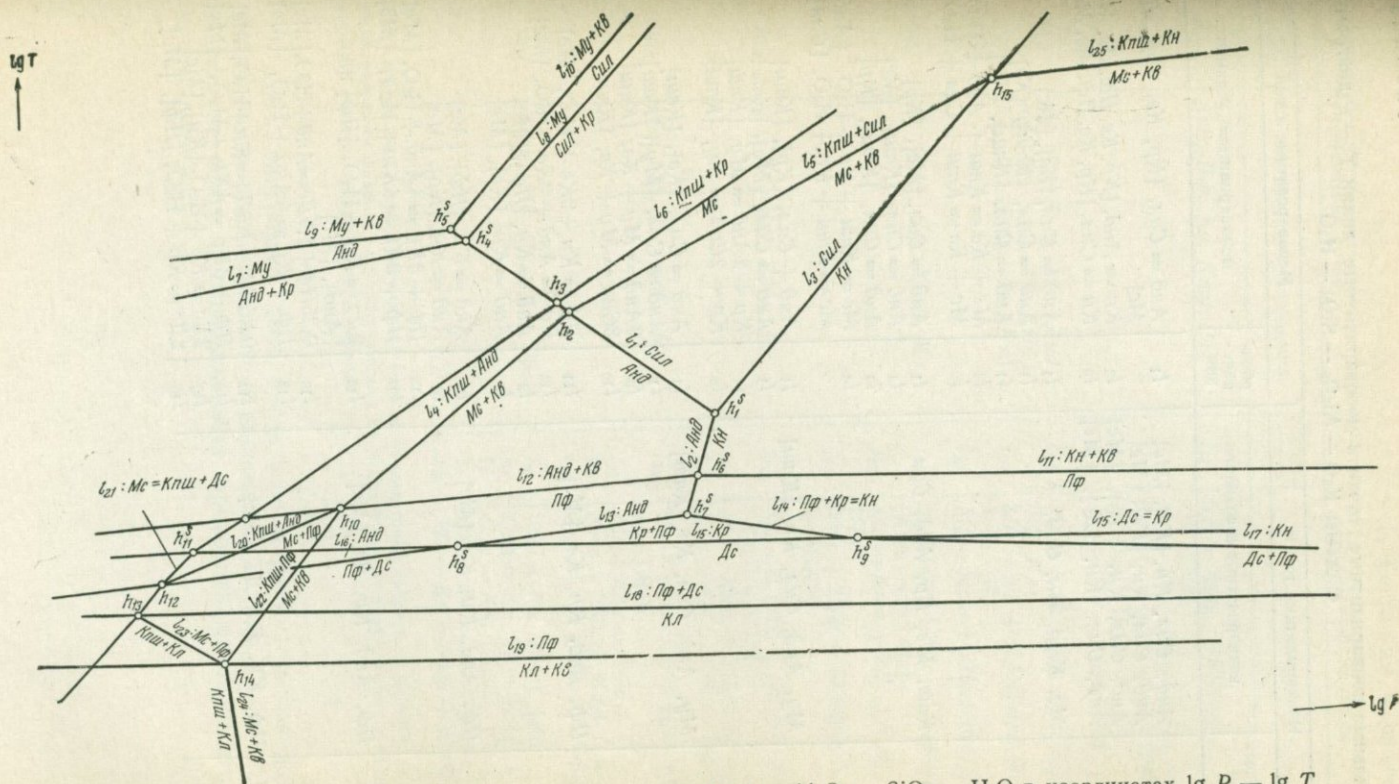
*Кн*, (*Дс*), (*Кпш* или *Мс*); 3) *Анд*, *Сил*, *Кн*, (*Му*), (*Кпш*, или *Мс*); 4) *Анд*, *Сил*, *Кн*, (*Кл*), (*Кпш* или *Мс*); 5) *Анд*, *Сил*, *Кн* (*Пф*), (*Кпш* или *Мс*); 6) *Анд*, *Сил*, *Кн*, (*Кв*, *Кпш* или *Мс*). Все они вместе с равновесием *Анд*, *Сил*, *Кн*, *Кпш*, *Мс* из первой группы трансформированы во вторую особую сингулярную точку. Таким образом, невариантные равновесия второй группы изобразятся на  $T - P$ -диаграмме в виде 120 невариантных стабильных и метастабильных точек. В итоге при построении топологической схемы диаграммы мультисистемы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  должно быть рассмотрено всего  $78 + 120 = 198$  невариантных точек (стабильных и метастабильных) вместо 462.

В исключенные из рассмотрения 264 невариантные равновесия входят указанные выше: 1) сингулярные равновесия, трансформируемые в две особые сингулярные точки — всего 12; 2) метастабильные равновесия второй группы (одно из пары без *Кпш* или *Мс*) — всего 126; 3) запрещенные пятифазовые равновесия без *Кпш* и *Мс* одновременно — всего 126.

Дальнейшее упрощение построения сводится к исключению всех невариантных равновесий, в которые входят заведомо метастабильные ассоциации: *Кл* — *Сил*; *Кл* — *Му*; *Дс* — *Кв*, *Дс* — *Му*; *Кн* — *Му*; *Кр* — *Кв*.

В результате выясняется, что при построении топологической схемы диаграммы мультисистемы должно быть отстроено и проверено на стабильность — метастабильность 96 невариантных точек (45 точек, отвечающих равновесиям первой группы, и 51 точка — равновесиям второй группы).

На фиг. 11 приведена схема общей  $T - P$ -диаграммы мультисистемы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Графическое построение схемы было начато с невариантных точек и моновариантных линий, отвечающих ассоциациям, стабильность которых не вызывает сомнения. При их сочетании мы руководствовались топологическими свойствами диаграмм (Скрейнемакерс, 1948; Коржинский, 1957), а также известными экспериментальными, термодинамическими и петрологическими данными. Следует отметить, что нами было построено несколько вариантов схемы, правильных с топологической точки зрения, но отражающих различия в экспериментальных данных разных исследователей (см. литературный обзор). На фиг. 11 представлен вариант, который, как будет показано ниже, был подтвержден нашими данными. Координаты схемы примерно соответствуют  $\lg T - \lg P$ . В табл. 4 приведены все стабильные невариантные и моновариантные равновесия; обозначения в таблице соответствуют таковым на диаграмме. Исследование топологии системы позволило выявить ряд равновесий, которые еще не исследованы экспериментально:  $l_8: Сил + Кр = Му$ ;  $l_{10}: Сил = Кв + Му$ ;  $l_{13}: Пф + Кр = Анд$ ;  $l_{16}: Пф + Дс = Анд$ ;  $l_{17}: Пф + Дс = Кл$ ;  $l_{20}: Пф + Мс = Кпш + Анд$ ;  $l_{21}: Мс = Кпш + Дс$ ;  $l_{22}: Мс + Кв = Кпш + Пф$ ;  $l_{23}: Пф + Мс = Кпш + Кл$ ;  $l_{24}: Мс + Кв = Кпш + Кл$ ;  $l_{28}: Мс + Кв = Кпш + Кн$ .



Фиг. 11. Топологическая схема диаграммы мультисистемы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в координатах  $\lg P - \lg T$ .  
 Пояснения в тексте

Стабильные неинвариантные точки и моновариантные линии  $T_1$ - $P$ -диаграммы системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ 

Неинвариантные точки		Моновариантные линии	
обозначения	неинвариантные ассоциации	обозначения	моновариантные реакции
$h_1^s$	Анд, Сил, Кн, [Кв], [Мс] Анд, Сил, Кн, [Кв], [Мс] Анд, Сил, Кн, [Пф], [Мс] Анд, Сил, Кн, [Дс], [Мс]	$l_1$	Анд = Сил, [Кр, Кв, Пф, Дс, Мс]
		$l_2$	Кн = Анд, [Кр, Кв, Пф, Дс, Мс]
		$l_3$	Кн = Сил, [Кр, Кв, Пф, Дс, Мс]
$h_2$	Мс, Кпш, Ан, Сил, Кв	$l_1$	Анд = Сил, [Кв], [Мс]
		$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Кв]
		$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Мс]
		$l_4$	Мс + Кв = Кпш + Анд + H <sub>2</sub> O
		$l_5$	Мс + Кв = Кпш + Сил + H <sub>2</sub> O
$h_3$	Кпш, Мс, Кр, Анд, Сил	$l_1$	Анд = Сил, [Мс], [Кр]
		$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Мс]
		$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Кр]
		$l_6$	Мс = Кпш + Кр + H <sub>2</sub> O, [Анд] Мс = Кпш + Кр + H <sub>2</sub> O, [Сил]
$h_4^s$	Му, Анд, Сил, Кр, [Кпш]	$l_1$	Анд + Сил, [Кр], [Кпш]
		$l_1$	Анд = Сил, [Му], [Кпш]
		$l_7$	Кр + 2Анд = Му, [Кпш]
		$l_8$	Кр + 2Сил = Му, [Кпш]
$h_5^s$	Му, Анд, Сил, Кв, [Кпш]	$l_1$	Анд = Сил, [Кв], [Кпш]
		$l_1$	Анд = Сил, [Му], [Кпш]
		$l_9$	3Анд = Му + Кв, [Кпш]
		$l_{10}$	3Сил = Му + Кв, [Кпш]
$h_6^s$	Пф, Анд, Кн, Кв, [Мс]	$l_{11}$	Пф = Кн + 3Кв + H <sub>2</sub> O, [Мс]
		$l_{12}$	Пф = Анд + 3Кв + H <sub>2</sub> O, [Мс]
		$l_2$	Анд = Кн, [Пф], [Мс]
		$l_2$	Анд = Кн, [Кв], [Мс]
$h_7^s$	Пф, Анд, Кн, Кр, [Мс]	$l_2$	Анд = Кн, [Пф], [Мс]
		$l_2$	Анд = Кн, [Кр], [Мс]
		$l_{13}$	Пф + 3Кр = 4Анд + H <sub>2</sub> O, [Мс]
		$l_{14}$	Пф + 3Кр = 4Кн + H <sub>2</sub> O, [Мс]
$h_8^s$	Пф, Анд, Кр, Дс, [Мс]	$l_{15}$	2Дс = Кр + H <sub>2</sub> O, [Пф] или [Анд], [Мс]
		$l_{16}$	0,25Пф + 1,5Дс = Анд + H <sub>2</sub> O, [Мс]
		$l_{13}$	Пф + Кр = 4Анд + H <sub>2</sub> O, [Мс]
$h_9^s$	Пф, Кн, Кр, Дс, [Мс]	$l_{17}$	0,25Пф + 1,5Дс = Кн + H <sub>2</sub> O, [Мс]
		$l_{14}$	Пф + 3Кр = 4Кн + H <sub>2</sub> O, [Мс]
		$l_{15}$	2Дс = Кр + H <sub>2</sub> O, [Кн], [Мс]
		$l_{15}$	2Дс = Кр + H <sub>2</sub> O, [Пф], [Мс]

Нонвариантные точки		Моновариантные линии	
обозначения	нонвариантные ассоциации	обозначения	Моновариантные реакции
$h_{10}$	$Анд, Пф, Кв, Кпш, Мс$	$l_{12}$	$Пф = Анд + 3Кв + H_2O, [Кпш]$ или $[Мс]$
		$l_4$	$Мс + Кв = Кпш + Анд + H_2O$
		$l_{20}$	$0,75Мс + 0,25Пф = 0,75Кпш +$ $+ Анд + H_2O$
		$l_{22}$	$Мс + 4Кв = Кпш + Пф$
$h_{11}^s$	$Кр, Дс, Кпш, Мс, [Анд]$ $Кр, Дс, Кпш, Мс, [Пф]$ $Кр, Дс, Кпш, Мс, [Кл]$	$l_6$	$Мс = Кпш + Кр + H_2O [Анд,$ $Пф, Кл]$
		$l_{15}$	$2Дс = Кр + H_2O, [Анд, Пф, Кл,$ $Кпш, Мс]$
		$l_{21}$	$Мс = Кпш + 2Дс, [Анд, Пф, Кл]$
$h_{12}$	$Дс, Анд, Пф, Кпш, Мс$	$l_{16}$	$0,25Пф + 1,6Дс = Анд + H_2O,$ $[Кпш]$ или $[Мс]$
		$l_{21}$	$Мс = Кпш + 2Дс, [Анд]$ или $[Пф]$
		$l_{20}$	$3Мс + 2Пф = 3Кпш + 8Анд +$ $+ 8H_2O$
$h_{13}$	$Дс, Кл, Пф, Кпш, Мс$	$l_{18}$	$Кл = 0,5Пф + Дс + H_2O,$ $[Кпш]$ или $[Мс]$
		$l_{21}$	$Мс = Кпш + 2Дс, [Пф]$ или $[Кл]$
		$l_{23}$	$Кпш + 2Кл = Мс + Пф + 2H_2O$
$h_{14}$	$Кл, Пф, Кв, Кпш, Мс$	$l_{19}$	$Кл + Кв = Пф + H_2O, [Кпш]$ или $[Мс]$
		$l_{22}$	$Мс + 4Кв = Кпш + Пф$
		$l_{23}$	$Кпш + 2Кл = Мс + Пф + 2H_2O$
		$l_{24}$	$Кпш + Кл = Мс + 2Кв + H_2O$
$h_{15}$	$Кпш, Мс, Сил, Кн, Кв$	$l_3$	$Сил = Кн, [Мс], [Кв]$
		$l_3$	$Сил = Кн, [Кпш], [Кв]$
		$l_3$	$Сил = Кн, [Кпш], [Мс]$
		$l_5$	$Мс + Кв = Кпш + Сил + H_2O$
		$l_{25}$	$Мс + Кв = Кпш + Кн + H_2O$

Примечание.  $h^s$  — сингулярные нонвариантные точки (отвечают равновесиям с индифферентными фазами, не участвующими ни в одной из моновариантных реакций). В скобках указаны индифферентные фазы.

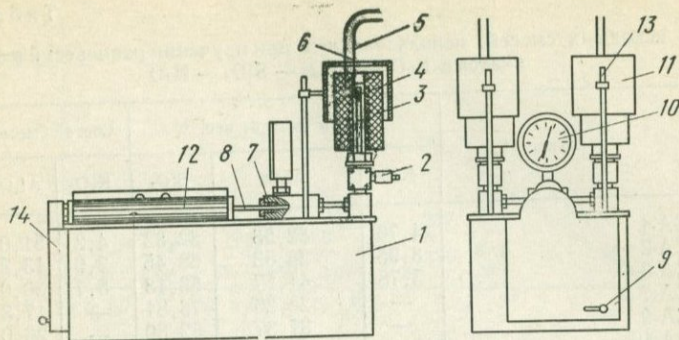
Схема диаграммы дает наглядную картину расположения и взаимосвязи всех стабильных равновесий в поле  $T - P$ . Все это позволяет более целенаправленно проводить экспериментальные исследования.

Техника и методика эксперимента

Эксперименты проводили на установках трех типов. Для опытов при давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$  в температурном интервале  $290\text{—}800^\circ \text{C}$  использовали усовершенствованную гидротермальную установку внешнего нагрева (Иванов, 1970). Принцип работы установки УВД-2000 показан на схеме фиг. 12. Для опытов при давлении  $6000 \text{ кг/см}^2$  в температурном интервале  $480\text{—}650^\circ \text{C}$  использовали гидротермальную установку внешнего нагрева (УВД-8000), сконструированную в ИЭМ АН СССР. Эксперименты при давлениях  $6000$  и  $8000 \text{ кг/см}^2$  в температурном интервале  $690\text{—}900^\circ \text{C}$  проводили на модернизированной низковольтной установке внутреннего нагрева конструкции А. А. Штернберга (УВД-10000). Модернизация заключалась в создании подвижного штока в паре с масляным насосом, что позволило точно устанавливать и поддерживать требуемое давление. Во всех случаях средой, передающей давление, являлась вода. Конструкция печей внешнего нагрева на УВД-2000 и УВД-8000 и реактора на УВД-10000 позволяла практически полностью исключить градиент температур вдоль оси реактора в той его части, где располагается исследуемая навеска. Кроме того, для УВД-8000 в специальном реакторе были промерены градиенты температур (при  $P = 1500 \text{ кг/см}^2$ ) в поперечном сечении (полость реактора — стенка реактора — карман для термопары). Разница составила  $3\text{—}5^\circ \text{C}$  в зависимости от температуры. При проведении экспериментов вводили необходимую поправку. Температуру измеряли хромель-алюмелевой или платино-платинородиевой (10% Rh) термопарой. Спай термопары помещали на уровне исследуемой навески. Точность измерения температуры не выходила за пределы  $\pm 5^\circ \text{C}$ . Термопары систематически калибровались. Давление на УВД-2000 и УВД-8000 измеряли трубчатым манометром марки «СВ» с точностью соответственно  $\pm 25$  и  $\pm 100 \text{ кг/см}^2$ , а на УВД-10000 — манганиновым манометром с точностью  $\pm 100 \text{ кг/см}^2$ .

Исследуемые навески помещали в тонкостенные золотые ампулы. Вес исходной навески  $15\text{—}50 \text{ мг}$ . Ампулы с заданным количеством бидистиллированной воды герметизировали и помещали в безградиентную зону реактора. Введение в режим опыта в среднем занимало  $0,5\text{—}1 \text{ час}$ . Длительность опытов менялась от 6 до 336 час. Закалка полученных продуктов осуществлялась в течение  $1\text{—}3 \text{ мин}$ .

Как уже указывалось, выбор исходного материала может оказывать решающее влияние на результаты эксперимента. Поэтому вопросу приготовления исходных смесей нами было уделено особое внимание. При изучении  $T\text{—}P$ -равновесий мы использовали аморфные смеси, приготовленные по методике Р. Роя (Roy, 1956), Д. Гамильтона и В. Маккензи (Hamilton, Mac Kenzie, 1960) с некоторыми изменениями, а также смеси предварительно синтезированных или природных минералов.



Фиг. 12. Общая схема механизированного экзоклава

1 — станция; 2 — вентиль; 3 — печь; 4 — реактор; 5 — регистрирующая термопара; 6 — регулирующая термопара, 7 — сальник; 8 — поршень; 9 — рычаг переключения скоростей; 10 — манометр; 11 — защитный кожух; 12 — цилиндр; 13 — стойка; 14 — крышка

Для получения однородных смесей использовали два способа: а) введение  $K_2O$  и  $Al_2O_3$  из раствора в осадок аморфной кремнекислоты; б) смешение всех трех компонентов в растворе с последующим соосаждением. В обоих случаях источником  $K_2O$  служили растворы нитрата калия, предварительно перекристаллизованного; источником алюминия — металлический алюминий особой чистоты, который предварительно несколько раз промывали и затем растворяли в очищенной и перегнанной азотной кислоте. В полученном растворе азотнокислого алюминия определяли содержание алюминия весовым методом. Этот раствор затем использовали для приготовления смесей.

Источником кремнезема в первом случае служила аморфная кремнекислота, тщательно растертая до размера зерен менее 5—8 мк. Для некоторых смесей аморфную кремнекислоту готовили из этилортосиликата (этилового эфира ортокремневой кислоты) марки ТУО ЭЗ № 48—65 классификации ЧДА. Чтобы получить тонкодисперсный осадок чистой кремнекислоты, этилортосиликат подвергали гидролизу смесью аммиака и этилового спирта. После промывки и высушивания этого осадка в нем определяли содержание воды. Во втором случае источником кремнезема служил непосредственно раствор этилортосиликата.

По первому способу смеси готовили следующим образом. Рассчитывали состав необходимой смеси в переводе на сухую навеску. После этого отмеренные количества растворов нитратов калия и алюминия смешивали и переносили в платиновую чашку, где находилось отвешенное количество порошка кремнекислоты. Содержимое осторожно, но тщательно перемешивали и смесь медленно высушивали на водяной бане, а затем в сушильном шкафу и прокачивали в муфельной печи, постепенно поднимая температуру

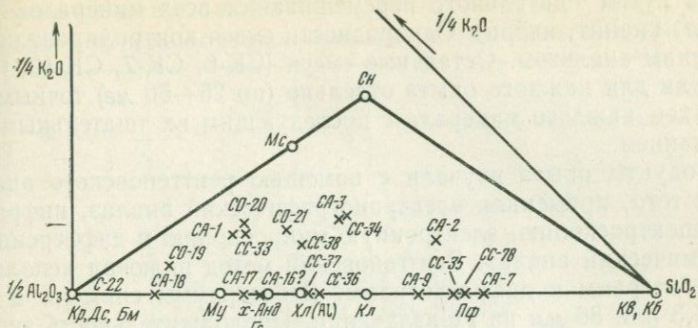
Составы исходных смесей, использованных при изучении равновесий в закрытой системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ 

№ п/п	Смесь	Состав смесей, вес. % *			Состав смесей, кол. %		
		$K_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$K_2O$	$Al_2O_3$	$SiO_2$
1	CA-1	4,76	62,53	32,32	4,2	51,0	44,8
2	CA-2	3,95	26,83	68,45	2,9	13,2	78,9
3	CA-3	5,78	41,57	53,13	5,7	30,0	65,3
4	CA-7	—	26,26	73,81	—	17,3	82,7
5	CA-9	—	37,37	62,80	—	26,0	74,0
6	CA-16	—	64,00	36,23	—	51,0	49,0
7	CA-17	—	67,18	32,82	—	54,7	45,3
8	CA-18	—	82,79	15,47	—	75,9	24,1
9	CO-19	2,13	77,83	19,00	2,1	69,3	28,7
10	CO-20	5,25	59,08	34,01	4,6	47,8	47,6
11	CO-21	4,91	52,12	42,78	4,1	40,1	55,8
12	CC-33	4,87	60,07	35,07	4,2	48,1	47,7
13	CC-34	5,94	39,89	54,17	4,7	28,8	66,5
14	CC-35	—	30,50	69,50	—	20,5	79,5
15	CC-36	—	53,77	46,44	—	40,6	59,4
16	CC-37	—	57,60	42,30	—	44,5	55,5
17	CC-38	3,90	50,00	46,32	3,2	37,6	59,2
18	C-22	—	100,00	—	—	—	—
19	CC-78	—	29,80	70,2	—	20,0	80,0
20	CC-82	12,4	40,2	47,4	10,0	29,9	60,1
21	CK-2 (Пф — 10,4 мг; Кн — 9,3 мг; Кв — 5,3 мг;	—	35,83	64,17	—	24,8	75,2
22	СК-6 (Мс-20 мг; Кпш-22 мг; Кр-8 мг)	12,4	40,2	47,4	10,0	29,9	60,1
23	СК-10 (Мс-11 мг; Кпш-11 мг; Кр-3 мг)	12,9	49,4	37,7	10,3	27,9	61,8
24	СК-7 (Мс-8 мг; Сил-16 мг; Кпш-17 мг; Кв-9 мг)	7,7	32,8	59,5	5,9	23,1	71,0
25	СК-11 (Мс-9 мг; Кпш-4 мг; Анд-7 мг; Кв-4 мг)	7,5	36,5	56,0	5,8	26,1	68,1

\* Для смесей №1—18 данные химических анализов.

до 600° С для удаления нитратов. Если удаление нитратов шло очень медленно, смесь дополнительно тщательно растирали со спиртом и снова прокаливали при 600° С.

Полученные смеси обладали хорошей однородностью, были тонкодисперсны и имели аморфное строение (что проверялось для каждой смеси рентгеновским анализом). Все смеси были проанализированы на содержание  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Спектральный анализ показал незначительное содержание микропримесей ( $10^{-2}$ — $10^{-4}$ %). Указанным способом было приготовлено 11 исходных смесей (табл. 5,



Фиг. 13. Диаграмма составов синтезированных фаз и составов исходных смесей (см. табл. 4)

фиг. 13). Для получения смесей СА-1, СА-2, СА-3, СА-7, СА-9, СА-16, СА-17 и СА-18 использовали кремнекислоту фирмы Vasker, а для получения смесей СО-19, СО-20, СО-21 — кремнекислоту, осажденную на этилортосиликате.

Приготовление смесей вторым способом следующее. Необходимый объем этилортосиликата растворяли в нескольких миллилитрах этилового спирта в полиэтиленовой посуде. Затем к нему приливали отмеренные количества азотнокислого калия и азотнокислого алюминия (с избытком азотной кислоты). Оптимальные условия для гидролиза создавались при  $\text{pH} < 3$ . Для полноты гидролиза добавляли избыток воды. Полученный раствор тщательно перемешивали и оставляли на сутки при комнатной температуре в закрытой полиэтиленовой посуде. Затем образовавшийся гель перенесли в платиновую чашку и высушивали на водяной бане (при быстром нагреве возможно разбрызгивание материала). Высушенную смесь растирали до состояния пудры и далее прокаливали в муфельной печи (как было описано выше) и анализировали. Таким способом были приготовлены смеси СС-33, СС-34, СС-35, СС-36, СС-37, СС-38, СС-78, СС-82, составы которых показаны в табл. 5 и на фиг. 13. Эти смеси обладали очень хорошей однородностью, весьма тонкой дисперсностью и, как показал опыт, имели большую реакционную способность.

Для приготовления смесей типа СК (см. табл. 5) использовали синтетические (мусковит, калиевый полевой шпат, кварц, корунд) и природные (пиррофиллит, силлиманит, андалузит, кианит) минералы. Последние тщательно очищали от механических примесей под бинокуляром и в тяжелых жидкостях, растирали и просеивали через сито для получения фракции  $< 60 \text{ мк}$ . Спектральный анализ показал достаточно большую чистоту исходных минералов: содержание Fe, Na, Ti, Mg не превышает  $(1-3) \cdot 10^{-1}\%$ , остальные элементы-примеси обнаружены в еще меньших количествах (не более  $10^{-2}-10^{-4}\%$ ).

Смесь СК-2 готовили в количестве 1,5 г сразу для всей серии опытов путем тщательного перемешивания всех минералов (пиррофиллит, кианит, кварц). Однородность смеси контролировали рентгеновским анализом. Остальные смеси (СК-6, СК-7, СК-10, СК-11) готовили для каждого опыта отдельно (по 25—50 мг) точным взвешиванием каждого минерала с последующим их тщательным перемешиванием.

Продукты опыта изучали с помощью рентгеновского анализа. Кроме того, применяли электронографический анализ, инфракрасную спектроскопию, электронную микроскопию и дифференциально-термический анализ. Рентгеновский метод включал использование дебаеграмм и дифрактограмм. Дебаеграммы снимали в камерах 57,3 или 86 мм на Fe-излучении. Продолжительность экспозиции 4—8 час. Дифрактограммы получены на аппаратах УРС-50 ИМ и ДРОН-1 на Си- и Fe-излучениях с Ni- и Мп-фильтрами соответственно. Режим съемки меняли в зависимости от задач эксперимента и содержания фаз в образце. Особое внимание было уделено изучению количественного изменения фаз. Для этого использовали интенсивности характерных рефлексов на дифрактограммах ( $I$ ). Естественно, что таким путем нельзя сравнивать количество разных фаз, но общая картина изменения одной фазы в зависимости от температуры (времени) оказывается достаточно объективной. В этих случаях при дифрактометрической съемке условия ее сохранялись полностью постоянными для каждой сравниваемой серии образцов и обеспечивающими минимум искажений формы и высоты пиков, по которым проводили определения. Для повышения надежности количественной оценки каждый образец снимали на дифрактометре с тремя перенабивками кюветы, и в большинстве случаев для каждой исследуемой фазы оценивали интенсивности не одного рефлекса, а как минимум двух. Здесь же для избежания аппаратных погрешностей обычно перед каждым образцом снимали рефлекс 100 кварца в качестве эталона, с интенсивностью которого и сравнивали интенсивности выбранных рефлексов интересующих нас фаз. При использовании метода моновариантной реакции, кроме образцов — продуктов опыта, снимали обычно четыре образца, соответствующие исходной смеси. Статистический анализ результатов оценки количественного изменения фаз рентгеновским методом показал, что обычно средняя суммарная ошибка определения не выходит за пределы 15—20%.

Для ИКС применяли инфракрасный спектрометр UR-10. Электронограммы снимали на электронографе ЭМ-4 методом косых текстур. Для термического анализа использовали дериватограф системы Паулик — Паулик — Эрден. Электронно-микроскопические снимки получены на электронном микроскопе марки УЭС-100. Опыт показал, что только комплексное использование перечисленных выше методов дает достаточно полное представление о результатах проведенных экспериментов.

Результаты экспериментального изучения системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навеска, мг	Полученная ассоциация
					$P_s = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$
СА-1	300	760	72	60	Сн, Му, Кр
	338	740	47	30	Сн, Му, Кр
	67	690	48	25	Сн, Му, Кр, Анд
	363	680	47	15	Мс, Сн, Му, Анд, Кр
	469	680	180	20	Сн, Му, Анд, Кр
	470	680	89	20	Сн, Му, Анд, Кр
	471	680	88	20	Сн, Му, Анд, Кр
	472	680	49	20	Сн, Мс, Му, Анд, Кр
	474	680	25	20	Мс, Анд, Му, Кр
	475	680	12	20	Мс, Анд, Му, Кр
	476	680	6	20	Му, Анд, Кр
	83	670	48	15	Мс, Му, Анд, Кр
	79	660	48	15	Мс, Му, Анд, Кр
	69	650	48	25	Мс, Му, Анд, Кр
	137	580	168	15	Мс, Анд, Кр, Кб
	117	560	163	15	Мс, Анд, Гс, Кр* Кб
	128	550	168	15	Мс, Анд, Гс, Кр
	308	550	21	30	Мс, Анд, Гс
	197	550	45	30	Мс, Анд, Гс
	305	550	87	30	Мс, Анд, Гс, Кр*
	194	550	168	30	Мс, Анд, Гс, Кр
	191	550	238	30	Мс, Анд, Гс, Кр, Кб
	188	550	326	30	Мс, Анд, Гс, Кр, Кб
	106	540	168	15	Мс, Анд, Гс, Кр*
	68	530	48	25	Мс, Анд, Гс, Кр*
	170	460	168	15	Мс, Анд*, Гс
	181	450	168	15	Мс, Анд*, Гс
	178	430	168	15	Мс, Гс*, Бм
	103	420	168	15	Мс, Гс*, Бм
	99	410	168	15	Мс, Бм
93	400	168	15	Мс, Бм	
125	380	169	15	Мс, Бм	
100	370	169	15	Мс, Бм	
91	360	168	15	Мс, Бм	
84	340	167	15	Мс, Бм	

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навес- ка, мг	Полученная ассоциация
СС-33	337	740	47	30	Сн, Му, Анд, Кр
	314	710	48	30	Сн, Му, Анд, Кр
	311	700	47	30	Сн, Му, Анд, Кр
	346	690	47	30	Мс, Му, Анд, Кр
	344	680	47	30	Мс, Му, Анд, Кр
	461	680	180	20	Сн, Му, Анд, Кр
	462	680	88	20	Сн, Мс, Му, Анд, Кр
	499	680	97	20	Сн, Мс, Му, Анд, Кр
	465	680	49	20	Мс, Му, Анд, Кр
	466	680	24	20	Мс, Му, Анд, Кр
	467	680	12	20	Мс, Му, Анд, Кр
	468	680	6	20	Мс, Му, Анд, Кр
	366	670	47	30	Мс, Му, Анд, Кр
	340	660	47	30	Мс, Анд, Кр
	334	650	72	15	Мс, Анд, Кр
	185	620	168	15	Мс, Анд, Кр, Кб
	310	550	21	30	Мс, Анд, Гс, Кр*, Кб*
	199	550	45	30	Мс, Анд, Гс, Кр*, Кб*
	307	550	87	30	Мс, Анд, Гс, Кр, Кб
	196	550	168	30	Мс, Анд, Гс, Кр, Кб
	193	550	238	30	Мс, Анд, Гс, Кр, Кб
	190	550	326	30	Мс, Анд, Гс, Кр, Кб
	183	450	168	15	Мс, Анд, Гс
	325	430	168	15	Мс, Анд, Гс
	323	410	168	15	Мс, Анд, Гс, Бм*
	348	400	162	15	Мс, Анд, Гс, Мм*
	351	390	162	15	Мс, Анд*, Гс, Бм*
	354	380	162	15	Мс, Анд*, Гс, Бм*
357	360	160	15	Мс, Бм	
СО-20	159**	590	163	15	Мс, Анд, Кр
	195	550	168	30	Мс, Анд, Гс, Кр, Кб
	153**	480	167	15	Мс, Анд, Гс
	148***	420	132	15	Мс, Анд*, Бм
	145***	410	132	15	Мс, Анд*, Бм
СО-19	179**	430	168	15	Мс*, Гс, Бм
	167***	420	168	15	Мс, Гс*(?), Бм

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навес- ка, мг	Полученная ассоциация
СС-33 + 11,8% Кр	352	390	162	17	Мс, Анд*, Гс, Бм*, Кр
	355	380	162	17	Мс, Анд*, Гс, Бм, Кр
	358	360	160	17	Мс, Бм, Кр
СА-3	450 <sup>п</sup>	740	167	15	Сн, Му, Кв, Кр
	444 <sup>п</sup>	720	167	15	Сн, Му, Кв, Кр
	438 <sup>п</sup>	700	167	15	Сн, Му, Кв, Кр
	433 <sup>п</sup>	690	167	15	Сн, Му, Анд, Кв, Кр
	175	650	168	15	Мс, Анд*, Кв
	333	640	95	15	Мс, Анд*, Му*, Хл (Al)*, Кв
	162	630	120	15	Мс, Анд, Хл (Al)*, Кб
	186	620	168	15	Мс, Анд, Му*, Хл (Al)*, Кб
	172	610	168	15	Мс, Анд*, Хл (Al), Кб
	154	480	167	15	Мс, Анд*, Гс, Хл (Al)
	328	450	168	15	Мс, Гл, Хл (Al), Кб
	326	430	168	15	Мс, Гс, Кб*
	123	380	169	15	Мс, Гс*, Кб*
	405	370	166	15	Мс, Кл
	120	360	168	15	Мс, Кл
	97	350	168	15	Мс, Кл
89	340	168	15	Мс, Кл	
СС-34	430 <sup>к</sup>	730	167	15	Сн, Му, Кв*
	304	720	47	30	Сн, Му
	316	710	48	30	Сн, Му, Анд, Кв
	424 <sup>к</sup>	710	167	15	Сн, Му, Кв
	441 <sup>к</sup>	700	167	15	Сн, Му, Анд, Кв
	347	690	47	30	Сн, Му, Анд, Кв
	435 <sup>к</sup>	690	167	15	Сн, Му, Кв
	345	680	47	30	Мс, Сн, Му, Анд, Кв
	367	670	47	30	Мс, Сн, Му, Анд, Кв
	341	660	47	30	Мс, Сн, Му, Анд, Кв
	336	650	72	15	Мс, Анд, Кв
	803	640	336	25	Мс, Анд, Му, Кв
	799	630	336	25	Мс, Анд, Му, Кв
	795	620	336	25	Мс, Анд, Му, Кв
	791	610	336	25	Мс, Анд, Му, Кв

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навеска, мг	Полученная ассоциация
СС-34	787	600	336	25	Mc, Анд, Му, Кв
	783	590	336	25	Mc, Анд, Му, Кв
	779	580	336	25	Mc, Анд, Му, Кв
	775	570	336	25	Mc, Анд, Му, Кв
	771	560	336	25	Mc, Гс, Анд, Му, Кв
	767	550	336	25	Mc, Гс, Кв*
	329	450	168	15	Mc, Гс, Кб
	327	430	168	15	Mc, Гс, Хл (Al), Кб
	324	410	168	15	Mc, Гс, Кб
	356	380	162	15	Mc, Гс, Кб*
СО-21	187	620	168	15	Mc, Му, Хл (Al)*, Кб
	350	400	162	15	Mc, Бм
	359	360	160	15	Mc, Кл, Бм
СА-2	303	720	47	30	Сн, Му, Анд, Кв
	312	700	47	30	Сн, Му, Анд, Кв
	88	680	167	15	Сн, Му, Анд, Кв
	109	670	168	15	Сн, Му, Анд, Кв
	164	660	54	15	Mc, Му, Анд, Кв
	335	650	72	15	Mc, Му*, Анд, Кв
	332***	640	95	15	Mc, Анд*, Хл (Al), Кб
	173	610	168	15	Mc, Анд*, Кв, Кб
	72***	605	48	25	Mc, Хл (Al), Кб
	158	590	163	15	Mc, Анд*, Хл(Al), Кб
	138	580	168	15	Mc, Анд*, Гс*, Хл(Al), Кб
	150***	570	132	15	Mc, Анд*, Гс, Хб(Al), Кб
	127	550	168	15	Mc, Анд*, Гс, Хл (Al), Кб
	86	540	166	15	Mc, Гс, Хл(Al), Кб
	184	530	168	15	Mc, Гс, Хл(Al), Кб
	81	500	58	15	Mc, Г, сХл(Al)*, Кб
104	420	168	15	Mc	
114	340	165	15	Mc	
СГ-82	801	640	336	25	Mc, Сн, Кр
	797	630	336	25	Mc, Сн*, Кр*
	793	620	336	25	Mc
	789	610	336	25	Mc
	785	600	336	25	Mc
	781	590	336	25	Mc
	777	580	336	25	Mc

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навеска, мг	Полученная ассоциация
CC-82	773	570	336	25	Mc
	769	560	336	25	Mc
	765	550	336	25	Mc
CC-88	448	740	167	15	Сн, Му, Анд, Кв*
	425	730	167	15	Сн, Му, Анд, Кв*
	419	710	167	15	Сн, Му, Анд, Кв*
	431	690	167	15	Сн, Му, Анд, Кв*
	385	540	164	16	Mc, Гс, Хл (Al), Кб*
	388	520	164	16	Mc, Гс, Хл (Al)
	370	500	164	16	Mc, Гс, Хл (Al), Кб*
	391	480	164	16	Mc, Гс, Кб*
	411	420	169	15	Mc, Гс
	409 <sup>б</sup>	340	168	15	Mc, Гс(?), Кл
CC-37	384	540	164	16	Гс, Кб
	390	480	164	16	Гс, Кб
	405	370	165	15	Гс, Кл
CC-36	383	540	164	16	Гс, Хл (Al), Кб
	386	520	164	16	Гс, Хл (Al), Кб
	368	500	164	16	Гс, Хл (Al), Кб
	389	480	164	16	Гс, Хл (Al)*, Кб
	410 <sup>б</sup>	420	169	15	Гс, Пф
	408 <sup>б</sup>	340	168	15	Гс, Кл
	455	330	168	15	Кл
	457	310	168	15	Кл
	459	290	168	15	Кл
	CC-35	377	540	164	16
401		530	164	16	Му, Пф, Гс, Хл (Al), Кб
374		520	164	16	Му, Пф, Гс, Хл (Al), Кб
398		510	164	16	Му, Пф, Гс, Хл (Al), Кб
381		500	164	16	Пф Гс, Кб
395		490	164	16	Пф, Гс, Кб
371		480	164	16	Пф, Гс, Кб
392***		470	164	16	Пф, Гс, Кб
406		370	165	15	Пф, Кб

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навес- ка, мг	Полученная ассоциация
СС-78	540	530	242	20	Пф, Хл (Al), Гс, Му, Кб
	541	530	168	20	Пф, Хл (Al), Гс, Му, Кб
	542	530	95	20	Пф, Хл (Al), Гс, Му, Кб
	543	530	48	20	Пф, Хл (Al), Гс, Му, Кб
	546	530	48	20	Пф, Хл (Al), Гс, Му, Кб
	544	530	24	20	Пф, Хл (Al), Гс, Му, Кб
	530	480	242	20	Пф, Хл (Al), Гс, Му, Кб
	531	480	168	20	Пф, Кб
	532	480	95	20	Пф, Кб
	548	480	95	20	Пф, Хл (Al), Кб
	533	480	48	20	Пф, Кб
	534	480	24	20	Пф, Кб
	528	480	24	20	Пф, Кб
	СА-9	176	650	168	15
151***		570	132	15	Му*, Анд*, Гс, Хл (Al)*, [КР]
116		560	163	15	Му, Гс, Хл (Al)*, Кб, [КР]
379 <sup>к</sup>		540	164	15	Пф*, Гс, Хл (Al), Кб
156		530	167	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб, КР
403 <sup>к</sup>		530	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
376 <sup>к</sup>		520	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
400 <sup>к</sup>		510	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
328 <sup>к</sup>		500	164	15	Пф, Гс, Кб
397 <sup>к</sup>		490	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
394 <sup>к</sup> ***		470	164	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
330***		450	168	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
144***		410	132	15	Пф, Гс, Кб*
124		380	169	15	Пф, Бм
102		370	169	15	Пф, Бм
121		360	169	15	Пф, Бм
98		350	168	15	Пф, Кл*, Бм*
90		340	168	15	Пф, Кл
407		340	168	10	Пф*, Кл
454		330	168	15	Пф, Кл
460		310	168	15	Пф, Кл
456		310	168	15	Пф, Кл
458		290	168	15	Пф, Кл
СА-17	160	590	163	15	Му, Гс*, Кб, Кв
	115	560	163	15	Му, Гс, Кб, Кв <sub>2</sub> [КР]
	129	550	168	15	Гс, Кб, [КР]

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навес- ка, мг	Полученная ассоциация
CA-7	96	540	168	15	Пф, Хл (Al), Гс, Кб [Кр]
	378	540	164	15	Пф*, Гс, Кб
	155	530	167	15	Пф, Хл (Al), Кб
	402	530	164	15	Пф, Хл (Al)*
	535	530	242	20	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	536	530	169	20	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	537	530	95	20	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	538	530	48	20	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	545	530	48	20	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	539	530	24	20	Пф, Хл (Al), Гс, Кб
	131	520	168	15	Пф, Кб
	375	520	164	15	Пф, Кб
	399	510	164	15	Пф, Кб
	130	500	168	15	Пф, Кб
	380	500	164	15	Пф, Кб
	396	490	164	15	Пф, Кб
	372	480	164	15	Пф, Кб
	523	480	242	20	Пф, Кб
	524	480	168	20	Пф, Кб
	525	480	95	20	Пф, Кб
	547	480	95	20	Пф, Хл (Al), Кб
	526	480	48	20	Пф, Кб
	527	480	24	20	Пф, Кб
	528	480	24	20	Пф, Кб
	393***	470	164	15	Пф, Гс, Кб
	146***	420	132	15	Пф, Кб
94	400	168	15	Пф, Кб*	
92	360	168	15	Пф, Кб*	
113	340	165	15	Пф	
CA-16	110	670	168	15	Му, Анд*, Кр, Кб
	177	650	168	15	Му, Кр, Кб, Кв?
	163	630	120	15	Му, Гс*, Кр, Кб
	174	610	168	15	Му, Гс*, Кр, Кб, Кв
	107	540	168	15	Гс, Кр, Кб
	365 <sup>б</sup> ***	540	65	100	Гс, Кр, Кб
	132	520	168	15	Гс, Хл (Al), Кр
	147***	420	132	15	Гс, Пф(?), Бм
	141***	370	132	15	Гс, Пф, Бм
	122***	360	169	15	Пф, Кл, Бм

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навеска, мг	Полученная ассоциация
CA-17	119	580	163	15	Му, Анд, Гс*, Кр, Кб
	157**	530	168	15	Анд, Гс*, Кр, Кб
	152**	480	167	15	Анд, Гс
CA-18	111	670	168	15	Му, Кр
	139	580	168	15	Му, Анд, Кр
	108**	540	168	15	Му?, Анд, Кр
	133**	520	168	15	Анд, Кр
	126**	490	168	15	Анд, Кр
	171**	560	168	15	Анд, Кр, Бм
	182**	450	168	15	Гс?, Бм
	105**	420	168	15	Бм
112**	340	165	15	Бм	
O-22	168**	420	168	30	Бм
CR-10	800	640	336	25	Сн, Кр
	796	630	336	25	Сн, Кр
	792	620	336	25	Сн, Кр
	788	610	336	25	Сн, Кр
	784	600	336	25	Сн/Мс > исх****, Кр
	780	590	336	25	Сн/Мс = исх; Кр
	776	580	336	25	Сн/Мс < исх; Кр
	772	570	336	25	Сн/Мс < исх; Кр
	768	560	336	25	Сн/Мс < исх; Кр
	764	550	336	25	Сн/Мс < исх; Кр
CR-11	802	640	336	24	Сн, Анд, Кв
	798	630	336	24	Сн/Мс > исх; Анд, Кв
	794	620	336	24	Сн/Мс > исх; Анд, Кв
	790	610	336	24	Сн/Мс > исх; Анд, Кв
	786	600	336	24	Сн/Мс > исх; Анд, Кв
	782	590	336	24	Сн/Мс > исх; Анд, Кв
	778	580	336	24	Сн/Мс < исх; Анд, Кв
	774	570	336	24	Сн/Мс < исх; Анд, Кв
	770	560	336	24	Сн/Мс < исх; Анд, Кв
	766	550	336	24	Сн/Мс < исх; Анд, Кв
$P_S = P_{H_2O} = 6000 \text{ кг/см}^2$					
CC-78	636	605	162	20	Кв, Кр
	632	585	162	20	Кв, Кр
	605	565	162	20	Кв, Кр
	613	545	162	20	Кв, Кр

Таблица 6 (продолжение)

Смесь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навеска, мг	Полученная ассоциация
CC-78	654	525	162	20	Пф
	599	525	162	20	Пф
	750	525	336	25	Пф
	752	515	336	25	Пф
	634	505	162	20	Пф
	742	505	336	25	Пф
	730	495	336	25	Пф
	607	485	162	20	Пф
	728	487	336	25	Пф
	740	475	336	25	Пф
CK-2	635	605	162	20	Кн, Кв
	631	585	162	20	Кн, Кв
	618	565	162	20	Кн, Кв
	604	565	162	20	Кн, Кв
	612	545	162	20	Кн, Кв
	600	545	162	20	Кн/Пф > исх; Кв
	653	525	162	20	Кн/Пф > исх; Кв
	598	525	162	20	Кн/Пф > исх; Кв
	633	505	162	20	Кн/Пф > исх; Кв
	606	485	162	20	Кн/Пф > исх; Кв
CK-6	655	810	48	50	Сн, Кр
	640	770	48	50	Сн, Кр
	660	750	48	50	Сн/Мс >> исх; Кр
	677	740	48	50	Сн/Мс >> исх; Кр
	665	730	48	50	Сн/Мн > исх; Кр
	637	730	48	50	Сн/Мс > исх; Кр
	673	720	48	50	Сн/Мс < исх; Кр
	645	710	48	50	Мс
	648	690	48	50	Мс
	CK-7	657	810	48	50
643		770	48	50	Сн, Мс, Сил, расплав.
662		750	48	50	Сн, Мс, Сил, расплав.
664		750	48	50	Сн, Мс, Сил, расплав.
679		740	48	50	Сн, Мс, Сил, расплав*.
667		730	48	50	Сн, Мс, Сил, Кв*, расплав*.
639		730	48	50	Сн, Мс, Сил, Кв*, расплав*.
675		720	48	50	Сн, Мс, Сил, Кв
647		710	48	50	Сн/Мс < исх; Сил, Кв
651		690	48	50	Сн/Мс < исх; Сил, Кв

Таблица 6 (окончание)

Смес ь	№ опыта	T, °C	Время, час	Навеска, мг	Полученная ассоциация
$P_S = P_{H_2O} = 8000 \text{ кг/см}^2$					
СК-6	759	810	24	50	$Cn/Mc \gg \text{исх}; Kp$
	757	810	24	50	$Cn/Mc \gg \text{исх}; Kp$
	743	790	24	50	$Cn/Mc > \text{исх}; Kp$
	705	770	24	50	$Mc, Kp$
	755	750	24	50	$Mc, Kp^*$
	753	750	24	50	$Mc, Kp^*$
	755	730	24	50	$Mc, Kp^*$
	747	730	24	50	$Mc, Kp^*$
	760	710	24	50	$Mc, Kp^*$
762	710	24	50	$Mc, Kp^*$	
СС-82	804	830	24	50	$Cn, Kp$
	806	830	24	50	$Cn, Kp$
	758	810	24	50	$Mc, Cn, Kp$
	744	790	24	50	$Mc, Cn^*, Kp$
	703	770	24	50	$Mc, Kp$
	756	750	24	50	$Mc, Kp$
	754	750	24	50	$Mc, Kp$
	748	730	24	50	$Mc, Kp$
	763	710	24	50	$Mc, Kp$
	761	710	24	50	$Mc, Kp$

\* Следы фазы. \*\* pH раствора после опыта равно 1—3. \*\*\* Ампула разгерметизирована. \*\*\*\* Объяснения в тексте.

Примечание. [Kp] — фаза обнаружена только на электронограммах; к — опыт проводили в золотой ампуле размером  $3 \times 28 \times 0,2$ ; п — опыт проводили в платиновой ампуле размером  $3 \times 25 \times 0,1$ ; б — опыт проводили в золотой ампуле размером  $5 \times 40 \times 1$ ; для остальных опытов использовали золотые ампулы размером  $3 \times 37 \times 0,2$ .

#### Описание синтезированных фаз<sup>1</sup>

Результаты некоторых экспериментов по изучению закрытой системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  представлены в табл. 6. В процессе исследования (всего проведено около 700 опытов) были синтезированы следующие фазы: калиевый полевой шпат, мусковит, корунд, бёмит, муллит, андалузит, гидральсит, Al-хлорит, глинис-

<sup>1</sup> В настоящем разделе описание фаз дано только по результатам экспериментов при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$  как наиболее представительных по диапазону температур и исходных составов.

тый минерал (каолинит), пирофиллит, кварц, кристобалит. При диагностике фаз использовали в основном рентгеновскую картотеку ASTM (Rowder diffraction file, 1963); Рентгенометрический определитель минералов (Михеев, 1957), а также литературные данные (Roy, Osborn, 1954; Yoder, Engster, 1955; Aramaki, Roy, 1963; «Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов», 1965; Звягин, 1964). Рентгеновская характеристика некоторых из синтезированных нами фаз приведена в табл. 7.

Из общего числа перечисленных фаз нами получен ряд новых данных для пирофиллита и мусковита, а Al-хлорит синтезирован впервые. Поэтому целесообразно начать описание с этих фаз.

Al-хлорит встречен в природных условиях и описан рядом исследователей (Brydon et al., 1961; Müller, 1963; Sudo, Sato, 1966 и др.). Это диоктаэдрический минерал, состоящий из регулярного чередования гидрагиллитоподобных и пирофиллитоподобных слоев. Экспериментально довольно хорошо изучены триоктаэдрические члены хлоритового ряда (Yoder, 1952; Nelson, Roy, 1958; Gillery, 1959; Fawcett, Yoder, 1966 и др.), но условия синтеза и поля устойчивости алюминиевых хлоритов до сих пор остаются не выясненными.

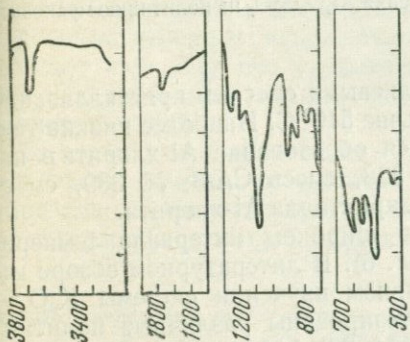
При изучении системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  нами была синтезирована 14 Å фаза, отнесенная к минералам группы хлорита (Фонарев, Берхин, 1969). Она диагностирована по проявлению интенсивного базального рефлекса 001 с  $d = 13,6-13,8$  Å, а также более слабых отражений 003 с  $d \approx 4,6$  Å и 004 с  $d \approx 3,46$  Å (см. табл. 7). Базальный рефлекс 002 с межплоскостным расстоянием порядка 7 Å интенсивно проявился лишь в отдельных образцах (№ 158 и 184, смесь СА-2 и № 397, смесь СА-9). В остальных случаях он отсутствует либо обладает очень малой интенсивностью. При шестикратной съемке образца № 158 этот рефлекс был получен всего один раз. Вследствие присутствия в анализированных пробах в больших количествах других фаз уверенно выделить остальные характерные для полученного минерала отражения не удастся. Для установления принадлежности синтезированной фазы к группе хлорита было проведено насыщение образцов глицерином, химическая и термическая обработка. Насыщение глицерином не показало смещения рефлекса 001 на рентгенограмме, что свидетельствует об отсутствии в образцах набухающей фазы (монтмориллонита). Обработка нормальным раствором  $NH_4F$  в течение 5 мин, а также прокаливание при температуре 650° С в течение 1 час также не привели к изменению положения рефлекса 001. Это позволяет достаточно уверенно отличить синтезированную фазу от вермикулита, для которого подобная обработка приводит к сжатию решетки и уменьшению базального расстояния примерно до 10 Å.

Полученные данные дают основание отнести синтезированную фазу к хлоритовым минералам и сопоставить ее с диоктаэдрическими Al-разностями, обнаруженными в природе. Как известно (Бриндли, 1965), при нагревании хлоритов интенсивность рефлекса



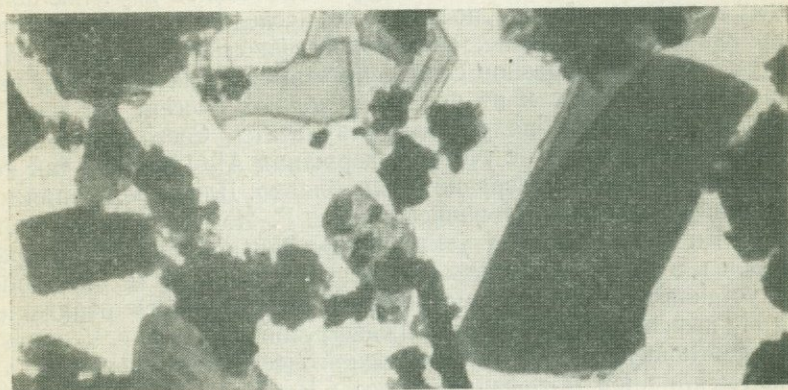
001 возрастает, а интенсивности остальных базальных рефлексов сводятся до минимума в результате разложения бруситового слоя. Подобная же картина была показана Г. Мюллером (Müller, 1963) для диоктаэдрических Al-хлоритов, в которых разложению подвергается гидраргиллитовый слой. Поэтому отсутствие отражения 002 или его весьма слабую интенсивность в полученном нами минерале можно объяснить несовершенством структуры, обусловленным недостаточным развитием гидраргиллитового слоя. Эпизодичность появления интенсивного  $7 \text{ \AA}$  рефлекса в одном образце может свидетельствовать о присутствии в нем как несовершенных, так и совершенных структур. Химический состав хлорита уточняется. Данные ИКС (фиг. 14) показывают полосу поглощения при  $1750 \text{ см}^{-1}$ , что можно приписать деформационным колебаниям гидроксония (Юхневич, 1963).

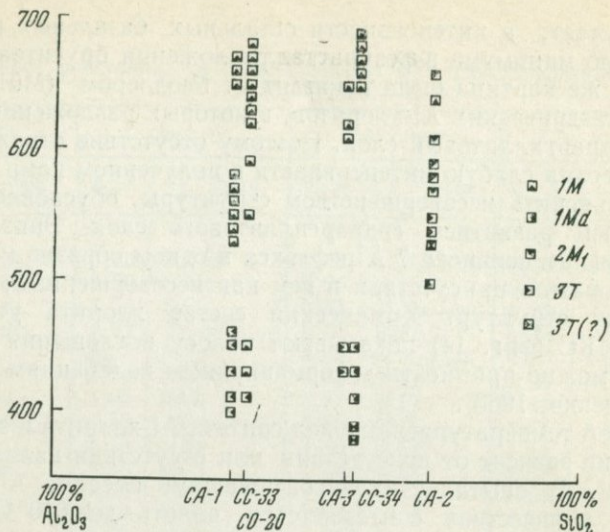
Верхний температурный предел синтеза Al-хлорита в значительной степени зависит от присутствия или отсутствия калия в исходной смеси. В опытах с калийсодержащими смесями Al-хлорит в заметных количествах синтезируется вплоть до  $640^\circ \text{C}$  (№ 332,



Фиг. 14. ИК-спектры синтетического Al-хлорита (оп. 107)

Фиг. 15. Электронная микрофотография синтетического Al-хлорита (оп. 332). Увел. 14 120





Фиг. 16. Влияние температуры и соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  на политипию мусковита

смесь СА-2). В опытах же с бескальцевыми смесями кристаллизация его практически не наблюдается выше  $540^\circ\text{C}$ . Наиболее низкие температуры, при которых начинается образование Al-хлорита в наших опытах, —  $450\text{—}480^\circ\text{C}$  (№ 328, смесь СА-3; № 389, смесь СС-36). На фиг. 15 показана форма кристалла Al-хлорита.

Мусковит легко образуется в широком интервале температур от  $340$  до  $650\text{—}690^\circ\text{C}$  (см. табл. 6). В литературном обзоре мы отмечали, что при экспериментальном изучении системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  были синтезированы различные политипные модификации мусковита: 2M, 1M, 3T, 1Md.

В задачу нашей работы не входило специальное изучение политипных модификаций слюд, но в процессе исследования были проанализированы рентгеновские, электронографические данные и ИК-спектры около 70 образцов слюд, синтезированных нами при различных температурах и из разных исходных смесей. На фиг. 16 приведены некоторые полученные результаты. Составы исходных смесей нанесены только с учетом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , так как содержание калия в них сравнительно близко. Для определения модификаций слюды использовались данные Г. Иодера и Г. Эйтстера (Yoder, Eugster, 1955), а также Б. Б. Звягина (1964), которые приведены в табл. 8. Появление неупорядоченной модификации 1Md устанавливалось по уменьшению интенсивности отражений 11 $\bar{2}$  и 112 на рентгенограммах и по их диффузности. На фиг. 16 показано, что соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  в исходной смеси влияет на кристаллизацию той или иной модификации слюды. В опытах с высоким и средним содержанием глинозема (смеси СА-1, СС-33, СО-20, СА-3, СС-34)

при высоких температурах кристаллизуется только модификация 1М. С понижением температуры наблюдается рост неупорядоченной модификации 1Мd, а также модификации 3Т. При этом образование их зависит как от состава, так и от структуры (способа приготовления) исходных смесей. Мусковит 3Т синтезируется в опытах со средним содержанием глинозема, иногда совместно с мусковитом 1Мd. В опытах с высокоглиноземистыми смесями (СА-1, СС-33, СО-20) образуется модификация 1Мd.

Четкой температурной границы между полиморфами мусковита (1М, 1Мd, 3Т) в рассмотренном случае установить не удалось. Опыты со смесью СА-2, богатой кремнеземом, показали заметные различные результаты. Здесь при температурах выше 550° С кристаллизуется преимущественно модификация 2М мусковита, иногда совместно с мусковитом 3Т. При более низких температурах наблюдается рост в основном модификации 3Т. Политипная модификация 1М появляется в опытах с этой смесью спорадически (см. фиг. 16).

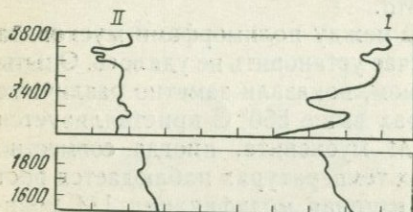
В ИК-спектрах поглощения мусковитов, синтезированных при низких температурах (от 480° С и ниже), присутствуют полосы в области около 3350, а также 1710—1750 см<sup>-1</sup>. Последние часто непосредственно переходят в размытые широкие полосы в области 1650—1670 см<sup>-1</sup> (фиг. 17), что указывает на наличие в анализируемых образцах свободной воды и, возможно, ионов гидроксония Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> (Юхневич, 1963).

Таким образом, образование 1М и 2М модификаций мусковита существенно зависит от состава среды. Если большое содержание глинозема благоприятствует развитию 1М модификации, то его малое содержание приводит к возникновению 2М формы.

Таблица 8  
Данные порошковых рентгенограмм для определения модификации мусковита  
(по Yoder, Eugster, 1955)

2М			1М			3Т		
hkl	d	I	hkl	d	I	hkl	d	I
112	3,973	12						
11 $\bar{3}$	3,889	37				10 $\bar{1}4$	3,873	10
023	3,735	32						
			11 $\bar{2}$	3,660	60			
						10 $\bar{1}5$	3,596	8
11 $\bar{4}$	3,500	44						
006	3,351	7100	003	3,356	>100	0009	3,331	>100
024	3,208	47	022			1016		
114								
			112	3,073	50	10 $\bar{1}7$	3,410	10
025	2,999	47						
			11 $\bar{3}$	2,929	6			
115	2,871	35				10 $\bar{1}8$	2,884	16

Пирофиллит синтезирован нами только в опытах с высококремнеземистыми составами, не содержащими калий (СА-7, СА-9, СС-35, СС-78), в интервале температур от 340 до 530—540° С. Он диагностируется (см. табл. 7) по очень интенсивным базальным рефлексам 001 и 003 с  $d \approx 9,16$ — $9,5$  и  $3,06$ — $3,13$  Å, а также по характерным отражениям с  $d = 2,57$  Å (интенсивность около 7) и  $d = 2,54$  Å (интенсивность около 8). Как известно, обычные природные пи-



Фиг. 17. ИК-спектры синтетических мусковитов

I — оп. 125; II — оп. 104

рофиллиты имеют моноклинную структуру, состоящую из трехэтажных слоев с периодом повторяемости в два слоя ( $2M$ ). Но так же, как и слюды, пирофиллит может давать гораздо более разнообразный ряд политипных модификаций. Это было показано Б. Б. Звягиным на основании теоретического структурного анализа.

Результаты электронографического исследования большинства синтезированных нами минералов показали присутствие необычной для природных условий триклинной модификации пирофиллита с периодом повторяемости в один слой ( $1T_k$ )<sup>1</sup>.

Качественный анализ электронограмм показал постепенное размывание рефлексов пирофиллита с понижением температуры его синтеза, что может свидетельствовать о возрастании структурной неупорядоченности. Обнаружение модификации  $1T_k$  пирофиллита, по-видимому, может иметь существенное значение для понимания структурных особенностей этого минерала и возможностей его политипии<sup>2</sup>.

Любопытной особенностью синтезированных нами пирофиллитов является линейное изменение величины базальных межплоскостных расстояний в зависимости от температуры их образования.

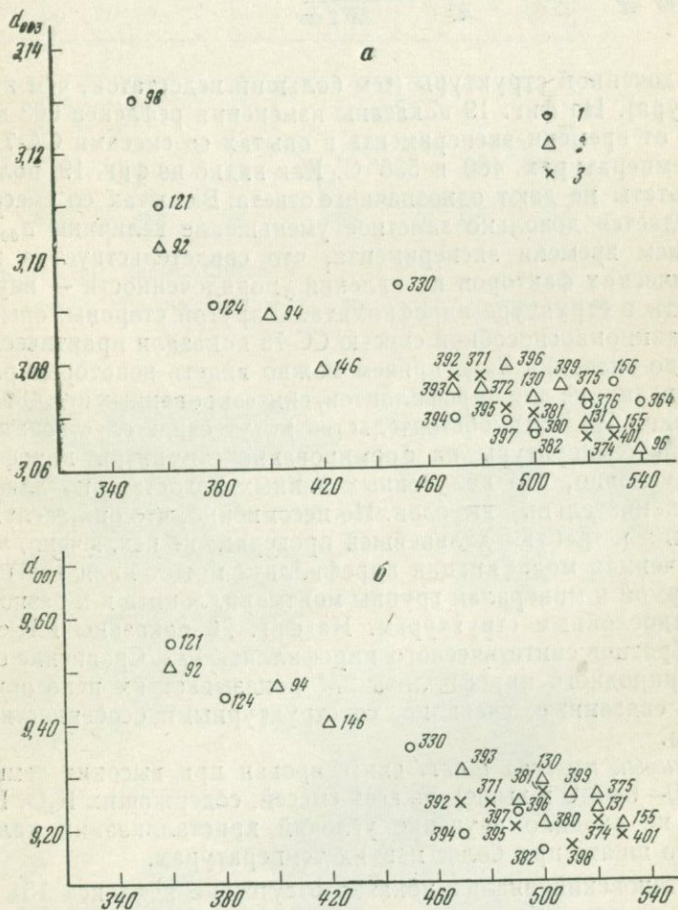
На фиг. 18 представлены значения (по данным дифрактометрии) рефлексов 001 и 003 синтетических пирофиллитов. С увеличением температуры кристаллизации наблюдается значительное уменьшение величин межплоскостных расстояний: для рефлексов 001 от  $9,50$ — $9,55$  Å при  $t = 360^\circ$  С до  $9,20$ — $9,16$  Å при  $t = 530$ — $540^\circ$  С и для рефлекса 003 от  $3,13$  Å при  $t = 340^\circ$  С до  $3,06$  Å при  $t = 540^\circ$  С. Некоторый разброс точек, отражающий степень точности рентге-

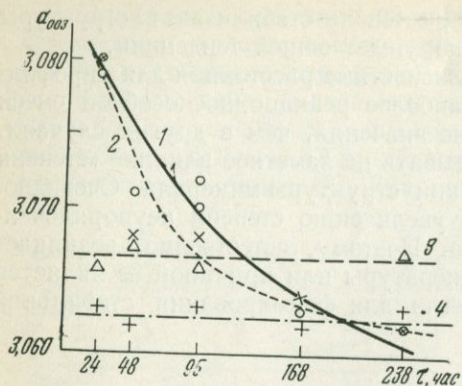
<sup>1</sup> Определение триклинной модификации пирофиллита было сделано доктором геол.-мин. наук Б. Б. Звягиным.

<sup>2</sup> После подготовки настоящей работы к печати нам стало известно, что Б. Б. Звягиным была обнаружена модификация  $1T_k$  пирофиллита также и в природных образцах.

новской съемки, и, может быть, «степень стабилизации» структуры в условиях эксперимента, не нарушает общей тенденции.

Из фиг. 18 видно, что межплоскостные расстояния для пирофиллитов, синтезированных из наиболее реакционноспособной смеси СС-35, в общем имеют меньшие значения, чем в других случаях. Это обстоятельство может указывать на заметное влияние «степени стабилизации» при формировании структуры минерала. Очевидно, что увеличение  $d$  соответствует увеличению степени неупорядоченности структуры пирофиллита. Поэтому, естественно, возникает вопрос, зависит ли она от температуры или причиной ее является недостаток времени эксперимента для формирования стабильной





Фиг. 19. Изменение величины рефлекса 003 у синтетических пиррофиллитов в зависимости от времени эксперимента

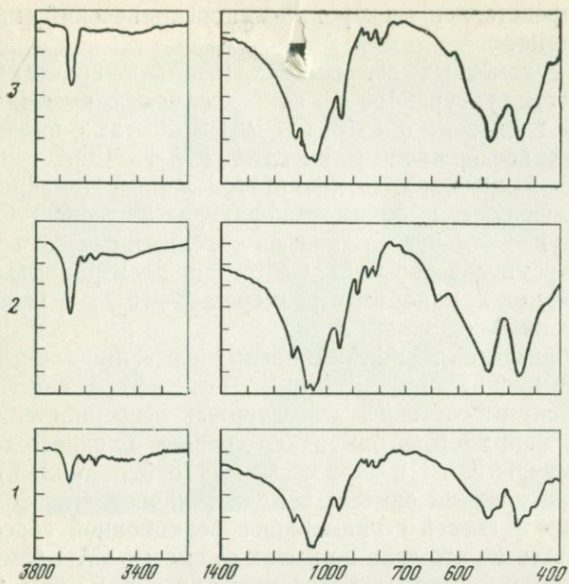
- 1 — смесь СА-7 ( $T = 480^\circ \text{C}$ );  
 2 — смесь СА-7 ( $T = 530^\circ \text{C}$ );  
 3 — смесь СС-78 ( $T = 480^\circ \text{C}$ );  
 4 — смесь СС-78 ( $T = 530^\circ \text{C}$ )

упорядоченной структуры (тем больший недостаток, чем ниже температура). На фиг. 19 показаны изменения рефлекса 003 в зависимости от времени эксперимента в опытах со смесями СА-7 и СС-78 при температурах 480 и 530°С. Как видно из фиг. 19, полученные результаты не дают однозначного ответа. В опытах со смесью СА-7 наблюдается довольно заметное уменьшение величины  $d_{003}$  с увеличением времени эксперимента, что свидетельствует о влиянии кинетических факторов на явления упорядоченности — неупорядоченности в структуре пиррофиллита. С другой стороны, опыты с более реакционноспособной смесью СС-78 показали практическое постоянство значения  $d_{003}$ , причем можно видеть некоторые различия в этой величине для пиррофиллитов, синтезированных при 480 и 530°С (см. фиг. 19). Эти обстоятельства могут свидетельствовать уже о влиянии температуры на формирование структуры пиррофиллита.

Безусловно, что полученных данных недостаточно для каких-либо окончательных выводов. Но несомненно, что они заслуживают внимания и требуют дальнейшей проверки; не исключено, что неупорядоченная модификация пиррофиллита может являться переходной формой к минералам группы монтмориллонита и к разного типа смешаннослойным структурам. На фиг. 20 показаны ИК-спектры двух образцов синтетического пиррофиллита  $1T_k$ . Сравнение со спектром природного пиррофиллита  $2M$  показывает их некоторые различия, связанные, очевидно, со структурными особенностями минералов.

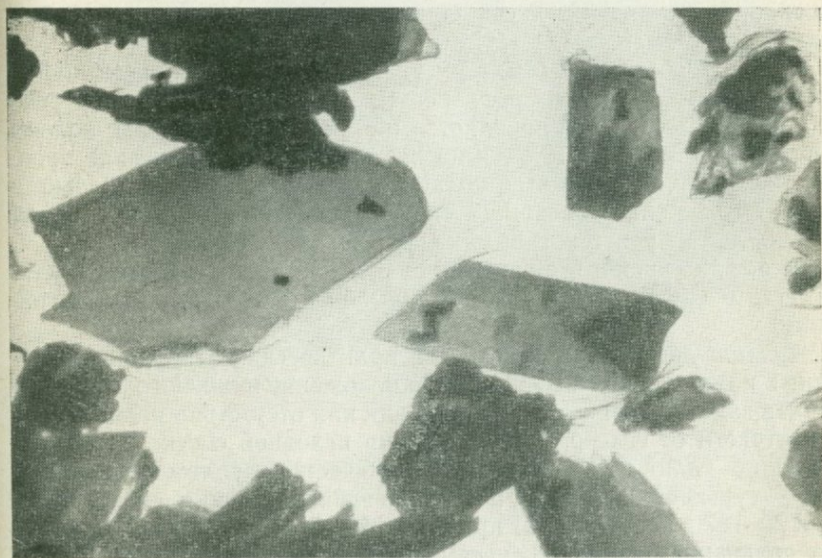
Калиевый полевой шпат синтезирован при высоких температурах (660—680°С и выше) из всех смесей, содержащих  $\text{K}_2\text{O}$ . В нашу задачу не входило изучение условий кристаллизации калиевого полевого шпата при более низких температурах.

Рентгеновский анализ показал отсутствие рефлекса  $1\bar{3}1$  с  $d = 2,9 \text{ \AA}$  во всех образцах синтезированного нами полевого шпата. Это обстоятельство, согласно Ю. Гольдсмит и Ф. Лавесу (Goldsmith, Laves, 1954), свидетельствует о принадлежности его к неупорядоченной в отношении Al и Si моноклинной форме — санидину.



Фиг. 20. ИК-спектры пирофиллитов

1-2 — синтетический  $1T_k$  пирофиллит; 3 — природный 2M пирофиллит



Фиг. 21. Электронная микрофотография синтетического санидина. Оп. 338.  
Увел. 13 120

На фиг. 21 представлен электронный  $\alpha$ -микроскопический снимок кристалла санидина.

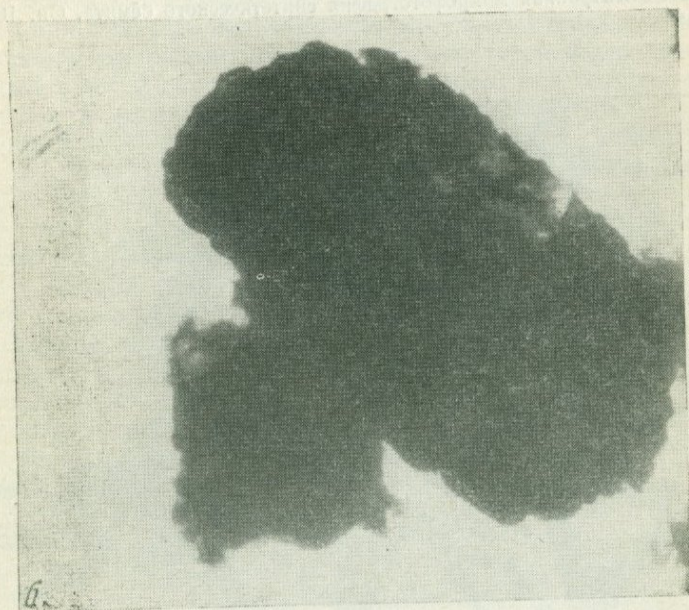
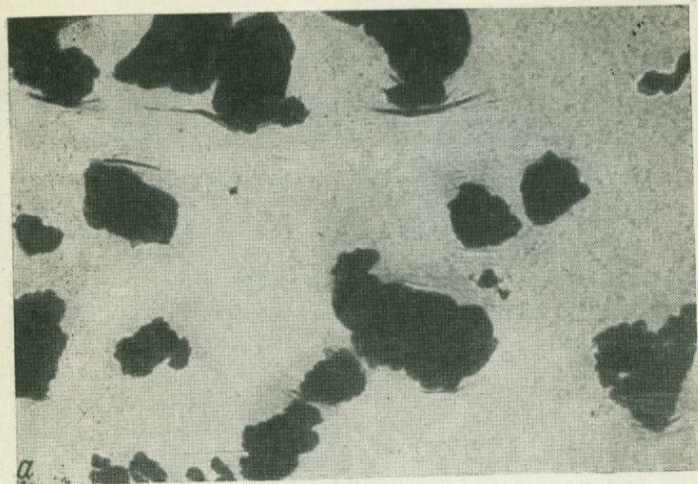
*Корунд* в заметных количествах начинает кристаллизоваться лишь выше температуры  $450^{\circ}\text{C}$ , из бескальевых смесей с большим содержанием глинозема (СА-18, СО-19). В опытах с высокоглиноземистыми калийсодержащими смесями (СА-1, СО-20, СС-33) заметное образование корунда начинается лишь с температур  $520\text{—}580^{\circ}\text{C}$ . При еще более высоких температурах (более  $690^{\circ}\text{C}$ ) кристаллизация корунда отмечается даже из исходных смесей, сравнительно богатых кремнеземом (СО-21, СА-3). Под электронным микроскопом видны кристаллы корунда размером  $2\text{—}10\text{ мк}$  с хорошо выраженными гранями (фиг. 22, а, б).

*Бёмит* образуется в опытах с преимущественно глиноземистыми смесями при низких температурах. Температура синтеза бёмита заметно зависит от состава и структурных особенностей исходных смесей. Так, например, в опытах со смесями близкого состава, но разной структуры (СА-1 и СС-33, см. № 178, 323, табл. 6) верхняя температурная граница синтеза бёмита отличается на  $20^{\circ}\text{C}$  и оказывается выше у смесей с наименьшей реакционной способностью. Весьма характерно, что если в опытах со смесью СА-1 бёмит в больших количествах кристаллизуется уже при  $430^{\circ}\text{C}$ , то в опытах со смесью СС-33 присутствуют лишь незначительные следы его в интервале  $360\text{—}410^{\circ}\text{C}$ , и заметное количество обнаруживается только при  $360^{\circ}\text{C}$ . В опытах с бескальевой смесью с очень большим содержанием глинозема (СА-18) верхняя граница синтеза бёмита поднимается до  $460^{\circ}\text{C}$  (см. № 171). В продуктах раскристаллизации высококремнеземистых смесей бёмит был обнаружен в небольших количествах (№ 124, 121, 102).

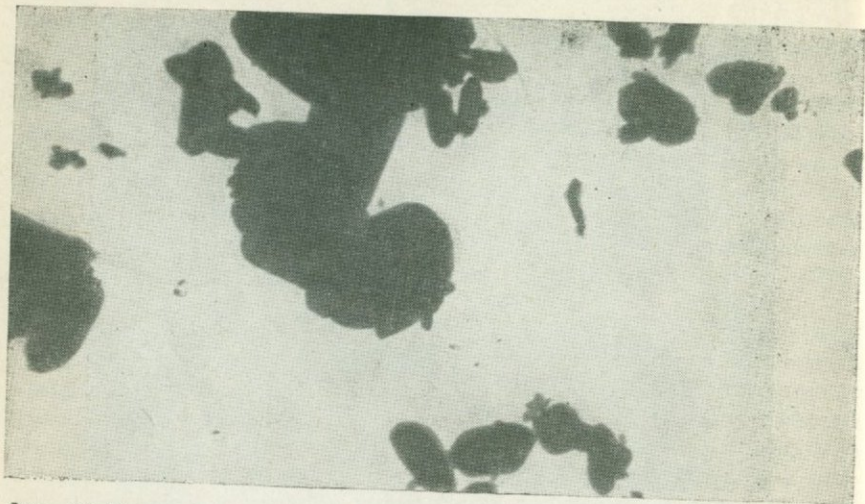
На рентгенограммах бёмит обычно характеризуется чрезвычайно широкими диффузными рефлексами. Например, базальный рефлекс  $020$  с  $d = 6,11\text{ \AA}$  проявляется на дебаеграммах в виде полосы в области  $2\theta \approx 16,5\text{—}18,5^{\circ}$ , а на дифрактограммах — в виде простого повышения фона в этой области или широкого пика. Только в одном случае синтезированный нами из чистого глинозема бёмит (№ 168) дал на рентгенограммах очень четкие рефлексы.

Из фиг. 23 видно, что синтезированные кристаллы бёмита имеют размеры в среднем  $1,5\text{—}7\text{ мк}$  и обладают хорошо развитыми гранями.

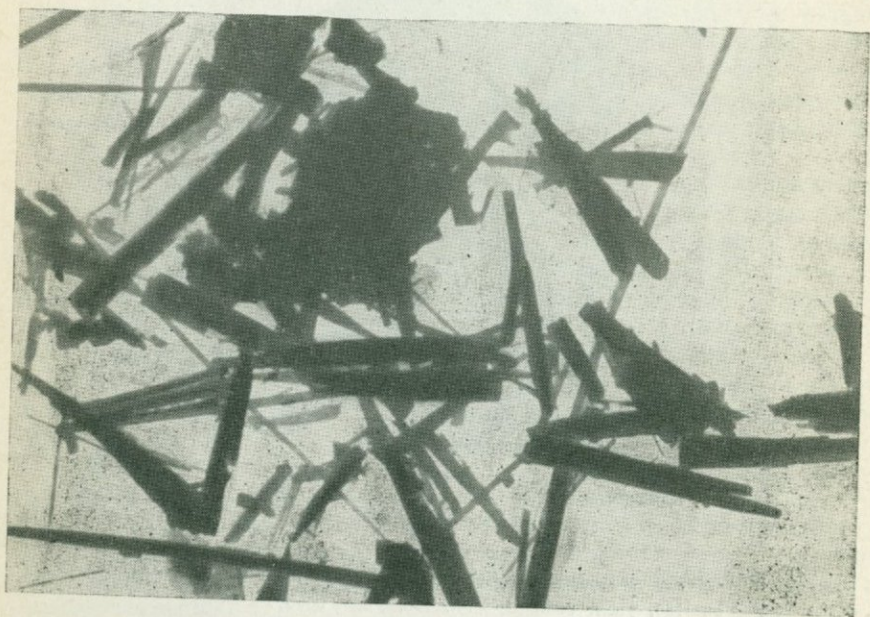
*Муллит* легко кристаллизуется практически из всех использованных нами исходных составов. Но положение нижней границы его синтеза заметно зависит от присутствия или отсутствия калия в смеси и отчасти от способа приготовления исходной смеси. Смеси, содержащие калий, дают заметные количества муллита начиная с температуры  $650^{\circ}\text{C}$  и более, и лишь в виде исключения он был получен в № 187 из смеси СО-21 при  $T = 620^{\circ}\text{C}$ . При этом, как показывает сравнение опытов со смесями СА-1 и СС-33 (см. табл. 44), он образуется более легко и при более низких температурах из менее реакционноспособных смесей (СА-1). Из смесей, не содержащих  $\text{K}_2\text{O}$ ,



Фиг. 22. Электронная микрофотография синтетического корунда  
а — оп. 180, увел. 6650; б — оп. 183, увел. 8000



Фиг. 23. Электронная микрофотография синтетического бёмита. Оп. 168.  
Увел. 4400



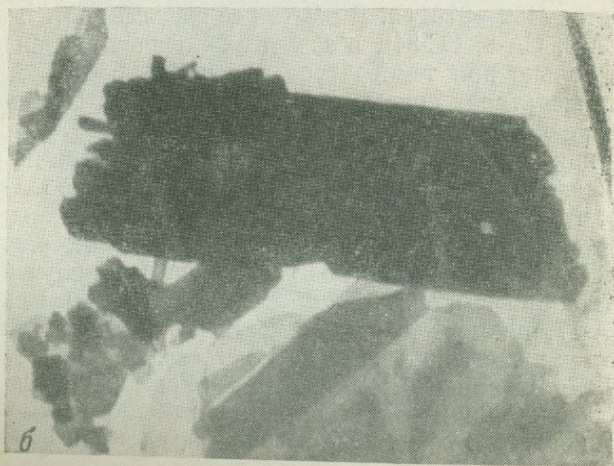
Фиг. 24. Электронная микрофотография синтетического муллита. Оп. 313.  
Увел. 7760

муллит кристаллизуется начиная с температур 560—580° С (№ 115 и 139 со смесями соответственно СА-7 и СА-18), а в опытах со смесью СС-35, приготовленной соосаждением всех компонентов, даже при температуре 510° С (№ 398). Некоторые исследователи (Roy, Osborn, 1954; Sand et al., 1957) отмечают образование муллита, начиная с температур 420° С и выше. Под микроскопом можно наблюдать крупные игольчатые выделения муллита (фиг. 24), характеризующие, очевидно, очень большую скорость его роста в одном направлении.

*Андалузит*, по данным порошкового рентгеновского анализа (см. табл. 7), полностью отвечает андалузитоподобной фазе, описанной Ш. Арамаки и Р. Роем (Agamaki, Roy, 1959, 1963), Р. Керром и У. Файфом<sup>1</sup> (Carr, Fyfe, 1960). До последнего времени эта фаза определялась всеми исследователями как андалузит на основании близкого соответствия рентгеновских характеристик природных и синтетических образцов. По мнению Ш. Арамаки и Р. Роя (Agamaki, Roy, 1963), эта синтетическая фаза, названная ими *As (H)-II*, имеет структуру, отличную от структуры природного андалузита, и поэтому не может быть с ним отождествлена полностью. Эти авторы предполагают, что химический состав фазы аналогичен составу природного андалузита или, возможно, отличается несколько большим содержанием глинозема и присутствием небольшого количества воды. Андалузит был получен нами при температурах от 380 до 740° С. Однако условия его кристаллизации сильно зависят от состава и структурных особенностей исходных смесей. Лучше всего он синтезируется из высокоглиноземистой соосажденной смеси СС-33 (интервал 380—740° С)<sup>2</sup>, в то время как при аналогичной ей по составу смеси СА-1, интервал его образования значительно сокращается (450—670° С). В опытах со смесями, богатыми кремнеземом (СА-2, СА-3, СС-34), в заметных количествах андалузит образуется только при температуре выше 630—660° С, а при более низких температурах присутствует в виде следов. Показательно сопоставление опытов со смесями СА-16, СА-17 и СА-18 для иллюстрации влияния количества глинозема в исходной смеси на кристаллизацию андалузита (см. табл. 4). В опытах со смесью СА-16, несмотря на то, что она отвечает предполагаемому составу андалузита, он отсутствует практически во всем исследованном интервале температур. В опытах же со смесью СА-18 андалузит был получен в больших количествах при температурах от 460 до 580° С. При использовании смеси СА-17, промежуточной по составу, андалузит синтезирован во всех трех проведенных опытах, но его количество заметно уменьшилось в № 152 при  $T = 480^{\circ}\text{C}$ . Все эти примеры показывают, что для образования андалузита благоприятны условия высокой активности глинозема. На фиг. 25 показана форма кристаллов андалузита.

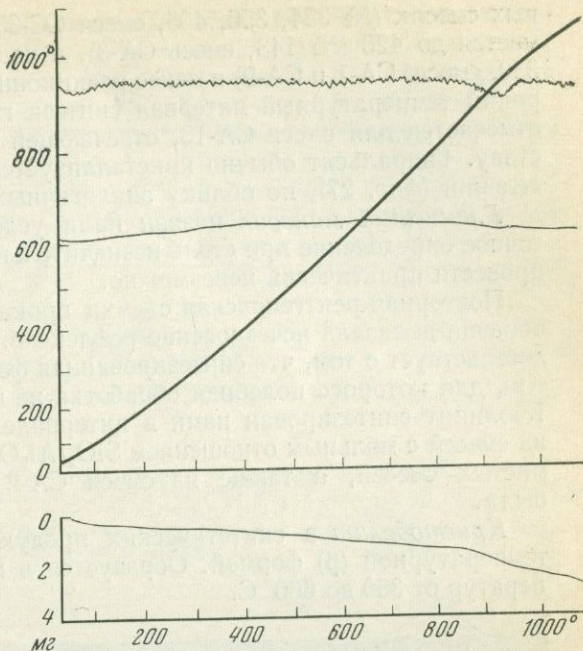
<sup>1</sup> Р. Керр и У. Файф назвали ее х-андалузитом.

<sup>2</sup> Напомним, что самая низкая температура его синтеза, достигнутая другими исследователями (Roy, Osborn, 1954; Roy, 1954; Hemley, 1959), равна 420—450° С.



Фиг. 25. Электронная микрофотография синтетического андалузита  
*a* — оп. 194, увел. 9530; *б* — оп. 133, увел. 12 720

Фиг. 26. Дериватограмма синтетического гидральсита (оп. 365). Чувствительность ДТГ — 1/10, ДТА — 1/10, ГГ — 20. Навеска 87 мг



*Гидральсит* является синтетической фазой, неизвестной в природных условиях. Точный состав и структура его пока не установлены. Р. Рой и Э. Осборн (Roy, Osborn, 1954) предполагают, что гидральсит относится к слоистым гидроалюмосиликатам состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и метастабилен во всем интервале температур.

Синтезированная нами фаза по рентгеновской характеристике полностью отвечает гидральситу (см. табл. 7). Он легко диагностируется по первому интенсивному рефлексу  $d = 8,91\text{--}8,98 \text{ \AA}$  и характерным рефлексам  $d = 1,845 \text{ \AA}$  (интенсивность около 8),  $d = 1,807\text{--}1,811 \text{ \AA}$  (интенсивность около 6) и  $d = 1,767\text{--}1,770 \text{ \AA}$  (интенсивность около 8).

Термический анализ гидральсита (фиг. 26) показал наличие эндотермического эффекта и потерю веса образца в области около  $870\text{--}970^\circ \text{C}$ , что соответствует данным, приведенным Р. Роем и Э. Осборном (Roy, Osborn, 1954). По сравнению со всеми синтезированными нами фазами гидральсит кристаллизуется наиболее легко и практически из всех исходных составов. Исключение составляет высокоглиноземистая смесь СА-18, из которой гидральсит не был получен ни разу. Верхняя граница его синтеза лежит в большинстве случаев в пределах  $570\text{--}590^\circ \text{C}$ , несколько смещаясь в зависимости от состава и структуры исходных смесей (см. табл. 4). Но наиболее отчетливо эти смещения выражены в положении нижней границы синтеза гидральсита, которая опускается до  $370\text{--}380^\circ \text{C}$  в соосажден-

ных смесях (№ 354, 356, 405, смеси СС-33, СС-34, СС-37) и поднимается до 420 (№ 143, смесь СА-3), а чаще до 450° С (№ 78, 181, 330, смеси СА-1 и СА-9) в менее реакционных смесях. Особенно широкий температурный интервал синтеза гидральсита (370—630° С) отмечается для смеси СА-16, отвечающей его предполагаемому составу. Гидральсит обычно кристаллизуется в виде игольчатых выделений (фиг. 27), по облику аналогичных кристаллам мулита.

*Глинистый минерал* назван нами условно каолинитом. Более точное определение при столь незначительных размерах кристаллов провести практически невозможно.

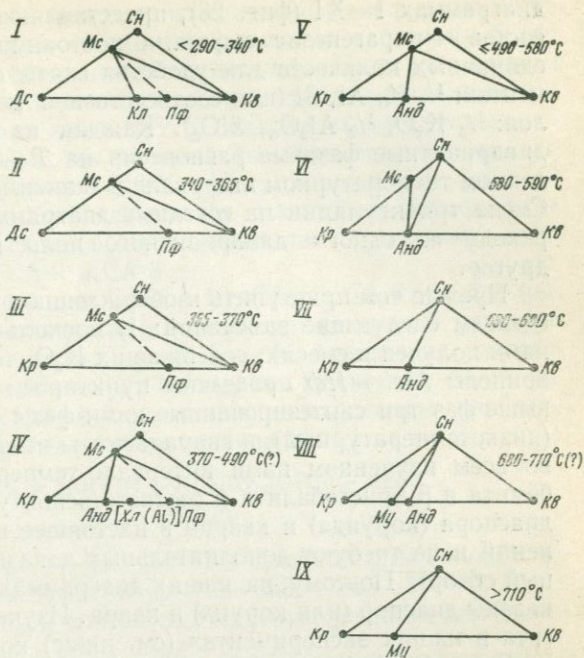
Повторная рентгеновская съемка прокаленного при  $T = 550^\circ \text{C}$  образца показала исчезновение рефлексов. Это обстоятельство свидетельствует о том, что синтезированная фаза не может быть диккитом, для которого подобная обработка не приводит к разрушению. Каолинит синтезирован нами в интервале температур 340—370° С из смесей с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ . Из более глиноземистых смесей, а также из смеси СА-2 эта фаза получена не была.

*Кристобалит* в синтетических продуктах представлен низкотемпературной ( $\beta$ ) формой. Образуется в широком интервале температур от 360 до 660° С.



Фиг. 27. Электронная микрофотография синтетического гидральсита. Оп. 194. Увел. 6540

Фиг. 28. Фазовые равновесия в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  при  $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000$  кг/см<sup>2</sup>



В опытах с глиноземистыми смесями кристобалит появляется при температурах  $530-550^{\circ}C$ . Для смесей, богатых кремнеземом, нижняя граница синтеза опускается примерно до  $420^{\circ}C$ , и ниже этой температуры кристобалит иногда присутствует в виде следов. При высоких температурах образование кристобалита наблюдается до  $630-640^{\circ}C$  (см. табл. 6), а в опытах с сосажденными смесями — даже до  $650-660^{\circ}C$  (№ 336, 340, смеси СС-34, СС-33).

Кварц образуется преимущественно из смесей, богатых кремнеземом, лишь при температурах выше  $640-650^{\circ}C$ , реже при температурах начиная с  $560^{\circ}C$  и выше (№ 115, смесь СА-17).

#### Результаты экспериментов при $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000$ кг/см<sup>2</sup>

При экспериментальном изучении  $T - P$ -равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  использовали смеси различных составов и композиций (см. описание методики эксперимента). Для установления условий равновесной кристаллизации мы пользовались термодинамическими и кинетическими признаками (см. выше). Широко применяли кинетический (изохронный) метод, позволяющий анализировать стабильность — метастабильность фаз и их ассоциаций, а также метод моновариантной реакции.

Полученные нами экспериментальные результаты изучения равновесий в системе при  $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000$  кг/см<sup>2</sup> показаны на

диаграммах I—XI (фиг. 28), представляющих обычные диаграммы состав — парагенезис с фазами постоянного состава. В качестве единичных количеств для удобства взяты атомные количества элементов:  $\frac{1}{2}$  K, Al, Si (или соответственно мольные количества окислов:  $\frac{1}{4}$  K<sub>2</sub>O,  $\frac{1}{2}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). Каждая из этих диаграмм отражает дивариантные фазовые равновесия на  $T - P$ -диаграмме в определенном температурном интервале в зависимости от состава системы. Смена триангуляции на соседних диаграммах состава отвечает переходу из одного дивариантного поля на  $T - P$ -диаграмме в другое.

Прежде чем приступить к обсуждению равновесных ассоциаций, сделаем следующие замечания: 1) поскольку пиррофиллит не был нами получен в смесях, содержащих K<sub>2</sub>O, то на диаграммах фиг. 28 конноды *Mc - Pf* проведены пунктиром; 2) из числа описанных выше фаз три синтезированные нами фазы — бёмит,  $\beta$ -кristобалит (низкотемпературный) и гидральсит — являются метастабильными во всем изученном нами интервале температур. Метастабильность бёмита и  $\beta$ -кristобалита и соответственно устойчивость вместо них диаспора (корунда) и кварца в настоящее время не вызывают сомнений и не требуют дополнительных доказательств (см. литературный обзор). Поэтому на наших диаграммах (см. фиг. 28) всюду показаны диаспор (или корунд) и кварц. Изучение поведения гидральсита в наших экспериментах (см. ниже) подтверждает заключение Р. Роя и Э. Осборна (Roy, Osborn, 1954), а также Ш. Арамаки и Р. Роя (Aramaki, Roy, 1963) о том, что эта фаза также является метастабильной в исследованном диапазоне  $T - P$ .

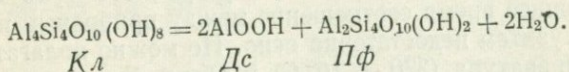
Рассмотрение равновесных ассоциаций будем проводить последовательно от низкотемпературных к высокотемпературным. Дивариантные ассоциации, представленные на диаграмме I (см. фиг. 28), стабильны от 290 (наименьшая температура наших опытов) до 340° С. При температуре выше 340° С неустойчив каолинит. На фиг. 29 приведены кривые интенсивности отражения — температура для опытов со смесью без калия СА-9 (сплошные линии) и с калийсодержащей смесью СА-3 (пунктирные линии). В первом случае количество каолинита практически не меняется от 310 до 340° С; а затем резко уменьшается до нуля при  $T = 370^\circ$  С. Перегиб графика при  $T = 340^\circ$  С указывает на переход этой фазы из стабильной области в метастабильную.

Небольшие колебания интенсивностей рефлекса 001 в интервале 310—340° С лежат в пределах ошибки рентгеновского анализа. Но ввиду малых скоростей реакций при столь низких температурах не исключено, что некоторое уменьшение интенсивности от 310 до 340° С определяет температуру дегидратации каолинита уже при  $T \approx 310^\circ$  С. Окончательное решение этого вопроса требует постановки более длительных опытов.

На графике  $J - T$  для каолинита, синтезированного в опытах со смесью СА-3, наблюдается максимум при  $T \approx 355^\circ$  С. Как было показано выше, такая форма кривой может указывать на недоста-

ток времени эксперимента для оценки истинной температуры перехода и обусловленное этим смещение максимума в сторону более высоких температур по сравнению с истинными. Поэтому в данном случае можно считать, что температура дегидратации каолинита в присутствии калия лежит ниже  $355^{\circ}\text{C}$ . Исходя из полученных результатов со смесью СА-9, мы приняли значение температуры дегидратации каолинита, равное  $340^{\circ}\text{C}$ . На графиках (см. фиг. 29) отмечается также заметное возрастание количеств пирофиллита (сплошная линия) и мусковита (пунктирная линия) в опытах соответственно со смесями СА-9 и СА-3.

Результаты опытов со смесями СА-16, СА-18, СА-9 и СА-7 (см. табл. 4, фиг. 13), топологические и литературные данные указывают, что в краевой системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  каолинит разлагается на пирофиллит и моногидрат алюминия. Поскольку бемит является метастабильной фазой, то реакция дегидратации каолинита при  $T = 340^{\circ}\text{C}$  может быть представлена как:



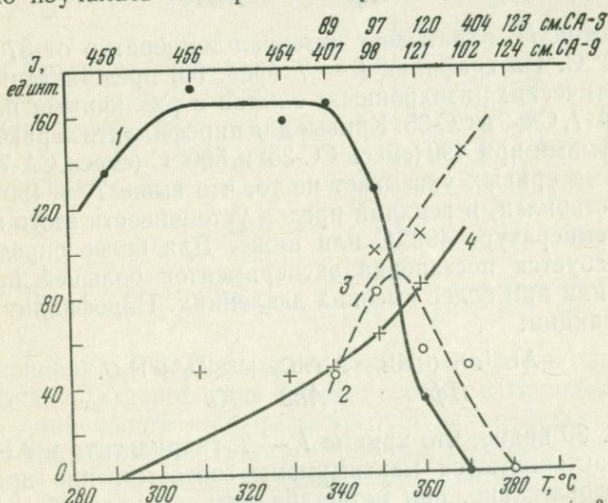
На диаграммах II и III (см. фиг. 28) представлены фазовые ассоциации в интервалах температур  $340-365$  и  $365-370^{\circ}\text{C}$ . Переход от одной ассоциации к другой соответствует реакции дегидратации диаспора:

$$2\text{AlOOH} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

Дс                      Кр

Эта реакция многократно и

тщательно изучалась экспериментаторами (см. табл. 1). Казалось



Фиг. 29. Дегидратация каолинита при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  (изохронный метод)

Фазы: 1—2 — каолинит ( $J_{001}^{\text{Кл}}$ , опыты со смесью: 1 — СА-9, 2 — СА-3); 3 — мусковит ( $J_{001}^{\text{Мс}}$ , опыты со смесью СА-3); 4 — пирофиллит ( $J_{003}^{\text{Пф}}$ , опыты со смесью СА-9)

разумным не повторять предыдущих специальных исследований и воспользоваться имеющимися данными. Согласно Дж. Кеннеди (Kennedy, 1959), температура равновесия этой реакции при  $P = 1000 \text{ бар}$  составляет  $360 \pm 5^\circ \text{C}$ , по А. Нейхаузу и Х. Хейде (Neuhaus, Heide, 1965) —  $T = 365^\circ \text{C}$ . Мы приняли последние данные.

Следующая ступень фазовых равновесий характеризуется появлением андалузита (см. фиг. 28, диаграмма IV); он устанавливается по дебаеграммам в виде следов в продуктах, полученных при температуре  $380^\circ \text{C}$  и несколько выше (№ 351, 354, смесь СС-33 и № 352, 355, смесь СС-33 + Кр). При повышении температуры опыта количество андалузита увеличивается, и выше температуры  $400^\circ \text{C}$  характерные его рефлексы четко фиксируются на дифрактограммах. При температуре  $360^\circ \text{C}$  (№ 375, смесь СС-33 и № 358, смесь 33 + Кр) андалузит не обнаружен. Следовательно, нижняя температура его устойчивости может быть принята  $370 \pm 10^\circ \text{C}$ .

В настоящее время соотношение между природным и синтетическим андалузитом недостаточно ясно. Но можно полагать, что найденная температура ( $370 \pm 10^\circ \text{C}$ ) у обеих фаз достаточно близко совпадает и соответствует нижнему пределу устойчивости андалузита. Результаты топологических исследований и опытов со смесями СС-33, СА-18, СА-17 и СА-9 (см. табл. 4) указывают, что образование андалузита должно протекать по реакции:

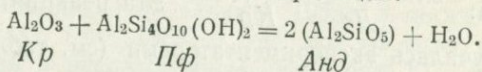
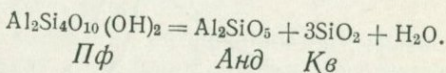
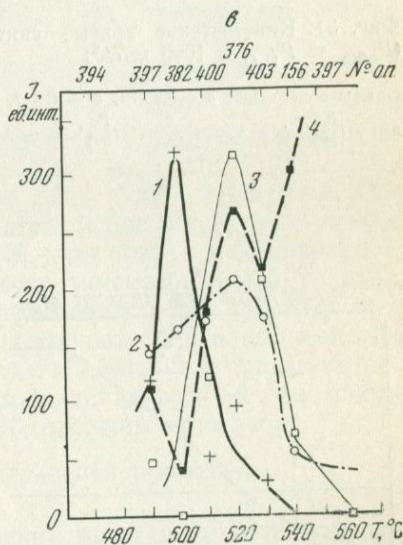
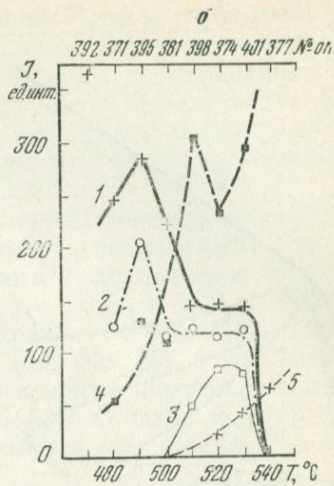
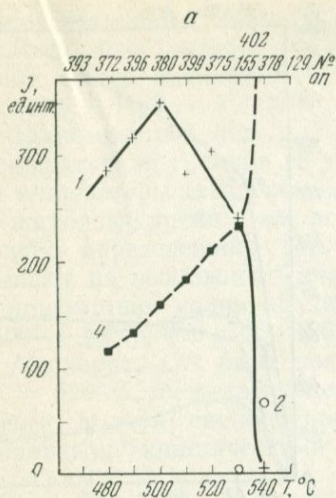


Диаграмма IV охватывает интервал температур от  $370$  до (или менее)  $490^\circ \text{C}$ . На графиках  $I - T$  (фиг. 30) представлены результаты кинетических (изохронных) опытов с различными по составу смесями СА-7, СА-9 и СС-35. Кривые для пирофиллита характеризуются максимумами при  $490$  (смесь СС-35) и  $500^\circ \text{C}$  (смеси СА-7 и СА-9). Такая форма кривых указывает на то, что выше  $T = 490^\circ \text{C}$  пирофиллит нестабилен, и верхний предел устойчивости этого минерала отвечает температуре  $490^\circ \text{C}$  или ниже. Для более определенного вывода требуется постановка экспериментов большей продолжительности или при более высоких давлениях. Пирофиллит разлагается по реакции:



На фиг. 30 видно, что кривые  $I - T$  гидральсита и Al-хлорита также характеризуются максимумами соответственно при  $490$  и  $520^\circ \text{C}$ , следовательно, они метастабильны, по крайней мере выше этих температур. Анализ результатов приведенных кинетических опытов и обычных экспериментов со смесями СА-16, СС-33, СС-37, СС-36, СС-34, СА-3 и СА-9 указывает на метастабильность гидральсита во всем интервале исследованных нами температур.

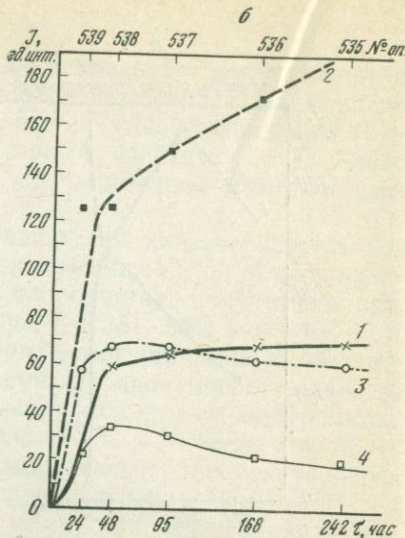
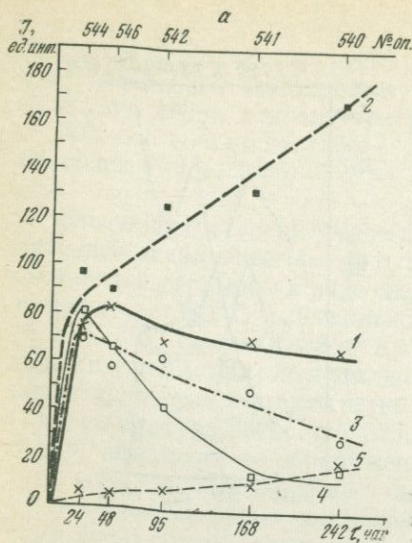
Более сложным является положение Al-хлорита, который воз-



Фиг. 30. Дегидратация пирофиллита при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  (изохронный метод)

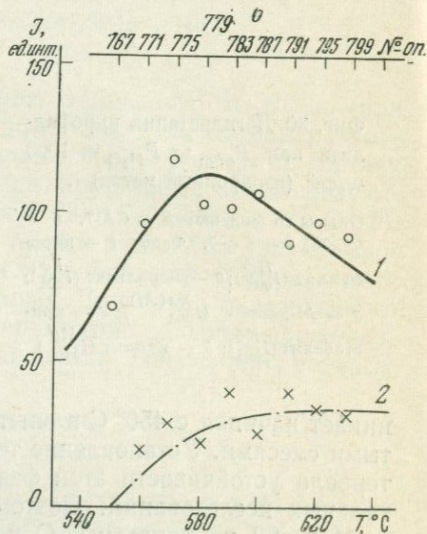
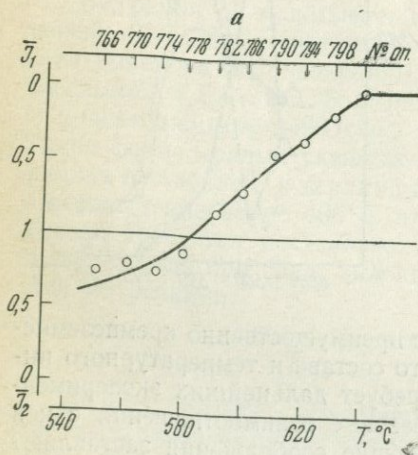
Опыты со смесью: а — СА-7, б — СС-35, в — СА-9. Фазы: 1 — пирофиллит ( $I_{003}^{\text{Пф}}$ ); 2 — гидральныйсит ( $I_{001}^{\text{Гс}}$ ); 3 — Al-хлорит ( $I_{001}^{\text{Хл(Al)}}$ ); 4 — кристобалит ( $I_{101}^{\text{Кб}}$ ); 5 — муллит ( $I_{110}^{\text{Му}}$ )

никает начиная с  $450^\circ \text{C}$  в опытах с преимущественно кремнеземистыми смесями. Установление точного состава и температурного интервала устойчивости этой фазы требует дальнейших экспериментальных исследований. Поэтому фазовые взаимоотношения с ней на фиг. 28 не показаны. Однако общие соображения заставляют предполагать следующее: 1) нижняя температурная граница устойчивости Al-хлорита должна располагаться ниже температуры дегидратации каолинита (все возможные реакции кроме  $\text{Dc} + \text{Kл} = \text{Хл(Al)} + \text{H}_2\text{O}$  приводят к разложению Al-хлорита); 2) верх-



Фиг. 31. Кинетические кривые синтеза и разложения фаз при  $T = 530 \text{ C}$  ( $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ )

Опыты со смесью: а — СС-78, б — СА-7. Фазы: 1 — пирофиллит ( $I_{001}^{\text{ПФ}}$ ); 2 — кристоба-лит ( $I_{101}^{\text{КБ}}$ ); 3 — гидральсит ( $I_{001}^{\text{Гс}}$ ); 4 — Al-хлорит ( $I_{001}^{\text{Хл(Al)}}$ ); 5 — муллит ( $I_{110}^{\text{Му}}$ )



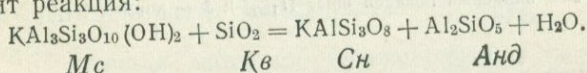
Фиг. 32. Дегидратация мусковита в ассоциации с кварцем при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$

а — метод моновариантной реакции ( $I_{112}^{\text{Mc}}, I_{130}^{\text{Кпш}}$ ); б — изохронный метод. Фазы: 1 — мусковит ( $I_{001}^{\text{Mc}}$ ); 2 — кварц ( $I_{211}^{\text{Кс}}$ ). Пояснения в тексте

няя температурная граница устойчивости Al-хлорита должна располагаться ниже температуры дегидратации пирофиллита, если его мольный состав соответствует  $Al_2O_3/SiO_2 < 1$  (невозможность реакции  $Pф + H_2O \rightarrow Xл(Al) + Kв$ ); 3) если мольный состав фазы более глиноземистый, чем  $Al_2O_3/SiO_2 = 1$ , или она содержит калий, то температурная граница ее устойчивости может располагаться и выше температуры дегидратации пирофиллита.

В настоящее время у нас нет бесспорных доказательств для какого-либо определенного заключения. Предварительные данные указывают на возможность существования Al-хлорита в присутствии калия (система  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ) до  $T = 600^\circ C$  (Жариков и др., 1969). В краевой системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  Al-хлорит, как было показано (см. фиг. 30), неустойчив выше  $T = 520^\circ C$ . Метастабильность Al-хлорита, пирофиллита и гидрального в этой системе при  $T = 530^\circ C$  была подтверждена специальными кинетическими опытами со смесями СС-78 и СА-7 (фиг. 31).

Диаграмма V (см. фиг. 28) характеризует фазовые равновесия в интервале температур  $\leq 490 - 580^\circ C$ . При температуре  $580^\circ C$  происходит реакция:

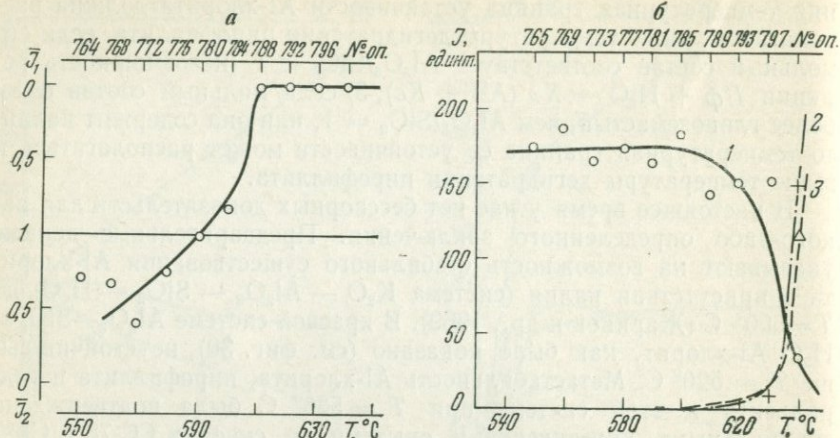


Если до температуры  $580^\circ C$  (диаграмма V) в равновесии находились трехфазовые ассоциации  $Mc + Kр + Анд$ ,  $Mc + Анд + Kв$ ,  $Mc + Сн + Kв$ , то при температуре выше  $580^\circ C$  (диаграмма VI) вместо двух последних стабильны ассоциации  $Mc + Сн + Анд$  и  $Сн + Kв + Анд$ , где мусковит сохраняется только в бескварцевых ассоциациях. Температура равновесия рассматриваемой реакции была установлена по данным двухнедельных опытов (см. табл. 6) с кристаллическими фазами (метод моновариантной реакции) и аморфной смесью СС-34 (изохронный метод). На фиг. 32, а приведены результаты, полученные при использовании первого метода (смесь СК-11, см. табл. 5). По оси абсцисс отложены отношения

$$\bar{I}_1 = \left( \frac{I^{Mc}}{I^{Сн}} \right)_{оп} / \left( \frac{I^{Mc}}{I^{Сн}} \right)_{исх} \quad (\text{вверх от центральной линии}) \quad \text{и} \quad \bar{I}_2 = \left( \frac{I^{Сн}}{I^{Mc}} \right)_{оп} /$$

$\left( \frac{I^{Сн}}{I^{Mc}} \right)_{исх}$  (вниз от центральной линии), где  $\bar{I}_1$  и  $\bar{I}_2$  соответственно отношения интенсивностей рефлексов мусковита к санидину и санидина к мусковиту в продуктах опыта и в исходных навесках. По оси ординат отложена температура, в  $^\circ C$ . При  $\bar{I}_1 = \bar{I}_2 = 1$  сдвига реакции в ту или иную сторону не наблюдается, и, следовательно, в этом случае, фиксируется температура ее равновесия. Из рисунка видно, что равновесие реакции дегидратации мусковита в ассоциации с кварцем устанавливается при  $582 \pm 5^\circ C$ .

На фиг. 32, б приведены кривые интенсивность отражения — температура для мусковита и кварца в опытах со смесью СС-34.

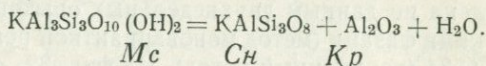


Фиг. 33. Верхний предел стабильности мусковита при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$

*a* — метод моновариантной реакции ( $I_{001}^{\text{Mc}}, I_{132}^{\text{Кпш}}$ ); *б* — изохронный метод. Фазы: 1 — мусковит ( $I_{112}^{\text{Mc}}$ ); 2 — калиевый полевой шпат ( $I_{130}^{\text{Кпш}}$ ); 3 — корунд ( $I_{116}^{\text{Кр}}$ )

Присутствующие в продуктах опыта гидральсит (см. табл. 6, № 767, 771), андалузит и муллит на фиг. 32 не показаны. Из фиг. 32, *б* видно, что, как и в предыдущем случае, выше температуры порядка  $580 \pm 10^\circ \text{C}$  мусковит в ассоциации с кварцем неустойчив.

Следующая ступень фазовых равновесий (см. фиг. 28, диаграмма VII) характеризуется дегидратацией мусковита согласно реакции:

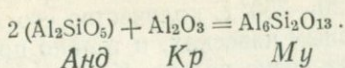


Температура ее равновесия была определена, так же как и выше, методами моновариантной реакции (смесь СК-10) и изохронным (смесь СС-82) в опытах двухнедельной продолжительности.

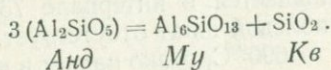
На фиг. 33, *a* представлены данные, полученные при использовании первого метода. Построение графика аналогично фиг. 32, *a*. Видно, что разложение мусковита на калиевый полевой шпат и корунд происходит при  $590 \pm 5^\circ \text{C}$ , и в продуктах опыта (№ 780) не было отмечено изменения соотношения  $I^{\text{Mc}}/I^{\text{Сн}}$  по сравнению с исходной навеской. На фиг. 33, *б* представлены данные, полученные изохронным методом. Как видно из графика, разложение мусковита фиксируется при  $600 \pm 5^\circ \text{C}$ , что в пределах допустимых ошибок совпадает с предыдущим результатом.

Диаграмма VII (см. фиг. 28) отражает безмусковитовые ассоциации минеральных фаз в интервале  $590\text{--}680^\circ \text{C}$ . В более ранней работе (Жариков и др., 1969) мы показали, что при  $T = 680^\circ \text{C}$  (см. фиг. 28, диаграмма VIII) происходит образование муллита

согласно реакции:



Там же на основании предварительных опытов было сделано заключение, что температура разложения андалузита равна примерно 710° С:



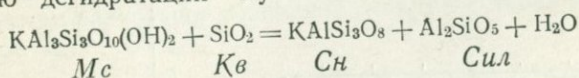
Результаты экспериментов  
при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 6000 \text{ кг/см}^2$

Результаты экспериментального изучения системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  в изобарическом сечении  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 6000 \text{ кг/см}^2$  представлены в табл. 6. В процессе исследования были изучены реакции дегидратации пирофиллита, мусковита в ассоциации с кварцем и мусковита в ассоциации с корундом. Кроме того, отмечена температура солидуса в этой системе.

Реакцию дегидратации пирофиллита:  $\underset{\text{Пф}}{\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2} = \underset{\text{Кн}}{\text{Al}_2\text{SiO}_5} + 3\text{SiO}_2 + \underset{\text{Кв}}{\text{H}_2\text{O}}$  изучали методами моновариантной реакции (смесь СК-2, см. табл. 5) и изохронным (смесь СС-78, см. табл. 5).

На фиг. 34, а представлены результаты экспериментов по методу моновариантной реакции. При  $T = 545^\circ \text{C}$  и выше наблюдается полное разложение пирофиллита (реакция идет до конца). При  $T = 505^\circ \text{C}$  сдвиг реакции в ту или иную сторону не отмечается, а при  $T = 485^\circ \text{C}$  в продуктах опыта пирофиллит уже преобладает над кианитом. Совершенно аналогичные результаты были получены в опытах с аморфной смесью СС-78 (изохронный метод). На фиг. 34, б видно, что для пирофиллита при  $T = 505^\circ \text{C}$  наблюдаются максимумы на кривых  $I - T$  в опытах продолжительностью как 162 час (пунктирная линия), так и 336 час (сплошная линия). Такая неизменность положений максимумов во времени может указывать на то, что при  $T = 505^\circ \text{C}$  фиксировано равновесие реакции дегидратации пирофиллита.

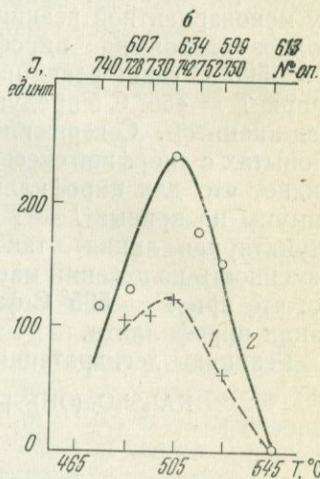
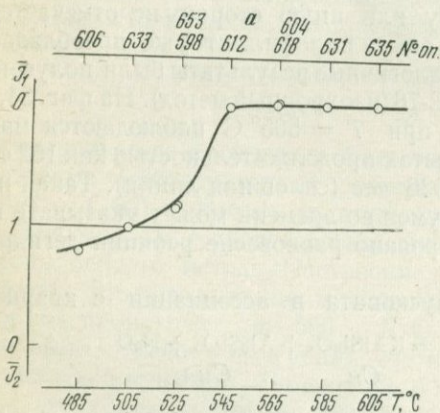
Реакцию дегидратации мусковита в ассоциации с кварцем



изучали методом моновариантной реакции (смесь СК-7, см. табл. 5).

В табл. 6 и на фиг. 35, а, б приведены полученные результаты. Их интерпретация оказалась довольно сложной. На фиг. 35, а показаны изменения относительных количеств мусковита, калиевого полевого шпата и кварца в зависимости от температуры (взято отношение интенсивностей рефлексов минералов в продуктах опыта и в исходной навеске). Как видно из графиков, количество мусковита

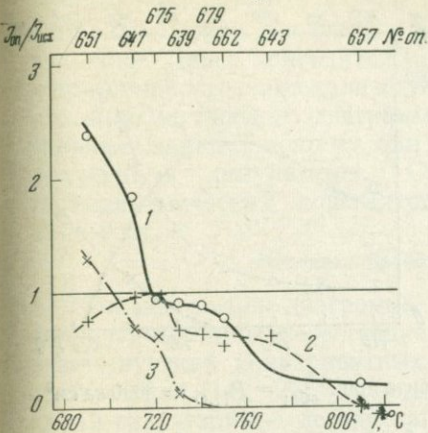
в продуктах опытов при  $T = 690$  и  $710^\circ\text{C}$  резко превышает исходное. В интервале  $720\text{--}750^\circ\text{C}$  количество его лишь незначительно меньше, чем в исходных навесках, и только при  $T = 770$  и  $810^\circ\text{C}$  количество мусковита резко падает. Количество калиевого полевого шпата, заметно уменьшаясь при  $T = 690^\circ\text{C}$  по сравнению с исходным, становится практически равным исходному при  $T = 710, 720^\circ\text{C}$  и вновь уменьшается в интервале  $730\text{--}810^\circ\text{C}$ . При  $T = 810^\circ\text{C}$  калиевый полевой шпат отсутствует. Количество кварца, увеличиваясь при  $T = 690^\circ\text{C}$ , резко падает в интервале  $710\text{--}730^\circ\text{C}$  и практически становится равным нулю при более высоких температурах. Кроме того, при температуре  $730^\circ\text{C}$  появляются первые порции расплава (небольшое количество стекла, которое «цементирует» навеску и т. д.). Полученные данные позволяют сделать следующие выводы: 1) уменьшение количества кварца и калиевого полевого шпата при  $T = 730^\circ\text{C}$  и выше связано с их плавлением; 2) неожиданно большое количество мусковита в опытах при  $T \geq 720^\circ\text{C}$  (особенно в интервале  $720\text{--}750^\circ\text{C}$ ) совершенно четко указывает не на замедление скорости его разложения, а на кристаллизацию при закалке из газовой фазы, в которой при высоких  $T$  и  $P$  растворимость  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно возрастает; 3) равновесие реакции дегидратации мусковита соответствует  $T = 715 \pm 10^\circ\text{C}$ . Таким образом, полученные результаты экспериментов являются следствием сочетания как минимум трех параллельных



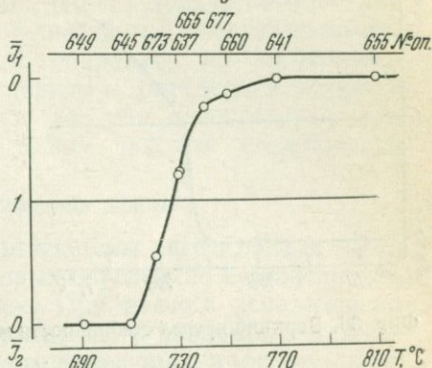
Фиг. 34. Дегидратация пирофиллита при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 6000 \text{ кг/см}^2$

*a* — метод моновариантной реакции ( $I_{002}^{\text{Пф}}$ ,  $I_{211}^{\text{Кп}}$ ); *б* — изохронный метод: 1 — пирофиллит в опытах продолжительностью 162 час ( $I_{001}^{\text{Пф}}$ ); 2 — пирофиллит в опытах продолжительностью 336 час ( $I_{001}^{\text{Пф}}$ )

а



б



Фиг. 35. Дегидратация мусковита при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 6000 \text{ кг/см}^2$

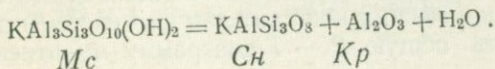
а — в ассоциации с кварцем; б — чистого мусковита ( $I_{001}^{\text{Mc}}, I_{132}^{\text{Клш}}$ ). Фазы: 1 — мусковит ( $I_{001}^{\text{Mc}}$ ); 2 — калиевый полевой шпат ( $I_{132}^{\text{Клш}}$ ); 3 — кварц ( $I_{211}^{\text{Кв}}$ )

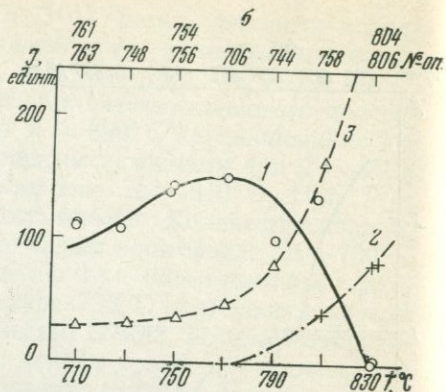
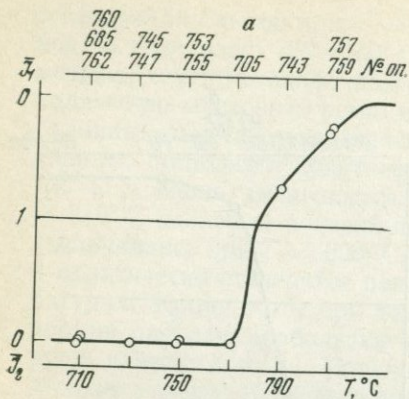
реакций: дегидратации мусковита с образованием калиевого полевого шпата ( $T = 715 \pm 10^\circ \text{C}$ ), плавления ассоциации калиевый полевой шпат + силлиманит + кварц ( $T = 725 \pm 10^\circ \text{C}$ ), выделения мусковита из паровой фазы при закалке продуктов опыта.

При изучении верхнего предела устойчивости мусковита (реакция  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) был также использован метод моновариантной реакции (смесь СК-6, см. табл. 5). Результаты экспериментов представлены в табл. 6 и на фиг. 35, б, построенной аналогично фиг. 32, а, 33, а. Как видно из диаграммы, при  $T = 720^\circ \text{C}$  относительное количество калиевого полевого шпата заметно уменьшается по сравнению с исходной навеской, и он полностью исчезает при  $T = 710^\circ \text{C}$ . При  $T = 730^\circ \text{C}$  наблюдается уменьшение относительного количества мусковита, но его полное исчезновение в продуктах опыта фиксируется лишь при  $770^\circ \text{C}$ . Таким образом, равновесие названной реакции устанавливается при температуре  $727 \pm 5^\circ \text{C}$ .

Результаты экспериментов  
при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 8000 \text{ кг/см}^2$

При  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 8000 \text{ кг/см}^2$  нами была изучена реакция дегидратации мусковита в ассоциации с корундом:





Фиг. 36. Верхний предел стабильности мусковита при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 8000 \text{ кг/см}^2$

*a* — метод моновариантной реакции ( $I_{001}^{Mc}, I_{132}^{Kлиш}$ ); *б* — изохронный метод. Фазы: 1 — мусковит ( $I_{002}^{Mc}$ ); 2 — калиевый полевой шпат ( $I_{132}^{Kлиш}$ ); 3 — корунд ( $I_{116}^{Kp}$ )

Исследование проводили методами моновариантной реакции со смесью СК-6 (см. табл. 5, 6, фиг. 36, *a*) и изохронным со смесью СС-82 (см. табл. 5, 6, фиг. 36, *б*). Из фиг. 36, *a*, построенной аналогично фиг. 32, *a*, 33, *a*, видно, что при  $T = 770^\circ\text{C}$  наблюдается полное разложение калиевого полевого шпата. При  $T = 790$  и  $810^\circ\text{C}$  относительное количество мусковита уменьшается. Таким образом, температура равновесия фиксируется при  $T = 780 \pm 10^\circ\text{C}$ . Аналогичные, но несколько менее четко выраженные результаты получены при использовании изохронного метода. Как видно из фиг. 36, *б*, количество мусковита остается практически постоянным при  $T = 750, 770^\circ\text{C}$  и заметно падает при более высоких температурах. Выше  $770^\circ\text{C}$  резко увеличивается количество корунда, и появляется калиевый полевой шпат.

В отличие от всех предыдущих опытов по изучению реакции дегидратации мусковита при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 8000 \text{ кг/см}^2$ , из смеси СС-82 синтезируется 2М модификация мусковита (присутствие рефлекса 11 $\bar{6}$  вместо 023). Аналогичным же образом в опытах со смесью СК-6 исходный мусковит модификации 1М во всем интервале исследованных температур ( $710\text{--}810^\circ\text{C}$ ) переходит в политипную модификацию 2М.

### Общая $T - P$ -диаграмма системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Полученные нами экспериментальные данные по изучению системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и наличие достаточного количества термодинамических констант для фаз системы дают возможность рассчитать общую  $P - T$ -диаграмму мультисистемы в ин-

тервале температур 200—1000° С и давлений 1—10 000 кг/см<sup>2</sup>. Принципиальная схема диаграммы (топология) выше разобрана достаточно подробно. Далее приводится методика термодинамического расчета и принцип построения количественной диаграммы. Следует отметить, что при построении диаграммы мы опирались на экспериментальные данные, поэтому они в основном и определяли точность полученных результатов. Ошибки за счет неопределенности термодинамических констант при таком подходе сводились к минимуму.

#### Методика расчета. Исходные данные

При построении диаграммы мультисистемы рассчитывали моновариантные линии, пересечение которых определяло положение соответствующих неинвариантных точек. При расчете использовали соотношения (14), (27). Уравнения смещенного равновесия для реакций гидратации — дегидратации, представленное в интегральной форме (30), можно упростить и выразить как:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,P}^r &= \Delta G_{T,P=1}^r + \int_1^P \Delta V^s dP + \int_1^P V^{\text{H}_2\text{O}} dP = \\ &= \Delta G_{T,P=1}^r + \Delta V^s P + \Delta G_P^{\text{H}_2\text{O}} = 0^*. \end{aligned} \quad (70)$$

При интегрировании второго члена правой части уравнения обычно пренебрегают изменением  $\Delta V^s$  в зависимости от  $T$  и  $P$  и величиной  $-\Delta V^s \cdot 1$ . Из условия  $\Delta G_{T,P}^r = 0$  следует  $\Delta G_{T,P=1}^r = -\Delta V^s \cdot P - \Delta G_P^{\text{H}_2\text{O}}$ . Это соотношение и применяли для расчетов  $T - P$  условий равновесия моновариантных реакций.

Для численных определений члена:  $\int_1^P V^{\text{H}_2\text{O}} dP = \Delta G_P^{\text{H}_2\text{O}}$  были

использованы расчеты К. Писториуса и У. Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960), основанные на экспериментальных данных Дж. Кеннеди и В. Холсера (Kennedy, 1950, 1957; Holser, Kennedy, 1958, 1959). Левый член уравнения  $\Delta G_{T,P=1}^r$  равен:

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,P=1}^r &= \Delta G_{298,15}^r - [\Delta S_{298,15}^r (T - 298,15) + \Delta a A_{GT} + \\ &+ \Delta b B_{GT} - \Delta c C_{GT}]. \end{aligned} \quad (71)$$

Обычно использовали для  $A$ ,  $B$  и  $C$  табулированные значения;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — коэффициенты в уравнении  $C_p = f(T)$ . Но при при-

\* Соотношение (70) справедливо и для твердофазовых реакций [см. уравнение (15)], когда  $\Delta G_P^{\text{H}_2\text{O}} = 0$ .

$$A_{GT} = T \ln T - T - \ln 298,15 + 298,15; B_T = \frac{(T - 298,15)^2}{2};$$

$$C_{GT} = \frac{T}{2(298,15)^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298,15}.$$

менении уравнения (71) для расчета фазовых равновесий могут быть допущены значительные ошибки в связи с недостаточной точностью определения стандартных значений изобарного потенциала фаз ( $\Delta G_{298,15}$ ), участвующих в реакции. Даже наиболее надежные величины, полученные по результатам калориметрических измерений, редко имеют ошибку определения меньше 1 ккал. К сожалению, такая ошибка может привести к неопределенности в значении температуры равновесия реакции, которая превышает 100° С. Поэтому в основу расчетов мы положили экспериментальные данные по  $T - P$ -условиям моновариантных реакций, из которых могут быть вычислены изобарные потенциалы при высоких температурах. Расчетное уравнение может быть представлено следующим образом:

При  $T = T_0$ :

$$\Delta G_{T_0, P=1}^r = \Delta G_{298,15}^r - [\Delta S_{298,15}^r \cdot (T_0 - 298,15) + \Delta a A_{G_{T_0}} + \Delta b B_{G_{T_0}} - \Delta c C_{G_{T_0}}].$$

При  $T = T_1$ :

$$\Delta G_{T_1, P=1}^r = \Delta G_{298,15}^r - [\Delta S_{298,15}^r \cdot (T_1 - 298,15) + \Delta a A_{G_{T_1}} + \Delta b B_{G_{T_1}} - \Delta c C_{G_{T_1}}].$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим:

$$\Delta G_{T_1, P=1}^r - \Delta G_{T_0, P=1}^r = [\Delta S_{298,15}^r (T_1 - T_0) + \Delta a (A_{G_{T_1}} - A_{G_{T_0}}) + \Delta b (B_{G_{T_1}} - B_{G_{T_0}}) - \Delta c (C_{G_{T_1}} - C_{G_{T_0}})]. \quad (72)$$

По уравнению (72) может быть легко вычислено значение  $\Delta G_{T_1, P=1}^r$  при любой температуре, если известны: исходная величина  $\Delta G_{T_0, P=1}^r$ , энтропия реакции в стандартных условиях и зависимость теплоемкости от температуры.

В некоторых случаях (реакции с участием муллита) мы использовали упрощенное уравнение:

$$\Delta C_{T, P=1} = \Delta C_{T_0, P=1} - [\Delta S_{298,15} \cdot (T - T_0) + \Delta C_{P, 298,15} \cdot (A_{G_T} - A_{G_{T_0}})]. \quad (73)$$

Это уравнение получено аналогично уравнению (72) из обычного выражения:

$$\Delta C_{T, P=1} = \Delta C_{298,15} - [\Delta S_{298,15} \cdot (T - 298,15) + \Delta C_{P, 298,15} (T \ln T - T - T \ln 298,15 + 298,15)].$$

Равновесные  $T - P$ -значения моновариантных реакций определяли следующим образом. Из полученных экспериментальных данных по  $T - P$ -условиям равновесия реакций или уже найден-

ных графически координат невариантных точек определяли величину  $\Delta G_{T_0, P=1}^r = -(\Delta V^s P + \Delta G_{P=1}^{H_2O})$ . Затем при любой требуемой температуре находили значение  $\Delta G_{T, P=1}$  реакции по уравнению (72) или реже по уравнению (73). Наконец, используя выражение (70), устанавливали равновесное давление для каждой температуры. Для реакций с участием только твердых фаз ( $\Delta G_{P=1}^{H_2O} = 0$ ) это давление равно  $P = -\frac{\Delta G_{T_0, P=1}}{\Delta V^s}$ . Для реакций гидратации — дегидратации равновесное давление находили графически или аналитически.

При расчете общей  $T - P$ -диаграммы мультисистемы были использованы полученными нами экспериментально температуры равновесия следующих моновариантных реакций (обозначения реакций см. в табл. 4):

$l_7$ :  $Kp + 2\text{Анд} = \text{Му}$  ( $680^\circ\text{C}$ );  $l_6$ :  $\text{Mc} = \text{Кпш} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$  ( $590^\circ\text{C}$ );  $l_4$ :  $\text{Mc} + \text{Кв} = \text{Кпш} + \text{Анд} + \text{H}_2\text{O}$  ( $580^\circ\text{C}$ );  $l_{13}$ :  $\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Анд} + \text{H}_2\text{O}$  ( $370^\circ\text{C}$ );  $l_{18}$ :  $\text{Кл} = \text{Дс} + 0,5\text{Пф} + \text{H}_2\text{O}$  ( $340^\circ\text{C}$ ) (все равновесия — при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ) и  $l_{11}$ :  $\text{Пф} = 3\text{Кв} + \text{Кн} + \text{H}_2\text{O}$  ( $505^\circ\text{C}$  при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 6000 \text{ кг/см}^2$ ).

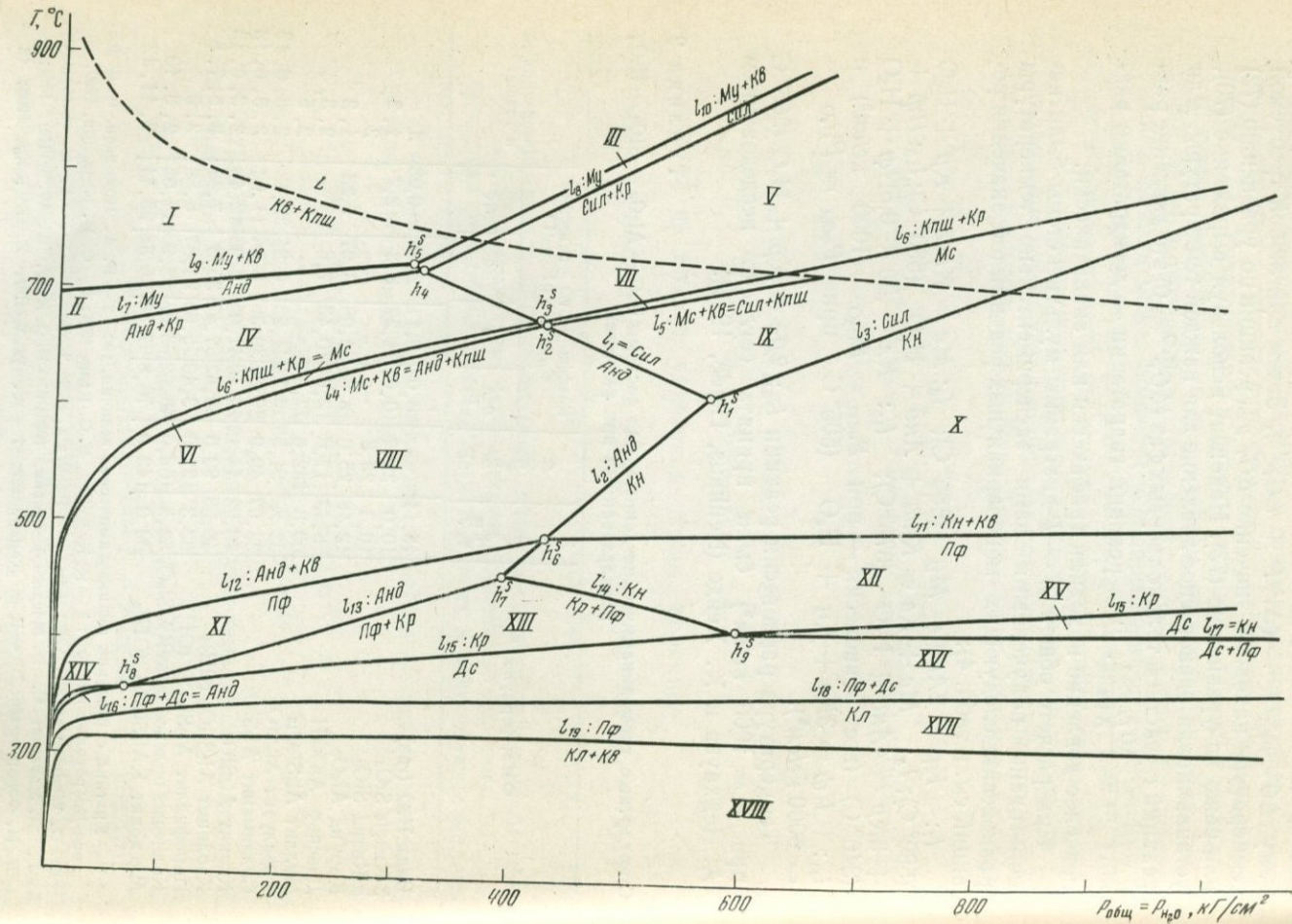
Температура равновесия реакции  $l_{15}$ :  $2\text{Дс} = \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$  ( $365^\circ\text{C}$  при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ) была принята согласно исследованиям А. Нейхауза и Х. Хейде (Neuhaus, Heide, 1965).

Таблица 9

Стандартные термодинамические данные фаз системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , использованные при расчетах

Фаза, формула	$S_{298}^{\circ}, \text{кал/моль} \cdot ^\circ\text{P}$	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT - cT^2$				Литературный источник *
			$C_p^{\circ}$	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-5}$	
Вода $\text{H}_2\text{O}$ (газ)	45,11	—	8,02	7,17	2,56	-0,08	1
$\beta$ -Кварц $\text{SiO}_2$	10,0	22,7	10,62	11,22	8,2	2,7	1, 2
$\alpha$ -Кварц $\text{SiO}_2$	10,3	23,8	—	—	—	—	2
Корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$	12,18	25,6	18,88	22,08	8,97	5,23	1, 2
Диаспор $\text{AlOON}$	8,43	17,8	12,61	10,43	7,6	—	2, 3, 4
Муллит $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	60,8	132,6	77,94	—	—	—	2, 5
Андалузит $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	22,28	51,55	29,34	41,22	6,24	22,12	2, 3, 6, 13
Силлиманит $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	22,97	49,9	29,31	39,30	8,04	11,02	2, 3, 6, 13
Кианит $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	20,02	44,12	29,10	41,05	6,98	12,46	2, 3, 6, 13
Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	48,53	99,0	58,62	57,47	35,3	7,87	2, 5, 7, 8
Пиррофиллит $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	63,3	127,0	73,40	75,63	24,87	8,56	2, 9
Калиевый полевой шпат $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	52,5	109,0	48,62	63,83	12,90	17,05	2, 3, 10
Мусковит $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	69,0	142,0	76,8	97,56	26,38	25,44	2, 11, 12

\* 1 — Краткий справочник физико-химических величин, 1965; 2 — В. А. Николаев, В. В. Додиво-Добровольский, 1961; 3 — К. К. Kelley, E. G. King, 1961; 4 — С. И. Кузнецов, 1956; 5 — D. D. Wagman et al., 1966; 6 — L. B. Pankratz, K. K. Kelley, 1963; 7 — Г. И. Вабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян, 1965; 8 — E. G. King, W. W. Weller, 1961; 9 — В. И. Фонарев, 1967; 10 — К. К. Kelley, 1949; 11 — W. W. Weller, E. G. King, 1963; 12 — L. B. Pankratz, 1964; 13 — В. J. Skinner et al., 1961.



Координаты тройной точки полиморфов  $Al_2SiO_5$  ( $T = 622^\circ C$ ;  $P = 5608 \text{ кг/см}^2$ ), а также положение моновариантных линий  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$  принято по последним, наиболее корректным экспериментальным значениям С. Ричардсона и др. (Richardson et al., 1969).

Термодинамические данные, использованные при всех расчетах, приведены в табл. 9. Они заимствованы (за исключением пирофиллита) из последних справочников и оригинальных работ. Для муллита отсутствует надежная зависимость  $C_p = f(T)$ . Известные уравнения приводят к столь противоречивым результатам, что исключается их применение. Поэтому все реакции с участием муллита рассчитывали по упрощенному уравнению (73).

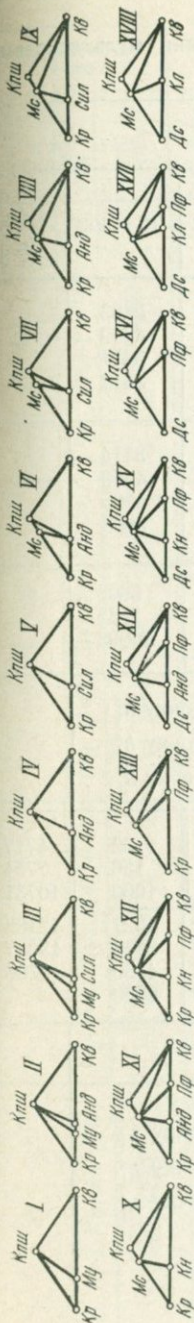
Основным препятствием при расчетах явилось отсутствие необходимых термодинамических констант для пирофиллита. Эти константы были получены расчетным путем (Фонарев, 1967) (см. табл. 9).

#### Построение диаграммы

На фиг. 37 представлена общая  $P - T$ -диаграмма мультисистемы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Из изложенного выше ясен принцип, положенный в основу ее построения. Очевидно, что нет необходимости приводить достаточно громоздкие и трудоемкие расчеты, так как это заняло бы слишком много места, не внося принципиально ничего нового. Ограничимся лишь самыми необходимыми пояснениями. В табл. 10 приведены все стабильные неинвариантные точки и моновариантные линии. Здесь же указаны координаты неинвариантных точек и равновесные значения  $T$ ,  $P$  моновариантных линий вместе с величинами  $\Delta G_{T_0, P=1}$ . Как уже отмечалось, тройная точка полиморфов  $Al_2SiO_5$  ( $h_1^S$ ) и моновариантные линии  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$  нанесены по данным С. Ричардсона и др. (Richardson et al., 1969).

Неинвариантная точка  $h_2$  определена пересечением моновариантных линий  $l_1$  и  $l_4$ . Последняя кривая рассчитана на основе температуры

Фиг. 37.  $T - P$ -диаграмма системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  в диапазоне температур  $100 - 1000^\circ C$  и давлений  $1 - 10\,000 \text{ кг/см}^2$ . Объяснения в тексте



Стабильные неинвариантные точки и моновариантные линии мультисистемы  
 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

Неинвариантные точки			Моновариантные линии				
обозначение	ассоциация	$T, ^\circ C$ , $P, кг/см^2$	обозначения	реакция	$T, ^\circ C$	$P, кг/см^2$	$-\Delta$ $GT, P=1$ кал/моль
$h_1^s$	Анд, Сил, Кн	5608	$l_1$	Анд = Сил	622	5608	
					650	4889	
					700	3651	
					750	2412	
			$l_2$	Кн = Анд	450	3714	
					500	4259	
					550	4805	
					622	5608	
		622;	$l_3$	Кн = Сил	622	5608	
					700	7525	
					800	10003	
$h_2$	Мс, Кпш, Анд, Сил, Кв	4180	$l_1$	Анд = Сил, [Кв], [Мс]	См. точку $h_1^s$		
			$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Кв]	См. точку $h_1^s$		
			$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Мс]	См. точку $h_1^s$		
		680;	$l_4$	Мс + Кв = Кпш + Анд + H <sub>2</sub> O	420	32	4717
					500	156	7751
					580	1000	10731
			$l_5$	Мс + Кв = Кпш + Сил + H <sub>2</sub> O	620	2027	12188
					670	3778	13987
					680	4180	14208
					715 *	6000	
$h_3$	Кпш, Мс, Кр, Анд, Сил	683; 4100	$l_1$	Анд = Сил, [Мс], [Кр]	См. точку $h_1^s$		
			$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Мс]	См. точку $h_1^s$		
			$l_1$	Анд = Сил, [Кпш], [Кр]	См. точку $h_1^s$		

Таблица 10 (продолжение)

Нонвариантные точки			Моновариантные линии					
обозначение	ассоциация	$T, ^\circ\text{C}$ $P, \text{кг/см}^2$	обозначение	реакция	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кг/см}^2$	$-\Delta G_T, P=1, \text{кал/моль}$	
$h_3$	Кпш, Мс, Кр, Анд, Сил	683; 4100	$l_6$	$Mс = Kпш + Kр + H_2O$ [Анд] или [Сил]	420	28	4533	
					500	150	7528	
					550	452	9376	
					590	1000	10843	
					650	2813	13023	
					720	5652	15537	
					750	7054	16606	
					780	8450	17669	
$h_4^s$	Му, Анд, Сил, Кр, [Кпш]	724; 3140	$l_1$	Анд = Сил, [Кр], [Кпш]	См. точку $h_1^s$			
			$l_1$	Анд = Сил, [Му], [Кпш]	См. точку $h_1^s$			
			$l_7$	$Kр + 2Анд = Му, [Кпш]$	660	22	2	
					680	1000	92	
						700	2017	182
			$l_8$	$Kр + 2Сил = Му, [Кпш]$	721	3140	536	
					730	3311	565	
					800	4636	791	
900	6552	1118						
$h_5^s$	Му, Анд, Сил, Кв, [Кпш]	726; 3000	$l_1$	Анд = Сил, [Кв], [Кпш]	См. точку $h_1^s$			
			$l_1$	Анд = Сил, [Му], [Кпш]	См. точку $h_1^s$			
			$l_9$	$3Анд = Му + Кв, [Кпш]$	700	420	21	
					720	2406	118	
						726	3000	477
			$l_{10}$	$3Сил = Му + Кв, [Кпш]$	800	4388	697	
					900	6292	1000	
			$h_6^s$	Пф, Анд, Кн, Кв, [Мс]	496; 4230	$l_{11}$	$Пф = Кн + 3Кв + H_2O$ [Мс]	(480
505	6000	10181						
510	6871	10363						
300	18	3215						
$l_{12}$	$Пф = Анд + 3Кв + H_2O, [Мс]$	380				152	6130	
		420				816	7620	
		460				2572	9135	
		496				4230	10517	
$l_2$	Анд = Кн, [Пф], [Мс]	См. точку $h_1^s$						
$l_2$	Анд = Кн, [Кв], [Мс]	См. точку $h_1^s$						

Таблица 10 (продолжение)

Нонвариантные точки			Моновариантные линии				
обозначение	ассоциация	$T, ^\circ\text{C}$ , $P, \text{кг/см}^2$	обозначение	реакция	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кг/см}^2$	$-\Delta_{T, P=1}$ кал/моль
$h_7^s$	Пф, Анд, Кн, Кр, [Мс]	462; 3860	$l_2$	$\text{Анд} = \text{Кн}, [\text{Пф}], [\text{Мс}]$	См. точку $h_1^s$		5416 6178 6942 8102 8884 10057 6524 7129 7802
			$l_2$	$\text{Анд} = \text{Кн}, [\text{Кр}], [\text{Мс}]$	См. точку $h_1^s$		
			$l_{13}$	$\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Анд} + \text{H}_2\text{O},$ [Мс]	330	126	
					350	489	
					370	1000	
					400	1822	
					420	2463	
					450	3444	
					420	5924	
					440	5100	
		462	3860				
		$l_{11}$	$\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Кн} + \text{H}_2\text{O},$ [Мс]				
$h_8^s$	Пф, Анд, Кр, Дс, [Мс]	360; 765	$l_{15}$	$2\text{Дс} = \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}, [\text{Мс}],$ [Пф] или [Анд]	220	2	321
					300	29	3718
					340	109	5436
					350	184	5868
					365	1000	6519
			$l_{16}$	$0,25\text{Пф} + 1,5\text{Дс} = \text{Анд} \text{H}_2\text{O},$ [Мс]	380	2075	7169
					420	5812	8912
					450	9381	10223
					220	3	598
					300	34	3878
$l_{13}$	$\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Анд} + \text{H}_2\text{O},$ [Мс]	340	120	5543			
		350	280	5962			
		360	765	6383			
		См. точку $h_7^s$					
$h_9^s$	Пф, Кн, Кр, Дс, [Мс]	421; 5900	$l_{17}$	$0,25\text{Пф} + 1,5\text{Дс} = \text{Кн} + \text{H}_2\text{O},$ [Мс]	421	5900	8386
			$l_{14}$	$\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Кн} + \text{H}_2\text{O}, [\text{Мс}]$	430	9011	8847
			$l_{15}$	$2\text{Дс} = \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}, [\text{Кн}], [\text{Мс}]$	См. точку $h_7^s$		
			$l_{15}$	$2\text{Дс} = \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}, [\text{Пф}], [\text{Мс}]$	См. точку $h_8^s$		
					См. точку $h_3^s$		

Нонвариантные точки			Моновариантные линии				
обозначение	ассоциация	$T, ^\circ\text{C}$ $P, \text{кг/см}^2$	обозначение	реакция	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кг/см}^2$	$\sigma_{T, P=1, \text{кал/моль}}$
			$l_{18}$	$K\lambda = 0,5 P\phi + Dc + \text{H}_2\text{O},$ [Mc]	200	6	1107
					250	24	2826
					300	62	4509
					320	122	5190
					340	1000	5831
					350	2112	6158
					360	4748	6480
			$l_{19}$	$K\lambda + 2K\psi = P\phi + \text{H}_2\text{O},$ [Mc]	240	20	2569
					300	100	4820
					320	2422	5559
					325	4869	5742

\* Экспериментальные данные.

Примечание. Подчеркнуты исходные точки, от которых проводился расчет; в скобках заключены метастабильные  $T$ - $P$ -координаты кривых; для невариантной точки  $h_1^s$  индифферентные фазы не показаны;  $T$ - $P$ -координаты моновариантных линий  $l_1, l_2, l_3$  приведены по данным С. Ричардсона и др. (Richardson et al., 1969).

равновесия соответствующей реакции ( $580^\circ\text{C}$ ), определенной нами экспериментально при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ . Стабильная часть кривой  $l_5$ , ограничиваясь невариантной точкой  $h_2$ , проходит через экспериментально найденную точку с координатами  $T = 715^\circ\text{C}$  и  $P = 6000 \text{ кг/см}^2$  и срезается кривой солидуса.

Нонвариантная точка  $h_3$  определена пересечением двунаправленной кривой  $l_1$ , отвечающей равновесию трех моновариантных реакций с индифферентными фазами, и также двунаправленной сингулярной кривой  $l_6$ . Моновариантная линия  $l_6$  рассчитана во всем интервале температур и давлений, исходя из найденной нами экспериментальной точки ( $T = 590^\circ\text{C}$ ,  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ). Сопоставление положения этой кривой в области высоких давлений с полученными нами экспериментальными данными показывает весьма высокую степень их сходимости: при  $P = 6000 \text{ кг/см}^2$  соответственно  $728^\circ\text{C}$  и  $727 \pm 10^\circ\text{C}$ , при  $P = 8000 \text{ кг/см}^2$  соответственно  $773^\circ\text{C}$  и  $780 \pm 10^\circ\text{C}$ . Это обстоятельство указывает, очевидно, на большую достоверность как экспериментальных данных, так и термодинамических расчетов.

Пересечение моновариантной линии  $l_7$ , рассчитанной из экспериментальных данных ( $T = 680^\circ\text{C}$ ,  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ), и линии  $l_4$  определяет положение сингулярной невариантной точки  $h_4^s$ . Здесь

имеет место случай вырождения системы в двухкомпонентную с индифферентным калиевым полевым шпатом. Из этой точки рассчитана кривая  $l_8$ . Благодаря крайнему положению андалузита и силлиманита на диаграмме составов по отношению к муллиту и корунду равновесия  $Анд = Сил + [Кр]$  и  $Анд = Сил + [Му]$  являются сингулярными нетрансформируемыми. Поэтому отвечающие им кривые совпадают и направлены в разные стороны.

Условия равновесия реакции  $l_9$  ( $3Анд = Му + Кв$ ) не были нами экспериментально установлены с достаточной уверенностью. Поэтому для определения ее положения использовали расчетный метод, основанный на экспериментальных данных по равновесиям реакций  $l_7$ ,  $l_6$  и  $l_4$ . Расчет проводили по следующей схеме:

$$\Delta G_{T,P}^7 = \Delta G_{T,P}^{Му} - \Delta G_{T,P}^{Кв} - 2\Delta G_{T,P}^{Анд},$$

$$\Delta G_{T,P}^6 = \Delta G_{T,P}^{Кши} + \Delta G_{T,P}^{Кр} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - \Delta G_{T,P}^{Mc},$$

$$\Delta G_{T,P}^4 = \Delta G_{T,P}^{Кши} + \Delta G_{T,P}^{Анд} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - \Delta G_{T,P}^{Mc} + \Delta G_{T,P}^{Кв},$$

$$\Delta G_{T,P}^7 + \Delta G_{T,P}^6 - \Delta G_{T,P}^4 = \Delta G_{T,P}^{Му} + \Delta G_{T,P}^{Кв} - 3\Delta G_{T,P}^{Анд} = \Delta G_{T,P}^9.$$

Ранее нами было найдено (см. табл. 10), что  $\Delta G_{500^\circ C; P=1}^4 = -7751$  кал/моль,  $\Delta G_{500^\circ C; P=1}^6 = -7528$  кал/моль. Определив по уравнению (73) значение  $\Delta G_{500^\circ C; P=1}^7 = +712$  кал/моль, получим  $\Delta G_{500^\circ C; P=1}^9 = +935$  кал/моль. Далее расчет делали по обычной схеме с использованием уравнений (70) и (73).

Проведенные расчеты и построения (см. фиг. 37, табл. 10) показывают, что  $T = 705^\circ C$  при  $P = 1000$  кг/см<sup>2</sup>, это хорошо согласуется с нашими предварительными экспериментальными данными. Пересечение сингулярной моновариантной кривой  $l_9$  с сингулярной кривой  $l_1$  определяет положение сингулярной неинвариантной точки  $h_5^s$ . Как и в предыдущем примере, здесь мы имеем случай вырождения системы в двухкомпонентную с индифферентным калиевым полевым шпатом. Но поскольку андалузит и силлиманит на диаграмме составов по отношению к муллиту и кварцу занимают среднее положение, равновесия  $Анд = Сил + [Кв]$  и  $Анд = Сил + [Му]$  являются сингулярными трансформируемыми. Поэтому отвечающие им кривые совпадают и направлены в одну сторону (низкие температуры и высокие давления). Из точки  $h_5^s$  рассчитана моновариантная линия  $l_{10}$ .

В области средних и низких температур имеют место только вырожденные стабильные неинвариантные и моновариантные равновесия с индифферентным мусковитом. Неинвариантная точка  $h_6^s$  находится на пересечении кривых  $l_2$  и  $l_{11}$ . Последняя кривая отвечает верхнему температурному пределу устойчивости пиррофиллита в присутствии кианита и кварца и построена нами, исходя из экспериментально определенной температуры равновесия этой реакции ( $T = 505^\circ C$  при  $P_{общ} = P_{H_2O} = 6000$  кг/см<sup>2</sup>). Координаты точки

$h_6^s$  использованы при расчете кривой  $l_{12}$ , положение которой, по экспериментальным данным, при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  представлялось недостаточно определенным.

При низких  $T$  и  $P$  ( $360^\circ \text{C}$ ,  $765 \text{ кг/см}^2$ ) инвариантная точка  $h_3^s$  получена пересечением моновариантной линии  $l_{13}$  и двунаправленной сингулярной кривой  $l_{15}$ . Эти кривые построены на основе наших экспериментальных данных ( $l_{13}$ ) и данных (для  $l_{15}$ ). А. Нейхауза и Х. Хейде (Neuhaus, Heide, 1965). Кривая  $l_{13}$  характеризует нижний температурный предел устойчивости андалузита с корундом.

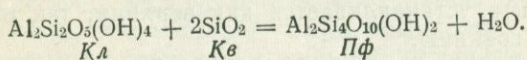
При температурах и давлениях, меньших, чем в точке  $h_3^s$ , становится возможной реакция образования андалузита уже за счет двух водных фаз — пирофиллита и диаспора (кривая  $l_{16}$ ). Но, как видно из фиг. 37, область существования ассоциации андалузита с диаспором весьма незначительна.

Инвариантная точка  $h_7^s$  найдена пересечением моновариантных линий  $l_{13}$  и  $l_2$ . Кривая  $l_2$  отвечает трансформируемой сингулярной реакции  $\text{Анд} = \text{Кн}$ , что определяет ее однонаправленность. Из точки  $h_7^s$  рассчитана моновариантная линия  $l_{14}$ , имеющая довольно крутой отрицательный наклон, обусловленный значительной отрицательной величиной  $\Delta V$  реакции  $\text{Пф} + 3\text{Кр} = 3\text{Кн} + \text{H}_2\text{O}$  ( $-30,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ ).

И, наконец, последняя инвариантная стабильная точка  $h_9^s$  в интервале принятых нами давлений  $1-10\,000 \text{ кг/см}^2$  получена пересечением кривых  $l_{15}$  и  $l_{14}$ . Она дает начало моновариантной линии  $l_{17}$ , отвечающей равновесию кианита с двумя гидратными фазами — диаспором и пирофиллитом. Эта кривая очень полого уходит в область высоких температур и давлений.

Две низкотемпературные моновариантные линии  $l_{18}$  и  $l_{19}$  при давлениях выше  $1 \text{ кг/см}^2$  не имеют общих (инвариантных) точек с другими кривыми. Кривая  $l_{18}$  рассчитана и построена на основе наших экспериментальных данных ( $T = 340^\circ \text{C}$  при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ).

В задачу нашей экспериментальной работы не входило изучение минеральных равновесий при более низких температурах, поэтому нам представлялось интересным оценить нижний предел ( $T-P$ ) устойчивости пирофиллита расчетным путем. Образованию пирофиллита, очевидно, отвечает реакция  $l_{19}$ :



При расчете реакции нами были использованы только те значения изобарных потенциалов, которые могут быть получены из обсуждаемой  $T-P$ -диаграммы. Это делали для объективного определения места реакции  $l_{19}$  в рассматриваемом  $T-P$ -регионе относительно других реакций. При расчете использовали данные для реакций:  $l_{18}$ :  $\text{Кл} = 0,5 \text{ Пф} + \text{Дс} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_{15}$ :  $2\text{Дс} = \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_{12}$ :  $\text{Пф} = \text{Анд} + 3\text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_6$ :  $\text{Мс} = \text{Кнш} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$  и  $l_4$ :  $\text{Мс} + \text{Кв} = \text{Кнш} + \text{Анд} + \text{H}_2\text{O}$ .

Изобарные потенциалы перечисленных реакций равны:

$$\Delta G_{T,P}^{18} = 0,5\Delta G_{T,P}^{II\phi} + \Delta G_{T,P}^{IIc} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - \Delta G_{T,P}^{K^A},$$

$$\Delta G_{T,P}^{15} = \Delta G_{T,P}^{K^p} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - 2\Delta G_{T,P}^{IIc},$$

$$\Delta G_{T,P}^{12} = \Delta G_{T,P}^{An\theta} + 3\Delta G_{T,P}^{K^g} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - \Delta G_{T,P}^{II\phi},$$

$$\Delta G_{T,P}^6 = \Delta G_{T,P}^{K^{nu}} + \Delta G_{T,P}^{K^p} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - \Delta G_{T,P}^{K^c},$$

$$\Delta G_{T,P}^4 = \Delta G_{T,P}^{K^{nu}} + \Delta G_{T,P}^{An\theta} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - \Delta G_{T,P}^{Mc} - \Delta G_{T,P}^{K^g}.$$

Путем несложных преобразований получаем:

$$\Delta G_{T,P}^6 - \Delta G_{T,P}^4 + \Delta G_{T,P}^{12} = 4\Delta G_{T,P}^{K^g} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} + \Delta G_{T,P}^{K^p} - \Delta G_{T,P}^{II\phi} -$$

и

$$\Delta G_{T,P}^{18} + 0,5\Delta G_{T,P}^{15} = 0,5\Delta G_{T,P}^{II\phi} + 1,5\Delta G_{T,P}^{H_2O} + 0,5\Delta G_{T,P}^{K^p} - \Delta G_{T,P}^{K^c}.$$

Наконец:

$$\Delta G_{T,P}^{18} + 0,5\Delta G_{T,P}^{15} - 0,5(\Delta G_{T,P}^6 - \Delta G_{T,P}^4 + \Delta G_{T,P}^{12}) = \Delta G_{T,P}^{II\phi} + \Delta G_{T,P}^{H_2O} - \Delta G_{T,P}^{K^A} - 2\Delta G_{T,P}^{K^g} = \Delta G_{T,P}^{19}.$$

Ранее нами было найдено (см. табл. 10), что  $\Delta G_{420^\circ C; P=1}^{15} = -8912$  кал/моль;  $\Delta G_{420^\circ C; P=1}^{12} = -7620$ ;  $\Delta G_{420^\circ C; P=1}^6 = -4533$ ;  $\Delta G_{420^\circ C; P=1}^4 = -4717$  кал/моль. Используя уравнение (72), получим  $\Delta G_{420^\circ C; P=1}^{18} = -8405$  кал/моль. Отсюда  $\Delta G_{420^\circ C; P=1}^{19} = -9143$  кал/моль. Далее расчет проводили уже по общей схеме (70). Равновесные  $T - P$ -значения этой моновариантной линии приведены в табл. 10.

Кроме рассмотренных выше неинвариантных и моновариантных равновесий на предлагаемой  $T - P$ -диаграмме (см. фиг. 37), каждое дивариантное поле охарактеризовано треугольной диаграммой состав — парагенезис.

На  $T - P$ -диаграмме делается попытка представить все возможные стабильные равновесия в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  (в изученной нами экспериментально области составов) и оценить  $T - P$ -условия их существования при  $P_{общ} = P_{H_2O}$ . На диаграмме четко выделяются поля устойчивости фаз, причем для андалузита и пирофиллита устанавливается как верхняя, так и нижняя температурные границы.

Расчет и построение количественной  $T - P$ -диаграммы системы на основе экспериментальных и термодинамических данных показали, что она с топологической точки зрения соответствует схеме, представленной на фиг. 11. Из сопоставления фиг. 11 и 37 видно, что часть неинвариантных и моновариантных равновесий располагается за пределами, принятыми нами для построения диаграммы ( $P_{H_2O} = P_{общ} = 1 - 10\ 000$  кг/см<sup>2</sup>). Из их числа неинвариантные равновесия, представленные точками  $h_{10}$ ,  $h_{11}^s$ ,  $h_{12}$ ,  $h_{13}$  и  $h_{14}$ , не имеют

практического интереса, так как расположены в области давлений порядка 1 атм или даже менее, а равновесие  $Kпш$ ,  $Mc$ ,  $Сил$ ,  $Кн$ ,  $Кв$  ( $h_{15}$ ) попадает в область плавления.

### Обсуждение результатов исследования $T - P$ -равновесий в системе

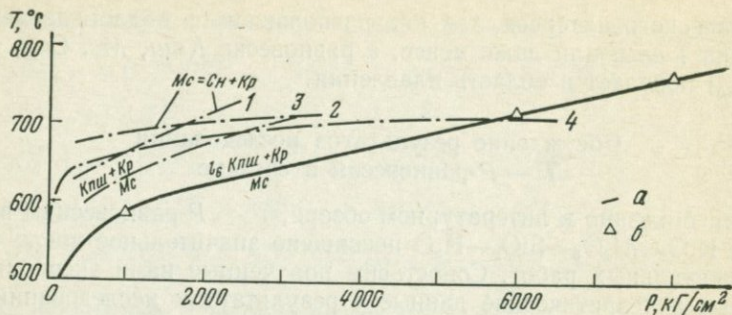
Как показано в литературном обзоре,  $T - P$ -равновесиям в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  посвящено значительное число экспериментальных работ. Сопоставим полученные нами экспериментальные и теоретические данные с результатами исследований.

Сведения о  $T - P$ -условиях стабильности наиболее высокотемпературных из изученных нами реакций ( $3 Сил = Му + Кв$ ,  $2Сил + Кр = Му$ ,  $3Анд = Му + Кв$  и  $2Анд + Кр = Му$ ) довольно скудны и противоречивы.

Первые две реакции вообще ранее никем не изучались. Для реакций с андалузитом известны данные о переходе андалузита в муллит и кварц при  $P = 1 \text{ кг/см}^2$  и  $T = 1390-1400^\circ \text{C}$  (см. обзор Эйтеля, 1962) и при более высоких давлениях (расчеты — Holm, Kleppa, 1966; экспериментальные данные — Хитаров и др., 1963; Agataki, Roy, 1963). Определенными нами экспериментально температуры равновесия этих реакций (соответственно  $680$  и  $710^\circ \text{C}$  при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ) оказались гораздо ниже рассчитанных Д. Холмом и О. Клеппа и выше (для реакции  $2Анд + Кр = Му$ ) значений, найденных Н. И. Хитаровым и др. Как было показано выше, для проверки экспериментальных данных нами были проведены независимые расчеты  $T - P$ -условий равновесия реакции  $3Анд = Му + Кв$  с использованием данных для реакции  $Кр + 2Анд = Му$ . Результаты показали практическое совпадение экспериментальных и расчетных значений и полное совпадение с экспериментальными данными Ш. Арамаки и Р. Роя (Agataki, Roy, 1963) для реакции разложения андалузита ( $As(H) = П$ ) на муллит и кварц ( $\sim 710^\circ \text{C}$  при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ).

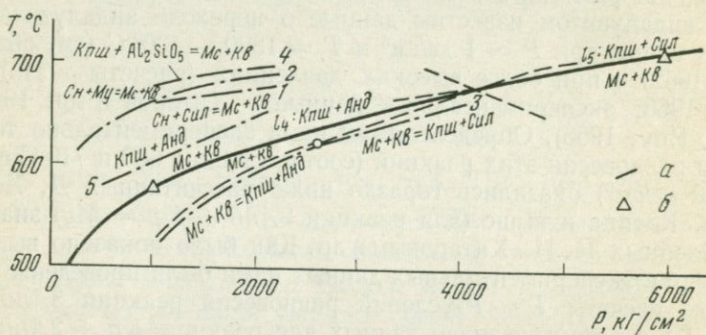
На фиг. 38 сопоставлены  $T - P$ -кривые моновариантной реакции  $Mc = Kпш + Кр + H_2O$ , полученные различными исследователями, с нашими экспериментальными (при  $P = 1000, 6000$  и  $8000 \text{ кг/см}^2$ ) и расчетными данными.

Как следует из фиг. 38, полученная нами кривая расположена значительно ниже (по температуре), чем кривые других исследователей. Но при давлении порядка  $550 \text{ кг/см}^2$  наши данные совпадают с результатами исследования Б. Велде (Velde, 1963, 1966). Столь существенные расхождения экспериментальных данных объясняются, очевидно, тем, что все предыдущие исследователи, за исключением Б. Эванса (Evans, 1965), изучали поля синтеза фаз, а не поля устойчивости. Из анализа данных, приведенных в табл. 6, видно, что такой подход чреват большими ошибками. Б. Эванс использовал метод моновариантной реакции. Но в отличие от нашей методики, направление реакции устанавливалось им по изменению веса



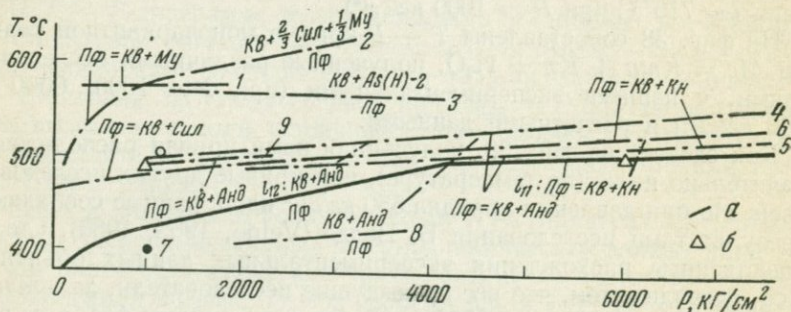
Фиг. 38. Сопоставление результатов изучения реакции дегидратации мусковита в ассоциации с корундом

1 — Yoder, Eugster, 1955; 2 — Crowley, Roy, 1964; 3 — Evans, 1965; 4 — Velde, 1963, 1966. Настоящая работа: а — расчетные, б — экспериментальные данные



Фиг. 39. Сопоставление результатов изучения реакции дегидратации мусковита в ассоциации с кварцем

1 — Yoder, Eugster, 1955; 2 — Segnit, Kennedy, 1967; 3 — Evans, 1965; 4 — Burnham, Shade, 1966; 5 — Winkler, 1969. Настоящая работа: а — расчетные, б — экспериментальные данные



Фиг. 40. Сопоставление результатов изучения реакции дегидратации пиррофиллита

1 — Roy, Osborn, 1954; 2 — Kennedy, 1965; 3 — Aramaki, Roy, 1963; 4 — Winkler, 1965; 5 — Althaus, 1966; 6 — Matsushima et al., 1967; 7 — Hemley, 1967; 8 — Kerrick, 1968; 9 — Velde, Kornprobst, 1969. Настоящая работа: а — расчетные, б — экспериментальные данные

монокристалла корунда или реже адюляра. При таком подходе из-за чрезвычайно малых скоростей реакции вряд ли можно добиться изменения веса монокристаллов, превышающего экспериментальные ошибки и ошибки при взвешивании, особенно за сравнительно короткое время эксперимента (70 час). Аналогичные причины послужили также источником ошибок в наших более ранних исследованиях реакций дегидратации мусковита (Жариков и др., 1969).

Как мы отмечали выше, независимой проверкой приведенных здесь наших экспериментальных данных послужил термодинамический расчет кривой  $l_6$ . Практически полное совпадение экспериментальных (при трех различных давлениях) и расчетных данных (см. фиг. 38) может служить указанием их достоверности.

Положение кривой равновесия реакции дегидратации мусковита в присутствии кварца (фиг. 39), по нашим экспериментальным и расчетным данным, также отличается от результатов предыдущих исследований<sup>1</sup>. Причины этого аналогичны названным выше. Полученные нами данные подтверждают вывод Б. Эванса (Evans, 1965) о метастабильности ассоциации муллита и мусковита.

Как было показано выше (см. литературный обзор), наблюдается значительное расхождение данных различных исследователей по установлению условий дегидратации пирофиллита (фиг. 40). Полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что  $T - P$ -условия разложения пирофиллита, определенные Р. Роем и Э. Осборном (Roy, Osborn, 1952, 1954), Дж. Кеннеди (Kennedy, 1955) и Ш. Арамаки и Р. Роем (Aramaki, Roy, 1963), существенно завышены по сравнению с истинными. С другой стороны, наши данные не подтверждают выводов Дж. Хемли (Hemly, 1967) и Д. Керрика (Kerrick, 1968) о сравнительно низком (по температуре) расположении кривой дегидратации пирофиллита.

Оцененная нами температура ( $\leq 490^\circ \text{C}$ ) при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  практически совпадает с результатами исследований Х. Винклера (Winkler, 1965), Е. Алтхауса (Althaus, 1966<sub>1,2</sub>, 1967), С. Мацushima и др. (Matsushima et al., 1967), Б. Велде и Г. Корнпробста (Velde, Kornprobst, 1969). Но, как указывалось в экспериментальной части, эта оценка вызывала у нас сомнение. Полученные более корректные экспериментальные данные при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 6000 \text{ кг/см}^2$  ( $505 \pm 5^\circ \text{C}$ ) и последующий термодинамический расчет кривой равновесия реакции дегидратации пирофиллита показали (см. фиг. 40), что в области давлений менее  $4000 \text{ кг/см}^2$  она расположена гораздо ниже (по температуре) по сравнению с данными названных выше исследователей (Winkler, 1965; Althaus, 1966<sub>1,2</sub>; Matsushima et al., 1967; Velde, Kornprobst, 1969), а также с нашей предварительной оценкой (Жариков и др., 1969). Естественно, пол-

<sup>1</sup> После сдачи рукописи настоящей работы в печать нами была получена статья Е. Алтхауса и др. (Althaus, Karotke, Nitsch, Winkler, 1970), посвященная экспериментальному исследованию названной реакции. Сравнение данных этих исследователей и наших показывает их практически полное совпадение в интервале давлений  $1000-4000 \text{ кг/см}^2$ .

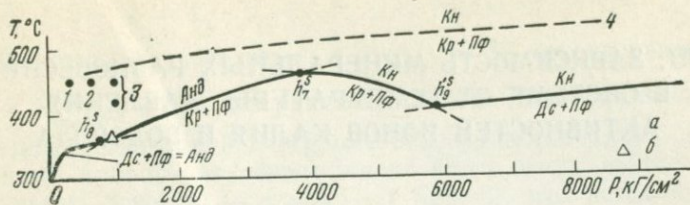
ностью полагаться в данном случае на термодинамические расчеты нельзя, но заметное расхождение экспериментальных и расчетных данных ставит вопрос о необходимости дальнейшей проверки условий равновесия реакции дегидратации пирофиллита в этой области давлений. При давлениях больше  $4000 \text{ кг/см}^2$ , где скорости реакций значительно выше, чем при низких давлениях, расхождение наших экспериментальных данных с данными Е. Алтхауза (Althaus, 1966<sub>1,2</sub>) и С. Мацусима и др. (Matsushima et al., 1967) сравнительно невелико (соответственно порядка 15 и  $25^\circ \text{C}$ ).

Нижний температурный предел устойчивости андалузита был определен нами при  $T = 370^\circ \text{C}$  ( $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ). На более низкая температура синтеза этой фазы, достигнутая ранее (фиг. 41), соответствовала  $450\text{--}420^\circ \text{C}$  (?) (Roy, Osborn, 1954; Hemley, 1959<sub>1</sub>). По данным Р. Роя и Э. Осборна (Roy, Osborn, 1954), андалузит разлагается уже при  $450^\circ \text{C}$  ( $P = 340 \text{ кг/см}^2$ ). Как было показано в экспериментальной части, нижний температурный предел синтеза андалузита, а следовательно, и возможность установления предела его устойчивости в значительной степени зависят от состава и структуры использованного исходного материала. Найденная нами температура ( $370^\circ \text{C}$ ) была определена в опытах с высокоглиноземистой калийсодержащей сильно реакционноспособной смесью (СС-33). Представляется, что полученные данные наиболее близко соответствуют действительности и отвечают природным наблюдениям. Так, Й. Секи (Seki, 1954) андалузит был обнаружен в ассоциации с хлоритом в пропластках среди пелитовых сланцев, что отвечает условиям наиболее низких ступеней метаморфизма. Как видно из фиг. 37 и 41, при давлениях ниже  $765 \text{ кг/см}^2$  устойчива ассоциация *Пф*, *Дс*, *Анд*, которая при более высоких давлениях (точка  $h_{10}^s$ ) сменяется ассоциацией *Пф*, *Кр*, *Анд*.

При еще более высоких давлениях и температурах андалузит сменяется кианитом. В области низких температур и высоких давлений стабильна ассоциация *Кн*, *Пф*, *Дс*.

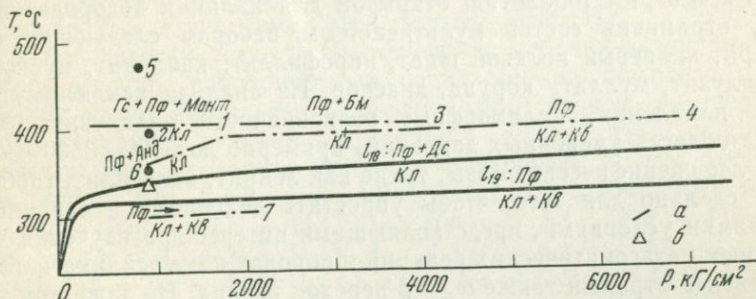
Расчет  $T - P$ -диаграммы показывает (см. фиг. 37, 41), что моновариантная реакция  $\text{Пф} + 3\text{Кр} = 4\text{Кн} + \text{H}_2\text{O}$  равновесна в значительно более ограниченном интервале давлений, чем было определено исследованиями С. Мацусима с соавторами (Matsushima et al., 1967). Характерно, что в отличие от их данных термодинамические расчеты показывают, что кривая, отвечающая этой реакции, имеет сравнительно крутой отрицательный наклон. Соответственно появление ассоциации кианита с диаспором следует ожидать при гораздо более низких давлениях и температурах, чем найдено этими исследователями.

Примененный нами кинетический метод позволил определить температуру дегидратации каолинита равной  $340^\circ \text{C}$  (при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ ). Это значение, как и в предыдущем примере, более низкое, чем полученное другими исследователями (фиг. 42). Используемый нами метод в общем случае исключает возможность занижения температуры перехода фазы из области стабильно-



Фиг. 41. Сопоставление результатов изучения нижнего предела устойчивости андалузита и кианита

1 — Roy, Osborn, 1952, 1954; 2 — Roy, 1954; 3 — Hemley, 1959; 4 — Matsushima et al., 1967. Настоящая работа: а — расчетные, б — экспериментальные данные



Фиг. 42. Сопоставление результатов изучения реакции дегидратации каолинита  
1 — Roy, Osborn, 1952, 1954; 2 — Sand, Roy, Osborn, 1957; 3 — Aramaki, Roy, 1963; 4 — Althaus, 1966; 5 — Лебедев, Котов, 1967; 6 — Hemley, 1967; 7 — Velde, Kornprobst, 1969. Настоящая работа: а — расчетные, б — экспериментальные данные

сти в область метастабильности. Эта температура может быть только завышенной, если время эксперимента недостаточно. Поэтому очевидно, что полученные нами данные ближе соответствуют действительности, чем опубликованные в более ранних работах. Топологический анализ фазовых равновесий показал, что в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  устойчива как моновариантная реакция  $l_{18}$ :  $Kл = Дс + Пф$ , так и  $l_{19}$ :  $Кл + Кв = Пф$ , причем вторая реакция, естественно, расположена в области более низких температур.

Расчет и построение диаграммы  $T - P$  определили положение кривой  $l_{19}$  при значительно более низких температурах, чем экспериментально было найдено Е. Алтхаузом (Althaus, 1966<sub>1,2</sub>), и сравнительно близко соответствует экспериментальным данным Б. Велде и Г. Корнпробста (Velde, Kornprobst, 1969). Нам представляется, что экспериментальные данные Е. Алтхауза мало соответствуют действительности. Реакция  $l_{19}$ :  $Кл + Кв = Пф$  отвечает нижнему пределу устойчивости пирофиллита и не может быть стабильна в области более высоких температур, чем реакция дегидратации каолинита  $l_{18}$ :  $Кл = Дс + Пф$ , т. е. выше  $340^\circ C$ .

Данные Б. Велде и Г. Корнпробста также, по-видимому, завышены, так как авторы определяли поля синтеза.

### III. ЗАВИСИМОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ, АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ КАЛИЯ И ВОДОРОДА

#### Прогнозная диаграмма состояния системы (топологическая схема)

Рассмотрим топологию открытой для калия и водорода системы, ограничив состав мультисистемы набором следующих фаз: кварц, калиевый полевоый шпат, пиррофиллит, каолинит, мусковит, андалузит, муллит, корунд, диаспор. Из анализа исключим явления плавления, полиморфные разновидности андалузита (принята область умеренных давлений, примерно до  $3000-3500 \text{ кг/см}^2$ ) и более специфические фазы, такие как лейцит, кальсилит, гиббсит. Это сделано для того, чтобы упростить диаграмму и ограничить ее рамки условиями, представляющими интерес для изучения природных метасоматических реакций в породах алюмосиликатного состава. Не отражен также  $\alpha - \beta$ -переход кварца. Но даже при этих допущениях диаграмма состояния системы оказывается достаточно сложной.

Для упрощения задачи при составлении качественной диаграммы воспользуемся зависимостью  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$  (Коржинский, 1957) и соотношением (39), согласно которому  $a_{\text{K}^+} a_{\text{H}^+} = f(a_{\text{K}_2\text{O}})$ . Действительно, константа равновесия реакции (39) ( $\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}^+$ )  $K = a_{\text{K}^+}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{K}_2\text{O}}$ . Отсюда  $\frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \sqrt{K \cdot a_{\text{K}_2\text{O}}}$ .

Указанные зависимости позволяют построить схему диаграммы в координатах  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{K}_2\text{O}}$  при произвольных постоянных значениях прочих интенсивных факторов состояния. Топологически такая диаграмма полностью подобна интересующей нас диаграмме в координатах  $T - a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  при  $P = \text{const}$  (соотношения (32) — (51)).

Как следует из уравнения (48), массы инертных компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  являются виртуальными экстенсивными параметрами,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$  — виртуальными интенсивными параметрами. Равновесия в системе должны отвечать правилу фаз Д. С. Коржинского (53):  $n_{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}, \mu_{\text{K}_2\text{O}} = k_i + 2 - \psi = 4 - \psi$ . Наклоны моновариантных линий при построении схематической диаграммы в координатах  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{K}_2\text{O}}$  легко определяются из уравнения смещенного равновесия:  $\frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{d\mu_{\text{K}_2\text{O}}} = - \frac{\Delta m_{\text{K}_2\text{O}}}{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}$ .

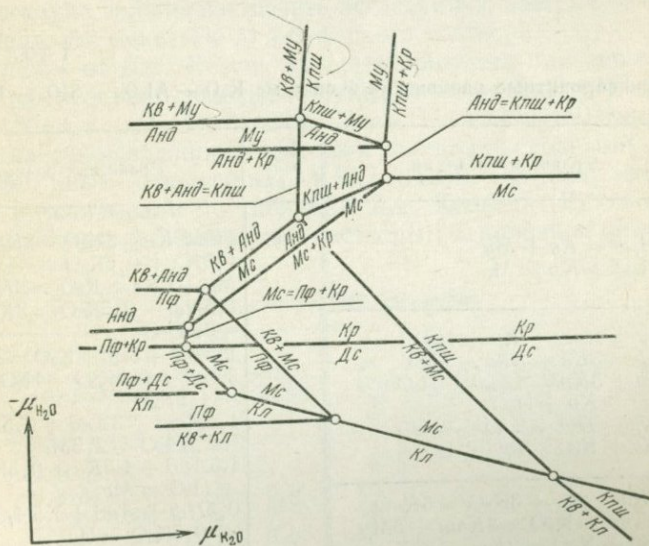
Применяя топологический метод исследования мультисистем, находим, что вариантность общей диаграммы мультисистемы равна:

$n = k_i + 2 - \psi = 4 - 9 = -5$ . Диаграмма включает  $C_{k_{ин}+2}^{k_{ин}+2} = 126$  невариантных точек;  $C_{k_{ин}+2-l}^{k_{ин}+2} = 84$  моновариантных линий и  $C_{k_{ин}+2-l}^{k_{ин}} = 36$  дивариантных полей. Для графического построения качественной диаграммы в координатах  $\mu_{H_2O} - \mu_{K_2O}$  необходимо выбрать из общего числа всего шесть невариантных стабильных точек ( $1 - n = 1 - (-5) = 6$ ), что невозможно выполнить без дополнительных данных.

Для выбора этих невариантных точек воспользуемся тем, что рассматриваемая диаграмма представляет собой сечение трехмерной диаграммы  $T - P - \mu_{K_2O}$  в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  ( $\mu_{H_2O} = f(T)$ ), причем в нашем распоряжении уже имеется количественная  $T - P$ -диаграмма этой системы (фиг. 37).

Топологически легко устанавливается, что при заданном выше наборе фаз ряд невариантных равновесий на диаграмме  $\mu_{H_2O} - \mu_{K_2O}$  включает стабильные моновариантные равновесия твердофазовых реакций и реакций гидратации — дегидратации, положение которых уже определено на  $T - P$ -диаграмме. К ним относятся (см. табл. 10):  $l_9: 3 \text{ Анд} = \text{Кв} + \text{Му}$ ;  $l_7: 2 \text{ Анд} + \text{Кр} = \text{Му}$ ;  $l_6: \text{Мс} = \text{Кпш} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_{12}: \text{Пф} = 3 \text{ Кв} + \text{Анд} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_{13}: \text{Пф} + 3\text{Кр} = 4 \text{ Анд} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_{15}: 2 \text{ Дс} = \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_{18}: \text{Кл} = 0,5 \text{ Пф} + \text{Дс} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $l_{19}: 2 \text{ Кв} + \text{Кл} = \text{Пф} + \text{H}_2\text{O}$ .

Невариантными равновесиями (точками) в открытой системе, включающими эти восемь моновариантных равновесий, являются



Фиг. 43. Прогнозная схема диаграммы состояния системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ , открытой для  $K_2O$  в зависимости от  $\mu_{H_2O}$  и  $\mu_{K_2O}$

следующие:  $Kв—Кпш—Анд—Му$ ;  $Кпш—Анд—Му—Кр$ ;  $Кпш—Мс—Анд—Кр$ ;  $Кв—Пф—Анд—Мс$ ;  $Пф—Мс—Анд—Кр$ ;  $Пф—Мс—Кр—Дс$ ;  $Пф—Мс—Кл—Дс$ ;  $Кв—Пф—Мс—Кл$ . Имея эти точки (а требуется для построения диаграммы всего шесть точек) и углы наклона моновариантных линий, выходящих из них, нетрудно графически построить полную схему стабильного варианта диаграммы в координатах  $\mu_{H_2O}—\mu_{K_2O}$ . Эта диаграмма представлена на фиг. 43. Она имеет относительно простой вид благодаря тому, что мультисистема включает сингулярные равновесия с индифферентными фазами. Кроме перечисленных выше, на диаграмме показаны все стабильные моновариантные равновесия гидролиза, которые представляют геологический интерес (область умеренных давлений). Метастабильные равновесия опущены, чтобы не перегружать диаграмму.

Как видно из фиг. 43, на диаграмме выделяются четыре вида моновариантных равновесий (линий): 1) включающих только твердофазовые реакции (которые зависят только от температуры); 2) включающих только реакции гидратации — дегидратации; 3) включающих реакции «гидролиза» (реакции с участием ионов; см. Hemley, 1959) только между фазами, которые не содержат в составе воду; 4) равновесия реакций, включающих одновременно как гидратацию, так и гидролиз (табл. 11). Подчеркнем, что экспериментальные данные Дж. Хемли (Hemley, 1959<sub>2</sub>) и К. Бернхема и И. Шейда (Burnham, Shade, 1966), изучавших только незначительную часть реакций гидролиза, полностью согласуются с нашей диаграммой.

Таблица 11

Моновариантные равновесия в системе  $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$

Вид реакции	Уравнения реакций	Вид реакции	Уравнения реакций
1	$3Анд = Кв + Му$ $2Анд + Кр = Му$	4	$4Кв + Кл + 2K_2O = 2Кпш + 2H_2O$ $1,5Кл + 0,5K_2O = Мс + 2H_2O$ $Мс + 6Кв + K_2O = 3Кпш + H_2O$ $1,5Пф + 0,5K_2O = 3Кв + Мс + 0,5H_2O$ $1,5Пф + 3Дс + K_2O = 2Мс + H_2O$ $3Анд + 0,5K_2O + H_2O = Мс + 1,5Кр$ $1,5Кпш + 3Анд + 0,5K_2O + 2,5H_2O = 2,5Мс$ $1,5Анд + 1,5Кв + 0,5K_2O + H_2O = Мс$ $0,5Пф + Анд + 0,5H_2O + 0,5K_2O = Мс$ $1,5Пф + 1,5Кр + 0,5H_2O + K_2O = 2Мс$
2	$Мс = Кпш + Кр + H_2O$ $11ф = 3Кв + Анд + H_2O$ $Пф + 3Кр = 4Анд + H_2O$ $2Дс = Кр + H_2O$ $2Кл = Пф + 2Дс + 2H_2O$ $2Кв + Кл = Пф + H_2O$		
3	$16Кв + Му + 3K_2O = 6Кпш$ $16Анд + K_2O = 2Кпш + 5Му$ $3Му + K_2O = 2Кпш + 8Кр$ $Анд + 5Кв + K_2O = 2Кпш$ $3Анд + 0,5K_2O = Кпш + 2,5Кр$		

Верхняя часть диаграммы, включающая равновесия реакций гидролиза при малых значениях  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  (поле устойчивости корунда), была проверена нами экспериментально (в первом приближении) для получения количественных характеристик.

## Экспериментальные исследования

### Особенности техники и методики эксперимента в открытой системе

Опыты проводили по «ампульной» методике, которая заключается в том, что в ампулу (вместе с твердой навеской) вводят буферный раствор. Значения  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  в системе регулировали с помощью варьирования величины отношения  $\text{MKCl}/\text{MnCl}$  в этом растворе. По сравнению с опытами Дж. Хемли (Hemley, 1959<sub>2</sub>) твердая навеска в наших опытах была уменьшена примерно в 5—10 раз и составляла 20—30 мг. Масса калия в буферном растворе более чем в 10—20 раз превосходила массу навески. Поэтому такой буферный раствор имел достаточную емкость, и протекающая реакция ощутимо не изменяла в нем заданные концентрации  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$ . Это позволило максимально приблизиться к моделированию открытой системы с вполне подвижными компонентами.

В аппаратном оформлении и технике эксперимента эта методика ничем не отличается от той, с помощью которой мы исследовали  $T - P$ -равновесия. Здесь только предъявляли значительно более жесткие требования к самой ампуле и ее снаряжению, так как ампула должна заключать исследуемую навеску, и одновременно являться емкостью для буферного раствора.

В отличие от Дж. Хемли, который применял платиновые ампулы, мы использовали золотые ампулы, имеющие длину 40 мм, диаметр 7—8 мм и толщину стенки 0,2 мм. Перед опытом ампулу снаряжали навеской заданного состава и заливали исходным раствором с определенным отношением  $\text{MKCl}/\text{MnCl}$ . Степень заполнения ампулы рассчитывали по таблицам Дж. Кеннеди (Kennedy, 1950) для чистой воды (разбавленные растворы); заполнение осуществля-

Таблица 12

Составы буферных растворов

№ раствора	Состав раствора (MKCl/MnCl)	$\lg \frac{\text{MKCl}}{\text{MnCl}}$	№ раствора	Состав раствора (MKCl/MnCl)	$\lg \frac{\text{MKCl}}{\text{MnCl}}$
1	0,10/1,00	-1,0	9	1,000/0,001	3,0
2	0,316/1,000	-0,5	10	2,000/2,000	0,0
3	1,000/1,000	0,0	11	3,000/0,593	0,7
4	1,000/0,316	0,5	12	3,000/0,300	1,0
5	1,000/0,100	1,0	13	3,000/0,059	1,7
6	1,000/0,032	1,5	14	3,000/0,006	2,7
7	1,000/0,010	2,0	15	3,000/0,003	3,0
8	1,000/0,003	2,6			

лось с некоторым запасом, чтобы избежать разгерметизации ее в процессе опыта. После этого ампулу заваривали и в таком виде вводили в опыт.

В качестве исходного материала для опытов использовали специально приготовленные аморфные смеси стехиометрического состава и синтетические минералы (*Кв*, *Кпш*, *Пф*, *Мс*, *Анд*, *Кр*). Смеси готовили по методике, описанной выше. Составы буферных растворов по соотношению  $KCl/HCl$  изменялись в широких пределах. При этом в главных сериях опытов валовая концентрация калия в растворе оставалась примерно постоянной и отвечала одномолярной. Часть опытов была проведена с более разбавленным и более концентрированными растворами. Составы применявшихся буферных растворов показаны в табл. 12.

### Результаты экспериментов

Было проведено более 160 опытов в системе  $K_2O + Al_2O_3 - SiO_2$  — водный раствор  $KCl + HCl$  при  $P_{H_2O} \cong P_{общ} = 1000$   $kg/cm^2$  в интервале температур  $400-750^\circ C$  и значений  $lg(M KCl/M HCl)$  от  $-1$  до  $+3$ . Экспериментально были получены следующие фазы: калиевый полевой шпат, мусковит, пирофиллит, андалузит, гидральсит, кварц, кристобалит, корунд, которые имеют те же свойства, что и в закрытой системе. Поэтому здесь мы весьма кратко охарактеризуем условия синтеза этих фаз в открытой системе и приведем некоторые их дополнительные характеристики.

*Калиевый полевой шпат* хорошо синтезируется из химических смесей при всех температурах. По мере повышения температуры область синтеза сильно расширяется в сторону более кислых растворов. Так, при  $400^\circ C$  он образуется из растворов, в которых  $lg(M KCl/M HCl) \sim 2,5$ , а при  $750^\circ C$  — из растворов с величиной  $lg(M KCl/M HCl) \sim 0,0$ . По рентгеновской характеристике он лучше всего сравним с «высоким» санидином. Размеры зерен не превышают  $10 \mu$ , средний показатель преломления  $n = 1,520$ .

*Мусковит* получен в широком интервале значений отношения  $KCl/HCl$  ( $lg(M KCl/M HCl) = 0,5$  и выше) при температурах от  $400$  до  $600^\circ C$ . Предпочтительно образуется модификация  $1M$ . Часто можно наблюдать в рентгенограммах смесь модификаций  $1M$  и  $2M$ . Они присутствуют вместе в виде скоплений светло-бурого микрокристаллического материала (средний показатель преломления:  $n = 1,561 - 1,564$ ).

*Пирофиллит* легко синтезируется в растворах с высоким содержанием  $HCl$  ( $lg(M KCl/M HCl) < 1,0$ ) при температурах ниже  $500^\circ C$ . Под микроскопом видны тесно переплетенные двупреломляющие лейсты, измеряемые единицами микрон. Значения среднего показателя преломления  $n = 1,564-1,569$ .

*Андалузит*, как и пирофиллит, кристаллизуется в области кислых растворов ( $lg(M KCl/M HCl) < 0,5$ ), но при температурах выше  $400^\circ C$ . Он синтезируется значительно труднее по сравнению с

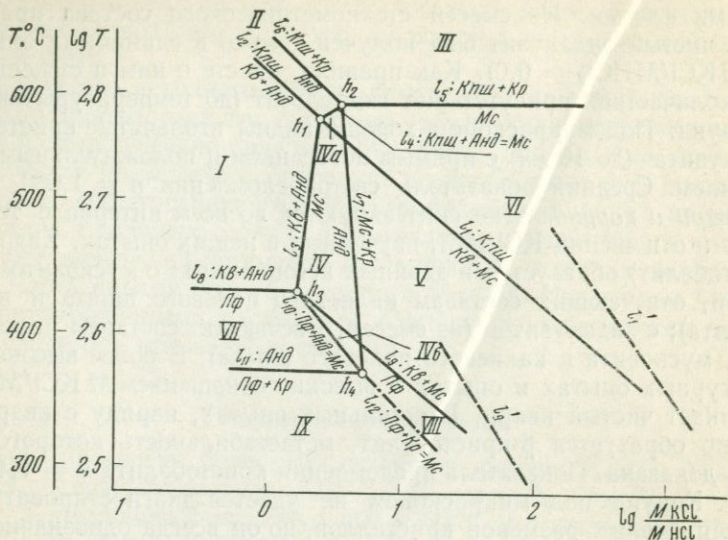
другими фазами. Из смесей стехиометрического состава практически чистый андалузит был получен только в единичных опытах ( $\lg(MKCl/MHCl) = 0,0$ ). Как правило, вместе с ним в существенных количествах присутствуют гидральсит (до температуры  $500^\circ C$ ) и корунд. Под микроскопом хорошо видны игольчатые кристаллы андалузита (до  $10 \mu k$ ) с прямым погасанием и положительным удлинением. Средний показатель светопреломления  $n = 1,680$ .

*Кварц и корунд* легко синтезируются во всем интервале температур и отношений  $KCl/HCl$ , изученных в наших опытах. Кварц (и кристобалит) образуется в двойных ассоциациях: с мусковитом (из смесей, отвечающих составам калиевого полевого шпата и пиррофиллита); с андалузитом (из смесей, отвечающих составам пиррофиллита, мусковита и калиевого полевого шпата). В более высокотемпературных опытах и опытах с высоким отношением  $M KCl/M HCl$  возникает чистый кварц. В остальных опытах, наряду с кварцем, обычно образуется  $\beta$ -кристобалит, метастабильность которого хорошо доказана. Показатель преломления кристобалита  $n = 1,485—1,489$ . Корунд под микроскопом не удается диагностировать из-за очень малых размеров кристаллов, но он всегда однозначно определяется рентгеновским методом. Он присутствует в двойных ассоциациях:  $Kp + Mc$  (в смесях андалузитового состава) и  $Kp + Knu$  (в смесях, отвечающих по составу *Анд* и *Mc*).

**Экспериментальная диаграмма состояния  
в зависимости от  $\lg T$  и  $\lg(MKCl/MHCl)$**

Сопоставляя экспериментальные данные по координатам моновариантных реакций, полученные на синтетических минералах, с данными опытов с искусственными аморфными смесями, мы еще раз убедились в огромном влиянии кинетических факторов на экспериментальные результаты. В ряде случаев обнаружилось заметное расхождение значений опытов со смесями и минералами. Результаты наших экспериментов в открытой системе показывают, что наиболее объективные данные получаются, когда моновариантная реакция экспериментально изучается на смеси всех синтетических фаз, участвующих в реакции, а оценка стабильности — метастабильности проводится по кинетическим признакам — уменьшению количества или исчезновению минеральных фаз, соответствующих метастабильной части равновесия.

Изложенные здесь результаты экспериментального исследования системы  $Al_2O_3—SiO_2$ —водный раствор  $KCl$  и  $HCl$  следует рассматривать с этих позиций как предварительные, поскольку по не зависящим от авторов причинам не для всех реакций и не во всех точках диаграммы изучена кинетика реакций. Однако для опорных реакций это сделано (реакции дегидратации, реакция  $Knu = Kв + Mc$ ), и, кроме того, оказалось, что в растворах хлоридов метод моновариантной ассоциации дает «равновесные» результаты при относительно небольшой продолжительности опытов. Исследование



Фиг. 44. Экспериментальная диаграмма состояния системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{KCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} \cong P^s = 1000 \text{ кг/см}^2$

Дивариантные ассоциации: I — Кв—Анд, Анд—Кр; II — Кв—Кпш, Кпш—Анд, Анд—Кр; III — Кв — Кпш, Кпш—Кр; IV — Кв—Мс, Мс—Анд, Анд—Кр; IVa — Кв—Кпш, Кпш—Мс, Мс—Анд, Анд—Кр; IVб — Кв—Пф, Пф—Мс, Мс—Анд, Анд—Кр; V — Кв — Мс, Мс — Кр; VI — Кв—Кпш, Кпш—Мс, Мс—Кр; VII — Кв—Пф, Пф—Анд, Анд—Кр; VIII — Кв—Пф, Пф—Мс, Мс—Кр; IX—Кв—Пф, Пф—Кр. *h*—инвариантная точка; *l*—моновариантная линия; *l*<sub>1</sub> и *l*<sub>2</sub>—моновариантные линии по Хенли (Hemley, 1959).

равновесий в системе, включая расширение их в область более низких температур, будет продолжено.

Экспериментальная диаграмма системы в координатах  $\lg T - \lg (M \text{ KCl} / M \text{ HCl})$  приведена на фиг. 44. Выявленные ассоциации полностью удовлетворяют правилу фаз в условиях вполне подвижного поведения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$ . В самом деле, каждая из инвариантных ассоциаций включает четыре фазы, моновариантная — три фазы и дивариантная — две фазы. Инвариантные равновесия приведены в табл. 13, моновариантные (с участием  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$ ) — в табл. 14. Из сопоставления диаграмм фиг. 43 и 44 видно, что экспериментальная диаграмма топологически полно воспроизводит прогнозную диаграмму в ее высокотемпературной части.

Диаграмма фиг. 44 характеризует поля устойчивости главных фаз и равновесий в системе в зависимости от  $T$  и  $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ . Так, поле пирофиллита ограничивается температурой 425—450° С в кислой среде, а по мере уменьшения кислотности верхняя температурная граница его устойчивости снижается. Четко оконтуривается поле андалузита как по температуре (370° С и выше), так и по кислотности ( $\lg (M \text{ KCl} / M \text{ HCl}) < 1$ ). Поле мусковита охватывает самый широкий диапазон по  $T$  и отношению  $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ , исклю-

## Координаты невариантных равновесий на диаграмме фиг. 44

Индекс	Нонвариантная ассоциация	Координаты	
		$T^{\circ}, C$	$lg (M\text{KCl} \cdot M\text{HCl})$
$h_1$	$Kв, Kпш, Mc, Анд$	580	0,32
$h_2$	$Kпш, Mc, Анд, Kр$	590	0,46
$h_3$	$Kв, Пф, Mc, Анд$	425—450	0,05
$h_4$	$Пф, Mc, Анд, Kр$	370	0,80

Таблица 14

## Моновариантные равновесия на диаграмме фиг. 44

Индекс	Реакция
	Реакции с участием только воды (гидратации — дегидратации)
$l_5$	$Mc = Kпш + Kр + H_2O$
$l_8$	$Пф = 3Kв + Анд + H_2O$
$l_{11}$	$Пф + 3Kр = 4Анд + H_2O$
	Реакции гидролиза
$l_{10}$	$Анд + 0,5Пф + H_2O + KCl = Mc + HCl$
$l_1$	$0,5Mc + 3Kв + KCl = 1,5Kпш + HCl^*$
$l_2$	$0,5Анд + 2,5Kв + 0,5H_2O + KCl = Kпш + HCl^{**}$
$l_3$	$1,5Анд + 1,5Kв + 1,5H_2O + KCl = Mc + HCl^{**}$
$l_4$	$1,5Kпш + 3Анд + 3H_2O + KCl = 2,5Mc + HCl$
$l_5$	$3Анд + 0,5H_2O + KCl = Kпш + 2,5Kр + HCl$
$l_7$	$3Анд + 1,5H_2O + KCl = Mc + 1,5Kр + HCl$
$l_9$	$1,5Пф + KCl = 3Kв + Mc + HCl^*$
$l_{10}$	$0,5Пф + Анд + H_2O + KCl = Mc + HCl$
$l_{12}$	$0,75Пф + 0,75Kр + 0,75H_2O + KCl = Mc + HCl$

\* Реакция изучалась Дж. Хемли (Hemley, 1959).

\*\* Реакция изучалась К. Бернхемом и И. Шейдом (Burnham, Shade, 1966).

Примечание. Третий и четвертый виды моновариантных равновесий (см. табл. 12) здесь объединены.

чая только наиболее сильноокислую среду и наиболее высокие температуры. Характерно также, что в рассматриваемых условиях ассоциация санидина и пирофиллита не встречается; соответствующие поля разделены полями мусковита и андалузита, что было предсказано прогнозной диаграммой. Не было обнаружено поле стабильности муллита.

Далее, сопоставляя экспериментальную диаграмму (см. фиг. 44) с прогнозной (см. фиг. 43), можно отметить наиболее существенное отличие — сильное расширение поля калиевого полевого шпата при высоких температурах в область кислых растворов. Реакции  $Анд = Kпш + Kр$  и  $Kпш = Анд + Kв$ , как оказалось, существенно зависят от температуры.

На фиг. 44 пунктиром показаны высокотемпературные части экспериментальных кривых Дж. Хемли (кривые  $l'_1$  и  $l'_9$ , соответствующие нашим кривым  $l_1: K_{\text{HCl}} = K_{\text{в}} + M_{\text{с}}$  и  $l_9: K_{\text{в}} + M_{\text{с}} = P_{\text{ф}}$ ). В той части, где данные Дж. Хемли (Hemley, 1959<sub>2</sub>) и наши перекрываются, наблюдаются некоторые расхождения между положением соответствующих кривых. Нам представляется, что эти расхождения вызваны прежде всего тем, что Дж. Хемли проводил опыты в платиновых ампулах. Стенки платиновых ампул, как известно, хорошо проницаемы для водорода, и равновесное отношение  $K^+/H^+$  в его опытах могло отличаться от заданного отношением  $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$  (влияние стенок реактора).

В высокотемпературной (выше  $500^\circ \text{C}$ ) части изученные нами равновесия реакций гидролиза сопоставить с другими данными не представляется возможным, поскольку, кроме уже упоминавшейся краткой заметки К. Бернхема и И. Шейда, сведения о такого рода исследованиях в литературе отсутствуют. Координаты инвариантной точки  $h_1 (K_{\text{в}}, K_{\text{HCl}}, M_{\text{с}}, \text{Анд})$ , указанные К. Бернхемом и И. Шейдом (Burnham, Shade, 1966):  $T = 675 \pm 10^\circ \text{C}$ ,  $P = 1 \text{ кбар}$ ,  $\lg (M \text{ KCl} / M \text{ HCl}) = 10^{0,3}$ , были нами близко воспроизведены только по величине отношения концентраций  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$  в растворе ( $\lg (M \text{ KCl} / M \text{ HCl}) = 0,3$ ). По температуре наши данные для точки  $h_1$  оказались ниже данных К. Бернхема и И. Шейда примерно на  $90^\circ$ . Необходимо отметить, что указанные авторы не учли, что из этой инвариантной точки, кроме трех линий:  $l_1$ ,  $l_2$  и  $l_3$ , которые они исследовали, выходит четвертая линия  $l_4: M_{\text{с}} = K_{\text{HCl}} + \text{Анд}$ .

Заканчивая изложение экспериментальных результатов, еще раз подчеркнем, что предложенную диаграмму следует рассматривать как результат одного из первых этапов исследований открытой системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  — водный раствор. Вместе с тем полученные экспериментальные данные позволяют наметить определенные зависимости минеральных равновесий в системе от температуры и активностей ионов калия и водорода, а также рассмотреть некоторые общие вопросы изучения и расчетов реакций с участием вполне подвижных компонентов.

### Зависимость равновесий гидrolитического разложения от температуры и активностей ионов калия и водорода

Перейдем теперь к общему обсуждению минеральных равновесий в открытой системе. Для этого целесообразно сначала охарактеризовать положение изучаемых равновесий среди всех возможных минеральных равновесий в системе. Рациональнее всего это можно сделать, сопоставив экспериментальную диаграмму с общей схемой в координатах  $\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ . Такое сопоставление, кроме всего прочего, покажет и полноту информативности экспериментально исследованных равновесий. Далее необходимо рассмотреть зависимость активностей ионов калия и водорода от температуры и исходной концентрации  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$  в растворе (при постоянном давлении,

равном  $1000 \text{ кг/см}^2$ ). Затем, опираясь на экспериментальные данные, следует попытаться термодинамически рассчитать диаграммы в координатах  $\lg T - \lg (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$  при давлениях 500 и  $3000 \text{ кг/см}^2$ , чтобы оценить роль общего давления на равновесия реакций гидролиза.

### О достоверности прогнозной диаграммы

При сопоставлении общей схемы диаграммы (см. фиг. 43) с экспериментальной (см. фиг. 44) можно отметить следующее. Экспериментально изученные равновесия охватывают только высокотемпературную часть системы, поэтому, естественно, на экспериментальной диаграмме не нашли отражения равновесия с диаспором и каолинитом, которые стабильны при температурах ниже  $400-300^\circ \text{C}$ . Соответственно, проведя серию экспериментов при температурах ниже  $400^\circ \text{C}$ , можно дополнить экспериментальную диаграмму равновесиями с каолинитом и диаспором. Весьма интересно было бы выяснить, стабильно ли равновесие  $K_v + K_l = K_{\text{ши}}$  (без мусковита) при высоких значениях  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  и низких  $T$ .

Более сложным представляется вопрос о положении равновесий с муллитом в изученной системе. Из схемы диаграммы видно, что наиболее высокотемпературными в системе являются равновесия с муллитом, ограничивающие поле стабильности андалузита, санидина и ассоциаций корунда с андалузитом и санидином. В закрытой системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  нами были получены следующие температуры равновесий:  $680^\circ \text{C}$  для  $K_r + \text{Анд} = \text{Му}$ ,  $710^\circ \text{C}$  для  $\text{Анд} = \text{Му} + K_v$ . Иначе говоря, равновесия с муллитом в закрытой системе расположены в пределах интервала температур, исследованного нами.

Отсутствие муллита в интервале до  $750^\circ \text{C}$  в опытах с буферным раствором при соотношениях  $\lg (M \text{ KCl}/M \text{ HCl}) = 0,5 - 3$  связано, как нам представляется, с относительно высокой активностью калия в буферном растворе. Как будет показано ниже, зависимости от температуры констант диссоциации  $\text{KOH}$  и  $\text{HCl}$ , констант диссоциации и гидролиза  $\text{KCl}$  таковы, что относительная активность ионов калия при температуре  $700^\circ \text{C}$  возрастает приблизительно на порядок по сравнению с исходным значением  $\lg (M \text{ KCl}/M \text{ HCl})$  (уменьшение константы диссоциации для  $\text{HCl}$  в интервале температур  $500-700^\circ \text{C}$  более значительно, чем для  $\text{KOH}$ ). Поэтому равновесия при температурах  $650^\circ \text{C}$  и выше фактически осуществлялись при отношении  $\lg (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}) = 0,5$  и более, что препятствовало возникновению муллита. Равновесия с муллитом, следовательно, можно ожидать при меньших отношениях  $M \text{ KCl}/M \text{ HCl}$  в буферном растворе по сравнению с осуществлявшимися в наших опытах. Можно также предполагать, что при повышении кислотности поля равновесий с муллитом будут расширяться, так как правая часть равновесий  $K_r + \text{Анд} = \text{Му}$ ,  $\text{Анд} = \text{Му} + K_v$  более «кислотная», если сравнивать их по условным потенциалам ионизации (Жариков, 1967).

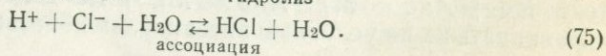
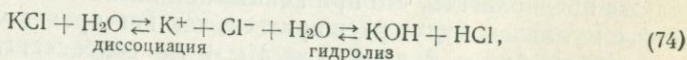
Зависимость активностей ионов калия и водорода  
от температуры и концентрации KCl и HCl в растворе

Ранее мы отмечали, что при взаимодействии KCl и HCl с водой при высоких параметрах в растворе устанавливается сложное равновесие, связанное с явлениями диссоциации и гидролиза. В результате в водном растворе кроме H<sub>2</sub>O, KCl и HCl присутствуют такие компоненты, как K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, KOH.

Такой раствор находится в равновесии с продуктами исследуемой реакции. Поскольку состав и концентрация буферного раствора известны, и раствор герметизируется в золотой ампуле, то в него могут входить только кремнекислота и глинозем из навески. Во всех опытах мы использовали только кислые растворы, и поэтому они в ходе опыта содержали весьма незначительные концентрации растворимых соединений SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается прямыми определениями этих компонентов путем фотометрирования раствора (в отдельных опытах). Таким образом, в первом приближении концентрациями этих компонентов в растворе можно пренебречь и принять раствор в опытах как включающий только HCl и KCl. Во всех наших опытах ионная сила раствора ( $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$ , где  $m$  — моляльность,  $Z_i$  — заряд иона  $i$  в растворе) менялась весьма незначительно.

Для определения активностей ионов калия и водорода в растворе в зависимости от  $M$  KCl и  $M$  HCl при высоких  $T$  и  $P$  существенное значение имеют: а) зависимость от температуры и плотности раствора (при  $P = 1000 \text{ кг/см}^3$ ) константы диссоциации и гидролиза соли KCl и констант диссоциации кислоты HCl и основания KOH; б) зависимость коэффициентов активности всех ионов и молекул от температуры и концентрации раствора. Наши сведения о поведении растворов солей, кислот и оснований, особенно их смесей, при высоких температурах и давлениях чрезвычайно скудны. К счастью, по ионной диссоциации KCl, HCl и KOH в воде при температурах до 750° С и высоких давлениях (до 2800 атм) имеются экспериментальные данные Е. Франка (Frank, 1956<sub>1,2</sub>), которые еще никем не были повторены. Эти данные показывают, что по мере повышения температуры и понижении плотности разбавленные надкритические растворы соли KCl, основания KOH и особенно кислоты HCl становятся все более слабыми электролитами. Следовательно, при переходе от атмосферных условий к условиям опытов ионизированная часть соли KCl будет гидролизироваться в молекулы KOH и HCl, ионизированная часть кислоты — ассоциировать в молекулы HCl. Происходит гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты (Скорчеллетти, 1969).

В режиме опыта ионные равновесия можно выразить следующим образом:



Рассматриваемый раствор относится к смешанным растворам первого типа (1-1), имеющим общий ион. Такие растворы подчиняются правилу Здановского (Микулин, 1968; Микулин, Вознесенская, 1968), т. е. они обладают свойством аддитивности. В общем случае свойство аддитивности дает принципиальную возможность вычислить свойства смешанных растворов электролитов по численным данным о свойствах простых растворов этих электролитов без использования результатов опытов.

Исходя из этого, мы можем определить активности  $K^+$  и  $H^+$  через термодинамические константы диссоциации  $KCl$  и  $HCl$  (и константу гидролиза  $KCl$ ), определенные Е. Франком.

Обозначим через  $s$  валовые концентрации  $KCl$  и  $HCl$ , т. е.  $s_{KCl} = [K^+] + [KCl]$ ;  $s_{HCl} = [Cl^-] + [HCl] = [H^+] + [HCl]$ , где в квадратных скобках указаны концентрации. Выразим концентрации ионов  $K^+$  и  $H^+$  через степени диссоциации  $KCl$  и  $HCl$ :

$$\alpha_{KCl} = \frac{[K^+]}{s_{KCl}} \quad \text{и} \quad [K^+] = \alpha_{KCl} \cdot s_{KCl}, \quad (76)$$

$$\alpha_{HCl} = \frac{[H^+]}{s_{HCl}} \quad \text{и} \quad [H^+] = \alpha_{HCl} \cdot s_{HCl}. \quad (77)$$

Если концентрация ионов водорода будет определяться во всем интервале температур уравнением (77), где  $\alpha_{HCl}$  зависит от  $T$ , то для определения концентрации ионов калия следует учесть, что часть этих ионов (и хлора) может быть гидролизována согласно уравнению (74). Выразим концентрацию негидролизованной части ионов калия через степень гидролиза ( $h$ ):

$$h = \frac{[KOH]}{[K^+] + [KOH]}, \quad \text{но} \quad [K^+] + [KOH] = [K^+]_1 = \alpha_{KCl} \cdot s_{KCl}.$$

Так как суммарная концентрация гидролизованных и негидролизованных ионов калия, естественно, равна числу диссоциированных ионов калия из  $KCl$ , то

$$h = \frac{[KOH]}{[K^+] + [KOH]} = \frac{[KOH]}{\alpha_{KCl} \cdot s_{KCl}}.$$

Соответственно

$$[K^+] = (1 - h) \cdot \alpha_{KCl} \cdot s_{KCl}. \quad (78)$$

Разделив уравнение (78) на уравнение (77), получим искомое отношение  $[K^+]/[H^+]$ , выраженное через исходные концентрации  $KCl$  и  $HCl$ , степени диссоциации и гидролиза:

$$\frac{[K^+]}{[H^+]} = \frac{\alpha_{KCl} \cdot s_{KCl} (1 - h)}{\alpha_{HCl} \cdot s_{HCl}}. \quad (79)$$

Умножив на коэффициенты активности ионов калия и водорода, получим отношение активностей ионов:

$$\frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = \frac{\gamma_{K^+}[K^+]}{\gamma_{H^+}[H^+]} = \frac{\gamma_{K^+} \cdot \alpha_{KCl} \cdot s_{KCl} (1-h)}{\gamma_{H^+} \cdot \alpha_{HCl} \cdot s_{HCl}} \quad (80)$$

Пользуясь известными соотношениями  $[H^+] \cdot [OH^-] = K_W$  и  $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}^D [H_2O]$ , целесообразно написать еще одну зависимость:

$$\frac{a_{K^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O} \cdot K_{H_2O}^D} = \frac{a_{K^+} \cdot a_{OH^-}}{K_W} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = \frac{\gamma_{K^+} \cdot [K^+]}{\gamma_{H^+} \cdot [H^+]} = \frac{\gamma_{K^+} \cdot \alpha_{KCl} \cdot s_{KCl} (1-h)}{\gamma_{H^+} \cdot \alpha_{HCl} \cdot s_{HCl}} \quad (81)$$

Выразим  $\alpha$  и  $h$  через константы диссоциации и гидролиза. Как известно,  $K_{KCl}^D = \frac{\alpha_{KCl} \cdot s_{KCl}}{1 - \alpha_{KCl}} \cdot \frac{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{KCl}}$ , откуда

$$\alpha_{KCl} = -\frac{K_{KCl}^D}{2s_{KCl}} \cdot \frac{\gamma_{KCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} \pm \sqrt{\left( \frac{K_{KCl}^D \cdot \gamma_{KCl}}{2s_{KCl} \cdot \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} \right)^2 + \frac{K_{KCl}^D \cdot \gamma_{KCl}}{s_{KCl} \cdot \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{H^+}}} \quad (82)$$

Соответственно для

$$\alpha_{HCl} = -\frac{K_{HCl}^D}{2s_{HCl}} \cdot \frac{\gamma_{HCl}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} \pm \sqrt{\frac{K_{HCl}^D \cdot \gamma_{HCl}}{2s_{HCl} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} + \frac{K_{HCl}^D \cdot \gamma_{HCl}}{s_{HCl} \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}} \quad (83)$$

Константа гидролиза KCl равна:

$$K_{KCl}^{\Gamma} = \frac{[KOH] \cdot [KCl]}{[K^+] \cdot [Cl^-] \cdot [H_2O]} \cdot \frac{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{KCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{H_2O}}$$

Это выражение, учитывая, что  $[KOH] = [HCl]$  и  $[K^+] = [Cl^-]$ , можно представить как  $K_{KCl}^{\Gamma} = \frac{[KOH]^2}{[K^+]^2} \cdot \frac{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{H_2O}}$ , откуда, подставляя значение KOH в формулу  $(1-h) = \frac{[K^+]}{[K^+] + [KOH]}$ , получим окончательно:

$$\begin{aligned} (1-h) &= \frac{[K^+]}{[K^+] + [K^+] \cdot \sqrt{\frac{K_{KCl}^{\Gamma} \cdot \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot a_{H_2O}}{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}}} = \\ &= \frac{1}{1 + \sqrt{K_{KCl}^{\Gamma} \cdot \frac{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{H_2O}}{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}}} \quad (84) \end{aligned}$$

Как известно, константу гидролиза (умножив числитель и знаменатель на ионное произведение воды) можно представить в виде

$$K_{\text{KCl}}^{\Gamma} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{KOH}}^{\text{D}} \cdot K_{\text{HCl}}^{\text{D}}}, \text{ и тогда уравнение (84) запишется}$$

$$(1 - h) = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{KOH}}^{\text{D}} \cdot K_{\text{HCl}}^{\text{D}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{KOH}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}}}}. \quad (85)$$

Формулы (80)—(85), связывающие активности ионов калия и водорода с исходными концентрациями KCl и HCl, константами диссоциации KCl, HCl и KOH и константой гидролиза KCl, дают нам возможность вычислить искомые активности калия и водорода для различных  $T$  и  $P$ .

Данные по значениям коэффициентов активности для изучавшегося интервала температур отсутствуют. Поэтому мы вынуждены пренебречь соответствующими членами в уравнениях (80)—(85). Следует, однако, заметить, что учет значений коэффициентов активности, когда это можно будет сделать, по-видимому, не приведет к существенному изменению полученных зависимостей. Это можно видеть из следующего: а) каждое из выражений  $\frac{\gamma_{\text{KCl}}}{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}$  и

$\frac{\gamma_{\text{HCl}}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}$ , входящих в уравнения (82) и (83), согласно определению

коэффициентов активностей ( $\gamma_{\text{KCl}} = \gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$  и  $\gamma_{\text{HCl}} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$ ) в растворах одного электролита, равно единице. То же самое практически справедливо и для смеси электролитов, хотя значения

$\gamma_{\text{KCl}}$  и  $\gamma_{\text{HCl}}$  в смеси будут иными; б) выражение  $\frac{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{KOH}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}}$  в уравнении (84) несопоставимо по величине с  $K_{\text{KCl}}^{\Gamma}$ , и, кроме того, все

выражение  $\sqrt{K_{\text{KCl}}^{\Gamma} \cdot \frac{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{KOH}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}}}$  очень мало, так что значениями

коэффициентов активности в нем можно легко пренебречь; в) наиболее существенное значение имеют, конечно,  $\gamma_{\text{K}^+}$  и  $\gamma_{\text{H}^+}$  в уравнениях (80) и (81). Коэффициенты активности ионов калия и водорода, которые можно представить как  $\gamma_{\text{K}^+} = \sqrt{\gamma_{\text{KCl}}} = \gamma_{\text{KCl}}^{\pm}$  и  $\gamma_{\text{H}^+} = \sqrt{\gamma_{\text{HCl}}} = \gamma_{\text{HCl}}^{\pm}$  (где  $\gamma^{\pm}$  — средние коэффициенты активности), будут, естественно, различными. Однако величины  $\gamma_{\text{KCl}}^{\pm}$  и  $\gamma_{\text{HCl}}^{\pm}$  в собственных растворах при тех концентрациях, которые использовались в наших опытах (1M), различаются не очень значительно. Кроме того, в смешанных растворах, как показано Бернстедом и Харнедом (Харнед, Оуэн, 1952), значения  $\gamma_{\text{KCl}}^{\pm}$  и  $\gamma_{\text{HCl}}^{\pm}$  еще более сближаются. Наконец, поскольку при повышении температуры HCl и KCl становятся более слабыми электролитами, разница между HCl и KCl и отклонение их от единицы уменьшаются. Тем не менее различие

$T^{\circ}, C$	Плотность $\sigma$ при $P =$ $= 1000 \text{ кг/см}^2$	$K_{KCl}^D$	$K_{HCl}^D$	$K_{KOH}^D$	$K_W^*$
400	0,69	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$14,3 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-11}$
500	0,53	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-12}$
600	0,37	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$12,1 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-13}$

$$* K_W = -\frac{4486}{T^{\circ}, K} + 10 \lg \sigma - 2,6 \text{ (Franck, 1956}_2\text{)}.$$

между  $\gamma_{K^+}$  и  $\gamma_{H^+}$ , по-видимому, все же остается, и оценить его количественно для высоких параметров мы пока не в состоянии. Можно только указать, что отношение  $\gamma_{K^+}/\gamma_{H^+}$  не превышает  $0,604/0,804 = 0,75$  для 1M растворов и  $0,573/1,009 = 0,57$  для 2M растворов.

Рассчитаем теперь по уравнению (80), используя данные Е. Франка, вероятные значения  $a_{K^+}/a_{H^+}$  для интервала температур  $400\text{--}600^{\circ}C$  при  $P_{H_2O} = P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ . Необходимые для расчета величины и значения отдельных членов уравнения (80) помещены в табл. 15. В табл. 16 приведены рассчитанные величины  $a_{K^+}/a_{H^+}$  в зависимости от  $MKCl/MHCl$ , причем показано отношение  $a_{K^+}/a_{H^+}$  с учетом максимально возможного различия  $\gamma_{K^+}$  и  $\gamma_{H^+}$ , равного  $\gamma_{K^+}/\gamma_{H^+} = 0,75$  для 1M раствора. Однако поскольку это отношение при высоких температурах точно определить пока нельзя (но оно, несомненно, значительно ближе к единице), в дальнейшем мы пренебрегли различием коэффициентов активности ионов калия и водорода, приняв  $\gamma_{K^+}/\gamma_{H^+} = 1$ , т. е.  $a_{K^+}/a_{H^+} = [K^+]/[H^+]$  (см. табл. 16).

Вычисленные по уравнению (80) для температур  $400\text{--}600^{\circ}C$  зависимости  $a_{K^+}/a_{H^+}$  от исходной концентрации  $MKCl/MHCl$  представлены на фиг. 45 в виде графика изолиний  $\lg(a_{K^+}/a_{H^+})$  в координатах  $\lg T$  и  $\lg(MKCl/MHCl)$ . При построении графика, отражая вероятную достоверность исходных данных и расчетов, мы пренебрегли некоторыми отклонениями от линейной зависимости  $\lg(a_{K^+}/a_{H^+})$ , от  $\lg T$  и  $\lg(MKCl/MHCl)$ , которые получаются по расчетам. Значения  $\lg(a_{K^+}/a_{H^+})$  для температур выше  $600^{\circ}C$  линейно экстраполированы по тем зависимостям, которые получены в интервалах  $400\text{--}600^{\circ}C$ . В связи с этим следует отметить, что имеющиеся в работе Е. Франка данные по константе диссоциации  $KCl$  для  $T = 750^{\circ}C$  обнаруживают существенное расхождение с полученными зависимостями. Поэтому, отмечая эти расхождения, мы сочли целесообразным для температур  $650\text{--}750^{\circ}C$  принять линейную экстраполяцию данных для  $400\text{--}600^{\circ}C$ , так как нет причин, которые по-

решения уравнения (80)

$(1-h)$	$\alpha_{\text{KCl}} (1 \text{ MKCl})$	$\alpha_{\text{HCl}}$			
		1M HCl	0,1M HCl	0,01M HCl	0,001M HCl
1,00	0,1405	0,0769	0,2205	0,5400	0,8800
1,00	0,0560	0,0118	0,0867	0,1180	0,3170
0,99	0,0115	0,0022	0,0069	0,0217	0,0664

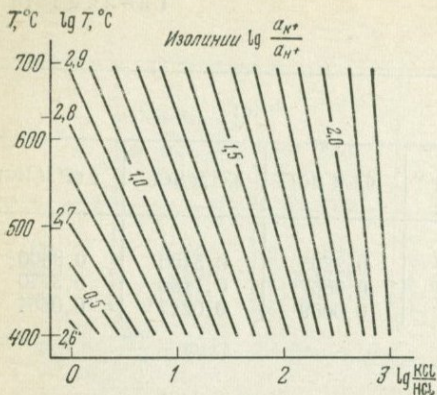
зволюли бы предполагать изменение на обратную зависимость  $\lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$  от  $\lg T$  и  $\lg(\text{MKCl}/\text{MHCl})$  при температурах выше  $600^\circ\text{C}$ .

Диаграмма фиг. 45 наглядно отражает достаточно сложные зависимости активностей калия и водорода от температуры и концентрации раствора. Сняв с этой диаграммы нужные значения

Таблица 16

Значения  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  при различных соотношениях  $\text{MKCl}/\text{MHCl}$   
(общая концентрация  $\approx 1\text{M}$ ) при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s = 1000 \text{ кг/см}^2$

$T^\circ, \text{C}$	Состав раствора (MKCl/MHCl)	$\frac{\alpha_{\text{KCl}}}{\alpha_{\text{HCl}}}$	$\frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]}$	$\frac{[\text{K}^+].\gamma_{\text{K}^+}}{[\text{H}^+].\gamma_{\text{H}^+}}$ $\left(\frac{\gamma_{\text{K}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}}=0,75\right)$	$\frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$	$\lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$
400	1/1	1,83	1,83	(1,36)	1,83	0,26
	1/0,1	0,64	0,64·10	(48,10)	0,64·10	0,81
	1/0,01	0,26	0,26·10 <sup>2</sup>	(0,20·10 <sup>2</sup> )	0,26·10 <sup>2</sup>	1,42
	1/0,001	0,16	0,16·10 <sup>3</sup>	(0,12·10 <sup>3</sup> )	0,16·10 <sup>3</sup>	2,20
500	1/1	4,75	4,75	(3,56)	4,75	0,68
	1/0,1	1,53	1,53·10	(1,15·10)	1,53·10	1,19
	1/0,01	0,47	0,47·10 <sup>2</sup>	(0,35·10 <sup>2</sup> )	0,47·10 <sup>2</sup>	1,67
	1/0,001	0,18	0,18·10 <sup>3</sup>	(0,14·10 <sup>3</sup> )	0,18·10 <sup>3</sup>	2,26
600	1/1	5,23	5,18	(3,89)	5,18	0,71
	1/0,1	1,67	1,65·10	(1,24·10)	1,65·10	1,22
	1/0,01	0,53	0,52·10 <sup>2</sup>	(0,39·10 <sup>2</sup> )	0,52·10 <sup>2</sup>	1,72
	1/0,001	0,17	0,17·10 <sup>3</sup>	(0,13·10 <sup>3</sup> )	0,17·10 <sup>3</sup>	2,23



Фиг. 45. График изолиний  $\lg a_{K^+}/a_{H^+}$  для водного раствора  $KCl$  и  $HCl$  при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

$\lg (a_{K^+}/a_{H^+})$  для данных  $T$  и  $\lg (MKCl/MHCl)$ , можно перестроить экспериментальную диаграмму (см. табл. 44), представив ее в координатах температура — отношение активностей ионов калия и водорода.

Диаграмма зависимости состояния системы  $H_2O - HCl - KCl - Al_2O_3 - SiO_2$  от температуры и  $a_{K^+}/a_{H^+}$

Рассмотрим диаграмму состояния системы в зависимости от температуры и отношения активностей ионов калия и водорода. Выше мы показали, каким образом на основании экспериментальной диаграммы  $\lg T - \lg (MKCl/MHCl)$  можно перейти к диаграмме  $\lg T - \lg (a_{K^+}/a_{H^+})$ , используя данные по зависимости констант диссоциации  $KOH$ ,  $KCl$  и  $HCl$  и константу гидролиза  $KCl$ . Эта диаграмма представлена на фиг. 46. Сопоставляя диаграммы  $\lg T - \lg (MKCl/MHCl)$  (см. фиг. 44) и  $\lg T - \lg (a_{K^+}/a_{H^+})$  (см. фиг. 46), можно видеть их существенные различия. Неизменными остались только моновариантные равновесия реакций гидратации — дегидратации ( $l_5, l_8, l_{11}$ ), которые не зависят от активностей ио-

Таблица 17

Моновариантные равновесия гидролиза, выраженные в ионной форме через активности  $K^+$  и  $H^+$

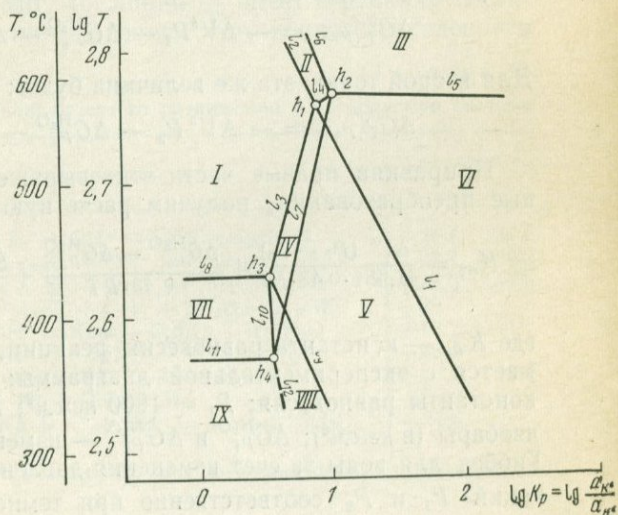
Индекс	Уравнение реакции
$l_1$	$0,5Mc + 3K\vartheta + K^+ = 1,5K\eta + H^+$
$l_2$	$0,5A\eta + 2,5K\vartheta + 0,5H_2O + K^+ = K\eta + H^+$
$l_3$	$1,5A\eta + 1,5K\vartheta + 1,5H_2O + K^+ = Mc + H^+$
$l_4$	$1,5K\eta + 3A\eta + 3H_2O + K^+ = 2,5Mc + H^+$
$l_6$	$3A\eta + 0,5H_2O + K^+ = K\eta + 2,5K\rho + H^+$
$l_7$	$3A\eta + 1,5H_2O + K^+ = Mc + 1,5K\rho + H^+$
$l_9$	$1,5P\phi + K^+ = 3K\vartheta + Mc + H^+$
$l_{10}$	$0,5P\phi + A\eta + H_2O + K^+ = Mc + H^+$
$l_{12}$	$0,75P\phi + 0,75K\rho + 0,75H_2O + K^+ = Mc + H^+$

нов калия и водорода. Нонвариантные точки  $h_1$  и  $h_2$  расчетной диаграммы смещены по сравнению с экспериментальной вправо на целый порядок. Точки  $h_3$  и  $h_4$  претерпели меньшее смещение вправо. В результате все моновариантные линии ионных реакций, зависящих как от температуры, так и от активностей ионов калия и водорода (табл. 17), существенно изменили наклон.

Расчетная диаграмма деформирована по отношению к экспериментальной таким образом, что поле устойчивости  $K_{пш}$  расширилось в сторону большей кислотности при более низких температурах (ниже  $500^\circ\text{C}$ ) благодаря более крутому отрицательному наклону моновариантных линий  $l_1$  и  $l_2$ . На расчетной диаграмме моновариантная линия  $l_7$  приобрела обратный наклон (положительный), вследствие чего поле  $A_{нд}$  расширилось в сторону большей щелочности при высоких температурах и уменьшилось при более низких температурах. Поля  $M_c$  и  $P_{ф}$  переместились в сторону более высокой щелочности (см. положение нонвариантных точек  $h_3$ ,  $h_1$  и  $h_2$  и линии  $l_{10}$ , которая приобрела вертикальное положение).

Приведенная диаграмма показывает, что сделанное Дж. Хемли (Hemley, 1959<sub>2</sub>) предположение о том, что молярное отношение  $KCl/HCl$  представляет приближенное выражение константы равновесия экспериментально изученных моновариантных равновесий, является ошибочным. Поэтому к значениям свободной энергии для реакций  $Kv + Mc = K_{пш}$  и  $Kл = Mc$ , вычисленных Дж. Хемли, следует подходить с большой осторожностью.

Представленная нами диаграмма далека от совершенства. Она требует дальнейших уточнений: дополнительной проверки некоторых исходных экспериментальных данных (мы отмечали это выше); проверки (особенно при температурах  $700^\circ\text{C}$  и выше) данных Е. Франка; критической оценки сделанных нами в расчетах допу-



Фиг. 46. Диаграмма состояния системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{KCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в зависимости от  $T$  и  $a_{K^+}/a_{H^+}$  при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

Обозначения те же, что и на фиг. 44

щений (о чем мы также говорили выше). Тем не менее представленная диаграмма существенно уточняет имеющиеся данные о зависимости минеральных равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  от температуры, активностей ионов калия и водорода. По диаграмме фиг. 46 легко рассчитать для данных  $T$  и  $P$  условия минеральных равновесий в зависимости от рН раствора (при данной активности или концентрации калия) или от активности калия (при данном рН раствора).

**Термодинамические расчеты равновесий гидролитического разложения при давлениях 500 и 3000 кг/см<sup>2</sup>**

Пользуясь диаграммой (см. фиг. 46) в координатах  $\lg T - \lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$ , легко рассчитать аналогичные диаграммы для других давлений при  $P_{H_2O} = P^s$  (разбавленные растворы). Целесообразно провести расчеты для умеренных давлений, которые не выходят за пределы поля устойчивости андалузита (см. фиг. 36). Более высокие значения  $P_{H_2O}$  не представляют интереса для области субсолидуса, так как в этом случае невариантные точки  $h_2$  и  $h_1$  на фиг. 46 попадают в поле расплава. Переход от известной диаграммы при  $P_1 = 1000$  кг/см<sup>2</sup> к аналогичной диаграмме при ином давлении  $P_2$  можно осуществить путем пересчета координат моновариантных линий по изотермам. Если взять точку на одной моновариантной линии известной диаграммы с координатами  $T$  и  $K_{a1}$  и точку при той же температуре на искомой диаграмме с координатами  $T$  и  $K_{a2}$  ( $\lg K_a = \lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = \lg \left( \frac{a_{K^+} \cdot a_{OH^-}}{K_w} \right)$  — константа равновесия), то значение  $\Delta G_{T,P=1}^0$  реакции в обеих точках будет одинаковое.

Для первой точки оно выразится, согласно уравнению смещенного равновесия, как

$$\Delta G_{T,P=1}^{0,r} = -\Delta V^s P_1 - \Delta G_{P_1}^{H_2O} - \Delta G_{P_1}^{ионов} - RT \ln K_{a1}.$$

Для второй точки эта же величина будет:

$$\Delta G_{T,P=1}^{0,r} = -\Delta V^s P_2 - \Delta G_{P_2}^{H_2O} - \Delta G_{P_2}^{ионов} - RT \ln K_{a2}.$$

Приравняв правые части этих выражений и выполнив несложные преобразования, получим расчетную формулу:

$$\lg K_{a2} = \frac{\Delta V^s (P_1 - P_2)}{41,481 \cdot 0,43 \cdot RT} + \frac{\Delta G_{P_1}^{H_2O} - \Delta G_{P_2}^{H_2O}}{0,43 \cdot RT} + \frac{\Delta G_{P_1}^{ионов} - \Delta G_{P_2}^{ионов}}{0,43 \cdot RT} + \lg K_{a1}, \quad (86)$$

где  $K_{a1}$  — константа равновесия реакции, значение которой снимается с экспериментальной диаграммы;  $K_{a2}$  — искомое значение константы равновесия;  $P_1 = 1000$  кг/см<sup>2</sup>;  $P_2$  — давление расчетной изобары (в кг/см<sup>2</sup>);  $\Delta G_{P_1}^{H_2O}$  и  $\Delta G_{P_2}^{H_2O}$  — изменения свободной энергии Гиббса для воды за счет изменения давления от 1 до заданных значений  $P_1$  и  $P_2$  соответственно при температуре  $T^\circ K$ ;  $\Delta G_{P_i}^{ионов}$  и

$\Delta G_{P_2}^{\text{ионов}}$  — изменение свободной энергии Гиббса для ионов за счет изменения давления от 1 до заданных значений  $P_1$  и  $P_2$  соответственно при той же температуре.

В соотношении (86) мы пока не имеем численных значений для расчета изменения свободной энергии ионов в равновесиях реакций гидролиза за счет изменения давления от  $P_1$  до  $P_2$

(член  $\frac{\Delta G_{P_1}^{\text{ионов}} - \Delta G_{P_2}^{\text{ионов}}}{RT}$ ). Допуская, что оно мало (область надкритических давлений, где плотность и вязкость раствора меняются несущественно) и не оказывает значительного влияния на результаты расчетов, мы его не учитывали, и в расчетах использовали соотношение:

$$\lg K_{a2} = \frac{\Delta V^s / 41,481 (P_1 - P_2) + (\Delta G_{P_1}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{P_2}^{\text{H}_2\text{O}})}{0,43 \cdot RT} + \lg K_{a1}. \quad (87)$$

Как указывалось ранее, при расчетах важное значение имеет форма написания ионных равновесий. Правильные результаты получаются, если используются равновесия гидролиза в электронейтральной форме типа  $A + B + K^+ + \text{OH}^- = C + \text{H}_2\text{O}$  ( $A + K^+ + \text{OH}^- = B + C + \text{H}_2\text{O}$ ) или  $A + B + K^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = C$  ( $A + K^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = B + C$ ).

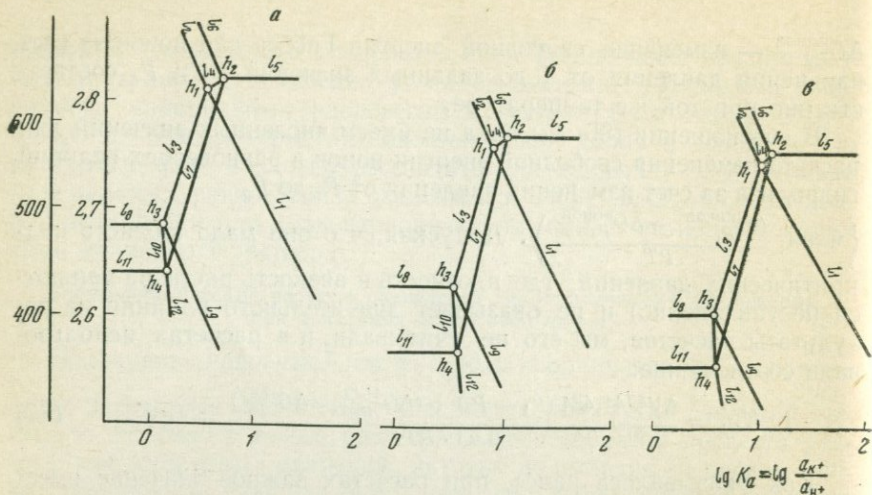
Моновариантные равновесия ионных реакций, которые легли в основу термодинамических расчетов, представлены в табл. 18. Как видно из этой таблицы, во всех случаях расчеты производятся на один  $g$ -ион/л  $K^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые в уравнении реакции расположены слева. В соотношении (87)  $\Delta G_{P_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  берется со знаком плюс, если  $\text{H}_2\text{O}$  находится в уравнении реакции с левой стороны, и со знаком минус, если  $\text{H}_2\text{O}$  находится с правой стороны. Следует обратить внимание на моновариантное равновесие  $l_{10}$ , которое не зависит от  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . На диаграмме (см. фиг. 46) линия  $l_{10}$  имеет вертикальное положение, что полностью отвечает записи этого ионного уравнения в

Таблица 18

Моновариантные реакции гидролитического разложения в исследуемой системе

Индекс реакции	Уравнение реакции	$\Delta V^s$ , см <sup>3</sup> /моль
$l_1$	$3Kв + 0,5Mc + K^+ + \text{OH}^- = 1,5Книш + \text{H}_2\text{O}$	+21,1; +24,4
$l_2$	$2,5Кв + 0,5Анд + K^+ + \text{OH}^- = Книш + 0,5\text{H}_2\text{O}$	+23,7; +26,4
$l_3$	$1,5Анд + 1,5Кв + K^+ + \text{OH}^- + 0,5\text{H}_2\text{O} = Mc$	+28,9; +30,6
$l_4$	$1,5Книш + 3Анд + K^+ + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 2,5Mc$	+36,7
$l_6$	$3Анд + K^+ + \text{OH}^- = Книш + 2,5Кр + 0,5\text{H}_2\text{O}$	+18,2
$l_7$	$3Анд + K^+ + \text{OH}^- + 0,5\text{H}_2\text{O} = Mc + 1,5Кр$	+25,6
$l_9$	$1,5Пф + K^+ + \text{OH}^- = 3Кв + Mc + \text{H}_2\text{O}$	+22,9; +19,6
$l_{10}$	$0,5Пф + Анд + K^+ + \text{OH}^- = Mc$	+26,9
$l_{12}$	$0,75Пф + 0,75Кр + K^+ + \text{OH}^- = Mc + 0,25\text{H}_2\text{O}$	+27,6

Примечание. Значения  $\Delta V^s$  приведены с учетом двух полиморфных разновидностей кварца.



Фиг. 47. Диаграммы состояния системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{KCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в зависимости от  $T$  и  $K_a$

$a$  — при  $P = 3000 \text{ кг/см}^2$ ;  $b$  — при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ ;  $v$  — при  $P = 500 \text{ кг/см}^2$ , где  $P = P^s = P_{\text{H}_2\text{O}}$

электронейтральной форме. Иная форма записи его, например в виде  $0,5\text{Пф} + \text{Анд} + \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+ = \text{Mc} + \text{H}^+$ , не может быть применена для расчетов.

Приведем результаты наших расчетов для давлений  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P^s = 500$  и  $3000 \text{ кг/см}^2$ , которые представлены на фиг. 47 в виде трех диаграмм в координатах  $\lg T - \lg K_a$  (изобары при 3000, 1000 и 500  $\text{кг/см}^2$ ). На фиг. 47 показано, что изменение давления ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = P^s$ ) существенно сказывается на равновесиях гидролиза. Так, разница давлений в  $2000 \text{ кг/см}^2$  влечет за собой изменение температуры равновесия на  $30-60^\circ \text{C}$  и изменение константы равновесия на  $3,6-19,01$  единиц. Наиболее сильно влияние давления сказывается в области высоких температур, что связано с уменьшением плотности воды.

Диаграммы на фиг. 47 дают общее представление об изменении полей устойчивости фаз в зависимости от давления. Из сопоставления этих диаграмм вытекает, что при повышении давления равновесия существенно сдвигаются в область высоких температур. При этом константа равновесия разных реакций изменяется различно. Для реакции  $l_1$  ( $\text{Kв} + \text{Mc} = \text{Кпш}$ ) она меняется очень незначительно (линия перемещается вправо). Однако для реакций  $l_{10}$  ( $\text{Пф} + \text{Анд} = \text{Mc}$ ),  $l_3$  ( $\text{Kв} + \text{Анд} = \text{Mc}$ ),  $l_4$  ( $\text{Кпш} + \text{Анд} = \text{Mc}$ ) и  $l_7$  ( $\text{Анд} = \text{Mc} + \text{Кр}$ ) константа равновесия изменяется весьма существенно (линия перемещается влево). В результате поле устойчивости мусковита расширяется в область более кислой среды (при  $a_{\text{K}^+} = \text{const}$ ) за счет сокращения поля андалузита. Поле калиевого полевого шпата также заметно расширяется за счет сокра-

Предельные значения  $a_{K^+}$  для реакций гидролиза в зависимости от рН раствора.  
Интервал давлений: 500—3000 кг/см<sup>2</sup>; интервал температур: 340—600° С

рН раствора	Предел		рН раствора	Предел	
	нижний	верхний		нижний	верхний
2	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 1,0$	5	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-3}$
3	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$	6	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-4}$
4	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	7	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-5}$

шения поля андалузита при наиболее высоких температурах — линия  $l_2$  ( $Kv + Анд = Kпш$ ), и незначительно сокращается на границе с полем устойчивости кварц-мусковитовой ассоциации при более низких температурах — линия  $l_1$  ( $Kv + Mc = Kпш$ ). Характерно, что при температурах ниже 400° С указанное соотношение между полями  $Kпш$  и  $Kv + Mc$  меняется на обратное.

Представляет интерес рассмотреть по данным диаграммы (см. фиг. 47) значения рН раствора и активности  $K^+$  в интервале температур 400—600° С и интервале давлений 500—3000 кг/см<sup>2</sup> для реакций гидролиза. Результаты расчетов предельных значений  $a_{K^+}$  (с учетом всех реакций) при заданных значениях рН в области указанных выше температур и давлений представлены в табл. 19.

Основной вывод из этой таблицы сводится к следующему: реакции гидролиза ( $l_1 - l_{12}$ ) при высоких параметрах протекают в водных растворах с низкой активностью иона калия ( $a_{K^+}$ ), которая измеряется долями  $g \cdot \text{ион/л}$ .

В заключение отметим, что, имея экспериментальные диаграммы состояния открытой системы, можно (независимо от термохимии) определить энтропийную и объемную зависимости для ионов ( $K^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ) в растворе и рассчитать полную диаграмму состояния системы в координатах  $T - P - a_{K^+} - a_{H^+} (a_{OH^-})$ . Это следует из уравнения (51), которое справедливо для равновесия в любой точке на моновариантной линии с координатами  $T, P, K_a$ . Из него вытекают (в интегральной форме) соотношения:

$$\Delta G_{T,P,Ka}^r = \Delta G_{T,P}^s + \Delta G_{T,P}^{H_2O} + \Delta G_{T,P}^{K^+} + RT \ln a_{K^+}^r + \Delta G_{T,P}^{OH^-} + RT \ln a_{OH^-}^r = 0$$

или

$$-(\Delta G_{T,P}^{0K^+} + \Delta G_{T,P}^{0OH^-}) = \Delta G_{T,P}^s + \Delta G_{T,P}^{H_2O} + RT \ln a_{K^+}^r + RT \ln a_{OH^-}^r \quad (88)$$

Подобные расчеты являются предметом специальных исследований, и здесь они не приводятся.

#### IV. ПЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ

##### Общие замечания

Экспериментальные минеральные системы, как известно, всегда представляют упрощенные и идеализированные модели природных систем. Поэтому приложение экспериментальных данных к истолкованию природных равновесий обязательно должно учитывать особенности природного минералообразования. Эти особенности, отличающие и усложняющие природные системы по сравнению с экспериментальными, в основном следующие.

1. Природные минералы отличаются обычно более сложным составом вследствие изоморфных примесей различных компонентов. Синтетические минералы, как правило, имеют менее упорядоченную структуру по сравнению с природными.

2. Минералообразование в природных процессах протекает в условиях, когда давление паров воды (и других летучих) вследствие сложного состава растворов существенно отличается (меньше) от общего давления флюида.

3. Природные процессы минералообразования протекают, по видимому, в общем случае в условиях, когда давление на твердую породу превышает давление водного раствора или флюида.

Рассмотрим кратко влияние этих особенностей на минеральные равновесия.

Парагенезисы более сложных по составу минералов в общем случае, естественно, должны сопоставляться с соответствующими, более сложными экспериментальными системами. Однако, учитывая прогрессирующие экспериментальные трудности при усложнении состава систем, в более простых случаях можно удовлетвориться интерполяцией данных изученных краевых систем. Например, в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  моновариантная реакция, отвечающая верхней температурной границе устойчивости мусковита:  $Mс = Kпш + Kр$ , для  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$  осуществляется при  $T = 590^\circ \text{C}$ . В системе  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  аналогичная реакция  $Прг = Аб + Kр$  для  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$  протекает при  $T = 540^\circ \text{C}$  (Иванов, Гусынин, 1970). Следует ожидать, что верхние температурные границы устойчивости К-На-слюд будут располагаться между кривыми, ограничивающими поле устойчивости мусковита и парагонита. Соответствующие моновариантные равнове-

сия можно рассчитать с учетом диапазона несмесимости мусковита и парагонита, определяемого экспериментально. Отметим также, что в системах с твердыми растворами изменяется число сосуществующих фаз.

При незначительной примеси изоморфных компонентов влиянием их на поля устойчивости минералов можно пренебречь, если оно не выходит за пределы точности экстраполяции.

Общеизвестно, что минералообразование в природных условиях протекает при участии сложных по составу растворов. Убедительное свидетельство этого — сложный состав газовой-жидких включений и вулканических эксгаляций. В природных условиях, следовательно, давление паров воды (углекислоты и других летучих компонентов) существенно отличается (всегда меньше) от общего давления флюида. Эта особенность имеет принципиальное значение для сопоставления экспериментальных и природных реакций с участием летучих.

Для приведения экспериментальных данных по минеральным равновесиям в соответствии с этой характерной особенностью природного минералообразования возможны два пути. Первый — непосредственное экспериментальное моделирование равновесий в условиях, когда давление паров воды (применительно к изучавшимся нами системам), или углекислоты, или других летучих не равно (меньше) общему давлению флюида. Такие экспериментальные исследования были проведены, например, Х. Гринвудом, изучавшим равновесия в системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$  — аргон и реакцию кальцит + кварц = волластонит +  $\text{CO}_2$  при разной мольной доле  $\text{CO}_2$  во флюиде (Greenwood, 1961, 1962). Однако проведение экспериментов с определенным, фиксированным, парциальным давлением виртуального летучего компонента вызывает существенные методические и технические осложнения опыта. Кроме того, и это самое главное, для корректного проведения и истолкования опытов требуется предварительное изучение системы виртуальной летучий — индифферентный летучий (например,  $\text{H}_2\text{O}$  — аргон,  $\text{H}_2\text{O}$  — азот,  $\text{H}_2\text{O}$  —  $\text{CO}_2$  и т. д.).

Поэтому в качестве приближенного решения вопроса для петрогенетических целей может быть предложен другой путь — термодинамический пересчет экспериментальных данных, полученных при условиях, когда давление летучего (воды в наших системах) равно общему давлению, на условия любого парциального давления виртуального летучего компонента.

Используя приведенные выше термодинамические характеристики, нетрудно показать, что для систем, где давление виртуального летучего компонента (например, воды) не равно общему давлению, справедливо следующее уравнение смещенного равновесия любой моновариантной реакции с участием этого летучего:

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta V^r dP - \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}^r d\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0. \quad (89)$$

Преобразуя это уравнение, как показано выше (уравнения (18)—(25)), для идеальных условий получим:

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta V^{rs} dP + RTd \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^{-\Delta m} = 0. \quad (90)$$

Мы уже отмечали, что  $\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}$  в уравнении смещенного равновесия представляет изменение содержания летучего в твердых фазах. Относя изменение свободной энергии к 1 моль воды, получим  $-\Delta m = -(0-1) = +1$ , и уравнение примет окончательный вид:

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta V^{rs} dP + RTd \ln P_{\text{H}_2\text{O}} = 0. \quad (91)$$

Уравнение (91) может быть, очевидно, также представлено и в виде:

$$d\Delta G^r = -\Delta S^r dT + \Delta V^{rs} dP + V_{\text{H}_2\text{O}} dP_{\text{H}_2\text{O}} = 0. \quad (92)$$

Из уравнений (91) и (92) непосредственно вытекают следующие зависимости температур реакций дегидратации от общего давления и парциального давления воды:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V^{rs} + V_{\text{H}_2\text{O}} \frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{dP}}{\Delta S^r} = \frac{\Delta V^{rs} + RT \frac{d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{dP}}{\Delta S^r}, \quad (93)$$

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}=\text{const}} = \frac{\Delta V^{rs}}{\Delta S^r}, \quad (94)$$

$$\left(\frac{dT}{dP_{\text{H}_2\text{O}}}\right)_{P_s=\text{const}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta S^r}, \quad (95)$$

$$\left(\frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{dP}\right)_{T=\text{const}} = -\frac{\Delta V^{rs}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (96)$$

Нетрудно видеть, что при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P$  уравнение (92) переходит в обычное уравнение Клаузиуса — Клапейрона. При  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$  температуры реакции дегидратации с увеличением общего давления будут понижаться, поскольку  $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}=\text{const}} < 0$ , так как  $\Delta V^{rs} < 0$  (а  $\Delta S^r$  положительно).

При переменном  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  в условиях  $P > P_{\text{H}_2\text{O}}$  справедливо соотношение:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}=\text{const}} < \left(\frac{dT}{dP}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}=\text{var}} < \left(\frac{dT}{dP}\right)_{P=P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

поскольку  $0 < dP_{\text{H}_2\text{O}}/dP \leq 1$ . Это означает, что температуры реакций дегидратации для этих условий будут всегда ниже, чем соответствующие температуры, полученные в экспериментах при  $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Нетрудно также видеть, что это понижение температуры реакций с участием летучих определяется мольной долей летучего во флюиде. Поэтому точность проводимых расчетов и основанных на них диаграмм обусловлена надежностью информации о составе природных флюидов.

Очевидно также, что эта информация может быть получена только на основании углубленного исследования природного минералообразования. Мыслимые пределы можно ограничить: максимальный — условиями  $P_{H_2O} = P$ , минимальный — условиями  $P_{H_2O} = 1 \text{ атм} = \text{const}$ . На фиг. 50 эти пределы показаны для кривых дегидратации мусковита и каолинита.

Третья существенная особенность природного минералообразования состоит в том, что природные процессы протекают, по видимому, в общем случае в условиях, когда давление на твердые фазы превышает давление флюида. Если представления о сложном составе природных растворов и вытекающие отсюда заключения о меньшем, чем общее, парциальном давлении воды и других летучих вполне очевидны, то предположение о различном давлении на твердые фазы и флюид более гипотетичны, хотя они достаточно широко распространены в петрологической литературе (см., например, Коржинский, 1950; Thompson, 1955; Файф и др., 1962 и др.). Не углубляясь в подробное обсуждение этого вопроса, отметим, что для таких представлений существуют достаточно веские основания.

Подтверждением этого служат прежде всего физико-химические закономерности метасоматических процессов. Одним из основных эмпирических законов метасоматизма является «правило постоянства объемов». Соблюдение этого закона в общем случае метасоматизма, характеризующемся выносом значительного количества одних компонентов и отложением (замещением) на их месте других, осуществляется при воздействии «пересыщенных» растворов. В свою очередь, существование таких «пересыщенных» растворов возможно лишь в условиях, когда давление на твердые фазы будет большим, чем давление жидкой фазы — раствора или флюида. Тогда растворимость твердых фаз в равновесном с породой растворе будет отвечать давлению на твердые фазы, и раствор будет пересыщенным по сравнению с условиями, когда растворимость твердых фаз отвечает собственному давлению раствора (см. Коржинский, 1969). В пользу представлений о большем давлении на твердые фазы, чем на поровый раствор, свидетельствуют гидродинамические модели фильтрации растворов через пористые среды и непосредственные определения горного давления и давления пластовых вод.

Рассмотрим теперь общие термодинамические зависимости  $T - P$  фазовых переходов для систем, где давление на твердые фазы  $P^s$  не равно давлению флюида  $P^f$ . Как было показано выше, для такой стационарной системы уравнение смещенного равновесия любой моновариантной реакции с участием летучих компонентов за-



Нетрудно видеть, что в условиях, когда  $P^s > P^f > P_{H_2O}$  или  $P^s > P^f > P_{CO_2}$ , температуры реакций гидратации или карбонизации зависят от соотношений общего давления и парциальных давлений воды или углекислоты, которые, в свою очередь, определяются давлением и составом (мольными долями  $H_2O$ ,  $CO_2$  и т. д.) раствора. Поэтому неперемнным условием корректного построения петрогенетических схем, основанных на экспериментальных данных, является надежная информация о физико-химических особенностях природных процессов, и в первую очередь, о составе и условиях существования гидротермальных растворов.

### Возможные петрогенетические модели

Получение надежной количественной информации о физико-химических особенностях природных процессов — задача перво-степенной важности, связанная с существенными методическими трудностями. Непосредственные данные о составе гидротермальных растворов могут быть получены путем анализа газовой-жидких включений. Однако такие сведения носят пока очень ограниченный характер. Причина этого — редкость индивидуальных включений, невысокая точность определений, существенные расхождения данных и т. д. (Минералогическая термометрия и барометрия, 1968). Тем не менее возможность непосредственного определения состава растворов трудно переоценить. В табл. 20 нами приведены данные непосредственного определения состава газовой-жидких включений. Нетрудно видеть, что диапазоны изменения соотношений между  $H_2O$  и  $CO_2$  достаточно широки. Мольная доля  $CO_2$  изменяется от долей и единиц до 16 мол. % и более. Любопытная особенность состоит в намечающейся тенденции увеличения мольной доли  $CO_2$  по мере увеличения температур гомогенизации (т. е. температур образования) включений.

Другим источником информации о составе геотермальных растворов могут служить непосредственные определения состава вулканических газов и эманаций. Данные такого рода достаточно обширны в литературе, но также весьма разноречивы. Характеристика состава различных вулканических газов приведена нами в табл. 21, где для гипотетических условий общего давления 1000 атм пересчитаны на мольные проценты данные Л. А. Башириной (1961) и К. Краускопфа (Krauskopf, 1957) по объемным содержаниям различных газов вулканов и вулканических пород. Здесь же приведены вычисления средних составов флюидов по кларковым содержаниям и средним составам пород в земной коре.

Очевидно, что сведения по составу вулканических газов могут служить лишь подсобной информацией, поскольку неопределенными остаются и степень их соответствия глубинным эманациям, и доля участия в их составе водозовых вод. Еще более косвенное значение имеют данные по содержанию воды и углекислоты в различных горных породах. Однако сопоставление всех этих сведений

Содержание  $H_2O$  и  $CO_2$  в газовой-жидких включениях

Месторождение	Характеристика включения	$H_2O$ , мол. %	$CO_2$ , мол. %	Другие компоненты	Примечание
Спокойное	Жидкие, двухфазовые, температура гомогенизации 325—350° С	84,0	16,0	Общая солевая концентрация в пределах 0,1—1,0 вес. %, что составляет менее 1 мол. %	По данным Ю. В. Алехина и др. (1970). Показаны интервалы изменения содержаний в сериях однотипных включений. Ввиду общей незначительной солевой концентрации она не учитывалась при расчете мол. % $H_2O$ и $CO_2$
»	Трехфазовые, жидкие с незначительным содержанием газовой фазы, $T_{гом} = 300—320° С$	82,5—87,5	12,5—17,5		
»	Трехфазовые, газовой-жидкие, $T_{гом} = 270—295° С$	88—96,5	3,5—12,0		
»	Двухфазовые, газовой-жидкие, $T_{гом} = 240—260° С$	96,5	2,5		
Спокойное	$T_{гом} = 260—360° С$	86,3—97,5	2,5—13,7		По данным Т. М. Суцевской (1968). Интервалы изменения содержания в серии из семи определений Пределы изменения содержаний в серии из пяти определений Из четырех определений
Мяо-Чан	$T_{гом} = 100—390° С$	94,2—98,6	1,4—5,3		
Хрустальное	$T_{гом} = 250—380° С$	87,0—95,2	4,8—13,0		
Приморские	$T_{гом} = 200—360° С$	87,6—98,6	1,4—12,4		По данным Т. М. Суцевской (1968). Пределы изменения содержаний в серии из 10 определений По данным Н. Е. Учмейшвили и Н. И. Хитарова (1965). Среднее из трех определений
Баритовая горка (Кара-Мазар)	—	92,0	6,0	До 2,0	
Чорди	—	96,0—98,0	0,9—2,0	1,0—2,0	

дает все-таки некоторое представление о возможных интервалах изменения состава минералообразующих сред в природных процессах.

Общий подход к определению физико-химических условий природных процессов минералообразования должен обязательно основываться на анализе природных парагенетических закономерностей в свете экспериментальных данных и данных геологической термобарометрии. Очевидно, что чем больше независимых путей использовано при этом, тем точнее получаемые результаты. Большой интерес в этом отношении представляет применение в качестве геотермобарометра распределение компонентов-примесей между сосуществующими фазами, которое в допустимом приближении не зависит от состава раствора. Однако экспериментальные исследования такого рода пока еще отсутствуют.

Одной из первых попыток оптимальной количественной оценки физико-химических условий метаморфизма служит предпринятое К. И. Шмуловичем и Н. Н. Перцевым определение  $T$ ,  $P$  и  $P_{CO_2}$  для роговиков ларнит-мервинитовой фации района Подкаменной Тунгуски. На основании сопоставления петрологических и экспериментальных данных ими показано, что ларнит-мервинитовая фация района Подкаменной Тунгуски образовалась при температуре порядка  $830-840^\circ C$ , общем давлении  $200-220 \text{ атм}$  и мольной доле  $CO_2$  во флюидах не выше  $0,11-0,12$ .

Оценивая в целом состояние проблемы, можно констатировать, что пока еще мы не располагаем достаточным набором количественных данных для строгого, определенного расчета петрогенетических схем. Разработки петрогенетических схем носят гипотетический характер.

Охарактеризуем кратко главные петрологические гипотезы относительно роли  $H_2O$  и  $CO_2$  или, что практически почти то же, возможного состава и режима флюидов при эндогенном минералообразовании.

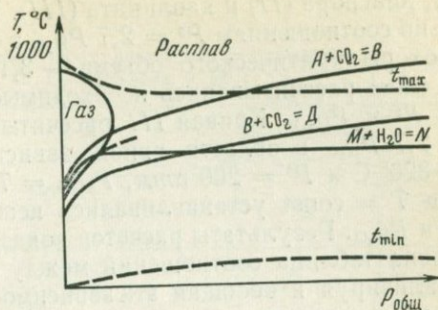
1. Лито-гидростатическая гипотеза основывается на предположении, что, как правило, при эндогенном минералообразовании давление на твердые фазы  $P^s$  обусловлено весом вышележащих толщ горных пород (т. е. литостатическое), а давление флюидов  $P^f$  является гидростатическим, т. е. равно вышестоящему «столбу» раствора. Принимая средний объемный вес пород  $2,5$  или  $2,7 \text{ г/см}^3$ , а раствора  $1 \text{ г/см}^3$ , получим общую зависимость  $P^s = 2,5 P^f$  или  $P^s = 2,7 P^f$ . Гипотеза признает, но количественно не учитывает сложный состав флюидов. Эти представления достаточно широко распространены. Более подробное обсуждение и обоснование их можно найти, например, в работе Дж. Томпсона (Tompson, 1955).

2. Гипотеза Д. С. Коржинского (1940) исходит из предположения, что во всех процессах эндогенного минералообразования, за исключением субвулканических явлений, участвуют жидкие или жидкообразные растворы. Поэтому температуры реакции гидратации практически не зависят от глубины (давления). Напротив, уг-

Соотношение воды и углекислоты в природных газах

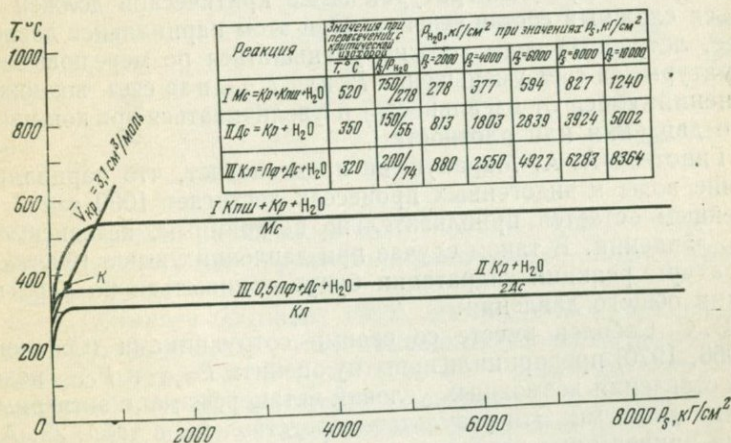
Характеристика пробы	H <sub>2</sub> O, мол. %	CO <sub>2</sub> , мол. %	Другие газы, мол. %					Примечание
			N <sub>2</sub>	HCl+ HF	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	прочие	
Средний состав газа базальта кратера Белянкина Ключевского вулкан Тем- пература газов 680—120°C	56,3	1,3	39,1	1,9	0,1	1,3	—	По данным Л. А. Башириной (1961). В вы- сокотемпературных газах CO (пересчитано на CO <sub>2</sub> )
Средний состав газа андезитового ку- пола Суехич. Температура газов 360— 120°C	83,4	2,5	12,4	0,4	1,0	0,3	—	
Вулканические газы из Килауэа и Ма- уналоа	73,8	12,3	4,7	0,1	9,1	—	—	По данным Л. А. Башириной (1961) По данным К. Краускопфа (Krauskopf, 1957)
Газы из нагретых диабазов и базаль- тов	79,9	7,9	1,9	8,2	(H <sub>2</sub> S) 2,1	—	—	
Газы из нагретых андезитов, гранитов и обсидианов	90,5	2,4	1,2	5,5	(H <sub>2</sub> S) 0,4	—	—	То же
Соотношения между летучими					(H <sub>2</sub> S)			» »
По средним содержаниям в земной коре (без гидросферы и атмосферы)	84,4	10,1	0,4	3,2	1,9	—	—	По В. С. Соболеву и др. (1970) По данным А. П. Виноградова (1959). Доля других летучих при пересчете не учитыва- лась
По средним содержаниям в осадоч- ных породах	67,0	29,2	0,8	1,9	(H <sub>2</sub> S) 1,1	—	—	
По средним содержаниям в осадоч- ных породах	80	20	—	—	—	—	—	По Корренсу (Винклер, 1969) По данным А. П. Виноградова (1959). Доля других летучих при пересчете не учитыва- лась
По средним содержаниям в земной ко- ре (изверженные породы)	81,7	2,9	0,1	11,5	3,8	—	—	
					(S <sub>2</sub> )			

Фиг. 48. Схема  $T$ — $P$ -зависимости реакций гидратации и карбонатизации по гипотезе Д. С. Коржинского



лекислота находится при эндогенном минералообразовании в газовой фазе, и давление ее заметно возрастает с глубиной. Соответственно зависят от глубинности (давления) и реакции карбонатизации. На фиг. 48 представлена принципиальная схема зависимости от  $T$  и  $P$  реакций гидратации и карбонатизации, выдвигаемая гипотезой Д. С. Коржинского.

Гипотеза Д. С. Коржинского отражает обобщение громадного петрографического материала и, естественно, пользуется широким признанием. Однако построение в свете этой гипотезы петрогенетических схем, основанных на экспериментальных данных, требует определенных количественных соотношений между  $P^s$ ,  $P^i$ ,  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$ . Если попытаться оценить эти соотношения, то оказывается, что они достаточно сложны даже в «полуколичественной форме». Для выражения их мы рассчитали кривые дегидратации мусковита



Фиг. 49.  $T$ — $P$ -координаты кривых дегидратации мусковита (I), диаспора (II) и каолинита (III), рассчитанные в соответствии с гипотезой Д. С. Коржинского  
 $K$  — критическая точка воды;  $\bar{V}$  — линия критического объема воды

(I), диаспора (II) и каолинита (III). Расчет кривых I и II проводился по соотношениям  $P^s = 2,7 P_{H_2O}$  в области газового состояния (до изохоры критического объема — 3,1), и далее при условии  $T = \text{const}$  рассчитывались необходимые для этого соотношения между  $P^s$  и  $P_{H_2O}$ . Кривая III рассчитывалась по соотношению  $P^s = 2,7 \cdot P_{H_2O}$  в области явной зависимости  $T_{\text{дегидр}}$  от  $P$  (до  $T = 320^\circ \text{C}$  и  $P^s = 200 \text{ атм}$ ,  $P_{H_2O} = 74 \text{ атм}$ ) и далее точно так же для  $T = \text{const}$  устанавливались необходимые соотношения между  $P^s$  и  $P_{H_2O}$ . Результаты расчетов показаны на фиг. 49, где также приведена таблица соотношений между  $P^s$  и  $P_{H_2O}$  для этих реакций. Анализируя и обобщая эти зависимости, можно попытаться схематично сформулировать те соотношения, которые должны соблюдаться между  $P^s$ ,  $P^f$ ,  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$ , чтобы режим реакции соответствовал гипотезе Д. С. Коржинского:

- а)  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$  зависят от  $P^s$  (т. е. от глубинности);
- б) при температурах до  $350\text{--}400^\circ \text{C}$   $1/2,7 P^s < P_{H_2O} < P^s$  (где  $1/2,7 P^s = P^f$ , т. е. равно гидростатическому давлению), по мере увеличения давления и уменьшения температуры  $P_{H_2O} \rightarrow P^s$ , причем тем существенней, чем выше плотность раствора;
- в) при температурах  $400\text{--}500^\circ \text{C}$   $P_{H_2O} < 1/2,7 P^s$ , по мере возрастания давления на твердые фазы  $P_{H_2O} \rightarrow 1/2,7 P^s$ ;
- г) при температурах более  $600^\circ \text{C}$   $P_{H_2O}$  существенно ниже  $1/2,7 P^s$  и не достигает этой величины даже при  $P^s = 10\,000 \text{ кг/см}^2$ .

Иначе говоря, при температурах до критической растворимостью  $\text{CO}_2$  в водной фазе можно практически пренебречь и рассматривать зависимость реакции гидратации от  $P_{H_2O} = P^f$ , причем по мере увеличения плотности давление воды приближается к давлению на твердые фазы. При температурах выше критической должен учитываться сложный состав флюида. При этом парциальное давление (точнее, летучесть) воды должно уменьшаться по мере повышения температуры (за счет уменьшения  $P^f$  или  $N_{H_2O}$  и за счет возможных отклонений смеси от идеальности) и увеличиваться при повышении общего давления или плотности.

3. Гипотеза А. А. Маракушева предполагает, что парциальное давление воды в эндогенных процессах достигает  $1000 \text{ кг/см}^2$  и в дальнейшем остается приблизительно постоянным, независимо от общего давления. В таком случае при давлениях выше  $1000 \text{ кг/см}^2$  температуры реакций гидратации будут понижаться по мере возрастания общего давления.

4. В. С. Соболев вместе со своими сотрудниками (Соболев и др., 1966, 1970) предприняли попытку оценить  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$ , исходя из сопоставления возможных условий метаморфизма с экспериментальными данными. Эти результаты представлены в табл. 22. Анализируя приведенные данные, можно следующим образом представить их главные выводы.

Относительная роль  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в составе метаморфизирующих растворов изменяется в существенных пределах ( $N_{H_2O} = 0,2\text{--}0,9$ ,  $N_{CO_2} = 0,2\text{--}0,6$ ) и вне видимой связи с величиной давления.

Оценка физико-химических условий метаморфизма  
(по данным В. С. Соболева и др.)

Фация	T, °C	P, кг/см <sup>2</sup>	Состав флюида ( $N_{H_2O} + N_{CO_2} + N_X = 1$ )		
			$N_{H_2O}$	$N_{CO_2}$	$N_X$
Гранулитовая	800—1000	5—15	0,2—0,4	0,35—0,6	Малая
Эклогитовая	800—1000	>15	0,35	<0,5	Значительная
Амфиболитовая	650—800	<13	0,35—0,6	0,4—0,7	Малая
Эпидот-амфиболитовая	550—650	<11	≤0,8	?	?
Зеленых сланцев	350—550	<10	≈0,6	~0,4	Малая
Глаукофановых сланцев	350—550	>10	≥0,8	≤0,2	•

По мере увеличения температурности процессов  $P_{CO_2}$  возрастает за счет снижения  $P_{H_2O}$ . В отношении воды это совпадает с выводами, полученными нами при анализе гипотезы Д. С. Коржинского.

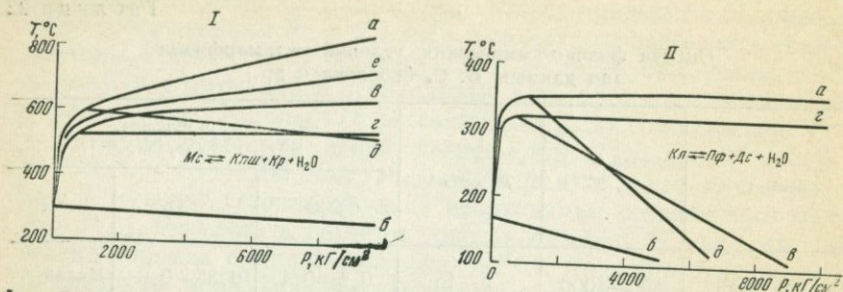
5. К. Краускопф (Krauskopf, 1957) на основании состава газов изверженных пород и термодинамических расчетов возможных условий равновесия флюида и минеральных фаз дает следующий оптимальный состав магматической газовой фазы при 600° С:

Атм		Атм		Атм	
$P_{H_2O}$	1000	$P_{H_2S}$	1—30	$P_{NH_3}$	$10^{-4,5}-1$
$P_{CO_2}$	50	$P_{H_2}$	0,04—40	$P_{CO}$	$10^{-8}-10^{-9}$
$P_{HF}$	50	$P_{O_2}$	$10^{-6}-30$	$P_{C_2H_4}$	$10^{-1}-10^{-4}$
$P_{HCl}$	10	$P_{S_2}$	$10^{-6}-10^{-7}$	$P_{SO_2}$	$10^{-2}-10^{-15}$
$P_{N_2}$	10				

Пересчитывая на мольные доли, получим  $N_{H_2O} = 89,4$ ,  $N_{CO_2} = 4,4$ ,  $N_X = 6,2$  (где  $N_X$ -мольная доля всех остальных газов, кроме  $H_2O$  и  $CO_2$ ).

6. Х. Винклер (Winkler, 1965), обсуждая режим давления при метаморфизме, отмечает, что в природных условиях возможны соотношения, когда  $P^f \geq P^s \geq P^t$  (где  $P^t$  — давление нагрузки). Соотношение  $H_2O : CO_2$  меняется в зависимости от состава метаморфизуемых пород, и при метаморфизме карбонатных толщ  $P^f = P_{CO_2} + P_{H_2O}$ , причем  $N_{CO_2} < 0,2$ ; при метаморфизме бескарбонатных пород  $P^f \approx P_{H_2O}$ .

При рассмотрении изложенных выше представлений выявляются существенные различия между ними даже в основных посылках (соотношения  $P^s$ ,  $P^f$ ,  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$ ). Это, естественно, приводит к



Фиг. 50. Сопоставление положения моновариантных кривых реакций дегидратации мусковита (I) и каолинита (II) при различных соотношениях  $P_s$  и  $P_{H_2O}$ . Пояснения в тексте

большим расхождением в оценке  $T - P$ -условий минералообразования в свете экспериментальных данных.

На фиг. 50 нами дано сопоставление положения моновариантных кривых, отвечающих реакциям дегидратации мусковита (а) и каолинита (б), для различных условий минералообразования: а)  $P_s = P_{H_2O}$ ; б)  $P_{H_2O} = 1 \text{ кг/см}^2 = \text{const}$ ; в)  $P_{H_2O} = 1/2,7 P_s$ ; г)  $P_{H_2O}$  и  $P_s$  в соответствии с гипотезой Д. С. Коржинского; д)  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$  (по гипотезе А. А. Маракушева); е) согласно представлениям В. С. Соболева и др. (1970). Представлениям Г. Винклера будут отвечать кривые а и в.

Сопоставление кривых показывает, что все гипотетические представления укладываются в пределах  $P^i = P_s$  и  $P^i = 1 \text{ кг/см}^2 = \text{const}$ . Очевидно, что эти пределы не могут быть в принципе нарушены. Расхождения в системах гипотетических кривых дегидратации мусковита (кроме крайних случаев  $P^i = P_s$  и  $P^i = 1 \text{ кг/см}^2 = \text{const}$ ) достигают по температуре  $180^\circ$  и по давлению воды  $3000 \text{ кг/см}^2$  (в диапазоне до  $P_s = 10\,000 \text{ кг/см}^2$ ). Еще более существенны расхождения для семейства каолинитовых кривых ( $T > 200^\circ$ ;  $P_{H_2O} > 4500 \text{ кг/см}^2$ ). Среди представленных «оптимальное» положение занимают кривые, отвечающие гипотезе Д. С. Коржинского и литостатической гипотезе. Они различаются главным образом: в области высоких  $T$  и  $P$ , где лито-гидростатическая гипотеза дает более высокие температуры дегидратации (однако здесь расхождения невелики); в области высоких  $P$  и низких  $T$ , где лито-гидростатическая гипотеза дает существенно более низкие температуры, чем «кривые Коржинского».

Подведем итоги обсуждения вопроса о возможных соотношениях  $P_s$ ,  $P^i$ ,  $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$ , необходимых для интерпретации физико-химических условий природного минералообразования по результатам экспериментальных исследований.

1. Имеющихся к настоящему времени данных еще недостаточно для построения какой-либо однозначной количественной петрогенетической схемы. Анализ парагенезисов в свете экспериментальных данных по минеральным равновесиям совместно с геотермоба-

рометрией — неизбежный путь нахождения необходимых количественных характеристик.

2. Среди выдвинутых гипотез «оптимальные» интервалы  $P - T$ -соотношений охватывают кривые моновариантных реакций, отвечающие литостатической гипотезе и гипотезе Д. С. Коржинского.

3. Для высокотемпературных равновесий намечается определенный дефицит соотношений  $N_{H_2O} + N_{CO_2}$  с  $P^i$  и  $P^s$ , когда  $P_{H_2O} + P_{CO_2} \ll P^i < P^s$ . Это может быть вызвано или сильными отклонениями от идеальности надкритической смеси  $H_2O$  и  $CO_2$  или, что весьма вероятно, существенной ролью в составе флюидов других газов (водород и т. д.). Возможно влияние и тех, и других факторов.

Общие диаграммы состояния систем  $H_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  и  $H_2O - HCl - KCl - Al_2O_3 - SiO_2$ , полученные нами экспериментально, дают возможность количественно рассчитать петрогенетические схемы, отвечающие лито-гидростатической гипотезе и гипотезе Д. С. Коржинского. В последнем случае мы получаем также принципиальную схему изменения соотношений между  $P^s$  и  $P_{H_2O}$  (предположительно и  $P^i$ ) в зависимости от  $T$  и  $P$ .

### Петрогенетическая схема минеральных равновесий в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

В качестве первой петрогенетической модели рассчитана диаграмма минеральных равновесий при условиях  $P_{H_2O} = 1/2,7 P^s$  для системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .

В основу расчета положены диаграмма системы при  $P_{H_2O} = P^s$  (см. фиг. 36) и термодинамические данные (см. табл. 9). Расчет равновесий для условий  $P_{H_2O} = 1/2,7 P^s$  проводили по формулам:

$$\begin{aligned} d\Delta G_{T,P} &= -\Delta SdT + \Delta V^s dP^s + V_{H_2O} dP_{H_2O} = \\ &= -\Delta SdT + 2,7 \Delta V^s dP_{H_2O} + V_{H_2O} dP_{H_2O}, \end{aligned} \quad (105)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,P} &= \Delta G_{T_0,P=1} - \int_{T_0}^T \Delta SdT + 2,7 \int_{P=1}^{P_{H_2O}} \Delta V^s dP_{H_2O} + \\ &+ \int_{P=1}^{P_{H_2O}} V_{H_2O} dP_{H_2O} = \Delta G_{T_0,P} - \int_{T_0}^T \Delta SdT + 2,7 \int_{P=1}^{P_{H_2O}} \Delta V^s dP + \Delta G_{P}^{H_2O}. \end{aligned} \quad (106)$$

Схема расчета следующая. Величина  $\Delta G_{T,P=1}$  рассчитывалась так же, как и для общей диаграммы (см. стр. 91), на основании экспериментальных (при  $P_s = P_{H_2O} = 1000 \text{ атм}$ ) и термодинамических данных. Равновесное значение  $P_{H_2O}$  определялось по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta G_{P-P=1}^{H_2O} &= \int_{P=1}^P V_{H_2O} dP = -\Delta G_{T,P=1}^r - 2,7 \int_{P=1}^P \Delta V^s dP_{H_2O} \cong \\ &\cong -\Delta G_{T,P=1}^r - 2,7 \Delta V^s \cdot P_{H_2O}. \end{aligned} \quad (107)$$

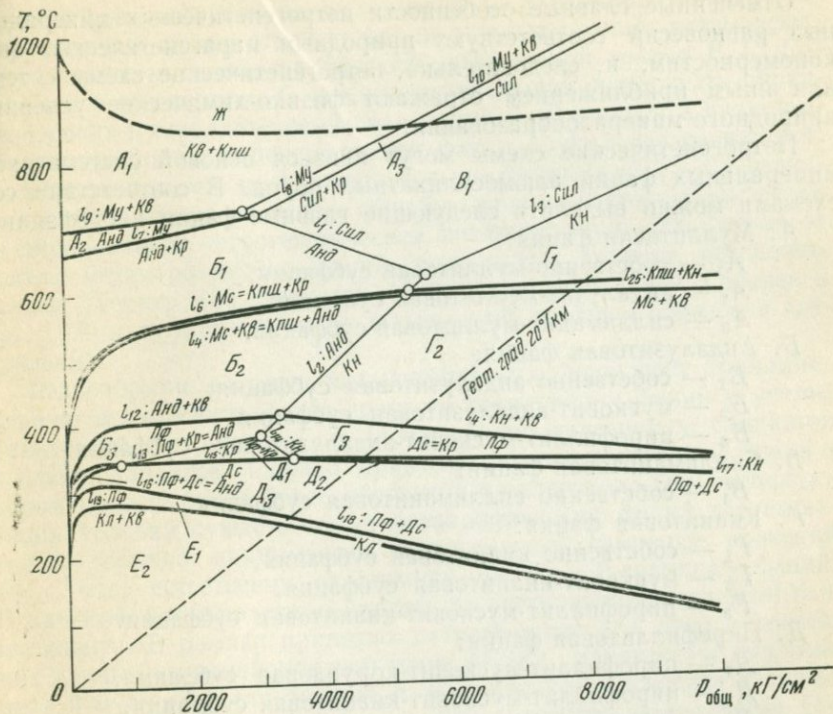
Диаграмма минеральных равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , рассчитанная для условий  $P_{H_2O} = 1/2,7 P^s$ , приведена на фиг. 51. Кроме минеральных равновесий, в районе субсолидуса на диаграмме также очерчена область появления в системе расплава. Поскольку данные по температурам эвтектик  $Kv + Kпш + Му$ ,  $Kp + Kпш + Му$ ,  $Kv + Kпш + Сил$  под давлением паров воды отсутствуют, мы нанесли кривую начала плавления эвтектики  $Kv + Kпш$ . В экспериментальные данные (Lambert et al., 1969; наши определения), полученные при  $P_{общ} = P_{H_2O}$ , внесены коррективы, учитывающие отличие давления паров воды от давления на твердые фазы и расплав ( $P_{H_2O} = 1/2,7 P^l$ , где  $P^l$  — давление на расплав). Учтены также зависимости  $T_{пл}$  от  $N_{H_2O}$  и  $T_{пл}$  от общего давления. Так как экспериментальные данные по зависимости температуры плавления эвтектики  $Kv + Kпш$  от давления (при  $P_{H_2O} = const$ ) отсутствуют, эта зависимость принята в соответствии с таковой для других силикатов (величина  $\Delta T_{пл}/\Delta P$  для силикатов составляет  $120-130^\circ$  на 10 кбар; мы приняли  $120^\circ$  на 10 кбар). Возможная ошибка в положении кривой, связанная с принятыми допущениями (не учтен муллит в эвтектике, ориентировочные данные по зависимости температуры плавления эвтектики от общего давления), составляет не более  $10-15^\circ$ . Естественно, что этими расхождениями можно пренебречь при построениях.

На диаграмме фиг. 51 показана также линия минимального геотермического градиента (по общепринятым данным). Кривые плавления и минимального геотермического градиента ограничивают поля минеральных равновесий, осуществляющихся в земной коре при метаморфических процессах.

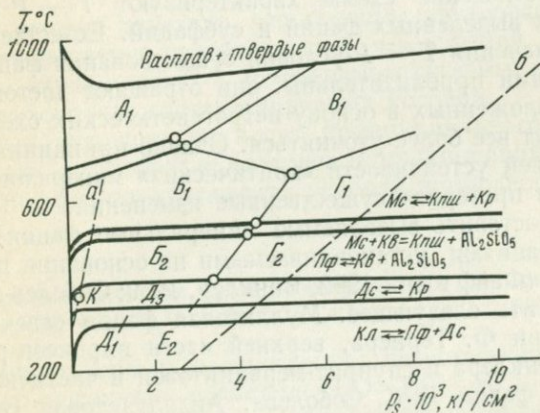
Приведена также диаграмма минеральных равновесий в системе, отвечающая условиям гипотезы Д. С. Коржинского (фиг. 52). В отличие от всех других эта диаграмма схематизирована: на ней отражены только главные минеральные равновесия в системе. Точно так же на диаграмму нанесены линия минимального геотермического градиента и кривая начала плавления. Кривая плавления рассчитана для парциальных давлений воды, снятых с кривой дегидратации мусковита (см. фиг. 49) для условий  $T_{дегид} = const$ . Давление на расплав принято равным давлению на твердые фазы и учтена приблизительная зависимость температуры плавления от общего давления.

Из сопоставления диаграмм системы для условий  $P_{H_2O} = P^s$  (см. фиг. 51) и  $P_{H_2O} = 1/2,7 P^s$  (см. фиг. 52) следует, что условия гидростатического давления воды характеризуются существенно меньшими температурами дегидратации всех водных минералов.

Сходные изменения минеральных равновесий свойственны петрогенетической схеме, отвечающей гипотезе Д. С. Коржинского. Наиболее существенные расхождения между петрогенетическими схемами, как мы отмечали, касаются области высоких давлений и низких температур, однако они не осуществляются в пределах земной коры вследствие геотермического градиента.



Фиг. 51. Петрогенетическая схема минеральных равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  для условий  $P_{H_2O} = \frac{1}{2,7} P^s$ . Пояснения в тексте



Фиг. 52. Петрогенетическая схема минеральных равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  для условий, отвечающих гипотезе Д. С. Коржинского. Пояснения в тексте

Отмеченные главные особенности петрогенетических минеральных равновесий соответствуют природным парагенетическим закономерностям, и, следовательно, петрогенетические схемы с тем или иным приближением отражают физико-химические условия природного минералообразования.

Петрогенетические схемы могут явиться основой систематики минеральных фаций алюмосиликатных пород. В соответствии со схемами можно выделить следующие главные фации и субфации.

А. Муллитовая фация:

$A_1$  — собственно муллитовая субфация,

$A_2$  — андалузит-муллитовая субфация,

$A_3$  — силлиманит-муллитовая субфация.

Б. Андалузитовая фация:

$B_1$  — собственно андалузитовая субфация,

$B_2$  — мусковит-андалузитовая субфация,

$B_3$  — пирофиллит-мусковит-андалузитовая субфация.

В. Силлиманитовая фация:

$V_1$  — собственно силлиманитовая субфация.

Г. Кианитовая фация:

$G_1$  — собственно кианитовая субфация,

$G_2$  — мусковит-кианитовая субфация,

$G_3$  — пирофиллит-мусковит-кианитовая субфация.

Д. Пирофиллитовая фация:

$D_1$  — пирофиллит-мусковит-корундовая субфация,

$D_2$  — пирофиллит-мусковит-кианитовая субфация,

$D_3$  — собственно пирофиллитовая субфация.

К. Каолинитовая фация:

$E_1$  — пирофиллит-каолинитовая субфация,

$E_2$  — собственно каолинитовая субфация.

Петрогенетические схемы характеризуют  $T - P$ -условия существования выделенных фаций и субфаций. Естественно, что абсолютные значения  $T - P$ -условий существования фаций в известном отношении приблизительны: они отражают достоверность допущений, положенных в основу петрогенетических схем, и в дальнейшем будут все более уточняться. Однако принципиальные соотношения полей устойчивости «критических» минералов и ассоциаций вряд ли претерпят существенные изменения.

Если сопоставить выделяемые минеральные фации с метаморфическими фациями, устанавливаемыми на основании петрологических данных (Файф и др., 1962; Винклер, 1969; Соболев и др., 1970), можно отметить следующее. Муллитовая фация отвечает санидинитовой фации Ф. Тернера, верхней части пироксен-роговиковой фации Г. Финклера и спуррит-мервинитовой и частично пироксен-роговиковой фации В. С. Соболева. Андалузитовая соответствует пироксен-роговиковой и амфибол-роговиковой фациям метаморфизма, силлиманитовая фация — гранулитовой и частично амфиболитовой фациям метаморфизма. Кианитовая фация соответствует амфиболитовой фации Ф. Тернера и Г. Винклера, фациям дистено-

вых гнейсов, амфиболитов и сланцев В. С. Соболева. Наконец, пиррофиллитовая фация отвечает фации зеленых сланцев метаморфизма, а также мусковит-роговиковой, выделенной только В. С. Соболевым с соавторами. С каолинитовой фацией может быть параллелизована пумпеллит-пренитовая фация Г. Винклера и низкотемпературные части зеленосланцевой фации других исследователей.

Естественно, что предложенные выше фации и их  $T - P$ -границы, установленные на основе общей диаграммы состояния системы и ее определенной петрогенетической интерпретации, отличаются от систем метаморфических фаций, выдвинутых другими исследователями (Тернер, 1961; Винклер, 1969; Маракушев, 1969; Соболев и др., 1970 и др.). Эти отличия выражаются главным образом в следующем.

Разнообразие составов метаморфических пород дает принципиальную возможность более дробного расчленения фаций с учетом равновесий известковых и магнезиально-железистых силикатов и алюмосиликатов. Однако практически метаморфические фации в целом представляют более обобщенные категории. При интерпретации условий существования метаморфических фаций исследователями обычно принимаются значительные вариации значений  $P_{H_2O}$ , что, естественно, отражается на  $T - P$ -границах фаций. В качестве примера можно указать на соотношения силлиманита и мусковита. В рамках принятых петрогенетических схем и последних данных по неинвариантной точке  $Al_2SiO_5$ , парагенезис силлиманита и мусковита отсутствует, т. е. появление мусковита в силлиманитовых гнейсах связывается с постериорными изменениями. Однако в условиях большего чем  $1/2,7 P^s$  давления паров воды (или более низких по  $T$  и  $P$  координат тройной точки  $Al_2SiO_5$ ) возможен, правда, в низком диапазоне  $T$  и  $P$ , парагенезис мусковита и силлиманита.

Наконец, следует отметить, что границы метаморфических фаций обычно существенно неопределеннее, чем у фаций, выделенных на основании какой-либо  $T - P$ -диаграммы системы, что в известной мере отражает сложность природных условий.

Отмеченные различия не носят принципиального характера. Они отражают многообразие подходов и приближений к одной цели — познанию физико-химических условий природного минералобразования.

### Петрогенетическая схема минеральных равновесий в системе $H_2O - HCl - KCl - Al_2O_3 - SiO_2$

Обратимся теперь к рассмотрению петрогенетической схемы минеральных равновесий в системе  $H_2O - HCl - KCl - Al_2O_3 - SiO_2$ . Она существенно сложнее обсуждавшейся выше закрытой системы, поскольку в число интенсивных факторов равновесия, кроме  $T$ ,  $P^s$ ,  $P^{H_2O}$ , входят активности вполне подвижных  $HCl$  и  $KCl$  или зависящих от них ионов  $H^+$  и  $K^+$ . Соответственно возможно больше

вариантов петрогенетических схем, достоверность которых будет определяться надежностью информации о значениях активностей ионов водорода и калия. Ограничимся для конкретизации схем следующими условиями, оптимально отражающими, как нам кажется, главные особенности формирования рассматриваемых метасоматитов: а) интервал общего давления  $P^s = 500 - 3000 \text{ атм}$ , что отвечает глубинам 1,2 — 6 км; б) давление паров воды соответствует лито-гидростатической гипотезе  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1/2,7 P^s$ ; в) растворы являются слабощелочными (рН 4—5), что характеризует, по-видимому, их свойства, по крайней мере в передних и средних зонах метасоматических колонок. Построим в соответствии с принятыми допущениями петрогенетическую схему минеральных равновесий в системе. За основу примем исходные диаграммы при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s = 3000, 1000$  и  $500 \text{ кг/см}^2$  (см. фиг. 47). Расчетную формулу (для изотермы) можно вывести аналогично тому, как было выведено соотношение (87). Как и в первом случае, возьмем точку при заданной температуре на моновариантной линии исходной диаграммы с координатами  $T, K_{a_1}$  и точку на этой линии искомой диаграммы (при той же температуре) с координатами  $T, K_{a_2}$ . По уравнению смещенного равновесия для первой точки на исходной диаграмме имеем:

$$\Delta G_{T, P=1}^0 = -\Delta V^s P_1 - \Delta G_{P_1}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{P_1}^{\text{ионов}} - RT \ln K_{a_1}.$$

Для второй точки на расчетной диаграмме (при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1/2,7 P_s$ ) изменение стандартной свободной энергии выразится:

$$\Delta G_{T, P=1}^0 = -2,7\Delta V^s \cdot P_2 - \Delta G_{P_2}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{P_2}^{\text{ионов}} - RT \ln K_{a_2}.$$

Учитывая, что значение  $\Delta G_{T, P=1}^0$  реакции в обеих точках одинаково, приравняем правые части указанных уравнений и после несложных преобразований получим:

$$\lg K_{a_2} = \frac{\Delta G_{P_1}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{P_2}^{\text{H}_2\text{O}}}{0,43RT} + \frac{\Delta G_{P_1}^{\text{ионов}} - \Delta G_{P_2}^{\text{ионов}}}{0,43RT} + \lg K_{a_1}. \quad (108)$$

В выражении (108) член, учитывающий изменение свободной энергии ионов в растворе за счет изменения давления  $\frac{\Delta G_{P_1}^{\text{ионов}} - \Delta G_{P_2}^{\text{ионов}}}{0,43RT}$  мы опускаем за неизменением количественных характеристик. Как уже указывалось, на основе ряда косвенных данных можно утверждать, что ошибка в расчетах без учета этого члена будет несущественной. Таким образом, окончательно расчетная формула будет иметь вид:

$$\lg K_{a_2} = \frac{\Delta G_{P_1}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{P_2}^{\text{H}_2\text{O}}}{0,43RT} + \lg K_{a_1}. \quad (109)$$

Диаграммы в координатах  $\lg T - \lg K_a$ , рассчитанные для условий  $2,7 P_{\text{H}_2\text{O}} = 3000, 1000$  и  $500 \text{ атм}$  в соответствии с указанными выше правилами, приведены на фиг. 53.

Сопоставление диаграмм (*a*, *b* и *в*) на фиг. 53 ( $2,7 P_{H_2O} = P_s$ ) и на фиг. 47 ( $P_{H_2O} = P_s$ ) показывает, что наибольший сдвиг инвариантных точек и моновариантных линий наблюдается по температуре. При этом он максимален в высокотемпературной области диаграмм и понижается по мере уменьшения температуры. Изменения константы равновесия весьма незначительны. Так, например, сдвиг по температуре при переходе от диаграммы фиг. 47, *a* ( $P_{H_2O} = P_s$ ) к диаграмме фиг. 53, *a* ( $P_{H_2O} = 1/2,7 P_s$ ) составляет: для точки  $h_2 \Delta T = -93^\circ$ ; для точки  $h_1 \Delta T = -64^\circ$ ; для точки  $h_3 \Delta T = -58^\circ$  и для точки  $h_4 \Delta T = -51^\circ$ . В то же время сдвиг по константе равновесия ( $\Delta K_a$ ) для всех перечисленных точек практически равен нулю.

Диаграммы фиг. 53, представляющие один из вариантов петрогенетической схемы, могут являться основой для выделения метасоматических фаций среди пород алюмосиликатного состава. Предварительно отметим, что в наших экспериментах и расчетных формулах ((87) и (109)) исследованы равновесия гидролиза в системе, которая описывается изотермо-изобарическим потенциалом. Такая модель может только в первом приближении отвечать природным метасоматическим системам, которые, как правило, реализуются при постоянном объеме (соотношения (2), (4), (11), в условиях  $P_{H_2O} < P^f \ll P^s$  и притом в значительно более сложных системах. Однако диаграмма (см. фиг. 53) дает вполне определенную информацию относительно физико-химических условий, контролирующих образование метасоматических пород алюмосиликатного состава ( $T, P^s, P_{H_2O}, \mu_k + pH$ ). Напомним также, что рассматриваемая модель представляет только наиболее высокотемпературные метасоматические фации пород алюмосиликатного состава, так как она рассчитана исходя из высокотемпературной части диаграммы мульти-системы (см. фиг. 47). Изучены только равновесия в пределах поля стабильности корунда и практически не затронуты равновесия в поле устойчивости диаспора.

Стабильные ассоциации фаз на диаграмме (см. фиг. 53) удачно моделируют простейшие минеральные парагенезисы пород, связанных с метасоматическими процессами гранитоидной формации (кислотная стадия): кварц-полевошпатовых метасоматитов, грейзенов (кварц-мусковитовые породы) и вторичных кварцитов (Жариков, Омеляненко, 1965).

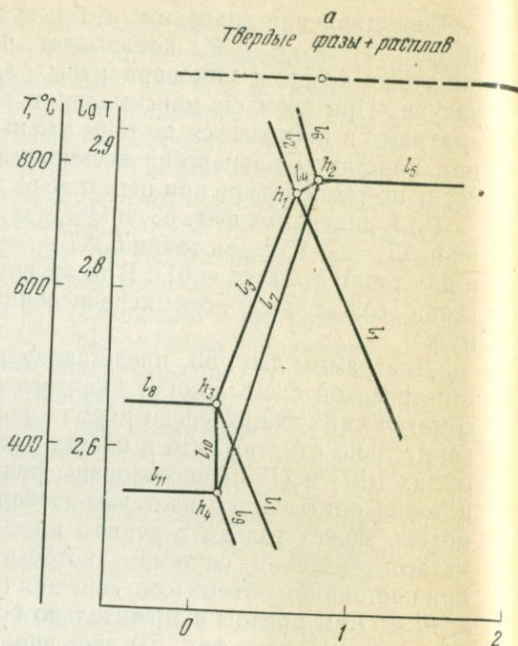
Поле, отвечающее ортоклазовым метасоматитам, охватывает большую часть диаграмм в сторону возрастания константы равновесия и ограничивается слева линиями  $l_2$  ( $K_{пш} = K_v + A_{нд}$ ) и  $l_1$  ( $K_{пш} = K_v + M_c$ ). Активность иона калия для ортоклазовых парагенезисов составляет  $n \cdot 10^{-5}$  г·ион/л в области высоких температур ( $600^\circ C$ ) и  $n \cdot 10^{-3}$  г·ион/л в области более низких температур ( $350^\circ C$ ). Наиболее высокотемпературным парагенезисом является ортоклаз-корундовый, стабильность которого по температуре не опускается ниже  $520-550^\circ C$ . Кварц-ортоклазовый парагенезис стабилен в пределах всего поля. Кварц-мусковитовый и мус-

Фиг. 53. Диаграммы состояния системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{KCl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  для условий  $2,7 P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s$

*a* —  $2,7 P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s = 3000 \text{ кг/см}^2$ ;

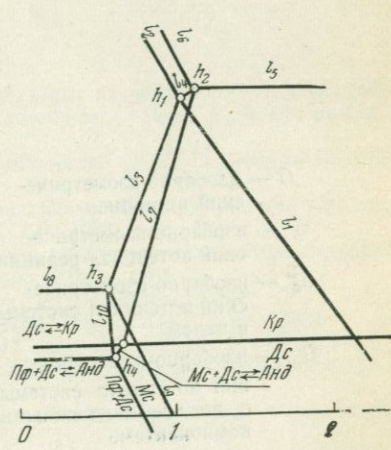
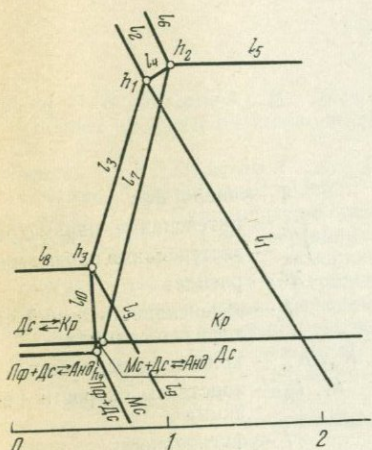
*б* —  $2,7 P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s = 1000 \text{ кг/см}^2$ ;

*в* —  $2,7 P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s = 500 \text{ кг/см}^2$



ковит-корундовые парагенезисы стабильны ниже  $520-550^\circ \text{C}$  (дегидратация мусковита).

Значительную часть поля на диаграмме (слева) занимают высокотемпературные вторичные кварциты. Поле их устойчивости ограничено справа линиями  $l_6$  ( $\text{Анд} = \text{Кши} + \text{Кр}$ ),  $l_7$  ( $\text{Анд} = \text{Мс} + \text{Кр}$ ) и  $l_9$  ( $\text{Пф} = \text{Кв} + \text{Мс}$ ). Максимальные активности иона калия в растворе отвечают значениям  $n \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$  в области высоких температур и  $n \cdot 10^{-4,5} \text{ г-ион/л}$  в области более низких температур. В пределах этого поля наиболее высокотемпературными являются кварц-андалузитовый и андалузит-корундовый парагенезисы. При более низких температурах стабильны кварц-пирофиллитовая, пирофиллит-андалузитовая и пирофиллит-корундовая (диаспоровая) ассоциации. Причем стабильность ассоциации с пирофиллитом не поднимается по температуре выше  $350-370^\circ \text{C}$ , а ассоциации с андалузитом не опускаются ниже  $300-320^\circ \text{C}$ . Между полями I и II расположено поле кварц-мусковитовых пород (грейзенов), которое ограничено линиями  $l_1$  ( $\text{Кши} = \text{Кв} + \text{Мс}$ ),  $l_3$  ( $\text{Кв} + \text{Анд} = \text{Мс}$ ) и  $l_9$  ( $\text{Пф} = \text{Кв} + \text{Мс}$ ) (поле III). Его пределы ограничены (см. фиг. 53) как вверх по температуре («выклинивается»), так и по значениям активностей иона калия ( $a_{\text{K}^+}$ ). В нем стабильны следующие парагенезисы: кварц-мусковитовый (главный), мусковит-андалузитовый, андалузит-корундовый (перекрытие полей II и III между линиями  $l_3$  и  $l_7$ ) и мусковит-корундовый (диаспоровый). Верхняя температурная граница поля не превышает  $580-600^\circ \text{C}$



$$\lg K_a = \lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = \lg \frac{a_{K^+} \cdot a_{OH^-}}{K_w}$$

при  $P_{общ} = 3000 \text{ кг/см}^2$  (что отвечает глубинам порядка 9—11 км) и  $500—520^\circ \text{C}$  при  $P_{общ} = 500 \text{ кг/см}^2$  (что соответствует глубинам около 1,5—2 км). Пределы активных концентраций иона калия находятся между таковыми для границ полей I и II ( $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$ ).

Область расплава, ограничивающая равновесия субсолидуса на диаграммах фиг. 53, показана условно, так как отсутствуют необходимые экспериментальные данные.

Кроме того подчеркнем, что валовая концентрация калия в воздействующем растворе при метасоматозе может быть высокой (соль KCl и кислота HCl при высоких параметрах ведут себя как слабые электролиты).

\* \* \*

Авторам представляется, что изложенный в настоящей работе комплексный подход к исследованию минеральных равновесий в системах с построением их общих диаграмм состояния и количественные расчеты на их основе петрогенетических схем позволяют более строго подойти к проблеме разработки и совершенствования концепций метаморфических и метасоматических фаций. Это было продемонстрировано на примере исследования систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{HCl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

# УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $G$  — изобарно-изометрический потенциал  
 $G^r$  — изобарно-изометрический потенциал реакции  
 $G_{\Sigma}^{\Sigma}$  — изобарно-изометрический потенциал системы в целом  
 $G_m$  — изобарно-изометрический потенциал системы с вполне подвижными компонентами  
 $\mu$  — химический потенциал компонента  
 $H$  — энтальпия  
 $S$  — энтропия  
 $C_p$  — теплоемкость  
 $T$  — температура  
 $V$  — объем  
 $V_i$  — мольный объем  
 $V^s$  — объем твердых фаз  
 $V^l$  — объем жидкой фазы  
 $P$  — давление (общее)  
 $P_s; P^s$  — давление на твердые фазы  
 $P^l$  — давление жидкой фазы  
 $P^fl$  — давление флюида  
 $P_{H_2O}; P_{H_2O}$  — давление водяного пара  
 $m$  — масса  
 $N$  — мольная доля  
 $k_i$  — число инертных компонентов  
 $k_m$  — число вполне подвижных компонентов  
 $n$  — число степеней свобод
- $\psi$  — число фаз  
 $f_{in}$  — интенсивные параметры  
 $f_{ex}$  — экстенсивные параметры  
 $\mathcal{K}$  — расплав  
 $I$  — интенсивность линий на дифрактограммах  
 $K_a, K_p$  — константы равновесия  
 $k_1, k_2$  — константы скорости реакции  
 $f$  — фугитивность  
 $a$  — активность  
 $\gamma$  — коэффициент активности  
 $\tau$  — время  
 $W$  — скорость реакции  
 $Kв$  — кварц  
 $Кб$  — кристобалит  
 $Пф$  — пиррофиллит  
 $Кл$  — каолинит  
 $Монт$  — монтмориллонит  
 $Анд$  — андалузит  
 $Сил$  — силлиманит  
 $Кн$  — кианит  
 $Гс$  — гидральсит  
 $Му$  — муллит  
 $Кр$  — корунд  
 $Дс$  — диаспор  
 $Бем$  — бемит  
 $Кпш$  — калиевый полевой шпат  
 $Сн$  — санидин  
 $Мс$  — мусковит  
 $Хл$  — хлорит  
 $Хл (Al)$  — хлорит алюминиевый

- Алехин Ю. В., Пашков Ю. Н., Дистлер В. В. Опыт изучения особенностей грейзенового процесса по газовой-жидким включениям.— Геол. рудн. месторожд., 1970, № 3.
- Бабушкин Г. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Госстройиздат, 1965.
- Баширина Л. А. Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов.— Труды Лабор. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Бриндли Г. В. Хлоритовые минералы.— В кн. «Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов». Изд-во «Мир», 1965.
- Винклер Г. Генезис метаморфических пород. Изд-во «Мир», 1969.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
- Гамильтон Д. Л., Мак-Кензи В. С. Твердый раствор нефелина в системе  $\text{NaAl-SiO}_4 - \text{KAlSiO}_4 - \text{SiO}_2$ .— В кн. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ, 1963.
- Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов.— Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями.— В кн. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов». Изд-во «Недра», 1965.
- Жариков В. А., Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ .— Геохимия, 1969, № 9.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Исследование системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .— В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. II. Изд-во «Наука», 1969.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. Изд-во ИХФ АН СССР, 1970.
- Иванов И. П., Гусынин В. Ф. Устойчивость парагонита в системе  $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .— Геохимия, 1970, № 7.
- Иванов И. П., Жариков В. А., Глаголева М. А., Федькин В. В., Гусынин В. Ф. Зависимость минеральных равновесий в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  от температуры и концентраций  $\text{KCl}$  и  $\text{HCl}$  в растворе.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Т. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Карпов И. К. Термодинамический расчет  $P - T$  диаграммы полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  и муллита.— Докл. АН СССР, 1967, 174, № 2.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 12.
- Коржинский Д. С. Факторы равновесия при метасоматозе.— Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 3.

- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. Изд-во «Наука», 1969.
- Краткий справочник физико-химических величин. Изд-во «Химия». 1965.
- Кузнецов С. И. Производство глинозема. Металлургиздат, 1956.
- Лебедев В. И., Котов Н. В. Дегидратация каолинита и гидратация метакаолинита под давлением.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 4.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Микулин Г. Н. Пути построения количественной теории концентрированных водных растворов сильных электролитов.— В кн. «Вопросы физической химии растворов электролитов». Изд-во «Химия», 1968.
- Микулин Г. Н., Вознесенская Н. Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского.— В кн. «Вопросы физической химии растворов электролитов». Изд-во «Химия», 1968.
- Минералогическая термометрия и барометрия. Изд-во «Наука», 1968.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Николаев В. А. Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Перчук Л. Л. Равновесия порообразующих минералов. Изд-во «Наука», 1970.
- Пуин В. А., Кусков О. Л. P—T равновесия в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$  по термодинамическим данным.— Геохимия, 1968, № 8.
- Пуин В. А., Хитаров Н. И. Система  $Al_2O_3 - SiO_2$  в условиях повышенных температур и давлений.— Геохимия, 1968, № 2.
- Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов. Изд-во «Мир», 1965.
- Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. Изд-во «Химия», 1969.
- Скрейнмакерс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. ИЛ, 1948.
- Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Хлестов В. В. Режим  $H_2O$  и  $CO_2$  при прогрессивном региональном метаморфизме.— Докл. АН СССР, 1966, 166, № 2.
- Соболев В. С. и др. Фашии метаморфизма. Изд-во «Недра», 1970.
- Суцеская Т. М. Геохимическая характеристика оловоносных гидротермальных растворов. ГЕОХИ АН СССР, 1968.
- Тернер Ф. Дж. Пересмотр метаморфических фашии.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. 1. Изд-во АН СССР, 1961.
- Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Изд-во «Наука», 1965.
- Учамейшвили Н. Е., Хитаров Н. И. О химическом составе жидких включений в баритах.— В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фашии. ИЛ, 1962.
- Фонарев В. И. Термодинамические константы пирофиллита.— Геохимия, 1967, № 12.
- Фонарев В. И. Экспериментальное и теоретическое изучение фазовых равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Фонарев В. И. Кинетическое изучение условий фазовых равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .— Труды VIII Всес. совещания по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. Изд-во «Наука», 1971.
- Фонарев В. И., Берхин С. И. Синтез Al-хлорита в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 11.
- Харнед К. С., Оуэн Б. Б. Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952.
- Хитаров Н. И., Пуин В. А., Чжао-Бин, Слуцкий А. Б. Соотношения между андалузитом, кианитом и силлиманитом в условиях умеренных температур и давлений.— Геохимия, 1963, № 3.
- Эйтель В. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962.
- Южневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей.— Усп. хим., 1963, 32.

- Althaus E.* Die Bildung von Pyrophyllit und Andalusit zwischen 2000 und 7000 Bar H<sub>2</sub>O-Druck.— *Naturwissenschaften*, 1966<sub>1</sub>, 53, № 4.
- Althaus E.* Der Stabilitätsbereich der Pyrophyllits unter dem Einfluß von Säuren. II. Mitteilung: Folgerungen für die Petrogenese, insbesondere von Pyrophyllit- und Andalusitlagerstätten.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1962<sub>2</sub>, 13, № 2.
- Althaus E.* Die Phasengrenze Andalusit/Sillimanit.— *Naturwissenschaften*, 1966<sub>3</sub>, 53, H. 5.
- Althaus E.* The triple point Andalusite — Sillimanite — Kyanite. An experimental and petrologic study.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1967, 16, № 1.
- Althaus E.* Experimental evidence that the reaction of kyanite to form sillimanite is at least bivariant.— *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, № 3.
- Althaus E., Karotke E., Nitsch K. H., Winkler H. G. F.* An experimental re-examination of the upper stability limit of muscovite plus quartz.— *Neues Jahr. Min. Monatsh.*, 1970, h. 7.
- Aramaki S., Roy R.* Further equilibrium studies in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O under hydrostatic and uniaxial pressure (abs.).— *Bull. Geol. Soc. America*, 1958, 69, № 12.
- Aramaki S., Roy R.* Revised equilibrium diagram for the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>.— *Nature*, 1959<sub>1</sub>, 184, № 4686.
- Aramaki S., Roy R.* Revision of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> diagram.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1959<sub>2</sub>, 70, pt 2, № 12.
- Aramaki S., Roy R.* Detailed X-ray data on mullites and two new anhydrous aluminosilicates As(H)-II and high-temperature sillimanite.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1959<sub>3</sub>, 70, № 12.
- Aramaki S., Roy R.* Revised phase diagram for the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, 45, № 5.
- Aramaki S., Roy R.* A new polymorph of Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and further studies in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O.— *Amer. Mineralogist*, 1963, 48, № 11—12.
- Bell P. M.* Aluminium silicate system: experimental détermination of the triple point.— *Science*, 1963, 139, № 3539.
- Brindley G. W., Gillery F. H.* X-ray identification of chlorite species.— *Amer. Mineralogist*, 1956, 41, № 3/4.
- Brydon Y. E., Clark Y. S., Osborn V.* Dioctahedral chlorite.— *Canad. Mineralogist*, 1961, 6, № 5.
- Buerger M. J.* Polymorphism and phase transformations.— *Fortschr. Mineral.*, 1961, 39, 9—24.
- Burnham C. W., Shade J. W.* Hydrolysis equilibria in the system K<sub>2</sub>O — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O.— *Program 1966 Annual Meetings. Geol. Soc. America*, 1966.
- Carr R. M.* Synthesis fields of some aluminium silicates. Further studies.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1963, 27, № 2.
- Carr R. M., Fyfe W. S.* Synthesis fields of some aluminium silicates.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, 21, № 1/2.
- Clark S. P.* A redetermination of equilibrium relations between kyanite and sillimanite.— *Amer. J. Sci.*, 1961, 259, № 9.
- Clark S. P., Robertson E. S., Birch F.* Experimental determination kyanite—sillimanite equilibrium relations at high *T* and *P*.— *Amer. J. Sci.*, 1957, 255, № 9.
- Crowley M. S., Roy R.* Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups.— *Amer. Mineralogist*, 1964, 49, № 3—4.
- Ervin G., Osborn E. F.* The system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O.— *J. Geol.*, 1951, 59, № 4.
- Evans B. W.* Application of reaction-rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz.— *Amer. J. Sci.*, 1965, 263, № 8.
- Fawcett J. J., Yoder H. S.* Phase relations of chlorites in the system MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O.— *Amer. Mineralogist*, 1966, 51, № 3—4.
- Franck E. U.* Hochverdichteter Wasserdampf. II. Ionendissoziation von KCl in H<sub>2</sub>O bis 750° C.— *Z. phys. Chem.*, 1956<sub>1</sub>, 8, H. 1/2.
- Franck E. U.* Hochverdichteter Wasserdampf. III. Ionendissoziation von HCl, KOH und H<sub>2</sub>O in überkritischem Wasser.— *Z. phys. Chem.*, 1956<sub>2</sub>, 8, H. 3/4.
- Fyfe W. S.* Stability of Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorphs.— *Chem. Geol.*, 1967, 2, № 1.
- Fyfe W. S.* Some second thoughts on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>.— *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, № 3.

- Fyfe W. S., Godwin L. H.* Further studies on the approach to equilibrium in the simple hydrate systems  $MgO - H_2O$  and  $Al_2O_3 - H_2O$ .— *Amer. J. Sci.*, 1962, **260**, № 4.
- Fyfe W. S., Hollander M. A.* Equilibrium dehydration of diaspore at low temperatures.— *Amer. J. Sci.*, 1964, **262**, № 6.
- Gillery F. H.* (with Hill V. G.) The X-ray study of synthetic Mg-Al serpentines and chlorites.— *Amer. Mineralogist*, 1969, **44**, № 1—2.
- Goldsmith J. R., Laves F.* The microcline-sanidine stability relations.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1954, **5**, № 1.
- Greenwood H. J.* The system  $NaAlSi_2O_6 - H_2O - \text{argon}$ . Total pressure and water pressure in metamorphism.— *J. Geophys. Res.*, 1961, **66**, № 11.
- Greenwood H. J.* Metamorphic reaction involving two volatile components.— *Annual Rept Dir. Geophys. Lab., Carnegie Inst.*, 1962, Year Book 61.
- Gruner I. W.* Formation and stability of muscovite in acid solutions at elevated temperatures.— *Amer. Mineralogist*, 1939, **24**, № 10.
- Gruner I. W.* Hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300° and 400°C.— *Econ. Geol.*, 1944, **39**, № 8.
- Hamilton D. L., MacKenzie W. S.* Nepheline solid solution in the system  $NaAlSiO_4 - KAlSiO_4 - SiO_2$ .— *J. Petrol.*, 1960, **1**, № 1.
- Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .— *Bull. Geol. Soc. America*, 1958, **69**, pt 2, № 12.
- Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .— *Amer. J. Sci.*, 1959<sup>1</sup>, **257**, № 4.
- Hemley J. J.* Hydrolysis of K-feldspar and mica at elevated temperatures and pressures.— *J. Phys. Chem.*, 1959<sup>2</sup>, **63**, № 2.
- Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .— *Amer. J. Sci.*, 1960, **258**, № 2.
- Hemley J. J.* Stability relations of pyrophyllite, andalusite and quartz at elevated pressures and temperatures (abs.).— *Amer. Geophys. Union*, 1967, **48**, № 1.
- Hemley J. J., Jones W. R.* Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism.— *Econ. Geol.*, 1964, **59**, № 4.
- Holm J. L., Kleppa O. J.* The thermodynamic properties of aluminum silicates.— *Amer. Mineralogist*, 1966, **51**, № 11—12.
- Holser W. T., Kennedy G. C.* Properties of water. Pt. IV. Pressure—volume—temperature relations of water in the range 100—400°C and 100—1400 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1958, **256**, № 10.
- Holser W. T., Kennedy G. C.* Properties of water. Pt. V. Pressure—volume—temperature relations of water in the range 400—1000° and 100—1400 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1959, **257**, № 1.
- Kelley K. K.* High temperature heat capacity and entropy data for inorganic compounds.— *U. S. Bur. Mines Bull.*, 1949, p. 476.
- Kelley K. K., King E. G.* Contributions to the data theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements in inorganic compounds.— *U. S. Bur. Mines Bull.*, 1961, p. 592.
- Kennedy G. C.* Pressure—volume—temperature relations in water at elevated temperature and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1950, **248**, № 8.
- Kennedy G. C.* Pyrophyllite-mullite equilibrium relations to 20000 bars and 800°C.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1955, **66**, pt 2, № 12.
- Kennedy G. C.* Properties of water. Pt I. Pressure—volume—temperature relations in steam to 10000° and 100 bars pressure.— *Amer. J. Sci.*, 1957, **255**, № 10.
- Kennedy G. C.* Phase relations in the system  $Al_2O_3 - H_2O$  at high temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1959, **257**, № 8.
- Kerrick D. M.* Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1,8 kilobars and 3,9 kilobars water pressure.— *Amer. J. Sci.*, 1968, **266**, № 3.
- King E. G., Weller W. W.* Low-temperature heat capacities and entropies at 298, 15° K of diaspore, kaolinite, dickite and halloysite.— *U. S. Bur. Mines. Repts Invest.*, 1961, № 5810.
- Krauskopf K. B.* The heavy metal content of magmatic vapour at 600°C.— *Econ. Geol.*, 1957, **52**, № 7.

- Lambert J. B., Robertson J. K., Wyllie P. J.* Melting relations in the system  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  to 18,5 kilobars.— *Amer. J. Sci.*, 1969, **267**, № 5.
- Laubengauer A. W., Weisz R. S.* A hydrothermal study of equilibria in the system alumina-water.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1943, **65**, № 2.
- Luth W. C., Jahus R. H., Tuttle O. F.* The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars.— *J. Geophys. Res.*, 1964, **69**, № 4.
- Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J.* A study of equilibrium relations in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .— *Amer. J. Sci.*, 1967, **265**, № 1.
- Miyashiro A.* Thermodynamics of reactions of rock-forming minerals with silica. Pt III. Andalusite, kyanite, sillimanite and corundum.— *Japan. J. Geol. and Geogr.*, 1960, **31**.
- Miyashiro A.* Thermodynamics of reactions of rock-forming minerals with silica. Pt IV. Decomposition reactions of muscovite.— *Japan. J. Geol. and Geogr.*, 1960, **31**.
- Miyashiro A.* Evolution of metamorphic belts.— *J. Petrol.*, 1961, **2**, № 3.
- Morey G. W.* Phase-equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water.— *Geol. Surv. Profess. Paper*, 1964, № 440-L.
- Morey G. W., Ingerson E. F.* The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates.— *Econ. Geol.*, 1937, **32**, № 5.
- Müller G.* Zur Kenntnis di-oktaedrischer Vierschicht-Phyllosilicate (Sudoit-Peihe der Sudoit-Clorit Gruppe).— *Internat. Clay Conf. Stockholm*, 1963, **1**.
- Nelson B. W., Roy R. A.* Synthesis of chlorites.— *Amer. Mineralogist*, 1958, **43**, № 7—8.
- Neuhaus A., Heide H.* Hydrothermaluntersuchungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (1). Laststängengrenzen und Stabilitätsverhältnisse von Böhmit, Diaspor und Korung im Druckbereich 50 bar.— *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1965, **42**, № 5.
- Newton R. C.* Kyanite-sillimanite equilibrium at 750° C.— *Science*, 1966, **151**, № 3715.
- Newton R. C.* Kyanite-andalusite equilibrium from 700° C to 800° C.— *Science*, 1966, **153**, № 3732.
- Newton R. C.* Some high-pressure hydrothermal experiments on severely ground kyanite and sillimanite.— *Amer. J. Sci.*, 1969, **267**, № 3.
- Ostrovsky J. A.* PT-diagram of the system  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .— *Geol. J.*, 1966, **5**, pt 1.
- Ostrovsky J. A.* On some sources of errors in phase-equilibria investigations at ultra-high pressure; phase diagram of silica.— *Geol. J.*, 1967, **5**, pt 2.
- Pankratz L. B.* High-temperature heat contents and entropies of muscovite and dehydrated muscovite.— *U. S. Bur. Mines. Repts Invest.*, 1964, № 6371.
- Pankratz L. B., Kelley K. K.* High-temperature heat contents and entropies of andalusite, kyanite and sillimanite.— *U. S. Bur. Mines. Repts Invest.*, 1963, № 6370.
- Pistorius C. W., Sharp W. E.* Properties of water. Pt VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10—1000° C and 1—250,000 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1960, **258**, № 10.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M.* Further experiments with kyanite and sillimanite (abs.).— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1967, **48**, № 1.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M.* Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point.— *Amer. J. Sci.*, 1969, **267**, № 3.
- Roy R.* Hydrothermal synthesis of andalusite. *Amer. Mineralogist*, 1954, **39**, № 1/2.
- Roy R.* Aids in hydrothermal experimentation. II. Methods of making mixtures for both «dry» and «wet» phase equilibrium studies.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1956, **39**, № 4.
- Roy R., Osborn E. F.* Studies in the system alumina-silica-water.— *Problems of clay and Laterite Genesis. Sympos. at Annual Meet Amer. Inst. Mining and Metallurg. Engrs.*, N. Y., 1952, p. 76—80.
- Roy R., Osborn E. F.* The system  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .— *Amer. Mineralogist*, 1954, **39**, № 11—12.
- Sand L. B., Roy R., Osborn E. F.* Stability relations of some minerals in the  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  system.— *Econ. Geol.*, 1957, **52**, № 2.

- Schulting R. D.* A geo-experimental phase diagram of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (sillimanite, kyanite, andalusite).—Koninkl. nederl. Aka. wet., 1957, 60, № 3.
- Schuilung R. D.* Die petrogenetische Bedeutung der drei Modificationen von  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .—Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1962, H. 9.
- Segnit R. E., Kennedy G. C.* Reactions and melting relations in the system muscovite-quartz at high pressures.—Amer. J. Sci., 1961, 259, № 4.
- Seki Y.* On chloritoid rocks in the Kitakami median metamorphic zone, N. E. Japan.—Sci. Rept Saitama Univ., ser. B, 1954, 1, № 3.
- Seki Y., Kennedy G. C.* The breakdown of potassium feldspar,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  at high temperatures and high pressures.—Amer. Mineralogist, 1964, 49, № 11/12.
- Shaw H. R.* The four-phase curve sanidine-quartz-liquid-gas between 500 and 4000 bars.—Amer. Mineralogist, 1963, 48, № 7—8.
- Skinner B. J., Clark S. P., Appleman D. E.* Molar volumes and thermal expansions of andalusite, kyanite and sillimanite.—Amer. J. Sci., 1961, 259, № 9.
- Sudo T., Satc M.* Dioctahedral chlorite.—Internat. Clay Conf., 1966, 1, p. 33—39.
- Thompson J. B.* The thermodynamic basis for the mineral facies concepts.—Amer. J. Sci., 1955, 253, № 2.
- Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  — Mem. Geol. Soc. America, 1958, № 74.
- Velde B.* Upper stability of muscovite.—Annual Rept. Dir. Carnegie Inst., 1963, Year Book, 62.
- Velde B.* Experimental determination of muscovite polymorph stabilities.—Amer. Mineralogist, 1965, 50, № 3—4.
- Velde B.* Upper stability of muscovite.—Amer. Mineralogist, 1966, 51, № 5/6.
- Velde B.* The compositional join muscovite-pyrophyllite at moderate pressures and temperatures.—Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1969, 92, № 4.
- Velde B., Kornprobst J.* Stabilité des silicates d'alumina hydrates.—Contribs Mineral. and Petrol., 1969, 21, № 1.
- Wagman D. D., Evans W. H., Helow J., Parker V. B., Belley S. M., Schumm R. H.* Selected values of chemical thermodynamic properties. Pt 2.—Nat. Bur. Stand. Techn. Notes, 1966, 270—272.
- Weill D. F.* Stability relations in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system calculated from solubilities in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$  system.—Geochim. et cosmochim. acta, 1966, 30, № 2.
- Weill D. F., Fyfe W. S.* A preliminary note on the relative stability of andalusite, kyanite and sillimanite.—Amer. Mineralogist, 1961, 46, № 9—10.
- Weller W. W., King E. G.* Low-temperature heat capacities and entropies at 298, 15° K of muscovite.—U. S. Dept Intern. Bur. Mines. Repts Invest., 1963, № 6282.
- Winkler H. G. F.* Petrogenesis of metamorphic rocks. Berlin, 1965.
- Yoder H. S.* The  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  system and the related metamorphic facies.—Amer. J. Sci., 1952, Bowen vol., pt 2.
- Yoder H. S., Eugster H. P.* Synthetic and natural muscovites.—Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 8, № 5—6.

Предисловие . . . . .	5
<b>I. Введение . . . . .</b>	7
Обзор литературных данных . . . . .	7
Методы физико-химического исследования систем . . . . .	17
Вопросы общей методики исследования . . . . .	17
Термодинамическая характеристика природных и экспериментальных систем . . . . .	20
Экспериментальные критерии равновесия . . . . .	33
<b>II. Зависимость минеральных равновесий в системе <math>K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O</math> от температуры и давления . . . . .</b>	42
Схема общей $T - P$ -диаграммы мультисистемы . . . . .	42
Экспериментальные исследования . . . . .	43
Техника и методика эксперимента . . . . .	43
Описание синтезированных фаз . . . . .	62
Результаты экспериментов при $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000 \text{ кг/см}^2$ . . . . .	79
Результаты экспериментов при $P_{H_2O} = P_{общ} = 6000 \text{ кг/см}^2$ . . . . .	87
Результаты экспериментов при $P_{H_2O} = P_{общ} = 8000 \text{ кг/см}^2$ . . . . .	89
Общая $T - P$ -диаграмма системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . . . . .	90
Методика расчета. Исходные данные . . . . .	91
Построение диаграммы . . . . .	95
Обсуждение результатов исследования $T - P$ -равновесий в системе . . . . .	103
<b>III. Зависимость минеральных равновесий в системе от температуры, давления, активностей ионов калия и водорода . . . . .</b>	108
Прогнозная диаграмма состояния системы (топологическая схема) . . . . .	103
Экспериментальные исследования . . . . .	111
Особенности техники и методики эксперимента в открытой системе . . . . .	111
Результаты экспериментов . . . . .	112
Экспериментальная диаграмма состояния системы в зависимости от $\lg T$ и $\lg (MKCl/MHCl)$ . . . . .	113
Зависимость равновесий гидролитического разложения от температуры и активностей ионов калия и водорода . . . . .	116
О достоверности прогнозной диаграммы . . . . .	117
Зависимость активностей ионов калия и водорода от температуры и концентрации $KCl$ и $HCl$ в растворе . . . . .	118

Диаграмма зависимости состояния системы $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{KCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ от температуры и $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ . . . . .	124
Термодинамические расчеты равновесий гидролитического разложения при давлениях 500 и 3000 $\text{кг/см}^2$ . . . . .	126
<b>IV. Петрологическая интерпретация минеральных равновесий в системе</b>	130
Общие замечания . . . . .	130
Возможные петрогенетические модели . . . . .	135
Петрогенетическая схема минеральных равновесий в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	143
Петрогенетическая схема минеральных равновесий в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{KCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . . . . .	147
Условные обозначения . . . . .	152
Литература . . . . .	153

Вилен Андреевич Жариков  
 Иван Павлович Иванов  
 Вячеслав Исаакович Фонарев

**МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$**

*Утверждено к печати  
 Институтом экспериментальной минералогии*

Редактор С. П. Кориковский  
 Художник А. А. Куценко  
 Художественный редактор С. А. Литвак  
 Технические редакторы В. А. Григорьева, Р. Г. Грузинова

Сдано в набор 23/V 1972 г. Подписано к печати 13/XI 1972 г. Формат  $60 \times 90^{1/16}$ . Бумага № 2.  
 Усл. печ. л. 10,0. Уч. изд. л. 10,2. Тираж 1100. Т-04294. Тип. зак. 750. Цена 1 р. 02 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП, Москва К-62, Подсосенский пер., д. 21  
 2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва Г-93, Шубинский пер., 10

524

1 р. 02 к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО ·НАУКА·