

---

*ЭКСПЕРИМЕНТ*  
В МИНЕРАЛОГИИ  
И ПЕТРОГРАФИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОТДЕЛЕНИЕ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И ГЕОХИМИИ

549+

552.1550.89

**ЭКСПЕРИМЕНТ  
В МИНЕРАЛОГИИ  
И ПЕТРОГРАФИИ**

1607



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1975



В сборнике приведены результаты экспериментальных исследований, доложенных на IX Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (Иркутск, июнь 1973 г.). В книге освещены задачи, стоящие перед экспериментом в различных областях геологии, и перспективы развития этих исследований. Рассмотрены процессы гидротермального и магматического рудообразования, метасоматические явления, равновесия в магматических системах с участием летучих компонентов при высоких и сверхвысоких давлениях, термодинамика природных систем. Описаны современные методы экспериментальных физико-химических исследований и применяемая при этом аппаратура.

Ответственный редактор

член-корреспондент АН СССР В.А. Жариков

Редакционная коллегия:

В.Н. Зырянов, И.П. Иванов, Т.Б. Карпинская, И.Я. Некрасов,  
Г.П. Орлова, Н.Н. Перцев, И.Д. Рябчиков

---

ЭКСПЕРИМЕНТ В МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОГРАФИИ

Утверждено к печати Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

Редактор С.Ю. Давтян, Редактор издательства Т.А. Николаева  
Обложка художника Г.А. Астафьевой. Художественный редактор С.А. Литвак  
Технический редактор Е.К. Полукарова

Подписано к печати 30/IX-1975 г. Т - 14955 Усл.печ.л. 23,1. Уч.-изд.л. 24,6  
Формат 70x108 1/16. Бумага офсетная № 1. Тираж 1100 экз. Тип. зак. 398  
Цена 2 р. 46 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука", 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей книга составлена по материалам работ, доложенных на IX Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, состоявшемся в Иркутске в июне 1973 г. В работе этого Совещания приняли участие 350 человек, представлявших 93 научно-исследовательских учреждения, высших учебных заведения, проектные, конструкторские организации и промышленные предприятия Советского Союза, и, кроме того, зарубежные гости из Болгарии, ГДР, Канады, Румынии, США и Чехословакии. Было заслушано свыше 170 докладов, посвященных различным проблемам экспериментальной и технической минералогии и петрографии.

Работа Совещания проходила по нескольким секциям: магматических процессов, сверхвысоких давлений, минеральных равновесий в силикатных и рудных системах, гидротермальных растворов, технической минералогии, петрографии.

В настоящий сборник вошли материалы, сгруппированные по первым четырем направлениям. Исследования по технической минералогии и петрографии публикуются отдельным изданием.

Экспериментальные исследования магматических процессов, представленные в первых двенадцати статьях сборника, охватывают наиболее актуальные вопросы: влияние сложных по составу флюидов ( $H_2O + CO_2$ ,  $H_2O +$  фториды) на фазовые соотношения и свойства силикатных расплавов, явления ликвации в силикатных расплавах. Интересна попытка (статья Ф.А. Летникова и др.) смоделировать перенос воды через силикатный расплав.

Сверхвысоким давлениям посвящено небольшое число преимущественно методических разработок, что вообще-то отражает состояние исследований в этой области.

Весьма разнообразна тематика исследований гидротермальных растворов и минеральных равновесий. Здесь прежде всего должны быть отмечены работы по растворимости различных минералов (кальцита, пирита и др.) и элементов (Hg, U) при повышенных температурах и давлениях. Метод растворимости, как известно, — пока главный метод исследования гетерогенных гидротермальных систем. В ряде работ освещены детально изученные фазовые равновесия в сульфидных и силикатных системах.

В нескольких статьях (Л.Л. Перчука и др., В.М. Валяшко, И.Я. Некрасова, А.А. Годовикова и др.) рассмотрены задачи и методология важных направлений экспериментальной минералогии: исследования фазовых соответствий, водно-солевых систем, гидротермальных и сухих рудных систем. Эти вопросы активно обсуждались на Совещании.

В настоящий сборник включены только несколько статей, посвященных новым аппаратурным разработкам, число докла-

дов на Совещании, касающихся этого направления, было значительно больше.

Предлагаемый сборник в какой-то мере характеризует состояние и направления исследований в области экспериментальной минералогии. Однако некоторые важные проблемы, особенно исследования минеральных равновесий в открытых и закрытых силикатных системах, в данной работе представлены недостаточно полно. Прошедшие после Совещания два года показали важность полученных результатов и плодотворность намеченных на Совещании направлений развития экспериментальных разделов геологической науки.

Член-корреспондент АН СССР В.А. Жариков

А. А. Маракушев

## МАГМАТИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ И СВЯЗИ ОРУДЕНЕНИЯ С ИНТРУЗИЯМИ

Разнообразие состава изверженных горных пород отражает условия выплавления магм из мантийного и корового субстратов и режим дальнейшей их эволюции в период внедрения и кристаллизации в промежуточных очагах при взаимодействии с трансмагматическими флюидами и вмещающими породами.

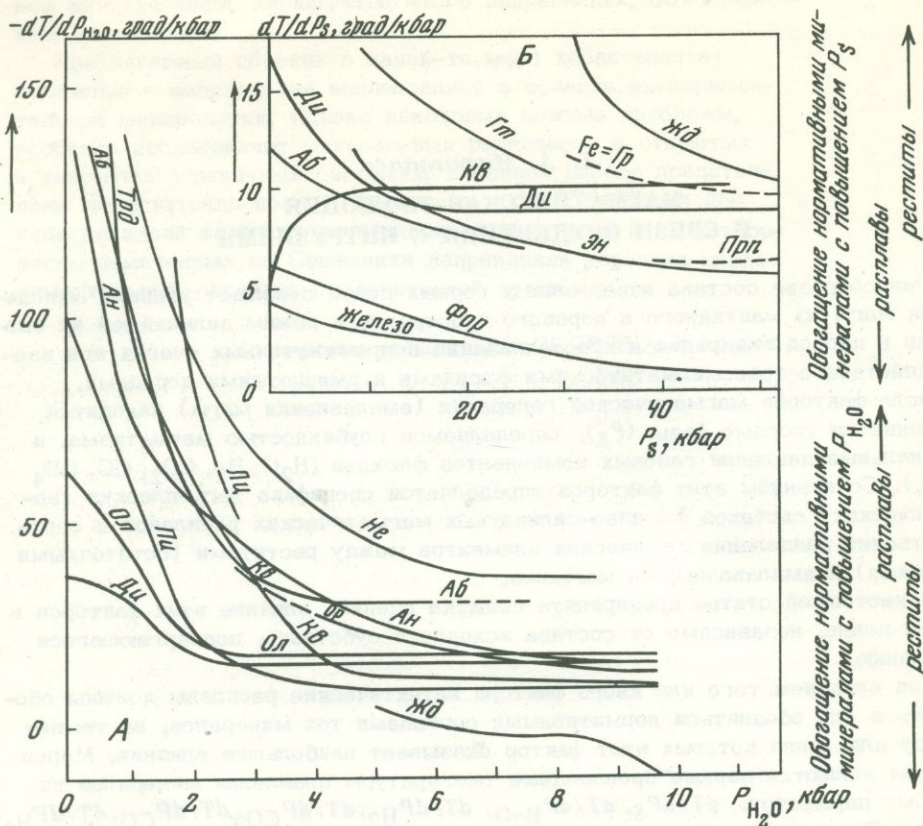
В числе факторов магматической генерации (выплавления магм) находятся давление на твердые фазы ( $P_S$ ), определяемое глубиной магматизма, и парциальные давления газовых компонентов флюидов ( $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и др.). Сочетанием этих факторов определяется специфика легкоплавких (эвтектических) составов флюидно-силикатных магматических расплавов и соответственно разделение химических элементов между реститами (остаточными породами) и выплавляемыми магмами.

В настоящей статье предпринята попытка оценить влияние этих факторов в общем плане, независимо от состава исходного субстрата, подвергающегося плавлению.

Под влиянием того или иного фактора эвтектические расплавы должны обогащаться или обедняться нормативными составами тех минералов, на температуру плавления которых этот фактор оказывает наибольшее влияние. Мерой влияния являются первые производные температуры плавления минералов по данному параметру:  $dT/dP_S$ ,  $dT/dP_{H_2O}$ ,  $dT/dP_{H_2}$ ,  $dT/dP_{CO_2}$ ,  $dT/dP_{CO}$ ,  $dT/dP_{H_2S}$  и др. Рассмотрим на их основе влияние литостатического давления ( $P_S$ ) и парциального давления  $H_2O$  во флюидах ( $P_{H_2O}$ ).

Фактор  $P_S$  повышает температуру плавления минералов, и соответственно с повышением  $P_S$  (с переходом к более глубинным частям Земли) расплавы должны обогащаться нормативными составами тех минералов, повышение температуры плавления которых наиболее значительно (в порядке повышения производных  $dT/dP_S$ ). Парциальное давление  $H_2O$ , наоборот, снижает температуру плавления минералов, и с повышением  $P_{H_2O}$  магматические расплавы должны обогащаться нормативными составами тех минералов, понижение температуры плавления которых наиболее значительно (в порядке повышения производных  $-dT/dP_{H_2O}$ ). Зависимости производных  $dT/dP_S$  и  $dT/dP_{H_2O}$  от давления ( $P_S$  и  $P_{H_2O}$ ) представлены на графиках фиг. 1, составленных путем обработки экспериментальных данных по плавлению минералов (Clark, 1966; Boettcher, Wyllie, 1969 и др.). Подобные графики информативны во многих отношениях и использовались рядом авторов. В данном случае они привлекаются для того, чтобы судить в первом приближении о распределении нормативных составов минералов между эвтектическими расплавами и более тугоплавкими остаточными породами (реститами), и вскрывают большую сложность влияния факторов  $P_S$  и  $P_{H_2O}$  на состав магматических расплавов, генерирующихся в глубинных зонах.

Фактор  $P_S$  становится эффективным (и, вероятно, приобретает главное значение) в глубинных (мантийных) областях генерации магматических расплавов. Согласно графику  $dT/dP_S - P_S$  (см. фиг. 1), в мантийных условиях высокого давления фактор  $P_S$  должен способствовать обособлению в реститах нормативных составов жадеита, железистого граната, кремнезема, диопсида (что соответствует эклогитовому парагенезису) и обогащению выплавляемых магм форстеритом, энстатитом с эволюцией их состава в сторону пироповых



Фиг. 1. Графики эффективности влияния  $P_S$  и  $P_{H_2O}$  на температуру плавления минералов

А - зависимость скорости понижения температуры плавления  $\left(-\frac{dT}{dP_{H_2O}}\right)$  от давления водного флюида ( $P_{H_2O}$ ); Б - зависимость скорости повышения температуры плавления  $\left(\frac{dT}{dP_S}\right)$  от литостатического давления на твердые фазы ( $P_S$ )

перидотитов и кимберлитов. Фракционирование жадеита и железистого граната должно особенно эффективно повышать в выплавляемых магмах отношения  $Na_2O:K_2O$  и  $MgO:FeO$ . Петрологический материал по этому вопросу рассматривался ранее (Маракушев, 1972<sub>1,2</sub>). Пересечения кривых  $dT/dP_S$  на рассматриваемой диаграмме отвечают экстремальным соотношениям в соответствующих бинарных эвтектических системах. Так, пересечение кривых, отвечающих кварцу и диопсиду (или энстатиту), свидетельствует о том, что в системе кремнезем - пироксен повышение давления  $P_S$  (и связанное с этим повышение температуры эвтектики) должно сопровождаться вначале обогащением, а затем обеднением эвтектического состава кремнеземом. Аналогичны соотношения в системе полевой шпат - кремнезем. С этой точки зрения, отмеченная выше тенденция обеднения расплавов кремнеземом, прослеживающаяся в глубинных зонах (выплавление кимберлитов, пироповых перидотитов), отвечает "последэкстремальному" состоянию систем кремнезема, находящихся под воздействием фактора  $P_S$ .

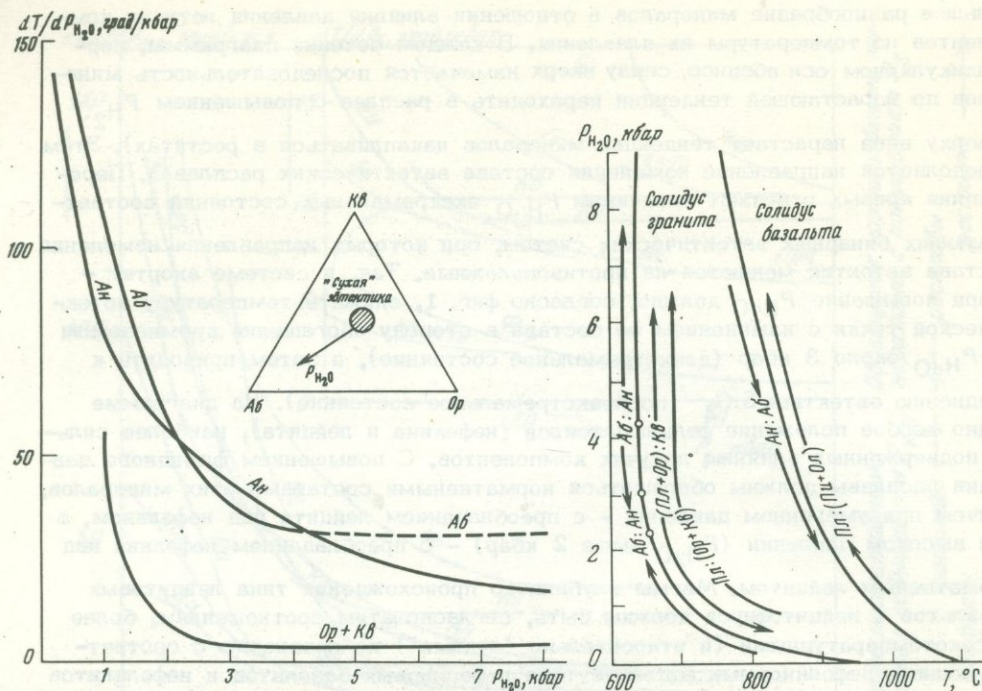
Диаграмма  $-dT/dP_{H_2O} - P_{H_2O}$  (см. фиг. 1) намечает закономерности изменения магматических систем под давлением  $H_2O$  и других летучих компонентов со сходным влиянием на плавление минералов. Она характеризует

большое разнообразие минералов в отношении влияния давления летучих компонентов на температуры их плавления. В каждом сечении диаграммы, перпендикулярном оси абсцисс, снизу вверх намечается последовательность минералов по нарастающей тенденции переходить в расплав с повышением  $P_{H_2O}$  (сверху вниз нарастает тенденция минералов накапливаться в реститах). Этим определяется направление изменения состава эвтектических расплавов. Пересечения кривых отвечают величинам  $P_{H_2O}$  экстремальных состояний соответствующих бинарных эвтектических систем, при которых направления изменения состава эвтектик меняются на противоположные. Так, в системе анортит - кварц повышение  $P_{H_2O}$  должно, согласно фиг. 1, снижать температуру эвтектической точки с изменением ее состава в сторону обогащения кремнеземом до  $P_{H_2O}$  около 3 кбар (доэкстремальное состояние), а затем приводить к обеднению эвтектики  $SiO_2$  (послеэкстремальное состояние). На диаграмме видно особое положение фельдшпатоидов (нефелина и лейцита), наиболее сильно подверженных влиянию летучих компонентов. С повышением флюидного давления расплавы должны обогащаться нормативными составами этих минералов, причем при умеренном давлении - с преобладанием лейцита над нефелином, а при высоком давлении ( $P_{H_2O}$  выше 2 кбар) - с преобладанием нефелина над нормативным лейцитом. Магмы глубинного происхождения типа лейцитовых базальтов и лейцитифиров должны быть, согласно этим соотношениям, более высокотемпературными (и относительно "сухими") по сравнению с соответствующими нефелиновыми магмами типа нефелиновых базальтов и нефелинитов (пересечение линий нефелин и лейцит). На глубинное (подкоровое) происхождение магматических расплавов щелочных пород этого типа указывает нередкое нахождение в них мантийного материала в виде включений пироповых эклогитов и гранатовых перидотитов.

Для нормативных составов темноцветных минералов (пироксена, оливина) и плагиоклаза намечается тенденция смещения эвтектик с повышением давления летучих компонентов в сторону лейкократовых составов с понижением основности плагиоклаза, что отражает наиболее универсальную тенденцию магматической эволюции, которая прослеживается в рядах базальт - лейкократовый базальт - андезит, щелочной базальт - трахибазальт - трахит и др. Но в условиях очень высокого давления летучих компонентов эта тенденция может нарушаться вследствие фракционирования жадеита, для которого, согласно фиг. 1, должна сильно проявляться тенденция к обособлению в тугоплавких реститах (главным образом в эклогитах). В рассматриваемом отношении жадеит противоположен нефелину.

Сложны взаимоотношения полевых шпатов и кварца. С повышением давления  $H_2O$  эвтектика этих минералов несколько смещается в область составов, богатых кремнеземом относительно полевых шпатов (главным образом плагиоклаза), но только до некоторого предела (2-3 кбар), по достижении которого повышение давления летучих компонентов отчетливо и весьма существенно смещает эвтектический состав в область, бедную кварцем. Обеднение гранитоидов кварцем с переходом к глубинным зонам относительно высокого давления  $H_2O$  хорошо прослеживается петрографически (работы Д.С. Штейнберга и Г.Б. Ферштатера на Урале, И.Х. Хамрабаева в Узбекистане и др.). Вообще же для суждения о главных тенденциях изменения эвтектических составов в тройных и более сложных системах интересно сопоставление величин  $dT/dP_{H_2O}$  рассчитанных для минералов и бинарных эвтектик. Сопоставление эвтектической смеси ортоклаза с кварцем, альбита и анортита (фиг. 2)<sup>1</sup> пока-

<sup>1</sup> Символы минералов: *Аб* - альбит, *Ан* - анортит, *Гт* - гематит, *Же-Гр* - железистый гранат, *Ди* - диопсид, *Жд* - жадеит, *Кв* - кварц, *Лц* - лейцит, *Не* - нефелин, *Ол* - оливин, *Ор* - ортоклаз, *Пи* - пироксен, *Прп* - пироп, *Трд* - тридимит, *Фор* - форстерит, *Эн* - энстатит, *Пл* - плагиоклаз.



Фиг. 2. Влияние давления на температуру плавления плагиоклаза и эвтектики  $Or + Kfs$ . На треугольной диаграмме намечено главное направление изменения состава эвтектики  $Or + Kfs + Ab$  с повышением давления  $H_2O$  (в области  $P_{H_2O}$  более 3 кбар)

Фиг. 3. Схемы изменения состава гранитной и базальтовой эвтектик в зависимости от  $P_{H_2O}$ , намеченные путем анализа диаграмм фиг. 1 и 2

зывает, что с возрастанием давления  $H_2O$  (в послеекстремальной области высоких давлений) эвтектика ортоклаз - кварц - плагиоклаз должна сильно смещаться в сторону обогащения ее плагиоклазом. В то же время соотношение ортоклаз - кварц не должно существенно изменяться ввиду близости величин  $dT/dP_{H_2O}$  этих минералов в отличие от альбита в области высокого  $P_{H_2O}$  (см. фиг. 1). Эта главная тенденция изменения эвтектического состава намечена на треугольной диаграмме фиг. 2. Она в общем не противоречит экспериментальным данным (Luth et al., 1964).

Схемы изменения соотношений нормативных составов главных минералов, входящих в гранитную и базальтовую эвтектики, намеченные по фиг. 1 и 2, показаны на фиг. 3.

Еще более существенно влияние на эвтектические составы явлений подкисления и ошелачивания магм (Коржинский, 1955) при их взаимодействии с флюидами различной основности.

Главнейшие типы изверженных горных пород группируются в три серии (которым соответствуют типы эволюции), различающиеся по характеру изменения главных петрохимических характеристик -  $Mg:Fe$ ,  $(K+Na):Si$ ,  $Na:K$  и др. - в ходе гомодромной эволюции, сопровождающейся повышением в породах содержания  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  (фиг. 4).

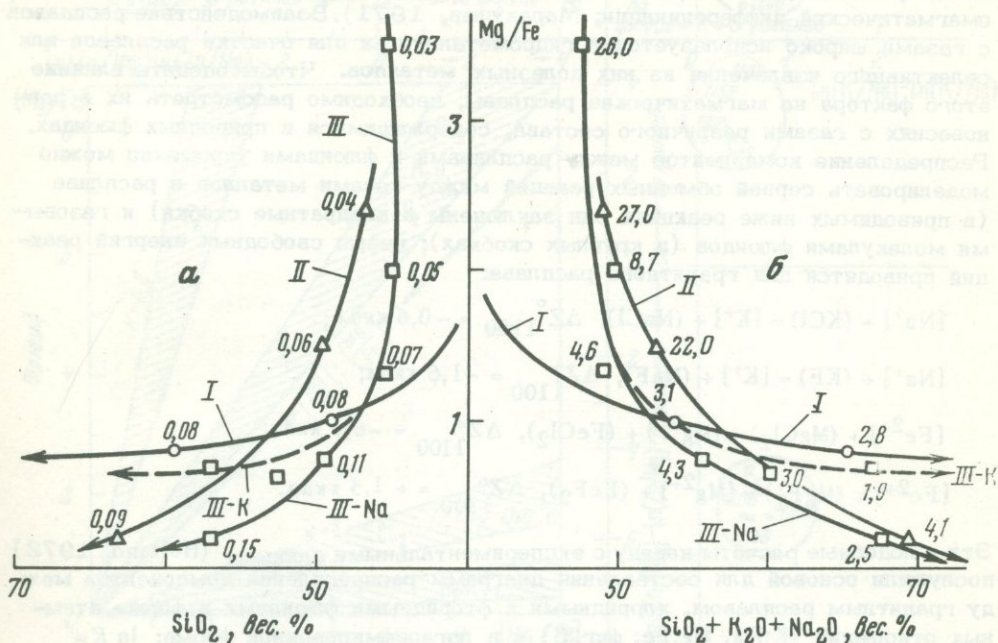
Серия I базальта - андезита - липарита (гранита) отвечает "нормальному" ряду интрузивных пород, тесно связанных со зрелыми стадиями геосинклинального развития земной коры (со складчатостью и орогенезом). Они форми-

руются в условиях высокого флюидного давления и характеризуются широким развитием процессов магматического замещения, особенно в ряду интрузивных (глубинных) пород. Благодаря магматическому замещению и селективному усвоению при этом сиалических компонентов слоистых толщ в серии I особенно экстенсивно развит кислый гранитоидный магматизм (Маракушев, 1971).

Серия II характеризуется начальными (рифтовыми) этапами развития подвижных зон различного типа – срединно-океанических хребтов, эмбриональных эвгеосинклиналей, поясов трапсового магматизма на континентах и др. Породы, входящие в эту серию, отличаются очень низким отношением калия к натрию (см. фиг. 4, правая диаграмма).

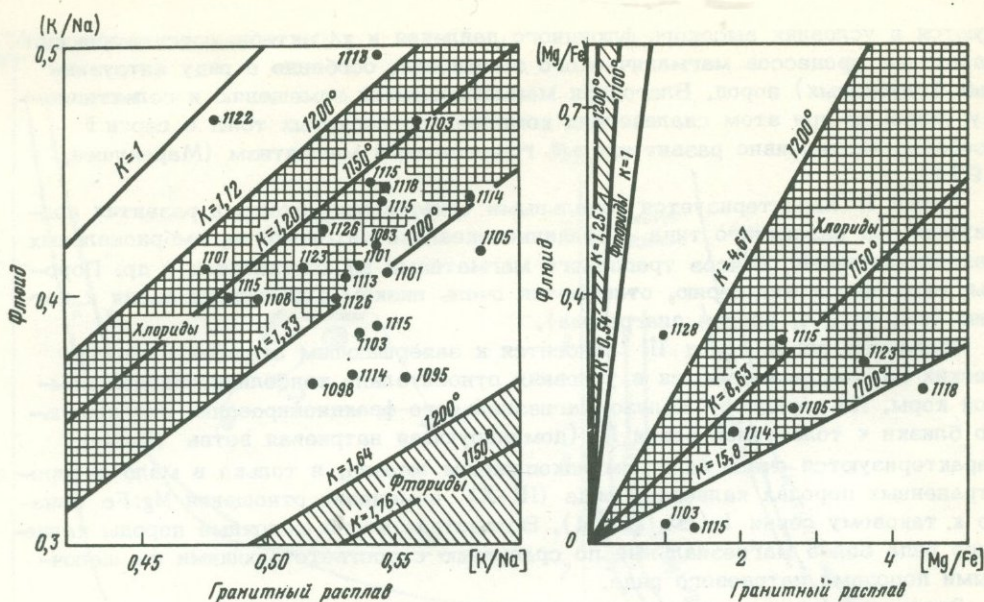
Щелочные серии пород III относятся к завершающим стадиям магматических циклов, развиваются в условиях относительно консолидированной земной коры. По характеру железо-магнезиального фракционирования они довольно близки к толеитовой серии II (доминирующая натриевая ветвь III-Na), характеризуются очень быстрым накоплением железа, и только в мало распространенных породах калиевого ряда (III-K) изменение отношения Mg:Fe близко к таковому серии I (см. фиг. 4). Вследствие этого щелочные породы калиевого ряда более магнезиальные по сравнению с соответствующими им щелочными породами натриевого ряда.

Закономерное изменение петрохимических характеристик в ходе магматической эволюции принято связывать с фракционированием металлов в результате кристаллизационной дифференциации в различных окислительно-восстановительных условиях (Hamilton et al., 1964) или в какой-либо мере относить за счет ассимиляции и переплавления вмещающих пород (Фролова, 1970). Не отрицая этих и других возможных механизмов, в настоящей статье привлекается внимание к взаимодействию развивающихся расплавов с трансмагматиче-



Фиг. 4. Магматические серии горных пород

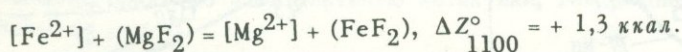
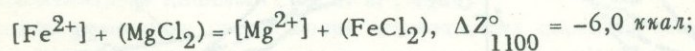
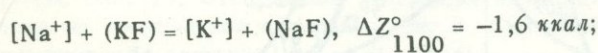
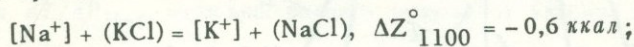
I – базальт – андезит – липарит; II – толеитовый базальт – ферроандезит (исландит) – пантеллерит; III – пикрит – щелочной базальт – трахиандезит – трахит: III-Na – натриевый ряд, III-K – калиевый ряд. Цифры – атомные отношения: Na:K (а) и (Na+K):Si (б)



Фиг. 5. Распределение металлов между гранитным расплавом и флюидами хлоридного и фторидного состава по расчетным данным (заштрихованные поля - распределение в температурном интервале 100-1200°К).

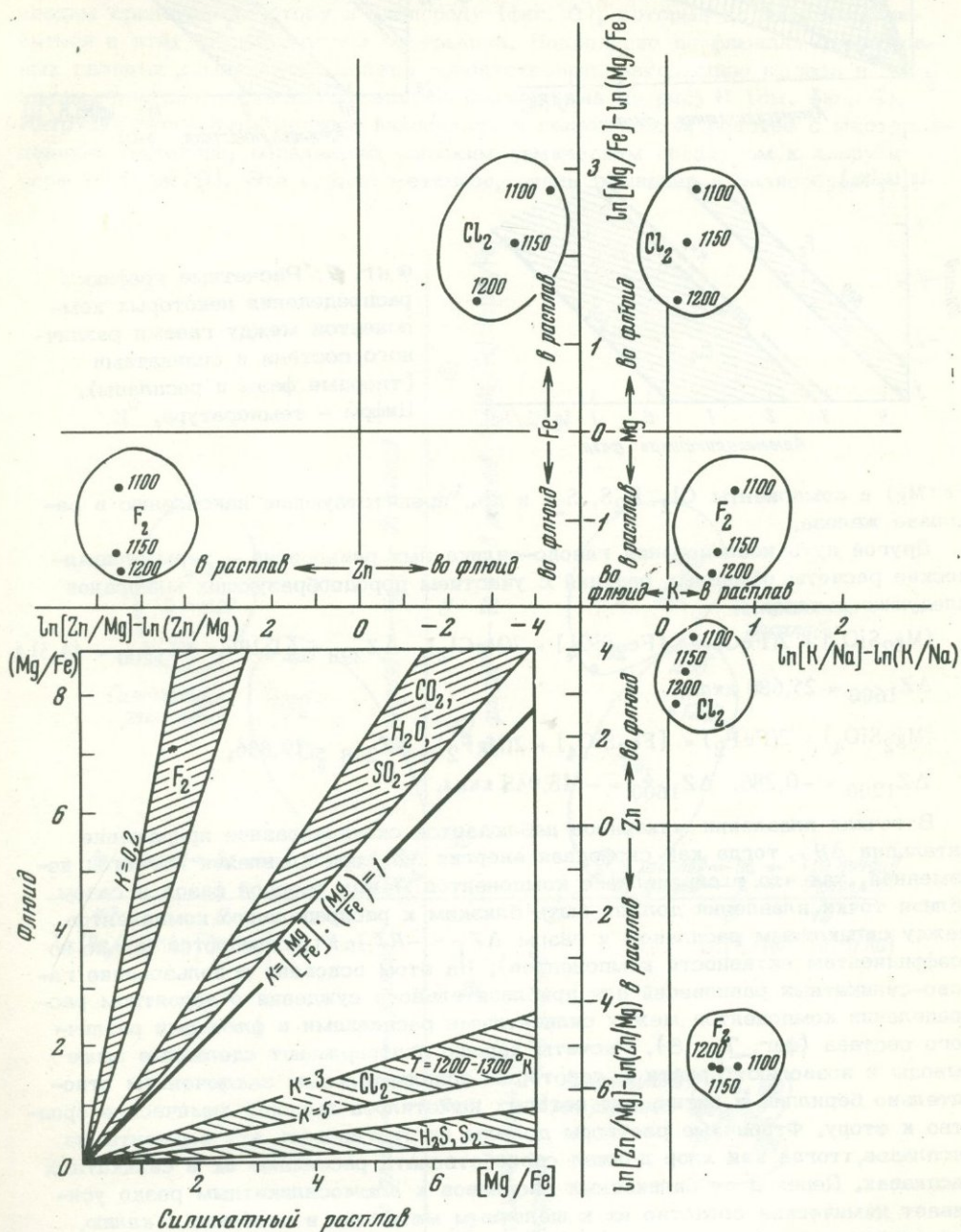
Точки - распределение по экспериментальным данным (Holland, 1972), цифры - температура, °К

скими флюидами, что ведет к закономерной эволюции состава расплавов (трансмагматической дифференциации; Маракушев, 1971). Взаимодействие расплавов с газами широко используется в гидрометаллургии для очистки расплавов или селективного извлечения из них полезных металлов. Чтобы оценить влияние этого фактора на магматические расплавы, необходимо рассмотреть их в равновесиях с газами различного состава, содержащимися в природных флюидах. Распределение компонентов между расплавами и флюидами упрощенно можно моделировать серией обменных реакций между ионами металлов в расплаве (в приводимых ниже реакциях они заключены в квадратные скобки) и газовыми молекулами флюидов (в круглых скобках); цифры свободных энергий реакций приводятся для гранитного расплава:

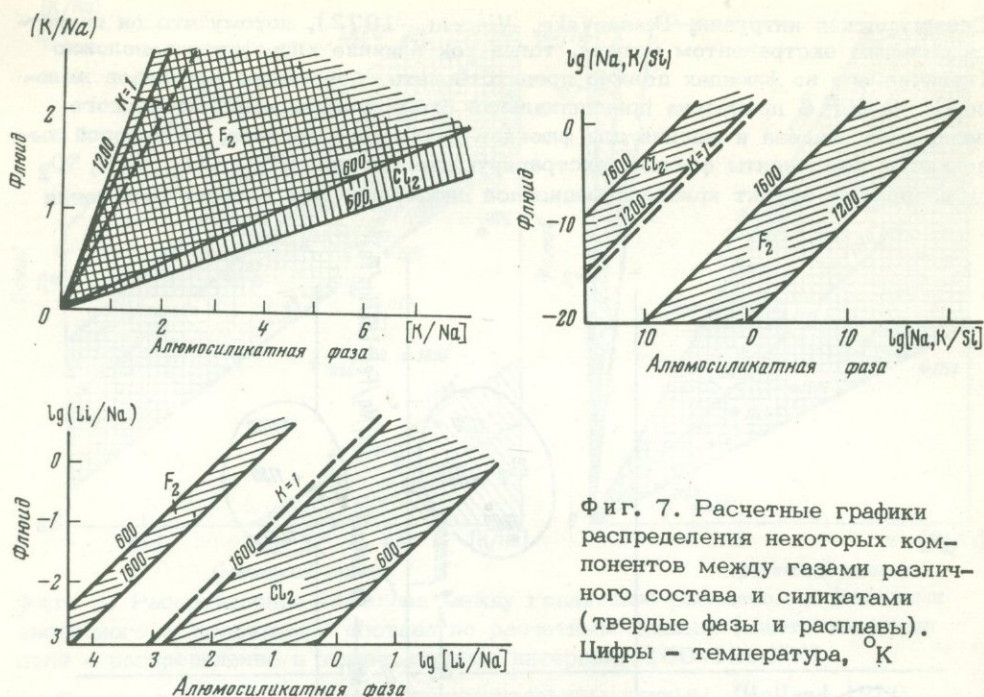


Эти и подобные расчеты наряду с экспериментальными данными (Holland, 1972) послужили основой для составления диаграмм распределения компонентов между гранитным расплавом, хлоридными и фторидными флюидами в форме атомных отношений  $(K:Na, Mg:Fe)$  и в логарифмированной форме:  $\ln K = \ln[K/Na]_{\text{распл}} - \ln[K/Na]_{\text{флюид}}$ ,  $\ln K = \ln[Mg/Fe]_{\text{флюид}} - \ln[Mg/Fe]_{\text{распл}}$ . Они показывают, что и хлор и фтор способствуют извлечению из расплава натрия, содействуя эволюции расплавов в сторону повышения в них  $K_2O:Na_2O$ . В отношении железо-магнезиального и цинк-магнезиального разделения эти компоненты ведут себя различно: фторидный флюид способствует быстрому обогащению расплавов железом, цинком и подобными им элементами (как в

Скаэргардской интрузии; Dissanyake, Vincent, 1972), потому что он является сильным экстрагентом магния, тогда как влияние хлора противоположно (наличие его во флюидах должно препятствовать обогащению расплавов железом). На фиг. 6 приведена принципиальная схема флюидно-магматического разделения железа и магния для флюидов различного состава, на которой выделяются компоненты флюида, экстрагирующие магний, —  $F_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$  (усиливающие эффект кристаллизационной дифференциации в части отношения



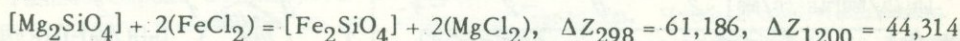
Фиг. 6. Логарифмированная форма диаграммы распределения компонентов между расплавом и флюидом (хлоридным —  $Cl_2$  и фторидным —  $F_2$ ). В левом нижнем углу — принципиальная схема распределения железа и магния между расплавом и флюидом различного состава:  $F_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$  (магнезиофильные компоненты флюида),  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $S_2$  (феррофильные компоненты флюида).



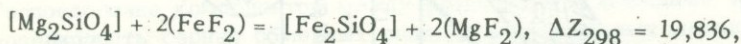
Фиг. 7. Расчетные графики распределения некоторых компонентов между газами различного состава и силикатами (твердые фазы и расплавы). Цифры — температура, °К

Fe : Mg) и компоненты  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $S_2$  и др., препятствующие накоплению в расплаве железа.

Другой путь исследования газовой-силикатных равновесий — термодинамические расчеты обменных реакций с участием породообразующих минералов следующего типа:



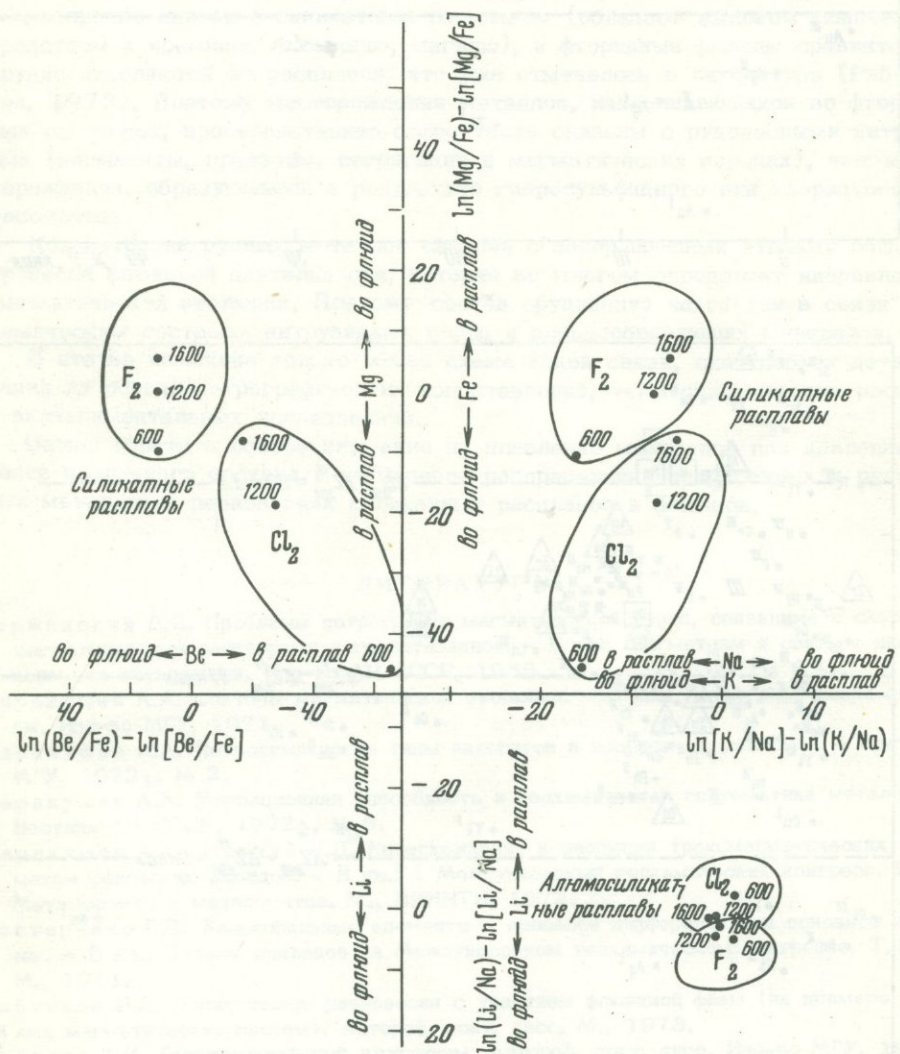
$$\Delta Z_{1600} = 25,680 \text{ ккал};$$



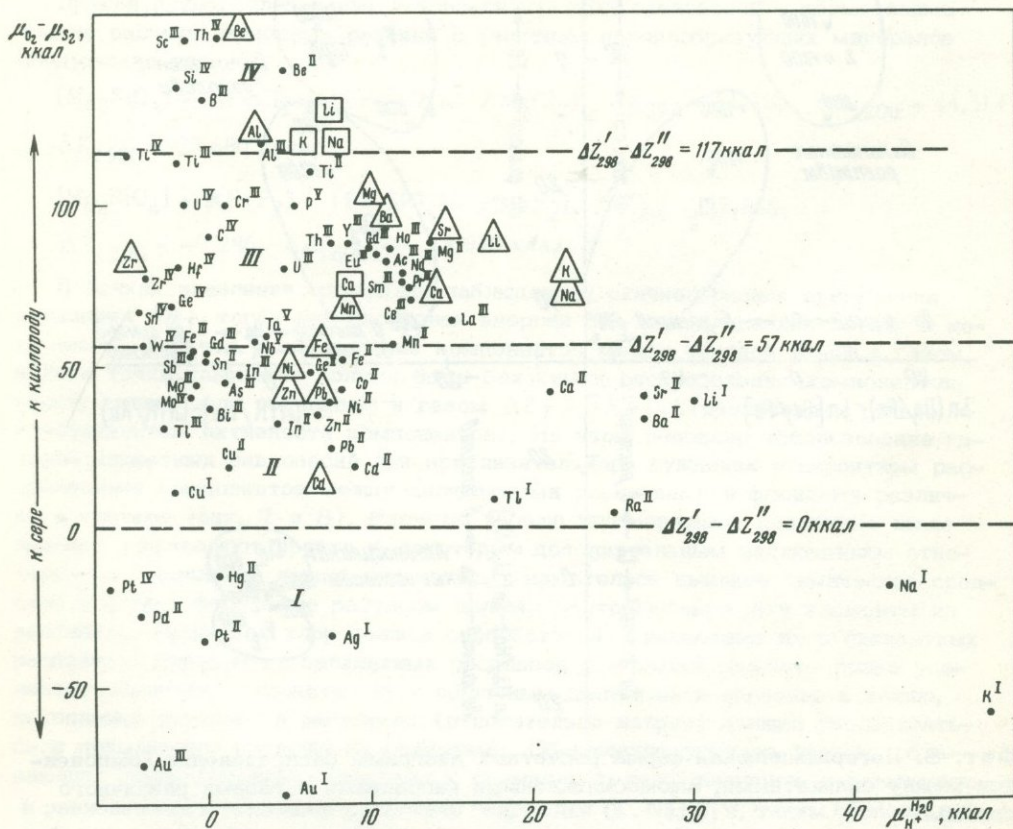
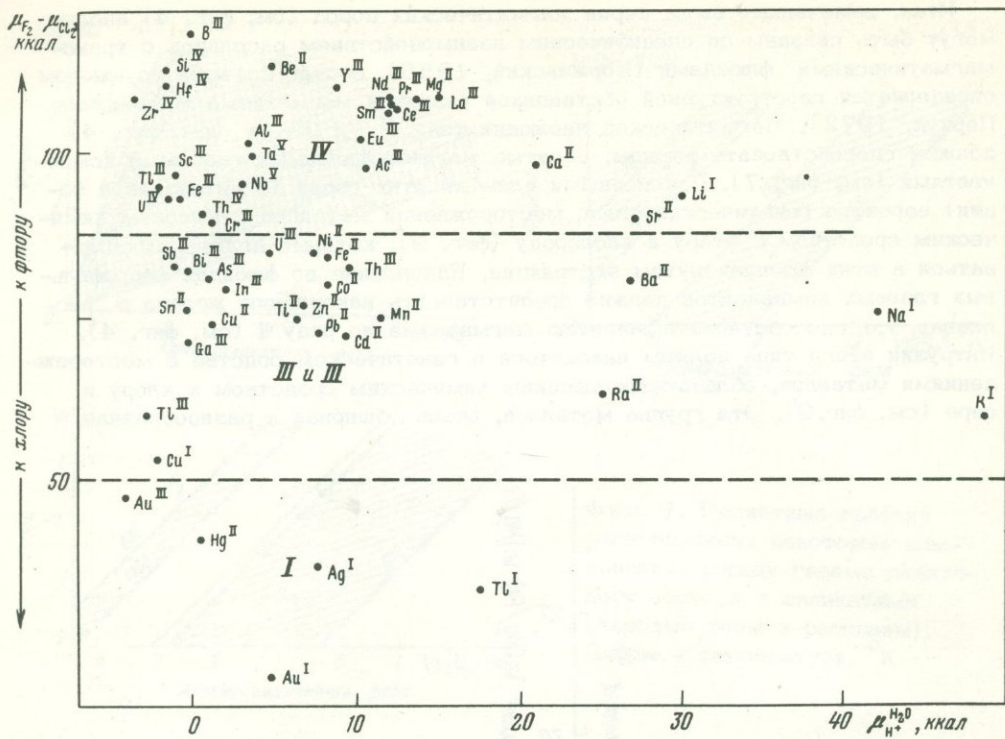
$$\Delta Z_{1200} = -0,286, \quad \Delta Z_{1600} = -18,048 \text{ ккал.}$$

В точках плавления минералов наблюдается скачкообразное приращение энтальпии  $\Delta H_T$ , тогда как свободная энергия  $\Delta Z_T$  при плавлении остается неизменной, так что распределение компонентов между твердой фазой и газом вблизи точки плавления должно быть близким к распределению компонентов между силикатным расплавом и газом  $\Delta Z_T = -RT \ln K$  (различаются только по коэффициентам активности компонентов). На этом основано использование газовой-силикатных равновесий для приблизительного суждения о вероятном распределении компонентов между силикатными расплавами и флюидами различного состава (фиг. 7 и 8). Расчеты хорошо подтверждают сделанные выше выводы и позволяют прийти к некоторым дополнительным заключениям относительно бериллия и лития, для которых наметилось высокое химическое сродство к фтору. Фтористые растворы должны экстрагировать эти элементы из расплавов, тогда как хлор должен способствовать рассеянию их в силикатных расплавах. Переход от силикатных расплавов к алюмосиликатным резко усиливает химическое сродство их к щелочным металлам и особенно к калию, накопление которого в расплавах (относительно натрия) должно увеличиваться с повышением содержания глинозема. Обогащение флюидов фтором, обладающим очень высоким сродством к кремнию, должно приводить к повышению в равновесных с флюидами расплавах отношения  $(K, Na):Si$  и, таким образом, способствовать развитию щелочного магматизма (см. фиг. 4, левая диаграмма).

Итак, намеченные выше серии магматических пород (см. фиг. 4) вполне могут быть связаны со специфическим взаимодействием расплавов с трансмагматическими флюидами (Коржинский, 1955), состав которых во многом определяется геоструктурной обстановкой развития магматизма (Маракушев, Перчук, 1972). Магматической эволюции типа II и III-Na (см. фиг. 4) должны способствовать флюиды, богатые магниофильными газовыми компонентами (см. фиг. 7). С конечными членами этих серий (в интрузивной фации) вероятно генетическая связь месторождений металлов с высоким химическим сродством к фтору и кислороду (фиг. 9), которые должны накапливаться в этих флюидах путем экстракции. Накопление во флюидах феррофильных газовых компонентов должно препятствовать накоплению железа в расплавах, т.е. способствовать развитию магматизма по ряду I (см. фиг. 4). Интрузии этого типа должны находиться в генетическом родстве с месторождениями металлов, обладающих высоким химическим сродством к хлору и сере (см. фиг. 9). Эта группа металлов, очень обширная и разнообразная,



Фиг. 8. Логарифмическая форма расчетных диаграмм распределения компонентов между силикатными, алмосиликатными расплавами и газами различного состава



Фиг. 9. Систематика металлов по их щелочности (химическому сродству к протону в водных растворах  $-\mu \frac{H_2O}{H^+}$ ) и химическому сродству к хлору относительно фтора ( $\mu_{F_2} - \mu_{Cl_2}$ ) и к сере относительно кислорода ( $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$ ). Расчеты основаны на окисных, сульфидных, хлоридных и фторидных равновесиях (Маракушев, 1972). Выделены металлы, для которых указанные параметры определены также по силикатным (треугольники) и алюмосиликатным равновесиям (квадраты). Римские цифры – валентность металлов

разделяется дополнительно на ряд подгрупп (Ni, Co–Cd, Zn–Ag, Cu и др.) по своему отношению к магматическому процессу (Нестеренко, 1971).

Согласно расчетам (см. фиг. 6–8), фтор по сравнению с хлором и серой более прочно связан с силикатным расплавом (обладает высоким химическим сродством к кремнию, алюминию, магнию), и фторидные флюиды сравнительно трудно отделяются от расплавов, что уже отмечалось в литературе (Рябчиков, 1973). Поэтому месторождения металлов, накапливающихся во фторидных растворах, пространственно более тесно связаны с рудоносными интрузиями (пегматиты, грейзены, сегрегации в магматических породах), чем месторождения, образующиеся в результате гидросульфидного или хлоридного метасоматоза.

Концентрация рудных металлов связана с завершающими этапами общего процесса флюидной деятельности, которая во многом определяет направление магматической эволюции. Поэтому состав оруденения находится в связи с химическим составом интрузивных пород и породообразующих минералов.

В статье намечена только общая схема такой связи, она требует детализации на основе петрографических сопоставлений, термодинамических расчетов и экспериментальных исследований.

Важно обратить особое внимание на плавление минералов под давлением газов различного состава и на фазовое распределение петрогенных и рудогенных металлов в равновесиях силикатных расплавов и флюидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Коржинский Д.С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные с сквозь-магматическими растворами и гранитизацией. – В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. Изд-во АН СССР, 1955.
- Маракушев А.А. Факторы магматической эволюции. – В кн.: Петрографические доклады, Изд-во МГУ, 1971.
- Маракушев А.А. Петрохимические типы эколлитов и вопросы их генезиса. – Вестник МГУ, 1972<sub>1</sub>, № 2.
- Маракушев А.А. Миграционная способность и геохимическая систематика металлов. – Вестник АН СССР, 1972<sub>2</sub>, № 6.
- Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Происхождение и эволюция трансмагматических и метаморфических флюидов. – В кн.: I Международный геохимический конгресс. Кн. 1. Метаморфизм и метасоматоз. М., ВИНТИ, 1972.
- Нестеренко Г.В. Халькофильные элементы в процессе дифференциации основной магмы. – В кн.: Тезисы докладов на Международном геохимическом конгрессе. Т. I. М., 1971.
- Рябчиков И.Д. Минеральные равновесия с участием флюидной фазы (на примере кислых магматических систем). Автореф. докт. дисс. М., 1973.
- Фролова Т.И. Геосинклинальный вулканизм. Автореф. докт. дисс. Изд-во МГУ, 1970.
- Boettcher A.L., Wyllie P.J. Phase relationships in the system  $NaAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$  to 35 kilobars pressure. – Amer. J. Sci., 1969, 276.
- Clark S.P. High-pressure equilibria. Handbook of Physical Constants. – Geol. Soc. America Mem., 1966, 97.

- Dissanyake C.B., Vincent E.A. Zinc in rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, East Greenland. — Chem. Geol. 1972, 2, N 4.
- Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F. Solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. — J. Petrol., 1964, 5, pt 1.
- Holland H.D. Granites, solutions, and base metal deposits. — Econ. Geol., 1972, 67, N 3.
- Luth W.C., Jahns R.H., Tuttle O.F. The granite system at pressure of 4 to 10 kilobars. — J. Geophys. Res., 1964, 69.

*Н. И. Хитаров, Е. Б. Лебедев*

## **ВЛИЯНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ НА ВЯЗКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

Экспериментальные исследования физических свойств силикатных расплавов под высоким давлением воды показали большое влияние последней на их вязкость и электропроводность и значительные отличия этих свойств от сухих расплавов.

Существующие представления о молекулярном или диссоциированном состоянии воды в водно-силикатных расплавах основываются на закономерностях растворимости воды в них и находят подтверждение при рассмотрении их физических свойств. Снижение вязкости расплавов позволило объяснить механизм растворимости воды как результат разрыва кремнекислородных связей. Молекулярный механизм растворимости воды в расплаве не подчиняется закону Генри.

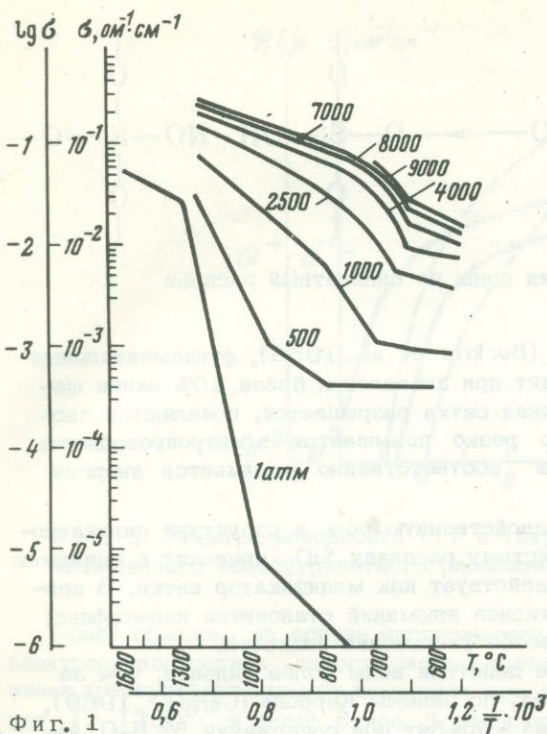
Согласно теоретическим исследованиям Вассербурга (Wasserburg, 1957), вода может находиться в расплаве при высоких давлениях в молекулярной форме в виде пакетов или гидратировать катион. Анализ экспериментальных данных показал, что существуют два вида растворимости воды — в молекулярной и диссоциированной форме (Кадик, 1965; Кадик и др., 1971).

В связи с растворением воды в силикатном расплаве резко повышается электропроводность (фиг. 1; Лебедев, 1965). Отличия в значениях электропроводности сухого и содержащего воду расплава, например гранита при температуре 1000°C и давлении 4000 атм, составляют около четырех порядков. В области гомогенных расплавов при  $T=1200-1300^{\circ}\text{C}$  и таком же давлении отличия в значениях электропроводности сухого и насыщенного водой гранитного расплава находятся в пределах одного порядка. С повышением температуры выше 1200°C и увеличением содержания воды в расплаве наблюдается сближение изотерм электропроводности от 1 до 10 000 атм, т.е. с ростом содержания воды дальнейшее влияние ее на структуру расплава снижается.

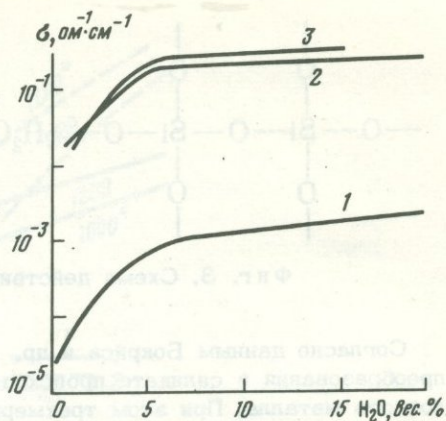
В сложных природных силикатных расплавах, по составу отвечающих граниту и базальту, кроме  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , присутствует большое количество катионов. При этом щелочные и щелочноземельные катионы разукрупняют анионы, снижая вязкость и повышая электропроводность, а кремний, алюминий и некоторые другие — укрупняют анионы. Электропроводность как сухих, так и насыщенных водой сложных силикатных расплавов зависит от соотношения этих двух групп катионов, а для последних — главным образом от содержания воды.

Вода может разорвать связи  $\text{M}-\text{O}$  и образовать  $\text{M}-\text{OH}$  и  $\text{Si}-\text{OH}$  ( $\text{M}-\text{OH}$ ;  $\text{HO}-\text{Si}$ ). Прочность связи  $\text{M}-\text{O}$  значительно меньше кремнекислородной связи, поэтому в расплаве базальта и гранита растворимость воды и электропроводность выше, чем в расплаве  $\text{SiO}_2$ .

В гранитном расплаве, по сравнению с базальтом, больше щелочных металлов, которые могут легче вытесняться водой, что, по-видимому, сказывается на начальном ходе кривой электропроводности гранита, для которого последняя несколько выше электропроводности базальта (фиг. 2).



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Электропроводность гранитного расплава под влиянием воды

Фиг. 2. Электропроводность расплавов  $\text{SiO}_2$  (1), гранита (2) и базальта (3) под давлением воды

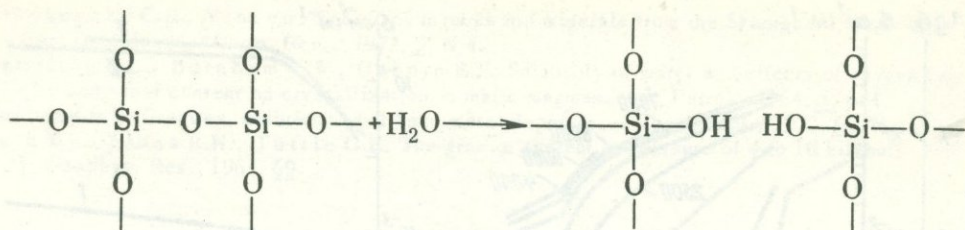
Электропроводность сухого расплава  $\text{SiO}_2$  чрезвычайно низка: около  $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Повышение электропроводности расплава кремнезема, содержащего воду, происходит под влиянием растворенной воды, которая может разорвать кремнекислородную связь и образовать две связи с гидроксильными группами по схеме, приведенной на фиг. 3. Электропроводность расплава при наличии воды и при отсутствии других катионов может повышаться только за счет протонной проводимости.

Наибольшее влияние на вязкость, так же как на электропроводность, вода оказывает в начале растворения (первые проценты содержания  $\text{H}_2\text{O}$ , фиг. 4). При этом значения вязкости изменяются на несколько порядков, например, при температуре  $1200^\circ\text{C}$  растворение первых 3% воды приводит к снижению вязкости на 3,5 порядка. В дальнейшем это влияние снижается.

Полученные экспериментальные данные по вязкости ряда силикатных систем приведены на фиг. 4 (системы гранитный расплав - вода, базальт - вода, альбит - вода,  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ). Вязкость гранитного расплава с увеличением содержания воды меняется от  $10^9$  (сухой расплав) до  $10^3$  пуаз (расплав, содержащий 8-10% воды при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ). Вязкость базальта в сухих условиях при  $1200^\circ\text{C}$  соответствует  $10^4$  пуаз, при насыщении расплава водой она уменьшается примерно на 3 порядка. Вязкость альбитового расплава в присутствии воды близка к вязкости гранита, имеет тот же порядок, но немного больше. Это объясняется соотношением катионов, модифицирующих и сшивающих кремнекислородный каркас, но все же главную роль играет содержание воды. Вязкость расплава  $\text{SiO}_2$ , содержащего воду, при  $T = 1200^\circ\text{C}$  выше вязкости гранита и альбита. По сравнению с вязкостью сухого расплава  $\text{SiO}_2$  она меньше примерно на 5-6 порядков.

При сравнении действия растворенной воды на силикатный расплав с действием окислов щелочных металлов установлено, что добавление щелочных металлов приводит к сильному снижению вязкости, благодаря поляризационной способности катионов происходит ослабление связей между кремнеземом и кислородом и замена их более слабыми, близкими к ионным.





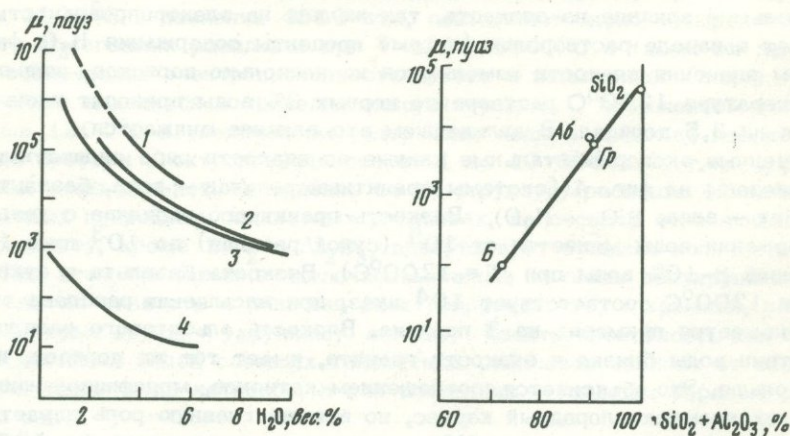
Фиг. 3. Схема действия воды на силикатный расплав

Согласно данным Бокриса и др. (Bockris et al., 1956), фундаментальные преобразования в силикате происходят при добавлении более 10% окиси щелочного металла. При этом трехмерная сетка разрывается, появляются дискретные ионы, в результате чего резко повышается электропроводность, значительно снижается вязкость и соответственно изменяется энергия активации.

Как известно, алюминий играет двойственную роль в структуре силикатного расплава. Добавление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к чистому расплаву  $\text{SiO}_2$  приводит к снижению вязкости, в этом случае алюминий действует как модификатор сетки. В присутствии одно- и двухвалентных катионов алюминий становится изоморфным с кремнием. В этом случае наблюдается увеличение вязкости.

Понижение вязкости в результате действия воды более сильное, чем за счет окислов щелочных металлов. Так, по данным Каррона (Carron, 1969), в расплаве системы кварц - ортоклаз - альбит при содержании 5%  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается такая же вязкость, что и при добавлении 17%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

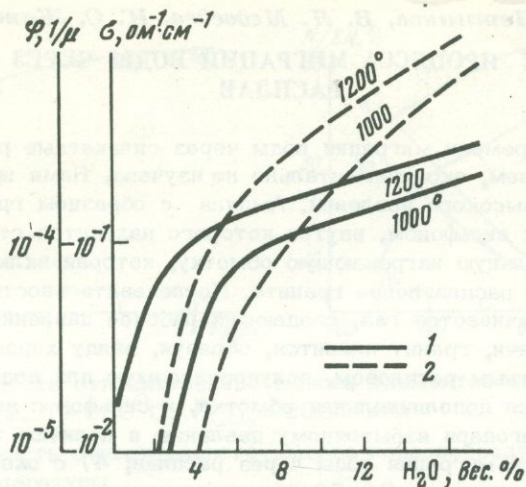
На фиг. 5 приведен график зависимости вязкости от суммы сеткообразующих окислов ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Он построен по вязкости  $\text{SiO}_2$ , гранита, альбита и базальта при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и содержании воды в расплавах 4 вес.%. Зависимость имеет линейный характер. Пересечение этой кривой с осью ординат отсечет величину вязкости, близкую к вязкости воды. В результате замечается общая зависимость вязкости от соотношения катионной и анионной составляющих расплавов при определенном содержании воды.



Фиг. 4. Зависимость вязкости водно-силикатных расплавов от содержания воды в них при температуре  $1200^\circ\text{C}$

1 -  $\text{SiO}_2$ ; 2 - альбит; 3 - гранит; 4 - базальт

Фиг. 5. Зависимость вязкости водно-силикатных расплавов от содержания  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (при 4 вес. %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T = 1200^\circ\text{C}$ )



Фиг. 6. Электропроводность (1) и текучесть (обратная вязкость) (2) насыщенного водой гранитного расплава

Таким образом, на основе экспериментальных данных по растворимости, электропроводности и вязкости можно сделать заключение, что структура расплава претерпевает сильные изменения при растворении около 3 вес. % воды при  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  и около 6 вес. % воды при  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ . Это видно по резкому ходу кривых электропроводности и вязкости (фиг. 6). При дальнейшем повышении содержания воды наблюдается линейная или близкая к линейной зависимость этих величин от содержания растворенной воды. Это, по-видимому, может предположительно свидетельствовать о смене механизма растворимости воды. Растворение воды до 3–6 вес. % идет преимущественно с разрывом кремнекислородной связи, после этого – преимущественно в молекулярной форме.

Значительное влияние на вязкость гранитного расплава оказывают сосуществующие с ним водные растворы NaF и NaCl с концентрациями 0,1, 0,5, 1,0% при 1000 атм и  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ . Так, водный раствор 1% NaCl снижает вязкость примерно в 4 раза. Вязкость гранитного расплава в присутствии водного раствора NaF уменьшилась на столько же, на сколько она уменьшилась бы при добавлении такого же количества воды, т.е. влияние воды и фтора на вязкость оказалось одинаковым. По-видимому, при использованных концентрациях разрыв кремнекислородных связей фтором и хлором маловероятен, и они соединяются с основными катионами, что приводит к понижению вязкости, как бы играет роль смазки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кадик А.А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров  $\text{H}_2\text{O}$ . – В кн.: Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений. "Наука", 1965.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Воды в магматических расплавах. "Наука", 1971.
- Лебедев Е.Б. Физико-химические характеристики расплава гранита по данным электропроводности. – В кн.: Геохимические исследования в области повышенных температур и давлений. "Наука", 1965.
- Вокрис J.O.M., Томплинсон Y.W., White I.L. The structure of the liquid silicates, partial molar volumes and expansivities. – Trans. Faraday Soc., 1956, 52.
- Carron J.P. Vue d'ensemble sur la rhéologie des magmas silicates naturels. – Bull. Soc. franc. mineral. cristallogr., 1969, 92, 435–446.
- Wasserburg G.J. The effects of  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate systems. – J. Geol., 1957, 65.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ

До настоящего времени миграция воды через силикатные расплавы, находящиеся под давлением, экспериментально не изучена. Нами проведены эксперименты в бомбах высокого давления. Ампула с образцом гранита герметически соединяется с сильфоном, внутри которого находится стаканчик с водой. Сильфон имеет отдельную нагревающую обмотку, которая включается после того, как наступает расплавление гранита. Последовательность операций такая: 1) в бомбу закачивается газ, создающий рабочее давление; 2) включается основная обмотка печи, гранит плавится, образуя, ввиду хорошей смачиваемости платины силикатным расплавом, полупроницаемую для воды и газа перегородку; 3) включается дополнительная обмотка, и сильфон с водой нагревается до 150–200°C, благодаря избыточному давлению и наличию температурного градиента начинается миграция воды через расплав; 4) с окончанием эксперимента образцы закаливали за 20–50 сек выключением основной печи. Количество прошедшей через расплав воды определяли путем двукратного взвешивания сильфона и стакана сбора непосредственно после эксперимента. Количество воды, первоначально помещенной в сильфон, в 100–200 раз превышало объем воды, прошедшей через расплав. В этом случае парциальное давление воды в системе при постоянных  $P$  и  $T$  изменяется на весьма малую величину и может быть принято за постоянное при обработке результатов эксперимента.

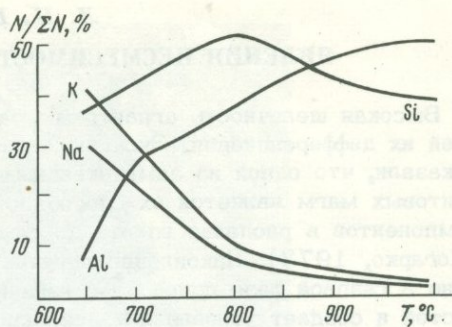
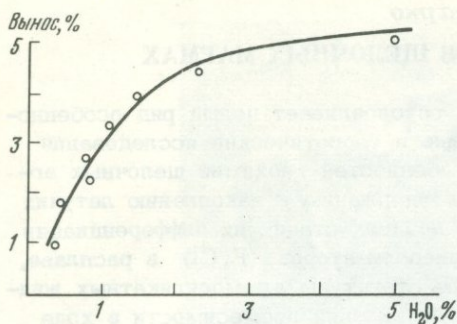
Для выяснения особенностей процесса миграции воды через гранитный расплав и мобилизации при этом петрогенных и рудных компонентов изучали модели: расплав гранита + карбонат при последовательной миграции воды сначала через расплав, а затем в карбонатную часть модели. Иными словами, моделировался "сквозьмагматический" поток растворов из гранитного расплава в карбонат при условии  $P_{CO_2} \geq P_{H_2O}$ .

В ходе эксперимента в системе расплав – порода формировались реакционные минералы со следующей зональностью: для кальцитовой модели – кальцит, ларнит, волластонит, геденбергит, геленит, расплав; для доломитовой модели – доломит + кальцит и периклаз, форстерит, монтичеллит, диопсид.

Пути миграции воды через расплав фиксируются отчетливой флюидальностью, которая подчеркивается распределением рудного вещества в расплаве. В случае насыщения расплава  $CO_2$  и появления газовых пузырьков, но при недосыщении  $H_2O$  флюидопоток обгибает газовые пузыри. Несмотря на это рудные компоненты накапливаются в углекислых пузырьках и при недосыщении расплава водой на всем протяжении эксперимента. В условиях эксперимента при  $T = 750\text{--}800^\circ\text{C}$  и давлении  $CO_2 + H_2O$  при 4%  $H_2O$  в расплаве и наличии стационарного флюидопотока через расплав за 24 час в объеме сечения  $0,28\text{ см}^2$  при длине 14 мм проходит от 120 до 160 мг  $H_2O$ . Повышение отношения  $CO_2/H_2O$  существенным образом снижает количество воды, переносимой через расплав: так, увеличение отношения  $CO_2/H_2O$  от 2,5 до 4,5 при  $800^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению потока воды почти в 9 раз. С другой стороны, при постоянном  $CO_2/H_2O$  рост температуры на  $50^\circ$  повышает массоперенос воды в расплаве почти в 1,5 раза.

Судя по аналитическим и расчетным данным, от тыловой зоны расплава до контакта с карбонатной зоной устанавливается градиент концентраций с резким перепадом непосредственно у контакта за счет более высокой проницаемости карбонатной части модели.

Почти во всех экспериментах изучали миграцию во флюидопотоке петрогенных и рудных компонентов. При постоянной концентрации воды вынос элементов из расплава приближенно линейно зависит от времени и нелинейно –



Фиг. 1. Зависимость относительного выноса элементов из расплава от содержания в нем воды.  $T = 850^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 2000$  атм

Фиг. 2. Зависимость относительного выноса породообразующих элементов из расплава от температуры

от концентрации воды. Судя по экспериментальным данным, поток флюида через расплав устанавливается примерно через 2 час ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 2000$  атм), и перенос вещества во флюидной фазе в начальной стадии процесса значительно больше. Как видно из приведенного графика (фиг. 1), вынос вещества резко возрастает с увеличением концентрации воды до 2%, а затем кривая выполаживается, что, возможно, связано с механизмом растворения воды в расплаве и соответственно с формой ее миграции.

По данным микрохимии был проведен расчет содержания  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (фиг. 2) в процентах к общему выносу. Из приведенного графика видно, что при температурах 650–700 $^{\circ}\text{C}$  происходит интенсивный вынос щелочей. С увеличением температуры уменьшается вынос щелочей, повышается — кремния, и с температуры выше 750 $^{\circ}\text{C}$  резко возрастает вынос алюминия. Для кремнезема характерен экстремум при 800 $^{\circ}\text{C}$ .

Полученные нами данные во многом совпадают с результатами перехода элементов из силикатов в водную фазу в системе силикат — вода. Так, по данным Л.Н. Овчинникова с сотрудниками, при взаимодействии воды с микроклином в проточных условиях в области меньших температур и давлений также получен максимум выноса щелочей.

Таким образом, при наличии "сквозьмагматического" потока через расплав гранита при постоянном давлении, но с ростом температуры от 650 до 1000 $^{\circ}\text{C}$  резко снижается вынос щелочей и возрастает — алюминия и кремния.

Кроме петрогенных элементов, изучали поведение Sn, Pb и Zn в расплаве при наличии потока флюидов. Ряд подвижности этих элементов в "сухой" системе:  $\text{Pb} > \text{Sn} \gg \text{Zn}$  (когда подвижность Pb в 10–15 раз больше, чем Sn, Zn, характеризуется исключительно низкой миграционной способностью). Наличие флюидопотока сближает коэффициенты переноса и меняет ряд подвижности  $\text{Sn} > \text{Pb} \gg \text{Zn}$  (когда перенос Zn существенно возрастает).

При экспериментах с моделью расплав — карбонат и обогащении приконтактной зоны газовыми пузырьками  $\text{CO}_2$  проявляется своеобразный углекислый барьер, частично тормозящий флюидопоток из расплава в карбонат. При этом в составе газовых пузырьков накапливается рудное вещество, что по аналогии с природными условиями воспроизводит механизм образования концентрированных рудоносных флюидных систем, формирующихся в приконтактной зоне.

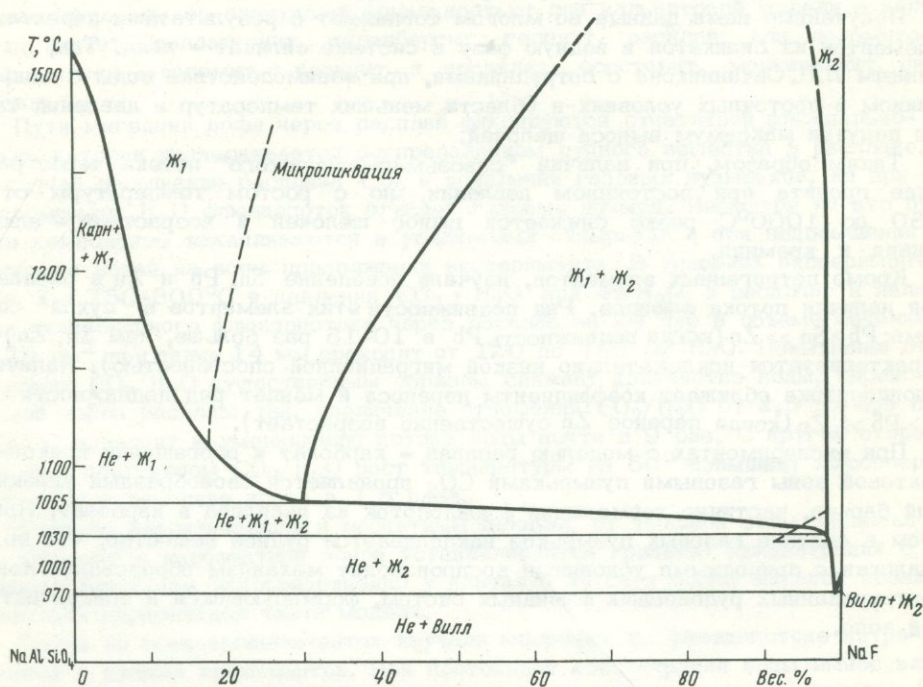
## ЯВЛЕНИЯ НЕСМЕСИМОСТИ В ЩЕЛОЧНЫХ МАГМАХ

Высокая щелочность агпаитовых магм обуславливает целый ряд особенностей их дифференциации. Экспериментальные и теоретические исследования показали, что одной из замечательных особенностей геохимии щелочных агпаитовых магм является их способность к удержанию и накоплению летучих компонентов в расплаве вплоть до самых поздних стадий их дифференциации (Когарко, 1972). Накопление летучих минерализаторов (F, Cl) в расплаве, а не в газовой фазе приводит к изменению структуры алюмосиликатных жидкостей и создает условия для возникновения явлений несмесимости в ходе их кристаллизации.

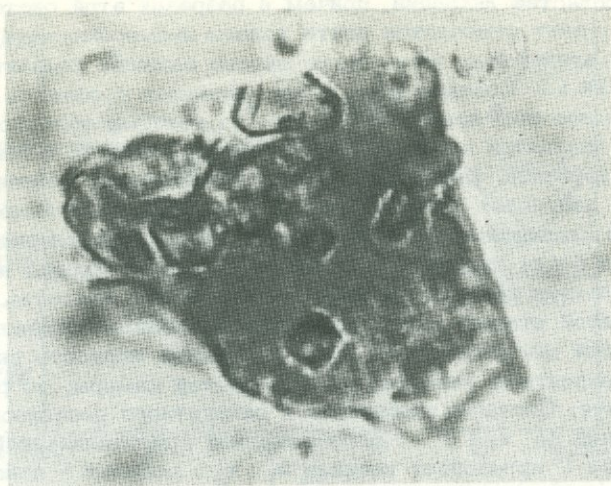
Экспериментальными исследованиями последних лет установлено наличие широких областей несмесимости двух жидких фаз в силикатных системах с летучими компонентами. Термодинамический аспект этого явления связан с возникновением равновесий типа  $\text{SiCl}_4 + \text{Na}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{NaCl}$  при растворении в силикатных расплавах летучих составляющих (F, Cl,  $\text{CO}_2$ ). Все подобные равновесия резко сдвинуты в правую сторону, что приводит к отклонению поведения получающихся жидкостей от законов идеальных растворов, к появлению в них контрастных по составу субтоксических групп, т.е. вызывает их микрогетерогенность, а в ряде случаев и макрогетерогенность, выражающуюся в возникновении несмешивающихся жидких фаз.

Наши экспериментальные исследования показали наличие широких областей ликвации в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaF}-\text{SiO}_2$  (Когарко, 1967); явления несмесимости охватывают петрологически важные разрезы: нефелин - фторид натрия, криолит - альбит, криолит - нефелин, криолит - кремнезем, альбит - фторид натрия.

Для понимания закономерностей кристаллизации нефелиновых сиенитов, содержащих вилломит, нами более подробно исследована диаграмма состояния нефелин - фторид натрия (Когарко, Кригман, 1971). Эта система характеризуется очень широкой областью ликвации и микроликвации (фиг. 1). При



Фиг. 1. Фазовые равновесия в системе нефелин - фторид натрия

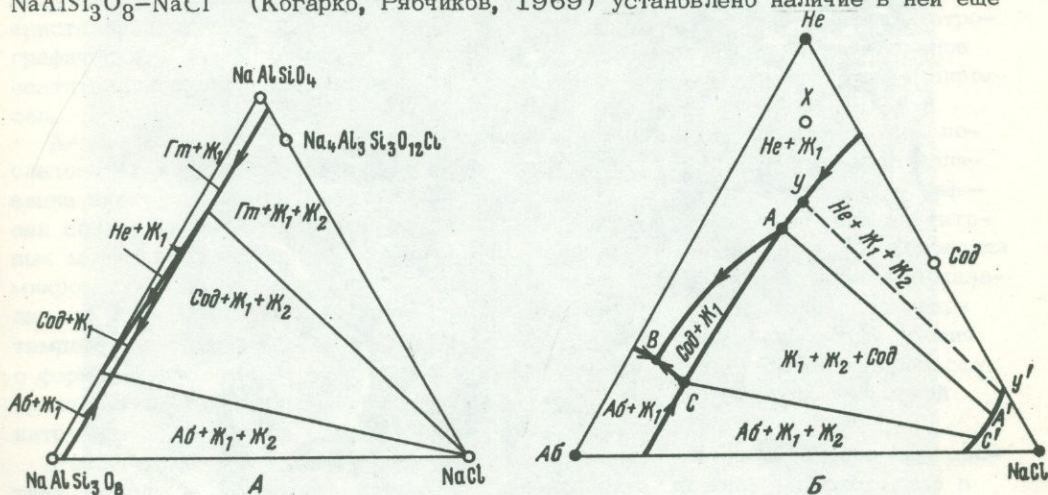


Фиг. 2. Явления расслоения в виллиомитсодержащих фоййитах.  $T=725^{\circ}\text{C}$ ;  $P=1$  кбар; темное – капли закаленной солевой фторидной жидкости

температуре  $1025^{\circ}\text{C}$  и выше наблюдаются равновесия двух несмешивающихся расплавов – алюмосиликатного со сравнительно небольшим содержанием фторида натрия и солевого (расплав  $\text{NaF}$ ) с очень невысокой концентрацией силикатных компонентов.

Состав щелочных агпаитовых магм, содержащих десятые доли процента фтора, попадает в поле кристаллизации нефелина. Однако в ходе их кристаллизации в остаточной жидкости непрерывно возрастает содержание F, и на поздних стадиях процесса обязательно произойдет отделение второй несмешиваемой солевой фторидной жидкости, из которой будет выделяться виллиомит. Неравномерное распределение виллиомита в агпаитовых породах в виде пятен служит подтверждением его ликвационного генезиса. Экспериментальные исследования фазовых равновесий в ходе плавления фоййитов, содержащих виллиомит, показали наличие ликвации при температуре  $725\text{--}750^{\circ}\text{C}$  (фиг. 2).

В результате проведенных нами экспериментов системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaCl}$  (Когарко, Рябчиков, 1969) установлено наличие в ней еще



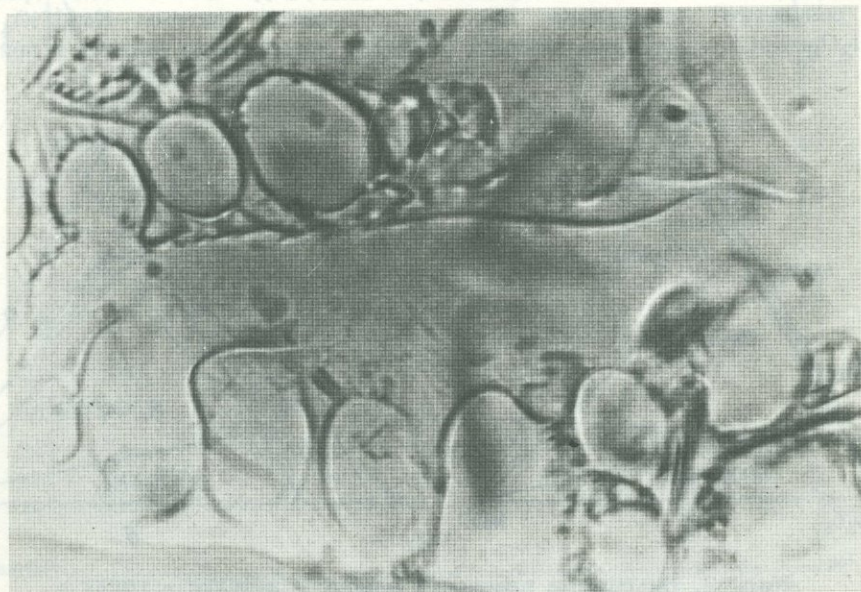
Фиг. 3. Диаграмма плавкости альбит – нефелин – галит

А – в масштабе; Б – схема

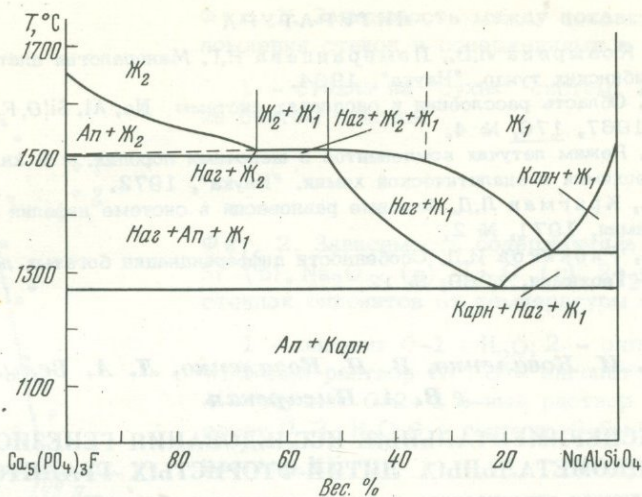
более широких областей ликвации, причем в разрезах этой системы нефелин - галит, альбит - галит отмечается почти полная несмешимость в жидком состоянии. Во всех агапитовых комплексах широко развиты содалитовые сиениты, содержащие до 5% Cl. Составы этих пород попадают в области расслоения, однако исходные составы агапитовых магм, из которых формировались содалитовые сиениты, находятся за пределами областей ликвации и попадают в поле кристаллизации нефелина. После выделения определенного количества нефелина состав расплава достигает точки  $y$  (фиг. 3), и начинается выделение богатой хлоридом второй несмешивающейся жидкости. Если капли хлоридной жидкости рассеиваются, то будет происходить реакция нефелин + хлорид натрия = содалит + ж, в результате которой расходуется хлоридная жидкость. Содалит, формирующийся на этой стадии, имеет реакционные взаимоотношения с нефелином, хотя он и является магматическим. Если хлоридная жидкость скапливается в структурно-благоприятных участках магматической камеры, то развитие системы пойдет иначе. Составы хлоридного и силикатного расплавов будут изменяться вдоль линий  $AC$  и  $A'C'$  с одновременной кристаллизацией первичного содалита. В точке  $C$  произойдет реакция  $ж_1 + ж_2 = \text{содалит} + \text{полевой шпат}$ , приводящая к израсходованию силикатного расплава. Построенная модель образования содалитовых сиенитов согласуется со многими особенностями природных пород. Как правило, содалитовые сиениты образуют линзовидные тела без подводящих каналов, имеющие резкие контакты с вмещающими их лужавритами. Микровключения в минералах содалитовых пород содержат галит, распределение редких элементов между содалитовыми и вмещающими породами также подтверждает их ликвационный генезис. Экспериментальные исследования фазовых равновесий в ходе плавления содалитовых пород показали наличие в них несмешимости при температуре выше  $900^{\circ}\text{C}$  (фиг. 4).

Таким образом, в ходе кристаллизации агапитовых магм вследствие значительного накопления летучих компонентов в расплаве на поздних стадиях дифференциации выделяется несмешивающаяся солевая жидкость, из которой формируются содалитовые породы, виллиомитсодержащие фойяиты.

Некоторые исследователи рассматривают апатитовые месторождения Хибинского массива, связанные с щелочной магмой, как результат яв-



Фиг. 4. Явления расслоения в содалитовых сиенитах



Фиг. 5. Диаграмма плавкости системы фтор-апатит - нефелин

лений ликвации (Дудкин и др., 1964). Однако применение этой гипотезы наталкивается на ряд трудностей.

Наши экспериментальные исследования фазовых равновесий в ходе плавления апатитовых руд, а также полученные данные по системе фтор-апатит - диопсид - нефелин показали, что температура плавления фосфатов и апатитовых руд, которые часто являются почти мономинеральными апатитовыми породами, чрезвычайно высока (выше  $1500^\circ\text{C}$ ) и практически не снижается от добавок воды. Таким образом, вследствие высокой тугоплавкости фосфатных расплавов существование самостоятельных фосфатных магм или ликвационное их отделение от силикатных расплавов в условиях земной коры маловероятно.

Из диаграммы плавкости фтор-апатит - нефелин (фиг. 5) видно, что поле расслоения в изученной системе расположено в области составов, заметно обогащенных фосфором (от 50 до 65%  $\text{Ап}$ ). Составы природных магм, а также средний состав рудоносной апатитовой интрузии ийолит-уртитового комплекса Хибинского массива находятся вдали от поля расслоения и попадают в область кристаллизации нефелина волизи тройной точки нефелин - фтор-апатит. Петрографическими исследованиями установлен порядок кристаллизации минералов апатитоносной интрузии: нефелин, нефелин + апатит, нефелин + апатит + пироксен.

Анхизевтктический характер апатитоносной интрузии и соответствие последовательности кристаллизации апатитовых руд закономерностям кристаллизации экспериментально изученной диаграммы плавкости фтор-апатит - нефелин свидетельствуют о том, что главным процессом в формировании апатитовых месторождений является кристаллизационная дифференциация. Исследования микровключений в апатитах и нефелинах из апатитовых месторождений показали, что эти минералы кристаллизовались из алюмосиликатного расплава при температурах порядка  $900-1000^\circ\text{C}$ , что также подтверждает точку зрения о формировании апатитовых месторождений в ходе магматического процесса кристаллизации первоначально гомогенной апатитоносной ийолит-уртитовой интрузии.

Разделение единой апатит-нефелиновой магмы на контрастные по составу породы - апатитовые руды и нефелиновые породы - происходило в условиях действия конвекции, в ходе гравитационной сортировки минералов, принципиально аналогично процессу разделения минералов в расслоенных интрузиях типа Ловозерского щелочного массива, Скаэргардской интрузии, Бушвельдского комплекса.

## ЛИТЕРАТУРА

- Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Померанцева Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. "Наука", 1964.
- Когарко Л.Н. Область расслоения в расплавах системы Na, Al, Si|O, F. - Докл. АН СССР, 1967, 176, № 4.
- Когарко Л.Н. Режим летучих компонентов в щелочных породах. - В кн.: Современные проблемы геохимии и аналитической химии. "Наука", 1972.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фазовые равновесия в системе нефелин - фторид натрия. - Геохимия, 1971, № 2.
- Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Особенности дифференциации богатых летучими щелочных магм. - Геохимия, 1969, № 12.

*Н. И. Коваленко, В. И. Коваленко, Л. А. Белых,  
В. А. Писарская*

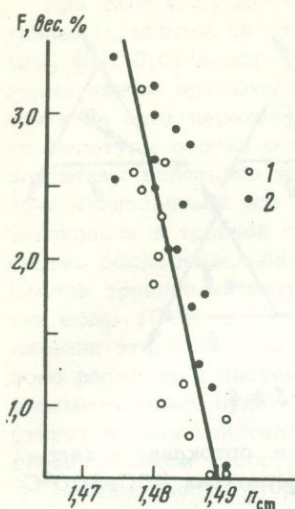
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕНЕЗИСА РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ЛИТИЙ-ФТОРИСТЫХ ГРАНИТОВ (эволюция химического состава онгонитов при их плавлении)

Объектом экспериментальных исследований являлись онгониты - субвулканические аналоги литий-фтористых редкометальных гранитов, изученные в Монголии (Коваленко и др., 1971; Коваленко, 1973). Ранее нами были рассмотрены фазовые отношения в системе онгонит - вода, онгонит - водные растворы HF (1-4%) для интервала температур 550-800°C и давлений флюида 500 и 1000 атм (Коваленко и др., 1973, 1974). Опыты вели методом закалки в запаянных золотых ампулах на установках с внешней поддержкой давления. Установлено, что температура начала плавления онгонитов уменьшается с ростом содержания в них фтора до минимальной температуры солидуса, равной 575+25°C. С повышением концентрации HF в исходном растворе расширяются поля кристаллизации кварца и топаза и сужаются поля кристаллизации щелочных полевых шпатов. При концентрации HF в исходном растворе, близкой к 1%, в равновесии с расплавом отмечаются кварц, альбит, калиевый полевой шпат, топаз и единичные кристаллы слюды.

Ниже приведены данные по эволюции химического состава онгонитов при их плавлении и кристаллизации в интервале температур 550-800°C при давлении флюида 1000 атм в присутствии воды и 1%-ного раствора HF. Полученные в результате опытов равновесные с флюидной фазой спекы кристаллических фаз со стеклом были проанализированы. Диагностику кристаллических фаз и определение их количеств проводили оптическим и рентгенографическим методами (Коваленко и др., 1974). Составы остаточных расплавов (стекло) получены расчетным путем по разнице между валовым содержанием элементов в спеках и общим содержанием этих элементов в смеси кристаллических фаз альбита, микроклина, кварца и топаза, состав которых принимался равным теоретическому (Дир и др., 1966). Рассчитанные составы контролировали показателями преломления стекол, величина которых зависит от содержания в них фтора (фиг. 1). Первоначально эта взаимосвязь была установлена для "сухих" онгонитовых стекол.

Из данных опытов следует, что с повышением температуры наибольшему изменению подвергались содержания фтора, кремния, натрия, лития и рубидия в онгонитах (фиг. 2, а-г). Содержания калия и алюминия при всех температурах сохраняются примерно равными исходным (на фиг. 2 не приведены).

Анализируя поведение всех перечисленных компонентов в процессе плавления онгонитов с водой в качестве исходной жидкой фазы, можно отметить следующее. Флюид, равновесный с менее фтористым онгонитом (0-1), в наибольшей степени обогащается кремнеземом. При этом с повышением темпе-

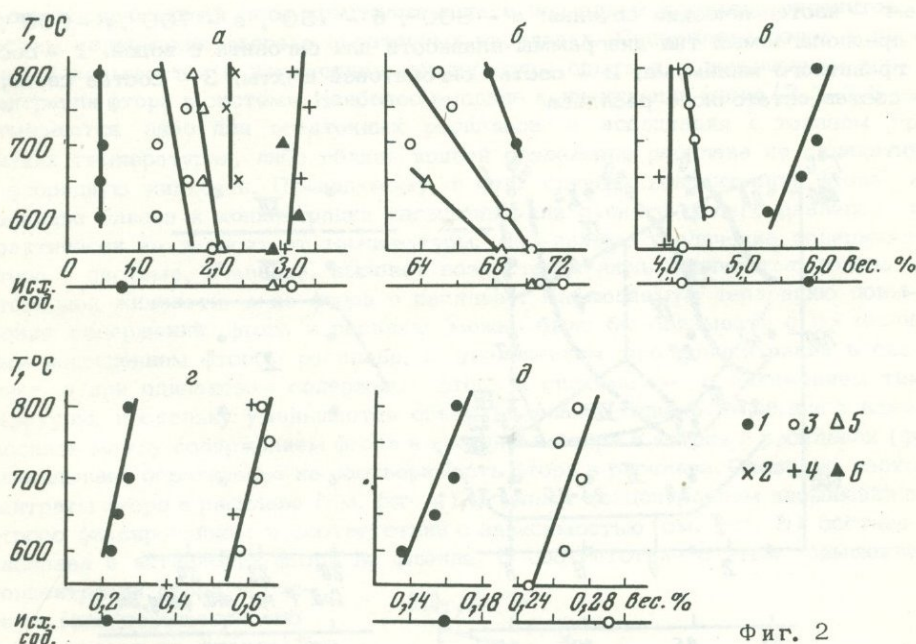


Фиг. 1. Зависимость между показателями преломления стекол и содержаниями в них фтора

1 - стекла из "сухих" систем; 2 - стекла из систем с водой

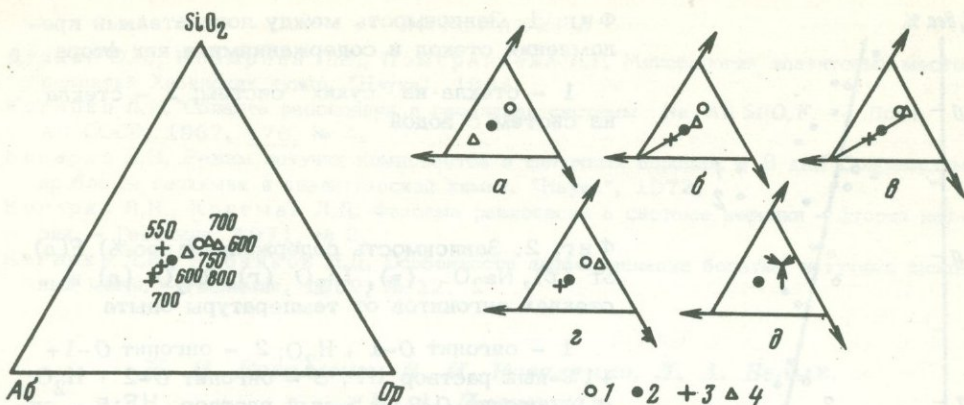
Фиг. 2. Зависимость содержания (в вес.%) F (а), Si (б), Na<sub>2</sub>O (в), Li<sub>2</sub>O (г), Rb<sub>2</sub>O (д) в стеклах онгонитов от температуры опыта

1 - онгонит 0-1 + H<sub>2</sub>O; 2 - онгонит 0-1 + 1%-ный раствор HF; 3 - онгонит 0-2 + H<sub>2</sub>O; 4 - онгонит 0-2 + 1%-ный раствор HF; 5 - онгонит 0-3 + H<sub>2</sub>O; 6 - онгонит 0-3 + 1%-ный раствор HF



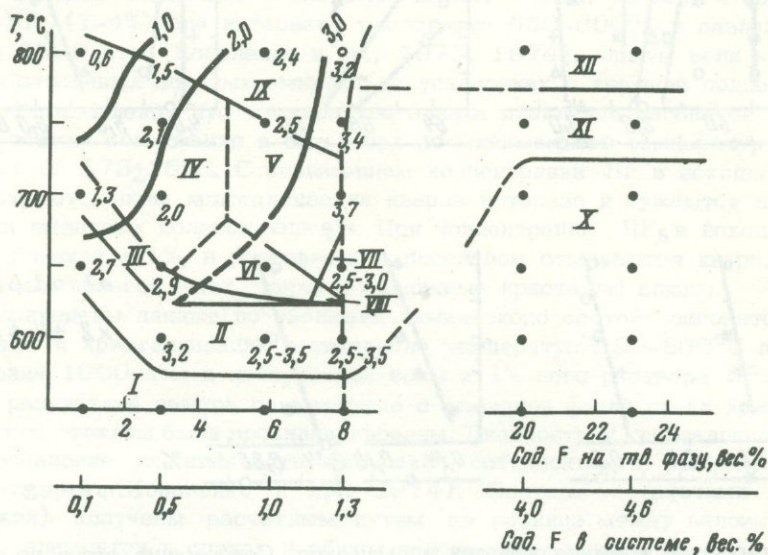
Фиг. 2

ратуры отношение кремния к фтору повышается. Содержание фтора во флюиде в интервале температур 600–800°C оценивается в сотые доли процента, а кремнезема – от 0,2 до 0,6 вес.%. Флюид, равновесный с более фтористым онгонитом (0–2), с повышением температуры обогащается кремнием, фтором и натрием. Концентрация фтора во флюиде может достигать сотых долей процента, кремнезема – первых процентов и натрия – первых десятых долей процента. В обоих случаях распределение фтора между флюидом и сосуществующим расплавом резко смещено в сторону расплава. Для состава 0–1 коэффициент распределения фтора между расплавом и флюидом, по-видимому, увеличивается от 5–10 при 800°C до 100 при 650°C. Для более фтористого состава 0–2 эта величина колеблется от 3–5 при 800°C до 15–20 при 600°C. Такая оценка коэффициента распределения фтора находится в соответствии с данными К.В. Бэрнема (1970), по которым коэффициент распределения фтора между расплавом пегматита Хардинг и водной фазой равен 3.



Фиг. 3. Относительные содержания нормативных альбита, ортоклаза и кварца в спеках и остаточных расплавах онгонитов при температурах 550–800°C (цифры около значков)

а–г – изотермические сечения: а – 800°, б – 750°, в – 700°, г – 600°; д – предполагаемый тип диаграммы плавкости для онгонита с водой. 1 – состав гранитного минимума; 2 – состав онгонитовой шихты; 3 – состав спека; 4 – состав остаточного расплава



Фиг. 4. Схематическая диаграмма фазовых соотношений в системе онгонит – H<sub>2</sub>O – HF с изоконцентрами фтора в расплавах

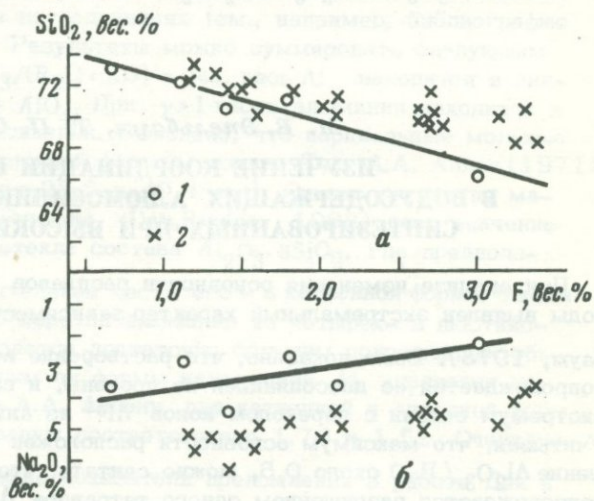
I – Аб + КпШ + Кв. + Топ + Сл (?) + Ф; II – Аб + КпШ + Кв. + Топ + P + Ф; III – Аб + КпШ + Кв. + P + Ф; IV – Аб + P + Ф; V – Кв. + P + Ф; VI – Аб + Кв. + P + Ф; VII – Кв. + Топ + P + Ф; VIII – Кв. + Топ + Аб + P + Ф; IX – P + Ф; X – Кв. + Топ + Ф; XI – Кв. + Топ + P<sub>1</sub> + P<sub>2</sub> + Ф; XII – P<sub>1</sub> + P<sub>2</sub>

При рассмотрении процессов кристаллизации онгонитовых расплавов с водой установлено, что с понижением температуры все большая доля кремнезема из флюида участвует в формировании как расплава, так и кристаллизующихся из него минералов (см. фиг. 2, б). На фиг. 3 в упрощенной для онгонита тройной системе отражена кристаллизация онгонитового состава на примере онгонита О–2 с водой в качестве исходной жидкой фазы.

При 800°C существует один расплав, состав которого обогащен нормативным альбитом по отношению к исходному составу (см. фиг. 3,а). При 760°C (см. фиг. 3,б) кристаллизуется альбит, а остаточный расплав обогащается нормативным ортоклазом и кварцем как за счет накопления  $\text{SiO}_2$  в расплаве, так и за счет перехода его из флюидной фазы. При дальнейшем понижении температуры состав остаточного расплава продолжает обогащаться этими компонентами вплоть до температуры около 650°C, когда начинают одновременно кристаллизоваться все три фазы (см. фиг. 3,в,г). Эта картина близка к кристаллизации в тройной системе с эвтектикой, когда исходный (онгонитовый) состав обогащен альбитом по отношению к составу эвтектики (см. фиг. 3,д). Состав тройной эвтектики близок к составу гранитного минимума при давлении воды 1000 кг/см<sup>2</sup> (Tuttle, Bowen, 1958). Однако температура кристаллизации этого состава достигает 575±25°C. По-видимому, состав остаточного расплава в системах с 1%-ным раствором HF в противоположность рассмотренному будет обогащен нормативным альбитом. Об этом свидетельствует ранняя кристаллизация кварца в таких системах при общем составе спека, близком к составу исходного онгонита.

Растворимость фтора в онгонитовом и гранитном расплавах впервые количественно оценена в работе В.И. Коваленко (1973 г.). На фиг. 4, схематически изображающей поля кристаллизации в изученных составах онгонитов, нанесены содержания фтора в остаточных расплавах. Содержание фтора в расплавах повышается с понижением температуры опыта и с повышением концентрации фтора в системе. Наиболее высокие концентрации фтора (2,5–3,5 вес.%) отмечаются либо для остаточных расплавов в ассоциации с топазом при низких температурах, либо вблизи кривой разделения расплава на силикатную и фторидную жидкости. По-видимому, в этих случаях концентрация фтора в расплаве близка к концентрации насыщения для данного общего давления и практически не зависит от температуры. Дальнейшее увеличение содержания фтора в системе, очевидно, вызовет возрастание лишь количества топаза или фторидной жидкости, а не фтора в расплаве. Наблюдаемую тенденцию повышения содержаний фтора в расплаве можно было бы связывать с постепенным насыщением фтором расплава, с увеличением его концентрации в системе, а при одинаковом содержании фтора в системе — с понижением температуры, поскольку уменьшается объем расплава. Однако имеющаяся взаимосвязь между содержанием фтора и кремния и фтора и натрия в расплавах (фиг.5) накладывает ограничение на растворимость фтора в расплаве. Очевидно, изоконцентраты фтора в расплаве (см. фиг. 4) отвечают концентрациям насыщения при строго фиксированном в соответствии с зависимостью (см. фиг. 5) составе расплава и активности фтора во флюиде. В соответствии с этим повышение концентрации фтора в системе (или повышение его fugтивности во флюиде) будет приводить не только к повышению содержания фтора в расплаве, но и к снижению содержания кремнезема и натрия в нем, вплоть до достижения

Фиг. 5. Зависимость между содержаниями кремния и фтора (а), натрия и фтора (б) в расплавах онгонитов (1) и в природных афировых онгонитах (2)



расплавом составов онгонитов, наиболее богатых фтором. Характерной чертой таких расплавов является пониженное содержание кремнезема и натрия, что также типично для природных высокофтористых онгонитов. Менее кремнистых онгонитов, чем те, которые содержат 2,5–3,5 вес.% фтора (см. фиг. 4), по-видимому, не существует.

Рассмотренные факты позволяют сделать некоторые выводы, имеющие отношение к генезису редкометаллических литий-фтористых гранитов.

1. Кристаллизация расплава онгонитового состава с водой в качестве исходной жидкой фазы характеризуется ранним выпадением альбита и соответствующим обогащением кремнеземом остаточного расплава. Этот процесс близок к кристаллизации онгонитов из дегазированного расплава. Наиболее соответствуют исходным составам онгонитов остаточные расплавы, образующиеся в опытах с 1%-ным раствором HF. По-видимому, сходные по составу с онгонитами, более поздние в массивах литий-фтористых гранитов альбит-лепидолитовые разновидности кристаллизуются из подобного расплава.

2. Установленные пределы растворимости фтора в онгонитовых расплавах, а также концентрация его преимущественно в расплавах по сравнению с флюидом дают возможность наметить схему формирования фтористых гранитных расплавов. Такие расплавы могут генерироваться как остаточные магмы в процессе кристаллизации гранитного расплава с постепенным обогащением его фтором вплоть до насыщения им, при составе расплава, отвечающем онгонитам.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бэрнем К.В. Гидротермальные флюиды магматической стадии. – В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. "Мир", 1970.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1. "Мир", 1966.
- Коваленко В.И. Распределение фтора в дайке топазсодержащего кварцевого кератофира (онгонита) и предполагаемая растворимость фтора в гранитных расплавах. – Геохимия, 1973, № 1.
- Коваленко Н.И., Коваленко В.И., Белых Л.А. Фазовые соотношения в системе онгонит –  $H_2O$  – HF. – В кн.: Ежегодник-1972 СибГЕОХИ. Иркутск, 1973.
- Коваленко Н.И., Коваленко В.И., Белых Л.А. Экспериментальные исследования плавления и кристаллизации топазсодержащих кварцевых кератофилов (онгонитов) в присутствии воды и растворов плавиковой кислоты. – Докл. АН СССР, 1974, 215, № 3.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипин В.С., Петров Л.Л. Топазсодержащий кварцевый кератофир (онгонит) – новая разновидность субвулканических жильных магматических пород. – Докл. АН СССР, 1971, 199, № 2.
- Tuttle O.F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $NaAlSi_3O_8$  –  $KAlSi_3O_8$  –  $SiO_2$  –  $H_2O$ . – Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, 74.

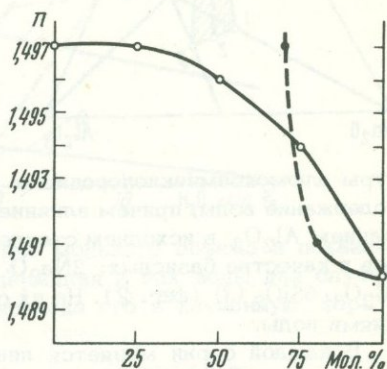
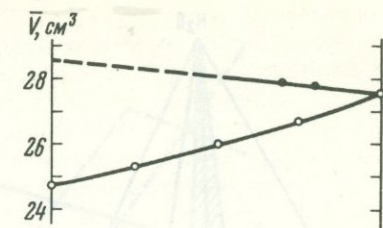
*М. В. Эпельбаум, Т. П. Салова*

#### ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИИ ИОНА $Al^{3+}$ В ВОДУСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При анализе изменения основности расплавов по мере растворения в них воды выявлен экстремальный характер зависимости основности от  $P_{H_2O}$  (Эпельбаум, 1973). Было показано, что растворение воды в силикатных расплавах сопровождается ее диссоциацией на протоны, и высказано предположение, что экстремум связан с переходом ионов  $Al^{3+}$  из анионной в катионную форму. Учитывая, что максимум основности расположен вблизи составов, где отношение  $Al_2O_3 / H_2O$  около 0,5, можно считать, что растворение молекулы воды сопровождается разрушением одного тетраэдра  $AlO_4$ .

Фиг. 1. Изменение мольного объема и показателя преломления стекол серии  $(2-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$  (по данным Дея и Риндона; Day, Rindow, 1962)

1 - система  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ ; 2 - система  $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$



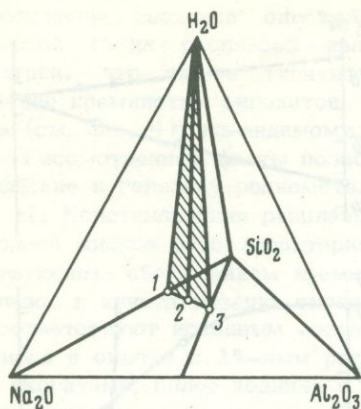
• 1 • 2

Предположение об изменении функциональной роли иона  $\text{Al}^{3+}$  косвенно подтверждается рядом фактов, в частности, кристаллизацией из водусодержащих расплавов минералов, содержащих  $\text{Al}^{\text{VI}}$  (например, биотит в гранитных расплавах, где  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) < 1$ ). Другое подтверждение - отсутствие экстремумов основности при растворении воды в расплавах, не содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , например в кварцевом расплаве (Эпельбаум, 1973), а также в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , где, судя по направлению котектических линий (Смит, 1968), не наблюдаются экстремумы основности. В то же время расчет изменения основности при растворении воды в альбитовом расплаве (Эпельбаум, 1973) выявляет существование экстремума. Естественно, что в последнем случае совершенно отпадает возможность объяснения экстремума кварц-тридимитовым переходом, который используется М.И. Дубровским (1971) для объяснения экстремума в кварц-полевошпатовых системах. В таких системах смещение эвтектик, очевидно, обусловлено одновременным действием принципа Ле-Шателье и принципа кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского (1959).

Для проверки предположения о возможном переходе  $\text{Al}^{3+}$  в катионную форму при растворении воды мы поставили ряд экспериментов. При этом предполагаются, что закаленные в изобарических условиях расплавы (стекла) сохраняют структурные особенности исходного расплава. Следовательно, изучение свойств стекол, в которых парциальные вклады катионной и анионной форм алюминия различны, может выявить искомое изменение его формы. Изучение форм существования  $\text{Al}$  в расплавах и определение отличительных признаков  $\text{Al}^{\text{IV}}$

и  $\text{Al}^{\text{VI}}$  проводились во многих исследованиях (см., например, библиографию в работе: Б.Г. Варшал, 1972). Результаты можно суммировать следующим образом. В расплавах, где  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) = \gamma < 1$ , весь  $\text{Al}$  находится в анионной форме, в виде тетраэдров  $\text{AlO}_4$ . При  $\gamma > 1$  часть алюминия находится в виде катионов в шестерной координации. Выяснено, что парциальные мольные объемы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в катионной и анионной формах разные. Так, А.А. Аппен (1971) приводит соответственно значения 25,5 и 40,4 см³. Однако расчет по материалам экспериментов Дея и Риндона (Day, Rindow, 1962) дает значение  $\bar{V} \text{Al}_2\text{O}_3 = 32 \text{ см}^3$  (фиг. 1) для стекла состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2$ , где предпола-

гается, что весь  $\text{Al}$ , или значительная часть его - в катионной форме. Таким образом, можно утверждать, что переход алюминия из четырех- в шестикординированную форму сопровождается достаточно большим сокращением объема. Другим свойством, зависящим от формы нахождения  $\text{Al}$ , является показатель преломления. Согласно А.А. Аппену, для катионной и анионной форм парциальные величины  $\bar{n} \text{Al}_2\text{O}_3$  равны соответственно 1,76 и 1,52. Очевидно, именно этим обусловлено изменение показателя преломления в работе Дея и Риндона (см. фиг. 1). Изменение  $\bar{n} \text{Al}_2\text{O}_3$ , связанное с координационным пе-



Фиг. 2. Положение выбранных для исследования серий стекол в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

1 - 3 - составы базисных стекол

реходом, описывается и в работе Е.И. Галанта (1960). Таким образом, по характеру изменения мольного объема и показателя преломления стекол, очевидно, можно обнаружить изменение координационного и функционального состояния ионов алюминия.

Мы предприняли изучение этих свойств закаленных расплавов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Предполагаемое изменение струк-

туры алюмокремнекислородного каркаса должно отразиться на кривых свойства — содержание воды, причем влияние этого изменения должно быть связано с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходном стекле. Это обусловило выбор следующих трех составов в качестве базисных:  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$  (1);  $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (2);  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (3) (фиг. 2). На их основе получены серии стекол с разными содержаниями воды.

В каждой серии меняется лишь содержание воды, а соотношение других окисных компонентов сохраняется строго постоянным. Примененная нами методика получения таких расплавов состоит в следующем. Проводится поэтапная частичная дегидратация предварительно насыщенного при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  атм

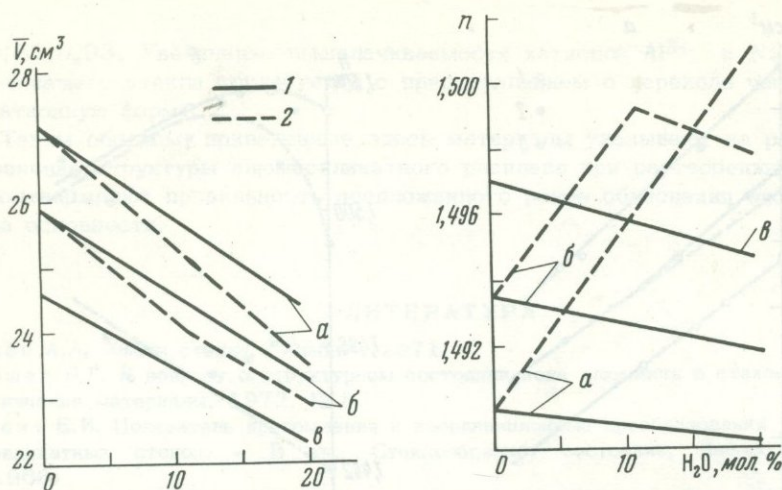
стекла и отбор проб на каждом этапе. Так получают стекла, отличающиеся только содержанием воды. Затем эти стекла герметизируют в платиновых ампулах и всю серию одновременно переплавляют при внешнем гидростатическом давлении и температуре начального насыщения водой. Вся вода остается в стеклах. Общее давление на расплавы и тепловой режим проб в серии одинаковы, что исключало влияние этих факторов. Показатель преломления измеряли иммерсионным методом с точностью до  $\pm 0,001$ . Плотность стекол определяли путем измерения методом гидростатического взвешивания плотности жидкости, в которой образец находился во взвешенном состоянии. Ошибка определения плотности жидкости не превышает  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>. Точность определения содержания воды не ниже 0,1 вес.%; это обеспечивает точность определения мольного объема стекла не ниже  $\pm 0,1$  см<sup>3</sup>.

Прежде чем обратиться к экспериментальным данным, рассмотрим результаты расчета свойств стекол по аддитивности. Для алюмосодержащих стекол приводятся расчеты как в случае сохранения анионной формы Al, так и при переходе алюминия, пропорционально содержанию воды, в катионную форму. Для расчета использовали экспериментальные данные Дея и Риндона, для воды был принят  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 13$  см<sup>2</sup> — значение мольного объема кислорода в

силикатах,  $\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,485$  — ориентировочное значение, найденное из опытов

по безалюминатной серии. На фиг. 3 видно, что в случае координационного перехода Al серия альбитовых стекол отличается от безглиноземистых большим наклоном прямых  $\bar{V}_{\text{CT}} = f(N_{\text{H}_2\text{O}})$ ; а кривая зависимости мольного

объема стекол серии 2 имеет излом, причем первый участок характеризуется углом наклона, близким к "альбитовой" прямой, а второй — к прямой силиката натрия. В случае сохранения анионной формы Al все три прямые не имеют излома и близки по наклону. Изменение показателя преломления для разных вариантов расчета также различно. При отсутствии перехода должно наблюдаться монотонное уменьшение  $n$  стекла. Переход в катионную форму вызовет повышение показателя преломления, на кривой второй серии должен выявиться перелом.

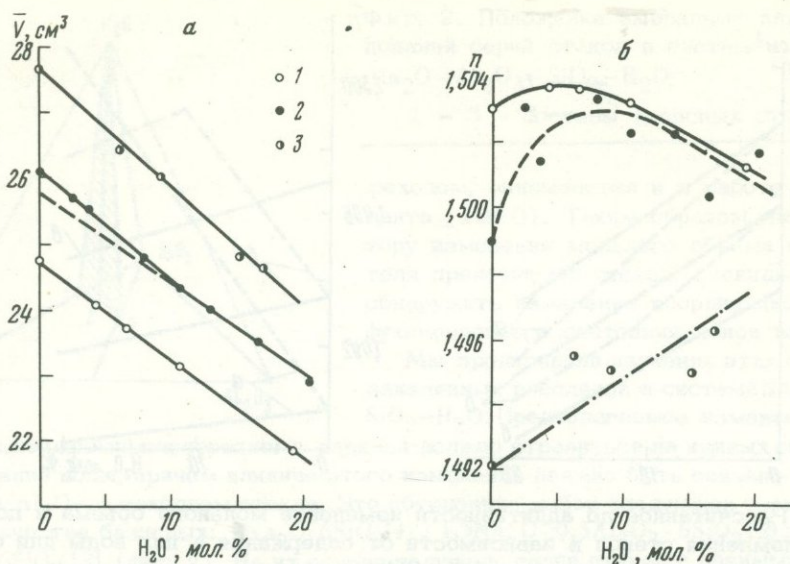


Фиг. 3. Рассчитанное по аддитивности изменение мольного объема и показателя преломления стекол в зависимости от содержания в них воды для случая сохранения анионной формы алюминия (1) и перехода его в катионную форму (2)

а -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ ; б -  $1,5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ ; в -  $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{SiO}_2$

В таблице и на фиг. 4, а, б приведены полученные экспериментальные данные. В целом характер изменения мольных объемов стекол соответствует варианту координационного перехода иона  $\text{Al}^{3+}$ . Тангенс угла наклона "альбитовой" прямой составляет  $-0,180$ , что значительно выше, чем у стекол, на основе силиката натрия ( $-0,147$ ). В то же время серия 2 дает на первом участке значение  $\text{tg } \alpha$ , близкое к таковому для "альбита" ( $-0,170$ ), а на втором - для силиката натрия ( $-0,138$ ). Парциальные объемы силикатной части стекол этой серии, найденные по первому участку, составляют  $26,1 \text{ см}^3$  (значение сухого стекла), а по второму участку -  $25,75 \text{ см}^3$ . Таким образом, обнаруживается сокращение объема силикатной части расплава на  $0,35 \text{ см}^3$  (близко к  $0,5 \text{ см}^3$  - величине, ожидаемой согласно данным Дея и Риндона). Что касается показателей преломления, то здесь наблюдается значительный разброс экспериментальных точек. Заметим, однако, что и в сухих системах (см. фиг. 1) изменение показателя преломления имеет более сложный характер, чем изменение мольного объема стекла. В то же время нельзя не отметить, что в общих чертах характер расположения экспериментальных точек явно больше соответствует предположению о координационном переходе, чем о сохранении формы  $\text{Al}$ : наблюдается увеличение показателя преломления в стеклах, содержащих глинозем, причем значительно большее, чем обнаружившееся на начальном участке кривой силиката натрия.

Изменение функциональной роли ионов алюминия, очевидно, не может не отразиться и на химических свойствах стекла. Мы определили содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  в растворе после выщелачивания порошков "сухого" и содержащего около 2 вес. %  $\text{H}_2\text{O}$  альбитовых стекол. Выщелачивание проводили децинормальным раствором соляной кислоты в течение 2 недель при комнатной температуре. Обнаруженная разница в содержании различных компонентов на порядок больше возможных ошибок анализа и явно отражает различие свойств изучаемых стекол. В водосодержащем стекле наблюдается четкий сдвиг в сторону увеличения выщелачивания ионов алюминия и натрия. Мольные соотношения компонентов, выщелоченных из "сухого" стекла,  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} = 1 : 0,58 : 0,51$ , тогда как из стекла, содержащего 2 вес. %  $\text{H}_2\text{O}$ , они составляют



Фиг. 4. Изменение мольного объема (а) и показателя преломления (б) стекол трех изученных серий в зависимости от содержания воды

1 -  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$ ; 2 -  $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ; 3 -  $\text{Mn}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

#### Свойства водусодержащих стекол

Состав базового стекла	Содержание воды в стекле, мол. %	Плотность стекла, г/см <sup>3</sup>	Мольный объем стекла, см <sup>3</sup>	Показатель преломления
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$	0,00	2,443	24,76	1,5030
	4,48	2,438	24,07	1,5036
	6,80	2,437	23,69	1,5036
	10,86	2,420	23,15	1,5032
	19,15	2,396	21,86	1,5012
$1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	0,00	2,426	26,09	1,4999
	2,58	2,417	25,69	1,5031
	3,85	2,410	25,53	1,5014
	7,94	2,407	24,80	1,5033
	10,66	2,402	24,34	1,5023
	13,93	2,372	24,02	1,5023
	16,63	2,371	23,51	1,5003
	20,40	2,358	22,90	1,5015
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	0,00	2,367	27,67	1,4922
	6,19	2,367	26,42	1,4956
	9,07	2,347	26,06	1,4951
	15,19	2,350	24,80	1,4951
	16,89	2,330	24,67	1,4963

Примечание Точность определения плотности 0,001 г/см<sup>3</sup>, мольного объема 0,1 см<sup>3</sup>, показателя преломления 0,001.

1:0,85:0,93. Увеличение выщелачиваемости катионов  $Al^{3+}$  и  $Na^+$  из водусодержащего стекла согласуется с представлением о переходе части алюминия в катионную форму.

Таким образом, приведенные здесь материалы указывают на радикальное изменение структуры алюмосиликатного расплава при растворении в нем воды и подтверждают правильность предложенного ранее объяснения экстремального хода основности.

#### ЛИТЕРАТУРА

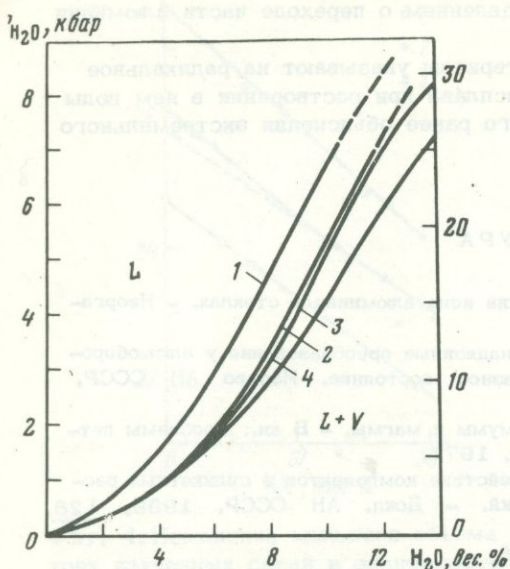
- Аппен А.А. Химия стекла. "Химия", 1971.
- Варшал Б.Г. К вопросу о структурном состоянии иона алюминия в стеклах. - Неорганические материалы, 1972, № 5.
- Галант Е.И. Показатель преломления и координационные преобразования у алюмосиликатных стекол. - В кн.: Стеклообразное состояние. Изд-во АН СССР, 1960.
- Дубровский М.И. Гранитные эвтектики, минимумы и магмы. - В кн.: Проблемы петрологии и геохимии гранитоидов. Свердловск, 1971.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. - Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Смит Ф.Г. Физическая геохимия. "Недра", 1968.
- Эпельбаум М.Б. Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водосодержащих расплавов. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. "Наука", 1973.
- Day D.E., Rindon G.E. Properties of soda aluminosilicate glasses. III. Coordination of aluminum ions. - J. Amer. Ceram. Soc., 1962, N 12.

*К. У. Бернэм*

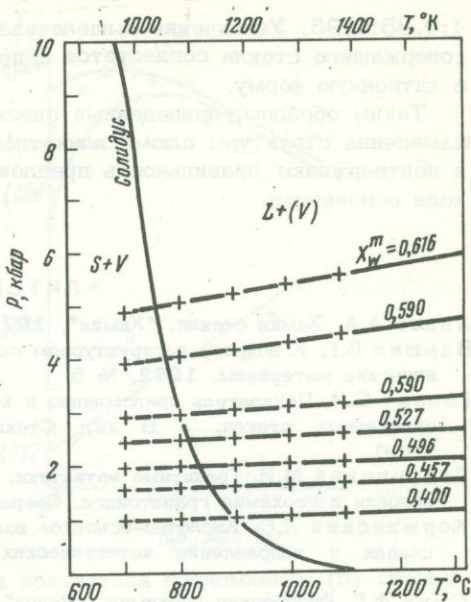
#### СИСТЕМА $NaAlSi_3O_8-H_2O$ — ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОДНЫХ МАГМ

Начиная с ранних работ Горансона (Goranson, 1938), многие исследователи рассматривали систему  $NaAlSi_3O_8-H_2O$  как количественную модель поведения  $H_2O$  в водных кислых магмах. Основанием для этой точки зрения, помимо того, что альбит является одним из главных минералов кислых изверженных пород, является тот факт, что растворимость  $H_2O$ , выраженная в весовых процентах, а также понижение температур плавления для систем с альбитом и с кислыми породами при одинаковом давлении  $H_2O$  очень близки. Это сходство позволяет заключить, что термодинамические свойства  $H_2O$ , растворенной в этих расплавах, и сам механизм растворения также весьма сходны. Если же мы сравним растворимость  $H_2O$ , выраженную в весовых процентах, в альбитовом расплаве и в расплавах более основного состава, например в базальте, то выявятся заметные различия (фиг. 1).

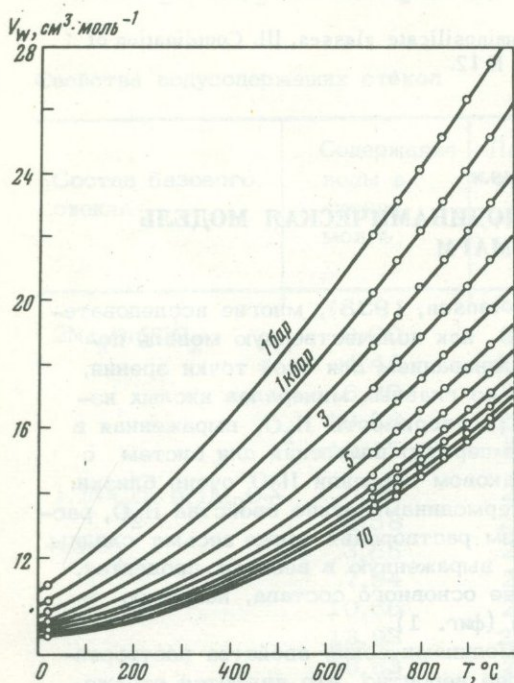
Эти различия могут означать, что термодинамические свойства растворенной  $H_2O$  в этих случаях различны, но более вероятно, что являются отражением того очевидного обстоятельства, что сравнение термодинамических характеристик нельзя проводить на основе весовых процентов, если только не будет доказано, что эффективные молекулярные веса силикатных расплавов идентичны. Таким образом, для строгого использования системы  $NaAlSi_3O_8-H_2O$  в качестве термодинамической модели водных магм необходимо: 1) установить термодинамические свойства  $H_2O$  в расплавах  $NaAlSi_3O_8$  в зависимости от давления, температуры и содержания  $H_2O$ ; 2) правильно определить эффективный моль безводного расплава  $NaAlSi_3O_8$ ; 3) правильно определить эквивалентный моль безводной "магмы", к которой делается попытка приложения рассматриваемой модели.



Фиг. 1



Фиг. 3



Фиг. 2.

Фиг. 1. Растворимость воды в различных расплавах

1 - базальт с р. Колумбия при 1100°C; 2 - андезит с горы Худ при 1100°C; 3 - альбит на 40°C выше водонасыщенного солидуса; 4 - пегматит (литиевый) с месторождения Хардинг на 40°C выше водонасыщенного солидуса

Фиг. 2. Зависимость парциального мольного объема ( $\bar{V}_w$ )  $H_2O$  в расплавах  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$  от температуры и давления. Рассматриваемая величина не зависит от состава

Фиг. 3. Экспериментальные данные для равновесий кристаллы - расплав - "пар" (солидус) и расплав - "пар" (поверхность растворимости) в системе  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$ .  $X_w^m$  - мольная доля  $H_2O$

Термодинамические свойства воды в расплавах  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$ . Термодинамические свойства  $H_2O$  в расплавах  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$  рассчитаны из данных по парциальным мольным объемам (фиг. 2), полученных Бернэмом и Дэвисом (Burnham, Davis, 1971), данных по растворимости (фиг. 3), полученных Бернэмом и Джансом (Burnham, Jahns, 1962), Н.И. Хитаровым, А.А. Кадиком и Б.Б. Лебедевым (1963) и Г.П. Орловой (1962), с учетом термодинамических свойств  $H_2O$  (Burnham et al., 1969). В ходе

этих расчетов мы временно допускали, что один грамм-формульный вес  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  отвечает одному моллю безводного расплава; верность этого допущения будет доказана несколько позже.

Интегрирование эмпирического уравнения для парциальных мольных объемов в отношении давления от экспериментально определенных границ насыщения, где летучесть  $\text{H}_2\text{O} (f_w^o = f_w^m)$  известна, дает значения летучестей  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве ( $f_w^m$ ) в зависимости от давления, температуры и мольной доли  $\text{H}_2\text{O} (X_w^m)$ . Если эти значения  $f_w^m$  нанести в зависимости от  $(X_w^m)^2$  при постоянных температуре и давлении, то получится линейное соотношение (фиг. 4, а-д) для значений  $X_w^m$  вплоть до 0,5 (около 6,4 вес.%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Общее уравнение изобар летучестей в интервале составов, отвечающих линейным соотношением, может быть представлено так:  $f_w^m = K(X_w^m)^2$ , где  $K$  - константа закона Генри для случая диссоциации растворенного компонента. Отсюда, конечно, следует, что растворитель, которым в рассматриваемой системе является компонент  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , подчиняется закону Рауля для мольных долей  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 (X_a^m)$ , больших или равных 0,5.

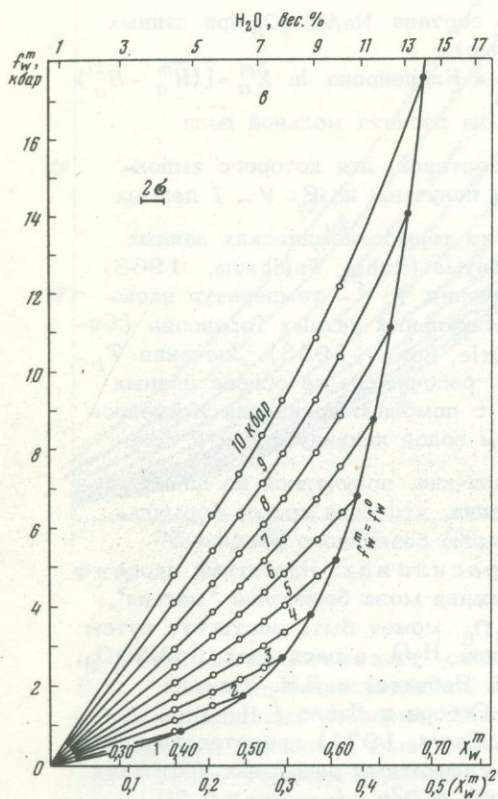
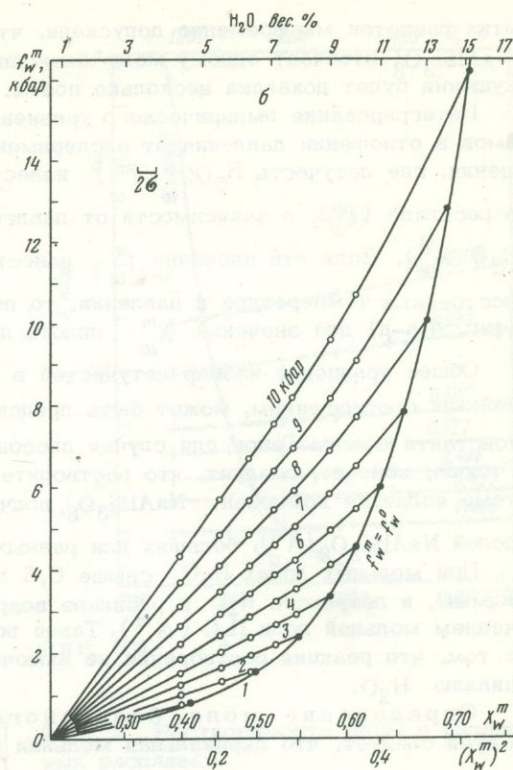
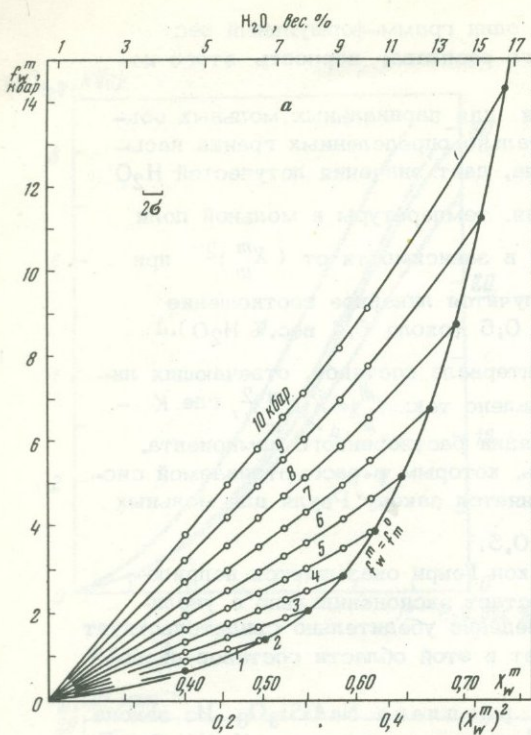
При мольных долях  $\text{H}_2\text{O}$  свыше 0,5 закон Генри оказывается неприменимым, и летучесть  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве возрастает экспоненциально с увеличением мольной доли  $\text{H}_2\text{O} (X_w^m)$ . Такое поведение убедительно свидетельствует о том, что реакция растворения не включает в этой области составов диссоциацию  $\text{H}_2\text{O}$ .

Определение моля безводного расплава  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Из закона Рауля следует, что парциальная мольная энтальпия компонента  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 (\bar{H}_a^m)$  не зависит от мольной доли для значений  $X_a^m \geq 0,5$  и, следовательно, имеет ту же величину, что и для безводного стекла состава  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  при данных давлении и температуре (стандартное состояние).

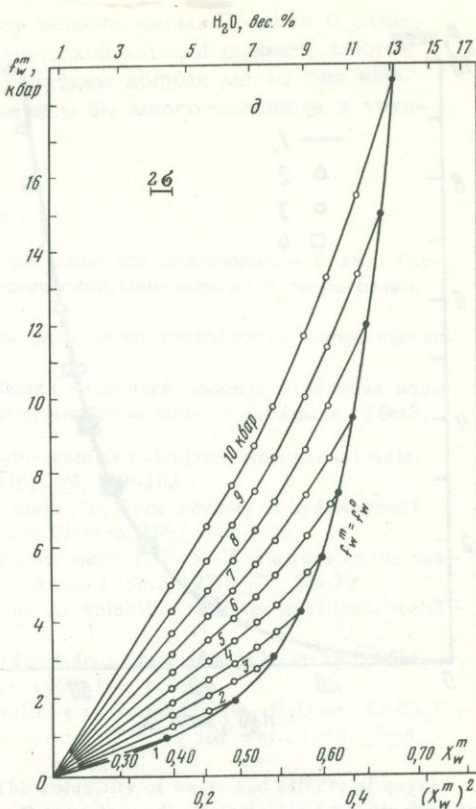
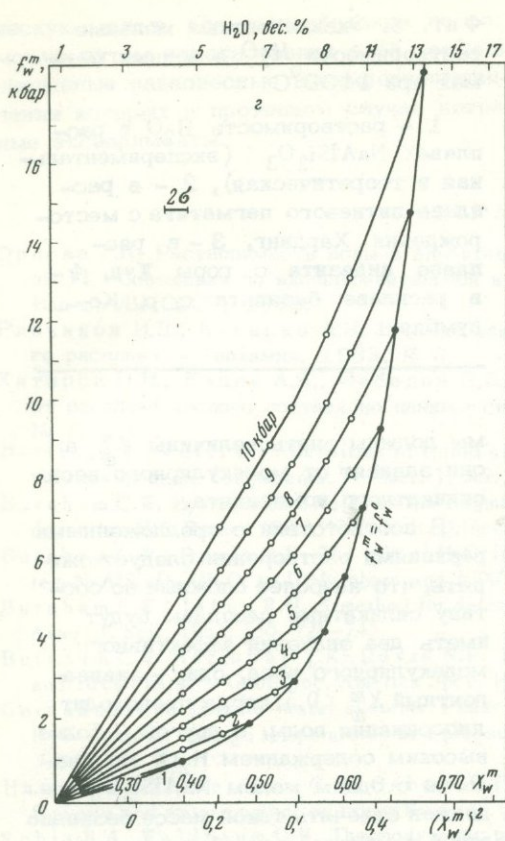
Отсюда следует, что уравнение Клаузиуса - Клапейрона  $\ln X_a^m = [(\bar{H}_a^m - H_a^{xl}) / (T_s - T_l) / 2RT_s T_l]$  может быть использовано для расчета мольной доли

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (или  $\text{H}_2\text{O}$ ) в пределах интервала составов, для которого выполняется закон Рауля. Величины  $\bar{H}_a^m - H_a^{xl}$  были получены из  $P - V - T$  данных Бернэма и Дэвиса (Burnham, Davis, 1971) и из термодинамических данных для давления 1 атм из работы Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968) для альбита и стекла состава  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Значения  $T_s$  - температур насыщенного водой солидуса - взяты из экспериментальных данных Горансона (Goranson, 1938), а также Татла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958). Значения  $T_l$ , т.е. температуры "сухого" плавления альбита, рассчитаны на основе данных Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968) с помощью уравнения Клапейрона. Вычисленное значение  $X_a^m$  на насыщенном водой ликвидусе при 2 кбар составляет 0,50, что в точности отвечает величине, полученной из данных по весовой растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  в предположении, что одна грамм-формульная единица  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (262,2 г) отвечает моллю безводного расплава.

Механизм растворения воды в расплавах. Известный прогресс в решении проблемы правильного определения моля безводной "магмы", который эквивалентен моллю расплава  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , может быть достигнут путем рассмотрения вероятного механизма растворения  $\text{H}_2\text{O}$  в расплавах  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Вассербург (Wasserburg, 1957), а также И.Д. Рябчиков и Л.Н. Когарко (1963) предположили, а Гамильтон, Бернэм, Осборн и Дэвис (Hamilton, Burnham, Osborn, 1964; Burnham, 1967; Burnham, Davis, 1971) представили данные, доказывающие, что растворение  $\text{H}_2\text{O}$  в силикатных расплавах протекает преимущественно согласно реакции  $\text{H}_2\text{O} ("пар") + \text{O}^{2-} (\text{расплав}) = 2\text{OH}^- (\text{расплав})$ . Однако тот факт, что закон Генри выполняется для значений моль-



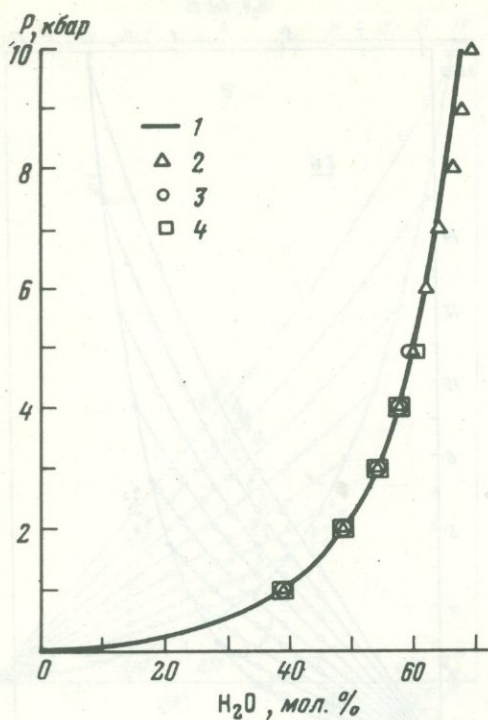
Фиг. 4. Зависимость летучести  $\text{H}_2\text{O}$  в расплавах  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$  от содержания  $\text{H}_2\text{O}$  и давления при  $700^\circ$  (а),  $800^\circ$  (б),  $900^\circ$  (в),  $1000^\circ$  (г)  $1100^\circ\text{C}$  (д). Кривые  $f_w^m = f_w^0$  отвечают линиям изотермической растворимости



ной доли  $\text{H}_2\text{O}$  вплоть до 0,5, указывает на полную диссоциацию  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием двух частиц. В расплаве  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  это может быть достигнуто при условии, что один протон из  $\text{H}_2\text{O}$  обменивается с ионом натрия. Отсюда следует, что смешение одного моля  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и одного моля  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием раствора, в котором  $X_w^m = 0,5$ , сопровождается диссоциацией, но при дальнейшем прибавлении  $\text{H}_2\text{O}$  диссоциация не имеет места, так как все доступные для обмена ионы  $\text{Na}^+$  оказались использованными. В связи с этим летучесть  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве, которая была сильно понижена при  $X_w^m < 0,5$  вследствие диссоциации, при  $X_w^m > 0,5$  растет экспоненциально с увеличением  $X_w^m$ .

Определение моля безводной "магмы". При сравнении системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$  с более сложными по составу силикатными системами (магмами) данные по понижению температур кристаллизации мало помогают решению поставленной проблемы, так как эти сложные составы, как правило, плавятся при данном давлении  $\text{H}_2\text{O}$  в широком температурном интервале, а не в определенной точке. Поэтому данные по растворимости воды дают более надежную основу для сравнения.

Уравнение зависимости изотермической растворимости от давления:  $dX_w^m/dP = (V_w^0 - \bar{V}_w^m)/RT (\partial \ln f_w^m / \partial X_w^m)_T$  содержит только один член  $[RT (\partial \ln f_w^m / \partial X_w^m)_T]$ , который нуждается в тщательном рассмотрении, так как разность  $V_w^0 - \bar{V}_w^m$ , что было показано Бернэмом и Дэвисом (Burnham, Davis, 1971), не зависит от содержания воды, а по данным Боттинги и Уэйла (Bottinga, Weill, 1970), она не зависит также от состава силикатной части в весьма широких пределах. Однако для количественной оценки знаменателя в приведенном уравнении



Фиг. 5. Эквивалентные молярные растворимости  $H_2O$  в водных магмах при  $1100^\circ C$

1 - растворимость  $H_2O$  в расплавах  $NaAlSi_3O_8$  (экспериментальная и теоретическая), 2 - в расплаве литиевого пегматита с месторождения Хардинг, 3 - в расплаве андезита с горы Худ, 4 - в расплаве базальта с. р. Колумбия

мы должны знать величины  $\chi_w^m$ , а они зависят от молекулярного веса силикатного компонента.

В соответствии с предложенными реакциями растворения следует ожидать, что наиболее сложные по составу силикатные расплавы будут иметь два значения эффективного молекулярного веса, один - эквивалентный  $\chi_w^m < 0,5$ , когда происходит диссоциация воды, а другой - более высоким содержанием  $H_2O$ . По аналогии с одним молем  $NaAlSi_3O_8$  эк-

-вивалентный молекулярный вес при  $\chi_w^m < 0,5$  должен отвечать такой массе безводного алюмосиликатного расплава, нормализованной к одному молю обмениваемого катиона, для которой выполняются следующие условия: 1) обмениваемый катион - это любой катион, не входящий в тетраэдрическую координацию; 2) число обмениваемых катионов не должно превышать число ионов  $Al^{3+}$ ; 3) сумма ионов  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$  не должна превосходить более чем в 4 раза число обмениваемых катионов.

Для значений  $\chi_w^m > 0,5$  эффективный молекулярный вес должен отвечать массе, содержащей два моля ионов кислорода на каждый моль ионов  $Al^{3+}$  и  $Si^{4+}$ , вплоть до максимального числа восемь.

Эквимоллярная растворимость  $H_2O$  в водных магмах. В соответствии с выведенными выше простыми правилами рассчитаны эквивалентные молекулярные веса базальта с р. Колумбия, андезита с горы Худ и пегматита месторождения Хардинг. Используя эти молекулярные веса, мы пересчитали экспериментально определенные значения растворимостей, выраженные в весовых процентах, в концентрации, представленные в молярных процентах, и сравнили их с эквивалентной молярной растворимостью  $H_2O$  в расплаве  $NaAlSi_3O_8$  (фиг. 5).

Необходимо отметить, что пересчитанные величины удивительно хорошо согласуются между собой, даже для случая богатого литием пегматита. Несколько более высокая растворимость  $H_2O$  в пегматитовом расплаве, хотя и не выходящая за пределы экспериментальной ошибки, может быть связана с гидролитическим взаимодействием фтора, присутствующего в расплаве в количестве 0,33 вес. % ( $H_2O + F^- = HF + OH^-$ ).

Почти совершенное совпадение эквивалентных молярных растворимостей в расплавах естественных пород и в расплаве  $NaAlSi_3O_8$  подтверждает общие черты предложенного механизма реакции растворения  $H_2O$  в алюмосиликатных расплавах. Еще более важно, что оно позволяет без всяких сомнений принять систему  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$  как количественную термодинами-

ческую модель для разнообразных по составу водных магм. В связи с этим можно путем использования этой термодинамической модели выявить многочисленные равновесные взаимоотношения с участием водных магм, для изучения которых в противном случае потребовались бы многочисленные и трудные эксперименты.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Орлова Г.П. Растворимость воды в альбитовом расплаве под давлением. — В кн.: Труды VI Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1962.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава. — Геохимия, 1963, № 3.
- Хитаров Н.И., Кадик А.А., Лебедев Е.Б. Оценка теплового эффекта отделения воды от расплава кислого состава по данным системы альбит — вода. — Геохимия, 1963, № 7.
- Bottinga Y., Weill D.F. Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components. — Amer. J. Sci., 1970, 269, 169—182.
- Burnham C.W. Hydrothermal fluids at the magmatic stage. In: Geochemistry of hydrothermal deposits. H.L. Barnes (Ed.). N.Y. Holt, Rinehart and Winston, 1967, p. 34—76.
- Burnham C.W., Davis N.F. The role of H<sub>2</sub>O in silicate melts 1. P—V—T relations in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—H<sub>2</sub>O to 10 kilobars and 1000°C. — Amer. J. Sci., 1971, 270, 54—79.
- Burnham C.W., Jahns R.H. A method for determining the solubility of water in silicate melts. — Amer. J. Sci., 1962, 260, 721—745.
- Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10000 bars. — Geol. Soc. America Spec. Paper, 1969, 132, p. 96.
- Goranson R.W. Silicate—water systems: Phase equilibria in the NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—H<sub>2</sub>O and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—H<sub>2</sub>O systems at high temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 5th ser., 1938, 35—A, 71—91.
- Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F. The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. — J. Petrol., 1964, 5, 21—39.
- Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K (25,0°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. — U.S. Geol. Surv. Bull., 1968, 1259, 256.
- Tuttle O.F., Bowen N.F., Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. — Geol. Soc. America Mem., 1958, 74, 153.
- Wasserburg G.J. The effects of H<sub>2</sub>O in silicate system. — J. Geol., 1957, 65, 15—23.

**П. Г. Новгородов**

### ПЛАВЛЕНИЕ ГРАНИТА В СМЕСИ H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub> ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 1—5 кбар

В процессе формирования магмы в земной коре вода и углекислота являются преобладающими компонентами флюидной фазы (Хитаров, Ренгартен, 1956; Соболев и др., 1966, 1970, 1971; Кадик, Луканин, 1973). В связи с этим большое значение приобретают экспериментальные исследования в системах силикат — H<sub>2</sub>O — CO<sub>2</sub>. В настоящее время для системы подобного типа выполнены исследования с базальтом (Hill, Boettcher, 1970; Holloway, Burnham, 1972) и с нефелиновым сиенитом (Millhollen, 1971). Экспериментальные работы Вилли и Туттла (Wyllie, Tuttle, 1959) с гранитом, впервые показавшие роль углекислоты при плавлении силикатной породы, нуждаются теперь в существенном дополнении в области высоких давлений.

Аппаратура. Опыты по плавлению гранита проводили в автоклаве и на установке с внутренним нагревом. Автоклавы с горячим затвором, изготовленные из особого сплава, использовали при давлениях 1 и 3 кбар до температур 750—800°C. Выше 750—800°C при давлениях 1 и 3 кбар и все опыты при давлении 5 кбар проведены на установке с внутренним нагревом (Григорьев, 1973). Температуру измеряли аломель—копелевой термопарой.

Таблица 1

Химический и минеральный состав гранита (аналитик Е.Б. Галайская)

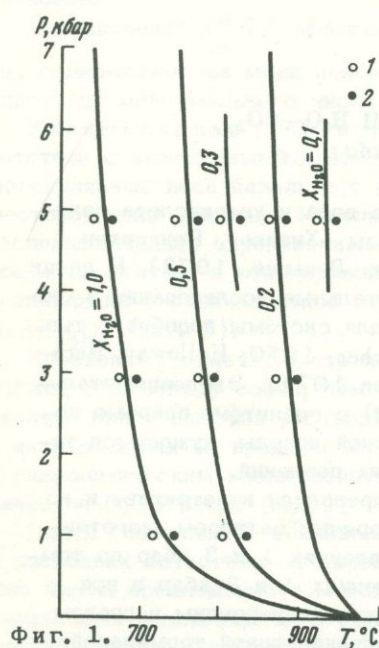
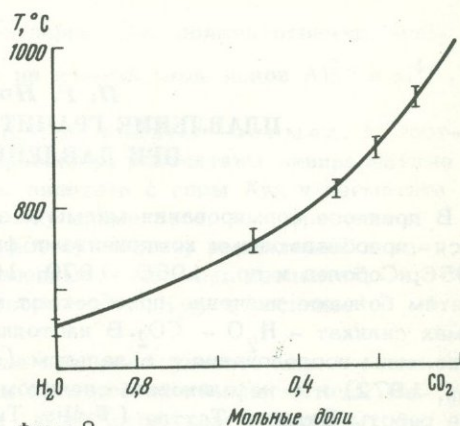
Окислы	%	Окислы	%	Минералы	%
SiO <sub>2</sub>	75,24	CaO	1,44	Кварц	34,6
TiO <sub>2</sub>	0,15	Na <sub>2</sub> O	3,40	Плагиоклаз № 23-26	25,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,45	K <sub>2</sub> O	5,30	Микроклин	39,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,05	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	Биотит	0,3
FeO	0,36	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,39	Рудные	0,2
MnO	Не обн.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Не обн.		
MgO	0,43	Сумма...	100,21		

Градиент температуры в рабочей зоне реактора не превышал 5°C на длине 20 мм. Суммарная погрешность в измерении высокого давления не более 3%.

Исходные вещества. Для проведения опытов взят образец мелкозернистого лейкократового биотитового гранита (бассейн р.Олекма, Якутская АССР). В табл. 1 приведены результаты химического анализа и подсчета минерального состава гранита.

Для получения жидкой фазы, содержащей в условиях опыта 0,5 мол.долей CO<sub>2</sub>, применяли шавелевую кислоту H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, согласно методике, разработанной Холлоуем и др. (Halloway et al., 1968). Состав раствора с X<sub>CO<sub>2</sub></sub> > 0,5 задавался смесью H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Безводную шавелевую кислоту получали обезвоживанием двуводного гидрата при 110-120°C.

Подготовка и проведение опытов. Опыты проводили в платиновых ампулах диаметром 4,0 и толщиной 0,1 мм. Длина заваренных ампул не превышает 15 мм. Герметичность заварки контролировали нагревом при

Фиг. 1.  $P$ - $T$  проекция плавления гранита по экспериментальным данным

Фиг. 2.

Фиг. 1.  $P$ - $T$  проекция плавления гранита по экспериментальным данным

1 - кристаллы, нет стекла; 2 - кристаллы и стекла гранита

Фиг. 2. Изобарическая  $T$ - $X_{H_2O}$  проекция солидуса системы гранит- $H_2O$ - $CO_2$  при 4,85 кбар

Таблица 2

Результаты опытов по плавлению гранита

№ опыта	P, кбар	T, °C	Исходный состав флюида, X <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Время опыта, час	Продукты опыта
1	1,0*	700	1,0	28	Кристаллы
2	1,0*	720	1,0	48	"
3	1,0*	740	1,0	18	Кристаллы, стекло
4	1,0*	805	0,5	48	Кристаллы
5	1,0	835	0,5	10	Кристаллы, стекло
6	3,0*	675	1,0	19	Кристаллы
7	3,0*	690	1,0	25	Кристаллы, стекло
8	3,0*	775	0,5	10	Кристаллы
9	3,0*	790	0,5	22	Кристаллы, стекло
10	2,95	870	0,2	5	Кристаллы
11	2,95	900	0,2	8	Кристаллы, стекло
12	4,85	640	1,0	7	Кристаллы
13	4,85	660	1,0	6,5	Кристаллы, стекло
14	4,85	740	0,5	8	Кристаллы
15	4,85	770	0,5	5,75	Стекло, кристаллы
16	4,85	805	0,3	6	Кристаллы
17	4,85	830	0,3	7	Кристаллы, стекло
18	4,85	860	0,2	7	Кристаллы
19	4,85	885	0,2	4	Кристаллы, стекло
20	4,85	915	0,1	4,5	Кристаллы
21	4,85	945	0,1	6,0	Кристаллы, стекло

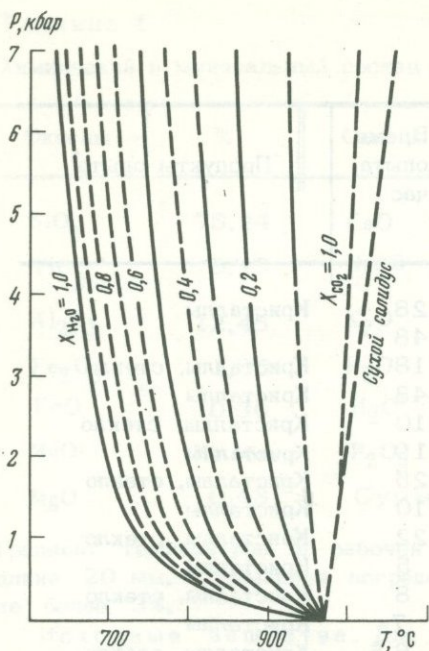
\*Опыты проведены в автоклаве, остальные – на установке с внутренним нагревом.

120–140°C в течение 0,5 час. В опытах, проводимых со смесью H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, выдержка составляла 1 – 1,5 час при температурах и давлениях, соответствующих кривой солидуса при P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = P<sub>общ</sub>. Лишь затем температуру опыта повышали до заданной величины.

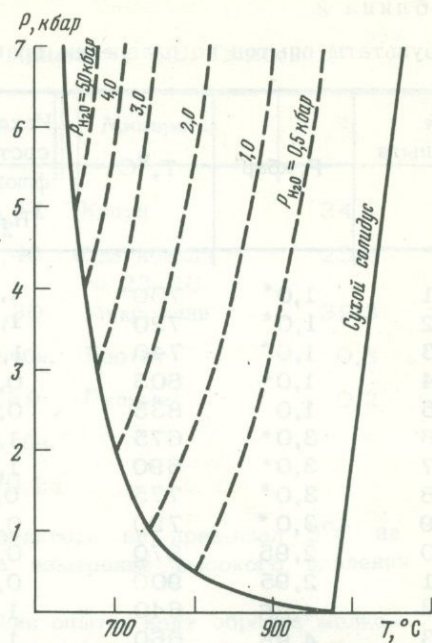
Исследование поверхности солидуса в системе гранит – вода – углекислота проводили при составе флюидной фазы 1,0; 0,5; 0,2 и в отдельных случаях 0,3 и 0,1 мол.долей воды. Продолжительность опытов без учета времени предварительной выдержки – от 4 до 48 час. Полученные образцы изучали оптическими методами в шлифах и иммерсионных жидкостях. Начало плавления определяли по появлению силикатного стекла ( N = 1,487±0,003).

Результаты экспериментов и их обсуждение. Данные опытов по плавлению гранита представлены в табл. 2, а на фиг. 1 – построенная по этим данным P<sub>общ</sub> – T проекция поверхности солидуса системы гранит – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub>.

Температура начала плавления изученного гранита в условиях P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = P<sub>общ</sub> совпадает с данными Пивинского и Вилли (Piwinski, Wyllie, 1968). Разбавление водного флюида углекислотой заметно повышает температуру солидуса гранита. Зависимость температуры плавления гранита от состава смеси H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub> можно проследить на фиг. 2. При общем давлении 4,85 кбар температура солидуса гранита повышается по мере уменьшения мольной доли воды



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3.  $P_{\text{общ}} - T$  проекция солидуса системы гранит -  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  при  $X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$

Фиг. 4.  $P_{\text{общ}} - T$  проекция солидуса системы гранит -  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$

во флюиде. При этом заметный подъем температуры наблюдается в растворах, резко обогащенных углекислотой. Так, например, во флюидах, содержащих 0,5 и 0,2 моль долей  $\text{H}_2\text{O}$ , температура начала плавления гранита соответственно повышается на 100 и 220 $^{\circ}\text{C}$  по сравнению с точкой солидуса при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ . Под давлением чистой углекислоты гранит начинает плавиться при температуре около 1010 $^{\circ}\text{C}$  (найдена экстраполяцией), т.е. перепад температуры составляет 360 $^{\circ}\text{C}$ .

Используя данные рассмотренного изобарического разреза (такие разрезы могут быть построены и при других давлениях), можно дать полную картину поверхности солидуса системы гранит -  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  (фиг. 3). Из графика видно, что кривые солидуса при изменении состава флюида вплоть до  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$  сохраняют отрицательный наклон. Это свидетельствует о том, что присутствие во флюиде даже весьма небольших количеств воды понижает температуру начала плавления гранита. При  $X_{\text{CO}_2} = 1,0$  ( $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ ) кривая солидуса характеризуется положительным наклоном, т.е. с ростом  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$  температура плавления гранита возрастает. Этот эффект может быть объяснен очень низкой растворимостью чистой углекислоты в гранитном расплаве (Wyllie, Tuttle, 1959; Кадик, Луканин, 1973). Смена знака зависимости температуры солидуса от давления флюида позволяет сделать вывод о наличии линии солидуса при  $X_{\text{CO}_2} \approx 0,95$ , имеющей приблизительно нулевой наклон. Иными словами, при данном составе флюида температура плавления гранита не зависит

от величины общего давления и определяется температурой тройного минимума при атмосферном давлении.

Рассмотрим поверхность солидуса гранита при  $P_{H_2O} = \text{const}$ . Линии солидуса на фиг. 4 получены, исходя из предположения об идеальной смесимости воды и углекислоты в исследуемых интервалах температуры и давления. Положение солидуса при  $P_{H_2O} = 1,0$  кбар зафиксировано по трем экспериментальным точкам:  $P_{H_2O} = P_{\text{общ}}$ ,  $P_{H_2O} = X_{H_2O} \times P_{\text{общ}} = 0,5 \times 2,0 = 1,0$  кбар и  $P_{H_2O} = 0,2 \times 5,0 = 1,0$  кбар. Линии парциальных давлений воды, равных 0,5 и 2,0 кбар, получены соответственно по двум точкам. Остальные линии солидуса имеют наклон, аналогичный предыдущим. Как видно на фиг. 4, построенные на основе экспериментальных данных кривые солидуса при постоянных парциальных давлениях воды практически параллельны линии сухого солидуса.

В заключение можно отметить, что данные эксперимента по плавлению гранита в смеси  $H_2O - CO_2$  могут быть привлечены для выяснения  $P - T$  условий выплавления гранитной магмы при региональном метаморфизме, а также для оценки в этом процессе величин парциальных давлений воды и углекислоты.

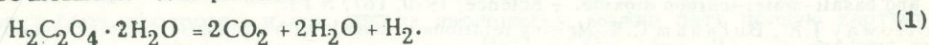
#### ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев А.П. Новые разработки аппаратуры для гидротермальных синтезов. - Тезисы докл. на IX Совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Иркутск, 1973.
- Кадик А.А., Луканин О.А. Поведение воды и углекислоты в магматических процессах, определяемое их растворимостью. - Геохимия, 1973, № 2.
- Кадик А.А., Луканин О.А., Лебедев Е.Б., Коровушкина Э.Е. Совместная растворимость воды и углекислоты в расплавах гранитного и базальтового состава при высоких давлениях. - Геохимия, 1972, № 12.
- 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., Бакуменко И.Т., Добрецов Н.Л., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Физико-химические условия глубинного петрогенеза. - Геол. и геофиз., 1970, № 4.
- Соболев В.С., Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев Н.В., Хлестов В.В. Проблемы метаморфических фаций и задачи экспериментальных исследований. - Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Экспериментальное моделирование природных процессов. "Наука", 1971.
- Хитаров Н.И., Ренгартен Е.В. К геохимии углекислоты в гранитных интрузиях. - Геохимия, 1956, № 2.
- Hill R.E.T., Boettcher A.L. Water in the earth's mantle: Melting curves of basalt-water and basalt-water-carbon dioxide. - Science, 1970, 167, N 13.
- Holloway J.R., Burnham C.W. Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure. - J. Petrol., 1972, 13, N 1.
- Holloway J.R., Burnham C.W., Millhollen G.L. Generation of  $H_2O - CO_2$  mixtures for use in hydrothermal experimentation. - J. Geophys. Res., 1968, 73, N 20.
- Millhollen G.L. Melting of nepheline syenite with  $H_2O$  and  $H_2O + CO_2$  and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting. - Amer. J. Sci., 1971, 270, N 3.
- Piwnskii A.J., Wyllie P.J. Experimental studies of igneous rock series: A zoned pluton in the Wallowa batholith, Oregon. - J. Geol., 1968, 76, N 2.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F. Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. - Amer. J. Sci., 1959, 257, 648-655.

## К МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЙ В ЛИКВИДУСНОЙ ОБЛАСТИ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ С $\text{H}_2\text{O}$ И $\text{CO}_2$

Закалочная ампульная методика Горансона (Goranson, 1931) до настоящего времени остается практически единственным способом фиксации концентрационных соотношений в расплавах с летучими при температурах выше ликвидуса. Применяя этот способ в условиях давления сложного флюида  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , мы по-прежнему большое внимание уделяем методике эксперимента, которая определяет получение корректных величин растворимости как физико-химической основы петрологических выводов (Островский, Орлова, 1968). Исследуемый силикат вместе с определенным количеством шавелевой кислоты (в некоторых случаях с добавлением воды) в запаянной платиновой ампуле помещают в бомбу. Подробно аппаратура и схема проведения опытов описана ранее. В данной работе мы предполагали определить состав сложного флюида при диссоциации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , выявить оптимальный режим насыщения водой и углекислотой силикатных расплавов, приводящий к образованию при закалке гомогенного стекла без кристаллических или газовой-жидких включений, и, наконец, получить информацию о формах стабилизации углекислоты в закаленных стеклах (расплавах).

Состав газовой фазы. По экспериментальным данным Холлоуэя и др. (Holloway et al., 1968), диссоциация дигидрата шавелевой кислоты в  $\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{40}$  ампулах при 500–1000°C и 1–7,5 кбар на 95% протекает с образованием эквимолекулярной смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , если летучесть  $\text{H}_2$  равна или меньше  $f_{\text{H}_2}$  при диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  в равновесии с кварц-фаялит-магнетитовым буфером. Результаты опытов подтверждены расчетом (Holloway, Burnham, 1972). Нами проанализирован состав газовой фазы при диссоциации  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в несколько отличных условиях: парциальное давление  $\text{H}_2$  определяется не буферными смесями, а скоростью диффузии  $\text{H}_2$  из ампулы. Внешнее давление при 1000°C создавалось инертным газом в бомбе конструкции И.А.Островского, а при более низких температурах – водой в трубках Татла. Стехиометрия предварительно перекристаллизованного и высушенного над  $\text{CaCl}_2$  реактива  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  установлена титрованием стандартным раствором  $\text{KMnO}_4$  (Пономарев, 1951). В газовой фазе ампул, сохранивших герметичность после опыта, методом газо-адсорбционной хроматографии измерены объемы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ . Анализ выполнен Э.С. Александровой в Лаборатории газового анализа ИГЕМ АН СССР (табл. 1). Количество  $\text{CO}_2$  в платиновой ампуле рассчитывали для реакции



Объем  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, по аналитическим данным, составляет в среднем 92% рассчитанного для температурного интервала 600–1200°C. При этом количество окиси углерода:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , метана:  $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ , а также водорода пренебрежимо мало. Таким образом, диссоциация  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в платиновых ампулах без буферных смесей практически полностью протекает по уравнению (1) в температурном интервале 600–1200°C и при давлениях до 4000 атм с образованием эквимолекулярной смеси воды и углекислоты.

Насыщение силикатных расплавов под давлением смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Для изучения растворимости воды и углекислоты были приготовлены стекла. Стекло эльджуртинского гранита получено переплавлением природного материала. Стекло, соответствующее по составу тройному минимуму для 2 кбар в системе альбит – ортоклаз – кварц – вода (обозначим его 25–2000), стекло в системе диопсид – анортит получены переплавлением гелей, синтезированных из реактивов (Hamilton, Henderson, 1968). В табл. 2 при-

Таблица 1

Состав газовой фазы (в см<sup>3</sup>)

№ опыта	$P_{\text{общ}}$ , атм	$T$ , °C	Время, час	$H_2$	$CH_4$	CO	$CO_2$	$CO_2$ (расчет)	Загрузка ампулы
58НС	1650	610	5	Нет	0,003	Нет	1,82	2,2	Стекло <i>Аб-Орт-Кв.</i> $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
31НС	1500	800	28	0,11	0,034	0,08	3,0	3,34	То же
9НС	3000	1000	5,5	Не опр.	Не опр.	Не опр.	4,5	4,6	Стекло эльджуртинского гранита, $H_2O$ , $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
34НС	4000	1000	28	Нет	Нет	Нет	4,56	4,70	Стекло <i>Аб-Орт-Кв.</i> $H_2O, H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$
46НС	4100	1200	2	"	"	"	1,58	1,67	Стекло <i>Ди-Ан.</i> $H_2O, H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

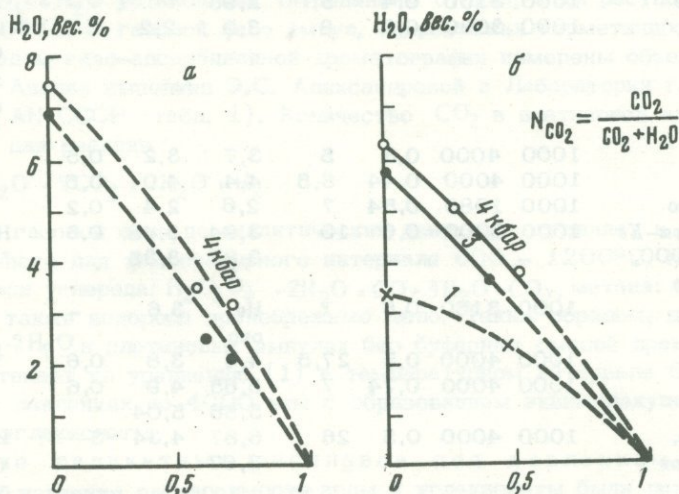
Таблица 2

Содержания  $H_2O$  и  $CO_2$  в расплавах систем силикат -  $H_2O$  -  $CO_2$ , полученные микровариантом метода Пенфильда в сочетании с определением потери веса при прокаливании

№ опыта	Силикат	$T$ , °C	$P_{\text{общ}}$ , атм	$N_{H_2O}$ в газе	Время, час	П.п.п.	$H_2O$ $CO_2$		Примечание
							вес. %		
9НС	Стекло эльджуртинского гранита, крупка	1000	3000	0,34	5,5	2,92	Не опр.	-	Насыщение исходного стекла
12НС	То же	1000	3100	0,4	5	2,98	"	-	То же
19НС	" "	1000	3030	0,3	8	3,0	2,2	-	Избыточная $CO_2$ в газозо-жидких включениях (?)
21НС	" "	1000	4000	0,3	5	3,7	3,2	0,5	
22НС	" "	1000	4000	0,44	5,5	4,4	4,0	0,5	
33НС	Стекло	1000	1080	0,54	7	2,6	2,4	0,2	
38НС	<i>Аб-Орт-Кв</i> 25-2000, крупка	1000	3000	0,6	10	3,94 3,87	3,48 3,35	0,5	Насыщение "сверху"
48НС		1000	3160	0,6	7	Не опр.	3,6	-	
34НС		1000	4000	0,5	27,5	4,4	3,8	0,6	
39НС		1000	4000	0,74	7	5,65 5,56	4,9 5,04	0,6	
32НС	То же, порошок	1000	4000	0,5	26	6,87 7,67	4,34	~3	Избыточная $CO_2$ в газозо-жидких включениях
45НС	Стекло <i>Ди-Ан.</i>	1200	4000	0,5	2	4,11	4,0	-	
45НС	порошок	1200	4000	0,4	2	2,93	2,96	-	

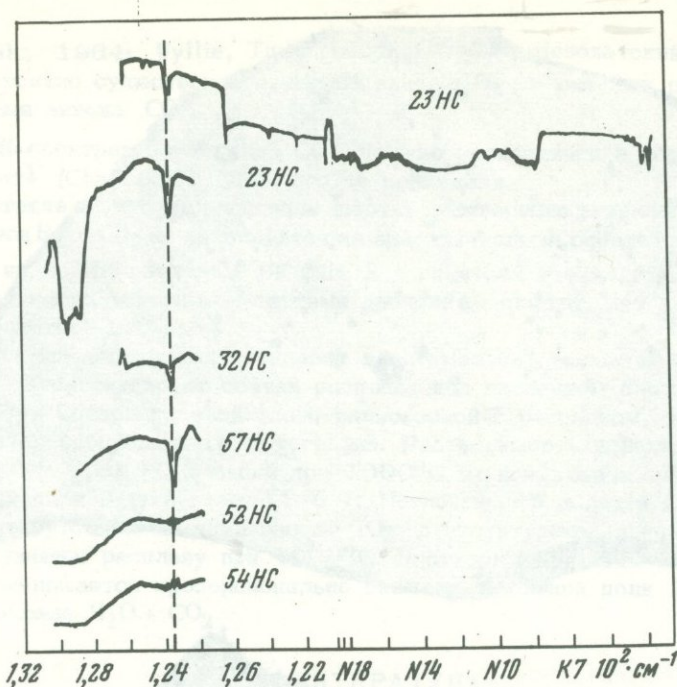
ведены экспериментальные данные по растворимости воды и углекислоты. Концентрации летучих компонентов определяли в гомогенных закаленных стеклах микровариантом метода Пенфильда в сочетании с определением потери веса при прокаливании (Орлова, 1973). Для анализа достаточно 40–50 мг стекла. Метод определения  $H_2O$  и  $CO_2$  из микронавесок особенно важен в данном случае, так как в экспериментах при  $P_{общ} > P_{H_2O}$  значительно возрастает вязкость расплава, поэтому и навеска исходного силиката при изучении равновесий в ликвидусной области должна быть очень небольшой. Параллельные определения  $H_2O$  и  $CO_2$  показывают хорошую воспроизводимость и, очевидно, равновесное насыщение около 100 мг стекла при относительно большой мольной доле воды в газовой фазе.

Исходное стекло заплавляли в платиновые ампулы в виде крупки размером 0,25 – 2 мм. Если взять порошок стекла, то при прочих равных условиях (опыты 32НС и 34НС) получается продукт с большим количеством газожидких включений. "Захваченное" количество углекислоты в них составляет несколько весовых процентов. Опыты по насыщению гранитного стекла в виде порошка, однако, интересны тем, что показывают возможность сохранности в составе стекла при закалке по крайней мере 3–4 вес.%  $CO_2$ . Если при многочасовой выдержке не происходит полное разделение жидкой и газовой фаз вследствие значительной вязкости кислого силикатного расплава, то по той же причине в ходе 2–3-минутной закалки не может перейти в закалочную газовую фазу ощутимое количество растворенной в жидкости  $CO_2$ . Поэтому в гомогенном закаленном стекле с содержанием десятых долей весовых процентов  $CO_2$ , которое получается в экспериментах с кислыми расплавами под давлением смеси  $H_2O + CO_2$ , действительно фиксируется состав расплава. При выбранном режиме (насыщение около 100 мг осколков силикатного стекла размером 0,25–2 мм в течение 5 – 7 час) более детально изучена растворимость  $H_2O$  и  $CO_2$  в синтезированном силикате 25–2000, представляющем упрощенный безжелезистый гранит. Определение растворимости в природном граните осложняется неизменным появлением при закалке в стекле кристаллических фаз и относительно большего количества газожидких включений. Данные по растворимости  $CO_2$  в расплаве упрощенного гранита характеризуют возможное содержание этого компонента в природных кислых магмах при 1000°C и давлениях до 4000 атм.



Фиг. 1. Растворимость  $H_2O$  в гранитных расплавах при 1000°C и  $P_{общ}$  до 400 атм в зависимости от  $N_{H_2O}$  во флюиде  $H_2O + CO_2$

а – эльджуртинский гранит; б – Аб-Ор-Кв 25-2000

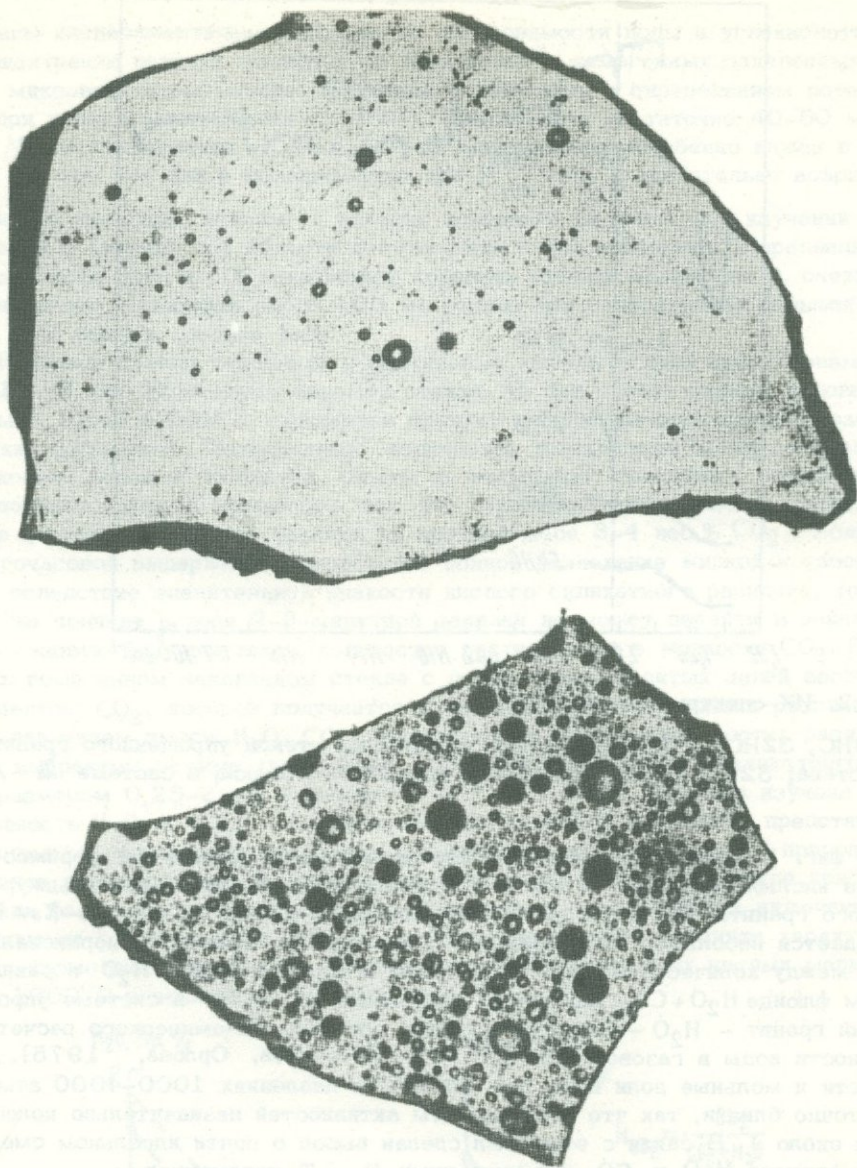


Фиг. 2. ИК-спектры поглощения

23HC, 32HC, 57HC - пластины закаленных стекол упрощенного гранитного состава; 52HC, 54HC - пластины закаленного стекла в системе  $\text{Ca} - \text{An}$ .

На фиг. 1 показана зависимость изобарно-изотермической растворимости воды в кислых расплавах от состава газовой фазы. В случае как эльджуртинского гранита, так и тройного изобарического минимума  $\text{Ab} - \text{Or} - \text{Kfs} - \text{H}_2\text{O}$  наблюдается небольшое положительное отклонение от прямой пропорциональности между количеством  $\text{H}_2\text{O}$  в расплаве и мольной долей  $\text{H}_2\text{O}$  в равновесном флюиде  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ; Данные по растворимости  $\text{H}_2\text{O}$  в системе упрощенный гранит -  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  использованы для термодинамического расчета активности воды в газовой фазе  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (Рябчиков, Орлова, 1975). Активности и мольные доли воды при  $1000^\circ\text{C}$  и давлениях  $1000 - 4000$  атм достаточно близки, так что коэффициенты активностей незначительно колеблются около 1. В связи с этим был сделан вывод о почти идеальном смешении флюидов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при указанных  $P - T$  параметрах.

Стабилизация углекислоты в силикатных расплавах. Действие углекислоты в системах силикат -  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  резко отличается от хорошо изученного влияния чистой надкритической воды. Вода в расплаве в значительной мере диссоциирована. С помощью ИК-спектроскопии было обнаружено присутствие в закаленных стеклах (расплавах) молекулярной и гидроксильной формы воды (Орлова, 1962). В ИК-спектрах поглощения (фиг. 2) плоскополированных пластин, приготовленных из закаленных стекол в экспериментах под давлением смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ , отчетливо проявляется поглощение в области  $2356 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное валентным антисимметричным колебанием  $\text{CO}_2$  (Сукнев и др., 1971). Обр. 23HC, 32HC, 57HC представляют собой гранитные стекла (расплавы). Состав стекла, толщина и площадь пластин обр. 23HC, 32HC почти идентичны, но в однородном стекле обр. 23HC (фиг. 3, А) содержится 0,5 вес.%  $\text{CO}_2$ , а в стекле обр. 32HC с большим количеством газовой-жидких включений (см. фиг. 3, Б) - около 3 вес.%  $\text{CO}_2$ . Сравнивая спектры этих образцов в области  $2356 \text{ см}^{-1}$ , не об-



Фиг. 3. Общий вид пластин стекла, увел. 30

А - опыт 23НС, в составе гомогенного стекла 0,5 вес.%  $\text{CO}_2$ ; Б - опыт 32НС, в большом количестве газовой-жидких включений содержится около 3 вес.%  $\text{CO}_2$

наруживаем корреляции между интенсивностью поглощения и суммарным количеством  $\text{CO}_2$ . Аналогично интенсивность поглощения не возрастает и в спектрах гидротермального кварца с увеличением количества газовой-жидких включений, содержащих углекислоту (Доломанова, Власова, 1974). Поглощение в области  $2356 \text{ см}^{-1}$  обусловлено колебаниями молекулярного  $\text{CO}_2$  в структуре гомогенного стекла (расплава). Трудно что-либо сказать об образовании карбонатных ионов в расплаве, хотя, по мнению ряда исследователей

(Roy et al., 1964; Wyllie, Tuttle, 1959; Скрыбин, Новохатский, 1972), наиболее вероятно существование растворенной  $\text{CO}_2$  в окисных расплавах именно в форме аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ .

На ИК-спектрах поглощение  $\text{CO}_3^{2-}$  должно проявляться в области 1400–1500  $\text{cm}^{-1}$  (Chao, 1971). Мы его не наблюдали.

Для стекла в системе диопсид – анортит растворение углекислоты под давлением смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  не фиксируется ни аналитическими определениями (см. табл. 2, 45НС), ни на ИК-спектрах. На фиг. 2 в спектрах стекол обр. 52НС, 54НС, представляющих расплавы в системе диопсид – анортит, нет полосы поглощения в области 2356  $\text{cm}^{-1}$ .

При насыщении кислых расплавов в оптимальных условиях закаленный ампульный метод фиксирует состав расплава под давлением сложного флюида  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Состав газовой фазы, равновесной с расплавом, определен методом газо-адсорбционной хроматографии. Растворимость углекислоты не превышает (0,5–0,6)  $\pm 0,2$  вес.% при 1000°C, максимальном давлении 4000 атм и мольной доле  $\text{H}_2\text{O}$  в газе 0,3–0,7. Поглощение в области 2356  $\text{cm}^{-1}$  отражает присутствие молекулярного  $\text{CO}_2$  в структуре закаленного стекла, соответствующего расплаву при 1000°C. Растворимость воды в гранитных расплавах уменьшается пропорционально снижению мольной доли  $\text{H}_2\text{O}$  в равновесном флюиде  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Доломанова Е.И., Власова Е.В. Распределение углекислоты в кварцах оловорудных месторождений Забайкалья (по данным ИК-спектроскопии). – Записки Всес. мин. об-ва, 1974, 103, вып. 6.
- Орлова Г.П. О растворимости воды в альбитовом расплаве под давлением. – В кн.: Труды VI Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1962.
- Орлова Г.П. К методике определения  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , растворенных в силикатных расплавах под давлением (по анализам закаленных стекол). – Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 9.
- Островский И.А., Орлова Г.П. Об экспериментальных исследованиях равновесий при высоких давлениях. – Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 9.
- Пономарев А.И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Изд-во АН СССР, 1951.
- Рябчиков И.Л., Орлова Г.П. Фазовые взаимоотношения в гранитных магмах при  $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$ . – В кн.: Гранитообразование и летучие. Северо-Уральское изд., 1975.
- Скрыбин В.Г., Новохатский И.А. Влияние  $\text{CO}_2$  на вязкость расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . – Неорган. материалы, 1972, № 7.
- Сукнев В.С., Кицул В.И., Лазебник Ю.Л., Бровкин А.А. О присутствии и количественной оценке  $\text{CO}_2$  в кордиеритах, по данным инфракрасной спектроскопии и химического анализа. – Докл. АН СССР, 1971, № 4.
- Chao G.J. Carletonite,  $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{F}, \text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from Mount St. Hilaire, Quebec. – Amer. Mineralogist, 1971, N 11–12.
- Goranson R.W. The solubility of water in granitic magmas. – Amer. J. Sci., 1931, p. 482–502.
- Hamilton D.L., Henderson C.M.B. The preparation of silicate compositions by gelling method. – Mineral. Mag., 1968, N 282.
- Holloway J.R., Burnham C.W. Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure. – J. Petrol., 1972, 13, N 1.
- Holloway J.R., Burnham C.W., Millhollen G.L. Generation of  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  mixtures for use in hydrothermal experimentation. – J. Geophys. Res., 1968, 73, N 20.
- Roy D.M., Faile S.P., Tuttle O.F. Effect of large concentration of dissolved gas on properties of glasses. – Phys. Chem. Glass, 1964, N 6.
- Wyllie P. J., Tuttle O.F. Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. – Amer. J. Sci., 1959, 648–655.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЫ В БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВАХ

Для опытов подобраны породы, моделирующие по химизму эволюционный ряд формации сибирских траппов (Альмухамедов, 1972). Положение точек составов пород на диаграмме дифференциации в сопоставлении с общим направлением фракционирования трапповой магмы Сибирской платформы *in situ* показано на фиг. 1.

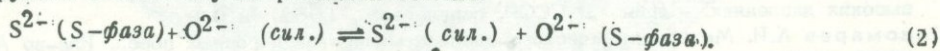
Растворимость серы определяли методом изучения стекол, полученных при закалке базальтового расплава после взаимодействия его с избыточным количеством синтетического троилита. Равновесие достигалось путем предварительного перегрева расплава до 1500°C с последующим постепенным снижением температуры и выдержкой расплава в режиме от 40 мин до 2 час. Закалку проводили в токе инертного газа со скоростью до 500 град/мин.

Концентрацию серы в стеклах определяли с помощью рентгеновского микроанализатора MS-46 "Камека". Чувствительность метода 0,03 вес.% S при точности  $\pm 10\%$ .

Хотя парциальное давление кислорода  $P_{O_2}$  в ходе опытов не контролировали, расчеты равновесной величины  $P_{O_2}$ , выполненные по методу Дж. Кеннеди (1950) на основе исследования реакции:

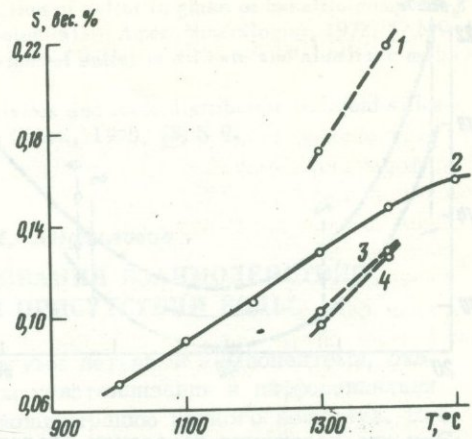
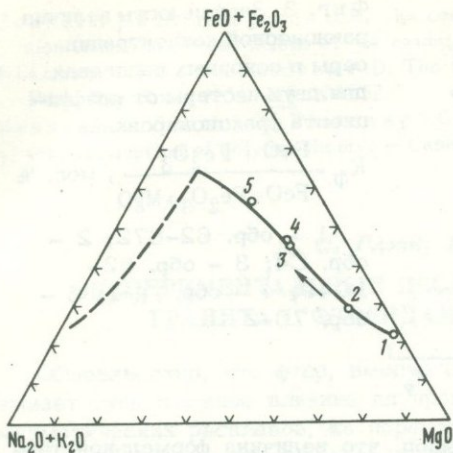


показывают, что величина  $P_{O_2}$  была достаточно низкой и не превышала  $n \cdot 10^{-6}$  атм. С учетом данных Финчема и Ричардсона (Fincham, Richardson, 1954), а также Конноли и Хейтона (Connolly, Haughton, 1972) о формах нахождения серы в силикатных расплавах в зависимости от величины  $P_{O_2}$  можно сделать вывод, что в проведенных нами экспериментах сера находилась преимущественно в сульфидной форме. Ее растворимость в расплаве контролируется в этом случае реакцией обмена:



Возможность протекания реакции (2) установлена Я.И. Ольшанским (1951), показавшим образование пирротин-вюститовых ассоциаций при исследовании равновесия железистых силикатных расплавов на основе  $Fe_2SiO_4$  и сульфида железа. В наших опытах это подтверждается фазовым анализом на серу стекол, полученных в предварительных экспериментах: фазовый анализ показал отсутствие сульфидной серы. Полученные результаты приведены на фиг. 2 и 3.

Абсолютные значения равновесной концентрации серы в базальтовых расплавах колеблются в пределах 0,071–0,200, не превышая 0,217 вес.%. Это значительно ниже данных, полученных Я.И. Ольшанским (1951) для железистых силикатных расплавов, содержащих добавки CaO, MgO и  $Al_2O_3$ . В то же время наши результаты для температур, близких к температурам силикатного ликвидуса базальтовых магм (1100–1200°C), согласуются с последними данными Конноли и Хейтона (Connolly, Haughton, 1972) по растворимости серы в базальтовом расплаве при 1200°C (состав базальта, к сожалению, в упомянутой работе не указан) и близки к данным Финчема и Ричардсона (Fincham, Richardson, 1954) для некоторых бинарных силикатных расплавов, в том числе расплавов системы FeO–SiO<sub>2</sub>. Слишком большие величины растворимости серы, полученные Я.И. Ольшанским, обусловлены, по-видимому, тем, что им не учтена возможность существования взвешенной избыточной сульфидной фазы в силикатном расплаве (Альмухамедов, 1971), гравитационное осаждение которой не всегда достигается в ходе опытов.



Фиг. 1. Положение точек составов пород, используемых в эксперименте, на тройной диаграмме относительно линии фракционирования трапшовой магмы Сибирской платформы (Альмухамедов, 1972). Здесь и на фиг. 3 стрелкой показано направление дифференциации

1 - обр. 62-672; 2 - обр. С4; 3 - обр. 62-1049; 4 - обр. TR-1; 5 - обр. 70-2

Фиг. 2. Зависимость растворимости серы в базальтовых расплавах от температуры

1 - обр. 62-672; 2 - обр. TR-1; 3 - обр. 62-1049; 4 - обр. С4

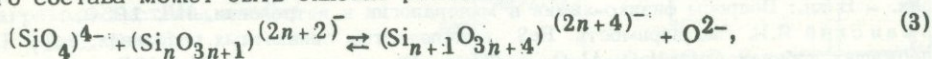
Температурная зависимость растворимости серы в базальтовых расплавах приведена на фиг. 2. Наиболее полные данные получены для состава TR-1, близкого по химизму к среднему траппу Сибирской платформы. Установленная зависимость, приближающаяся к линейной, свидетельствует об увеличении растворимости серы с повышением температуры. Следует подчеркнуть, однако, что силикатная часть состава TR-1 при 1000 и 1100°C не является однофазной: в ней присутствуют (до 20 объемн.% при 1100°C и 35-40% объемн.% при 1000°C) кристаллические фазы, представленные, по данным рентгеноструктурного анализа, пироксеном и в меньшей степени - оливином. В связи с этим состав расплава при указанных температурах не отвечает исходному.

Влияние изменения состава расплава в соответствии с линией фракционирования базальтовой магмы (см. фиг. 1) на величину растворимости серы показано на фиг. 3. Более высокие концентрации серы характерны не только для относительно железистых пород, но также и для относительно магнезиальных. Несмотря на незначительное число полученных точек можно предположить наличие минимума растворимости при составах, несколько более основных, чем средний трапп.

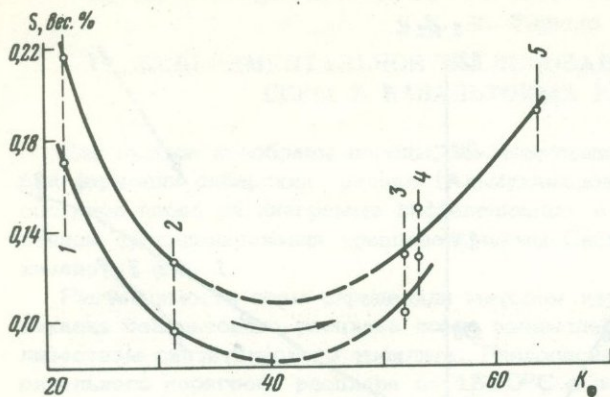
Анализируя найденные значения растворимости серы в базальтовых расплавах в зависимости от температуры и состава, необходимо иметь в виду следующее.

1. Сера в силикатных расплавах замещает кислород, относящийся к группировкам "свободной" окиси металла (Fincham, Richardson, 1954; Альмухамедов, 1971).

2. Равновесие анионных структурных единиц силикатных расплавов основного состава может быть описано реакцией:



где  $\text{O}^{2-}$  - ионы кислорода, связанные только с катионами металлов (Masson et al., 1970).



Фиг. 3. Зависимость величин равновесной концентрации серы в основных расплавах для двух изотерм от коэффициента фракционирования

$$K_f = \frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}, \text{ мол. } \%$$

1 - обр. 62-672; 2 - обр. С4; 3 - обр. 62-1049; 4 - обр. TR-1; 5 - обр. 70-2

Эти два положения позволили сделать вывод, что величина формальной термодинамической активности окиси металла в силикатном расплаве ( $a_{\text{MeO}}$ ) может служить мерой растворимости в нем серы.

С изложенных позиций достаточно хорошо объясняются полученные в наших экспериментах результаты. Увеличение растворимости серы при повышении температуры обусловлено, вероятно, изменением константы равновесия реакции (3) вследствие эффекта термической деполимеризации структурных группировок расплава. Экспериментально это показано для системы  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$  (Charette, Flengas, 1968; данные авторов) и выражается в незначительном, но отчетливом увеличении  $a_{\text{PbO}}$  при повышении температуры расплава.

Фракционирование основной магмы определяется, как известно, выделением в начальные стадии кристаллизации минералов с наименее полимеризованными сетками анионного каркаса - оливинов и пироксенов. Это способствует уменьшению основности остаточных жидкостей и параллельному уменьшению  $a_{\text{MeO}}$  (Masson et al., 1970). Однако при эволюции траппового расплава *in situ* наблюдается прогрессивное увеличение железистости остаточных жидкостей главным образом за счет уменьшения концентрации магния (см. фиг. 1). Поскольку железо в качестве катиона-модификатора сдвигает равновесие структурных единиц в сторону увеличения  $a_{\text{MeO}}$  больше, чем другие главные компоненты базальтовых магм, можно полагать, что увеличение железистости остаточных расплавов нивелирует и на конечных этапах дифференциации подавляет уменьшение активности окиси металла за счет уменьшения основности системы. Это сказывается в появлении двух максимумов растворимости серы в исследованном эволюционном ряду (см. фиг. 3). Установленные закономерности имеют петрологическое значение (Альмухамедов и др., 1973).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Альмухамедов А.И. К вопросу о растворимости серы в силикатных расплавах. - В кн.: Ежегодник-1970 СибГЕОХИ. Иркутск, 1971.
- Альмухамедов А.И. Некоторые черты докамерной дифференциации базальтовой магмы (на примере сибирских траппов). - Геол. и геофиз., 1972, № 1.
- Альмухамедов А.И. К геохимии серы в процессах эволюции в силикатных расплавах. - Геохимия, 1974, № 1.
- Альмухамедов А.И., Медведев А.Я., Перфильева Л.А., Тароев В.К. О поведении серы в процессе фракционирования базальтовой магмы. - В кн.: Ежегодник-1972 СибГЕОХИ. Иркутск, 1973.
- Кеннеди Дж. Равновесие между летучими и окислами железа в изверженных породах. - В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрологии. ИЛ, 1950.
- Ольшанский Я.И. Растворимость  $\text{FeS}$  в железистых силикатных расплавах, содержащих добавки  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . - Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия петрогр., 1951, вып. 137, № 40.
- Charette G.G., Flengas S.N. Thermodynamic properties of  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$  slag by e. m. f. measurements. - Canad. Metall. Quart., 1968, 7, N 4.

- Connolly J.W.D., Haughton D.R. The coordination of sulfur in glass of basaltic composition formed under conditions of low oxidation potential. — Amer. Mineralogist, 1972, 57, N 9—10.
- Fincham C.J.B., Richardson F.D. The behaviour of sulfur in silicate and aluminate melts. — Proc. Roy. Soc., 1954, 223, N 1152.
- Masson S.R., Smith J.B., White way S.G. Activities and ionic distribution in liquid silicates: application of polymer theory. — Canad. J. Chem., 1970, 48, N 9.

Д. С. Глюк, В. Н. Анфилогов

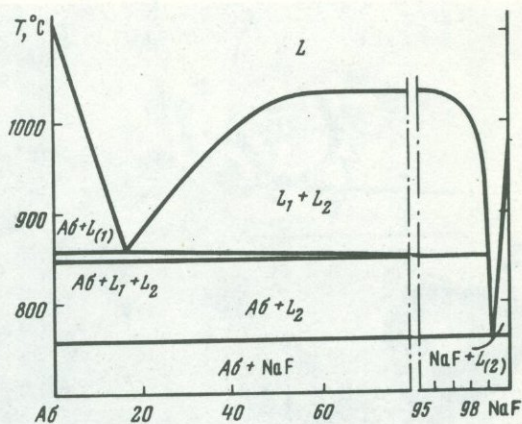
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТА С ФТОРИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Общеизвестно, что фтор, вместе с другими летучими компонентами, оказывает существенное влияние на процессы кристаллизации и дифференциации магматических расплавов, на перенос и концентрацию рудного вещества. Его соединения понижают вязкость и температуру кристаллизации силикатных расплавов, влияют на устойчивость многих кристаллических фаз. Все это свидетельствует о важности изучения поведения фтора в силикатных системах как в теоретическом отношении, так и с точки зрения геологической практики.

Тем не менее экспериментальных исследований силикатных систем с фтором и особенно с фтором и водой очень мало. С фтором и водой изучены лишь три системы: альбит —  $H_2O-HF$ , гранит —  $H_2O-HF$  и альбит —  $H_2O-NaF$ ; это работы Вилли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1961) и Костера ван Гросса и Вилли (Koster van Gross, Wyllie, 1968). Однако эти исследования либо не завершены (системы с  $HF$ ), либо содержат ошибочные выводы — в системе альбит —  $H_2O-NaF$  Костер ван Гросс и Вилли приняли поле ликвации за поле кристаллического фторида натрия.

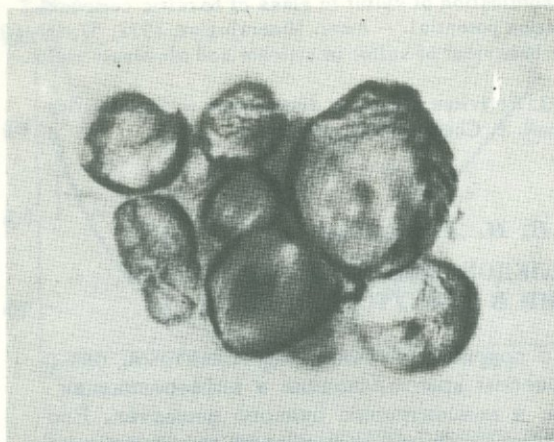
В нашу задачу входило изучение фазовых отношений в кислых силикатных системах с фтором и водой. За основу принята система "субэвтектический гранит" —  $H_2O$ , в которую мы вводили фтор в составе фторидов натрия, калия, кальция и плавиковой кислоты. Опыты проводили в запаянных золотых ампулах на установке с внешней поддержкой давления, которое принято равным  $1000 \text{ кг/см}^2$ . Методика проведения экспериментов изложена ранее (Анфилогов и др., 1973; Глюк, Анфилогов, 1973<sub>1</sub>).

Предварительно была изучена система альбит —  $NaF$ , в которой выявлено широкое поле расслоения расплава на силикатный и фторидный. Эвтектический расплав этой системы содержит до 99 вес.%  $NaF$  и лишь около 1 вес.% силикатного материала. Эти опыты показали ошибочность вывода Костера ван Гросса и Вилли об отсутствии ликвации в системе альбит —  $NaF$ . Предварительная диаграмма системы альбит —  $NaF$  представлена на фиг. 1. Рассло-



Фиг. 1. Схематическая фазовая диаграмма системы альбит —  $NaF$  (Д.С. Глюк)

$Ab$  — альбит;  $L$  — гомогенный расплав;  $L_1$  — силикатный расплав;  $L_2$  — фторидный расплав



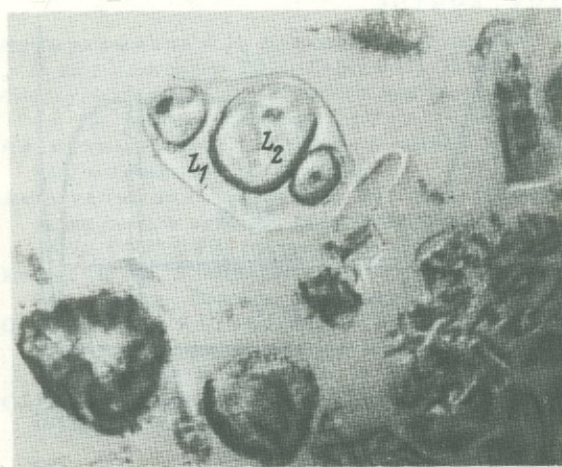
Фиг. 2. Ликвация. Округлые выделения раскристаллизованного фторидного расплава ( $L_2$ ) "цементируются" силикатным стеклом ( $L_1$ ). Система альбит - NaF. Состав шихты (в вес.%): альбит - 1, NaF - 99;  $T=925^\circ\text{C}$ , увел. 100, без анализатора

ние расплава отмечается также и в системе альбит -  $\text{H}_2\text{O}$ -NaF. Характер ликвации виден на фиг. 2 и 3.

В системе гранит -  $\text{H}_2\text{O}$ -NaF (Анфилов и др., 1973) температура солидуса снижается на  $170-180^\circ\text{C}$  по сравнению с системой гранит -  $\text{H}_2\text{O}$  при добавлении в шихту 10 вес.% NaF. При больших содержаниях NaF наблюдается расслоение расплава на силикатный и фторидный. Ликвация отмечается как выше, так и ниже линии ликвидуса. Котектический состав системы гранит -  $\text{H}_2\text{O}$  - NaF, как и в "сухой" системе гранит - NaF, находится в интервале содержаний NaF в шихте 99-100%. Температура котектики  $580^\circ\text{C}$ .

В системе с KF при 15 вес.% KF в шихте температура солидуса системы понижается до  $300^\circ\text{C}$  (снижение относительно системы гранит -  $\text{H}_2\text{O}$  около  $460^\circ\text{C}$ ), а температура ликвидуса при том же содержании KF уменьшается всего на  $50^\circ\text{C}$  (Глюк, Анфилов, 1973<sub>2</sub>). При содержаниях в шихте более 15 вес.% KF расплав расслаивается на силикатный и фторидный. Растворимость силикатных компонентов во фторидном расплаве зависит от температуры: при  $250^\circ\text{C}$  - 5 вес.%, а при  $650^\circ\text{C}$  - около 20 вес.%. Фторидный расплав этой системы способен растворять также до 30 вес.% воды при температурах выше  $600^\circ\text{C}$ . При понижении температуры он постепенно превращается в концентрированный водный раствор. Ниже  $550^\circ\text{C}$  в системе образуется неизвестная кристаллическая фаза (по-видимому, минерал из группы калиевых цеолитов - средний показатель преломления  $1,506-1,507$ ).

В системе с HF (Глюк, Анфилов, 1973<sub>1</sub>) первые 2 вес.% HF снижают температуру солидуса системы до  $640^\circ\text{C}$  (на  $120^\circ$  относительно систе-



Фиг. 3. Ликвация. Округлые включения раскристаллизованного фторидного расплава ( $L_2$ ) в силикатном стекле ( $L_1$ ). Система альбит -  $\text{H}_2\text{O}$  - NaF. Состав шихты (в вес.%): альбит - 50, NaF = 50; в системе 25 вес.%  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $T=750^\circ\text{C}$ , увел. 100, без анализатора.

мы гранит -  $H_2O$ ), а дальнейшее увеличение концентрации  $HF$  повышает ее до  $690^\circ C$ . Такое сложное поведение линии солидуса системы обусловлено последовательным разложением минералов шихты плавиковой кислотой, в результате чего образуются фториды щелочных металлов ( $KF, NaF$ ) и соответственно снижается температура солидуса системы, а твердофазная часть системы прогрессивно обогащается тугоплавкими минералами (топаз, кварц), что приводит к последующему повышению температуры солидуса. Температура ликвидуса системы снижается незначительно при любых содержаниях фтора в системе. В интервале содержаний  $HF$  от 2 до 10 вес.% расплав расслаивается на силикатный и фторидный, основу которого составляют фториды натрия, калия и алюминия, образовавшиеся при разложении полевых шпатов. При содержании более 10 вес.%  $HF$  все компоненты системы находятся в растворе, а при температуре выше ликвидуса существует фторидный расплав. При температурах ниже  $750^\circ C$  и содержаниях менее 8 вес.%  $HF$  в системе присутствует топаз, образующийся за счет полевых шпатов. В поле устойчивости кварца при содержаниях более 8 вес.%  $HF$  появляется фтористая кремнекислородная кристаллическая фаза (фтористый кварц) - псевдооктаэдрические тетрагонально-дипирамидальные кристаллы, состав которых определялся на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 "Камека-3".

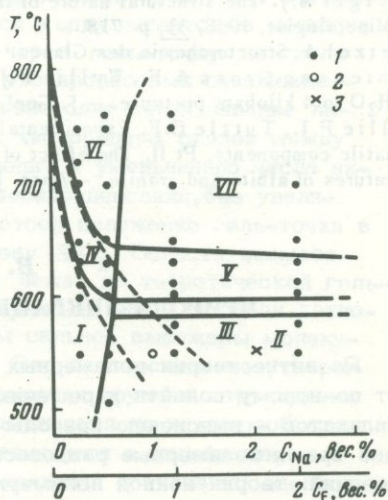
Растворимость фтора в силикатных расплавах всех описанных выше водных систем не превышает 1-2 вес.%. В системе с  $CaF_2$  она еще ниже. Здесь даже 0,5 вес.% фтора приводит к появлению самостоятельного фторидного расплава. Следовательно, активность фтора, связанного с кальцием, чрезвычайно низка. Температуры ликвидуса и солидуса в этой системе понижаются незначительно при любых содержаниях фтора в системе.

Общей чертой всех изученных систем, обусловленной присутствием фтора, является существование широких полей расслоения расплава на силикатный и фторидный. Однако, как видно из фазовых диаграмм, различные соединения фтора по-разному влияют на фазовые отношения в системе при одинаковом содержании фтора. По-видимому, это может свидетельствовать о существенном влиянии катионных частей соединений.

Это подтверждают также результаты наших опытов в системе гранит -  $H_2O$  с гидроокислами и фторидами одних и тех же металлов. Так, в системе с  $NaOH$  температуры солидуса и ликвидуса понижаются значительно сильнее, чем в системе с  $NaF$  (фиг. 4). Подобные соотношения отмечаются также при проведении параллельных опытов в системе гранит -  $H_2O$  с добавками  $KOH$  и  $KF, LiOH$  и  $LiF$ . По-видимому, на основании результатов этих опытов можно достаточно уверенно говорить об определяющем значении катионных частей фторидных соединений во фторидно-силикатных системах.

Фиг. 4. Фазовые отношения в системах гранит -  $H_2O$  -  $NaF$  и гранит -  $H_2O$  -  $NaOH$

1 - опыты в системе с  $NaF$ ; 2 - равновесие  $Kв + Аб + L + v$  (водная фаза) в системе с  $NaOH$ ; 3 - равновесие  $L + v$  в системе с  $NaOH$ ;  $C_{Na}$  - количество натрия, введенного в систему в составе  $NaF$  или  $NaOH$ ;  $C_F$  - количество фтора, введенного в систему в составе  $NaF$ . Равновесия в системе гранит -  $H_2O$  -  $NaF$ : I -  $KПШ + Аб + Kв + v$ ; II -  $KПШ + Аб + Kв + NaF + v$ ; III -  $Аб + Kв + L_2 + v$ ; IV -  $Аб + Kв + L_1 + v$ ; V -  $Аб + L_1 + L_2 + v$ ; VI -  $L_1 + v$ ; VII -  $L_1 + L_2 + v$



В настоящее время для объяснения влияния фтора на свойства силикатных расплавов применяется гипотеза Дитцеля – Бюргера (Dietzel, 1941; Buerger, 1948), основанная на признании за фтором способности разрывать кремнекислородные мостиковые связи. Однако некоторые факты не могут быть объяснены только с этой точки зрения. По мнению Л.Н. Когарко и Л.Д. Кригмана (1970), фтор в силикатных расплавах связан преимущественно в простых ионных группировках с катионами-модификаторами, а не с кремнием и алюминием и поэтому не может считаться активным деполимеризатором силикатных расплавов. Этот вывод в основном согласуется с результатами наших опытов, но тем не менее образование в системе гранит –  $H_2O$  – HF топаза и фтористой кремнекислородной фазы, где часть кислорода замещена фтором, указывает на возможность осуществления в силикатных системах связей Si – F.

Эти факты свидетельствуют о том, что фтор в силикатных системах играет разную роль в зависимости от их состава. В системах с повышенным содержанием катионов более высокой основности, чем кремний и алюминий, фтор связывается прежде всего с этими катионами (одна из причин ликваций), в системах же с дефицитом основных катионов (системы с HF) деполимеризующая роль фтора проявляется отчетливо.

Фтор принимает активное участие в процессах рудообразования. Фтористые растворы могут растворять существенные количества рудного вещества (Барсуков, Курильчикова, 1966 и др.). Кроме того, снижая вязкость расплавов, фторидные соединения делают возможным участие в рудообразовании не только гидротермальных растворов, но и весьма подвижных фторидных расплавов с огромной растворяющей способностью (см. систему гранит –  $H_2O$  – KF). По-видимому, подобные водно-солевые флюиды принимали активное участие в формировании многих рудных и редкометалльных месторождений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Анфилогов В.Н., Глюк Д.С., Труфанова Л.Г. Фазовые равновесия при взаимодействии гранита с фторидом натрия при давлении паров  $H_2O$  1000 кг/см<sup>2</sup>. – Геохимия, 1973, № 1.
- Барсуков В.Л., Курильчикова Г.Е. О формах переноса олова в гидротермальных растворах. – Геохимия, 1966, № 8.
- Глюк Д.С., Анфилогов В.Н. Фазовые отношения в системе гранит –  $H_2O$  – HF при давлении 1000 кг/см<sup>2</sup>. – Геохимия, 1973<sub>1</sub>, № 3.
- Глюк Д.С., Анфилогов В.Н. Фазовые отношения в системе гранит –  $H_2O$  – KF при давлении паров воды 1000 кг/см<sup>2</sup>. – Геохимия, 1973<sub>2</sub>, № 7.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фазовые равновесия в системе нефелин – фторид натрия. – Геохимия, 1970, № 2.
- Buerger M.J. The structural nature of the mineralizer action of fluorine and hydroxyl. – Amer. Mineralogist, 1948, 33, p. 718.
- Dietzel A. Structurchemie des Glases. – Naturwissenschaften, 1941, 29.
- Koster van Gross A.F., Wyllie P.J. Melting relationships in the system  $NaAlSi_3O_8$  –  $H_2O$  – HF to 4 kilobars pressure. – J. Geol., 1968, 76, N 1.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Pt II. The effect of  $NH_3$  and HF, in addition of  $H_2O$  on the melting temperatures of albite and granite. – Amer. J. Sci., 1961, 259, N 2.

**В. Н. Анфилогов**

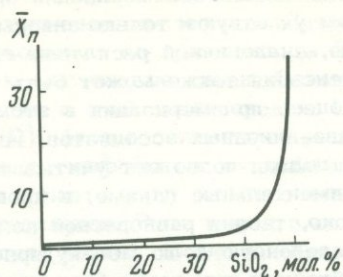
#### ПРИРОДА ЛИКВАЦИИ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Развитие теории полимерных равновесий в силикатных расплавах позволяет по-новому подойти к решению одной из важных проблем физической химии силикатов – выяснению природы ликвации в силикатных расплавах. В настоящее время полимерные равновесия в этих системах рассматриваются с двух позиций: теории ионной полимеризации (Masson et al., 1970) и равновесной

поликонденсации (Анфилов, 1973). Теория ионной полимеризации предполагает, что в образовании полимерных форм участвуют только анионы, и силикатный расплав является ионной жидкостью, аналогичной расплавам галоидов щелочных металлов. Равновесная поликонденсация также может быть использована для описания полимеризации, но процесс полимеризации в этом случае трактуется как взаимодействие катионно-анионных ассоциатов, на короткое время возникающих в расплаве. Такой подход позволяет учитывать роль катионов, которая, как показывают экспериментальные данные, в процессе полимеризации является решающей. Кроме того, теория равновесной поликонденсации дает возможность учитывать определенную долю молекулярности силикатного расплава, что, в частности, необходимо при изучении ликвации. Вопрос о природе ликвации в силикатных расплавах мы будем рассматривать с позиций равновесной поликонденсации. Для этого его целесообразно разделить на две части — ликвация в бинарных силикатных расплавах и в этих же расплавах с летучими.

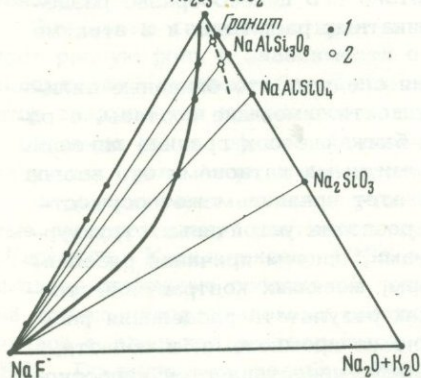
Из принципа построения диаграмм состояния следует, что бинарные силикатные расплавы должны расслаиваться на жидкости, имеющие составы, с одной стороны, чистого кремнезема, с другой — ближайшего к границе ликвации химического соединения. В системах с двухвалентными катионами это всегда метасиликаты (Беляев, 1960). Очевидно, что этот принцип может осуществляться только при одном условии: наличии в расплаве устойчивых структурных форм, обладающих молекулярными свойствами, причем причиной расслаивания должна быть взаимная несмесимость форм, имеющих контрастное строение. Поэтому объяснение причины ликвации как результата разделения расплава на области, построенные преимущественно из кремнезема, и области, состоящие из окиси металла (Есин, Гельд, 1966), представляется необоснованным.

Как мы уже отметили, теория равновесной поликонденсации допускает существование в расплаве короткоживущих катионно-анионных структурных форм. Их прочность и продолжительность жизни определяется энергией связи катиона металла с кислородом и увеличивается в ряду  $K_2O-SiO_2 \rightarrow Na_2O-SiO_2 \rightarrow Li_2O-SiO_2 \rightarrow BaO-SiO_2 \rightarrow SrO-SiO_2 \rightarrow CaO-SiO_2$  (Анфилов, 1973). Катионно-анионные формы в расплаве до точки с содержанием 50 мол.%  $SiO_2$  имеют линейную структуру, а при более высоких содержаниях в нем появляются шитые и каркасные формы. В точке с 50 мол.%  $SiO_2$  теория равновесной поликонденсации предсказывает в бинарных силикатных системах наличие так называемой гель-точки, при подходе к которой равновесие между мономером и линейными структурными формами сменяется равновесием между линейными и каркасными формами. Положение гель-точки фиксируется по резкому увеличению молекулярного веса частиц в расплаве (фиг. 1). В гель-точке теоретически расплав должен превратиться в одну гигантскую молекулу (Flory, 1953). В реальных расплавах переход через гель-точку не столь резкий, как предполагает теория. Обусловлено это процессами самоконденсации (Flory, 1953), в результате которых происходит самосшивание линейных молекул путем образования мостиковых кислородных связей между различными частями одной молекулы. Это приводит к уменьшению числа активных функциональных групп, участвующих в поликонденсации, без увеличения молекулярного веса частиц. Вследствие этого положение гель-точки в реальных расплавах несколько сдвинуто в сторону  $SiO_2$ . Области несмесимости в бинарных силикатных системах всегда лежат за теоретической гель-точкой (фиг. 2), причем тем ближе к ней, чем больше энергия связи катиона металла с кислородом и, следовательно, чем сильнее выражены молекулярные свойства расплава (Анфилов, 1973). Это дает основание утверждать, что ликвация является результатом образования крупных структурных элементов при переходе через гель-точку и объединения их в микрообласти, переходящие затем в макроскопления, несмешивающиеся с линейными катионно-анионными формами. В расплавах со щелочными катионами, для ко-



Фиг. 1

$Al_2O_3 + SiO_2$

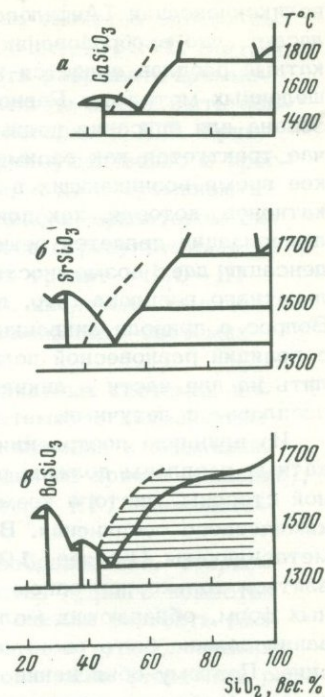


Фиг. 3

Фиг. 1. Зависимость среднего молекулярного веса структурных форм от содержания  $SiO_2$  в расплаве  $FeO-SiO_2$

Фиг. 2. Области раслаивания в бинарных силикатных системах. Заштрихована область микроликвации

а -  $CaSiO_3$ ; б -  $SrSiO_3$ ; в -  $BaSiO_3$



Фиг. 2

Фиг. 3. Область раслаивания в системе  $(SiO_2 + Al_2O_3) - Na_2O - NaF$   
1 - в сухих условиях; 2 - в присутствии воды

торых теория равновесной поликонденсации предсказывает практически полное отсутствие полимерных форм в расплаве, наблюдается только тенденция к раслаиванию.

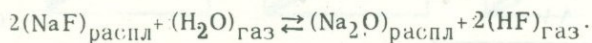
Во всех исследованиях бинарных силикатных системах раслаивание расплава начинается с микроликвации, поэтому можно ожидать, что граница микроликвации совпадает с положением реальной гель-точки системы. Для системы  $CaO-SiO_2$  эта граница, экстраполированная от точки с перегревом на  $200^\circ C$  выше ликвидуса до этой линии (Галахов, 1965), совпадает с гель-точкой.

Рассмотрим особенности ликвации в силикатных системах с летучими компонентами. В настоящее время накоплен материал не только по ликвидирующим системам с галоидами при атмосферном давлении (Ершова, Ольшанский, 1957; Когарко, Кригман, 1970; Рябчиков, 1973), но и по системам с двумя летучими при давлениях до 1000 атм (Анфилов и др., 1973; Глюк, Анфилов, 1973). Анализ имеющихся данных позволяет сделать следующие выводы: 1) летучие компоненты расширяют поле ликвации силикатных расплавов; 2) действие двух летучих компонентов, растворяющихся в расплаве, в первом приближении аддитивно. В присутствии летучих компонентов ликвация появляется даже в тех расплавах, которые в чистом виде не раслаиваются, например:

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$  (Глюк, 1973; Рябчиков, 1973). При этом во всех случаях соблюдается общая закономерность: расплавы с содержанием кремнезема меньше 50 мол.% смешиваются с галоидами без расслаивания. Это является дополнительным доказательством несмесимости крупных структурных форм с низкомолекулярными и ионизированными расплавами и их стремления к образованию самостоятельных макрообластей.

Область ликвации в сложных системах, таких, как нефелин -  $\text{NaF}$ , альбит -  $\text{NaF}$  и гранит -  $\text{NaF}$ , расширяется (фиг. 3) с увеличением содержания суммы каркасных окислов ( $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Наиболее широкая область несмесимости должна наблюдаться в системе  $\text{SiO}_2-\text{NaF}$ . По экспериментальным данным, ликвация в ней установлена от чистого  $\text{NaF}$  до 50 мол.%  $\text{SiO}_2$ . При более высоких содержаниях кремнезема происходит интенсивное образование  $\text{SiF}_4$ , что не дает возможности получить корректные результаты (Глюк, 1973).

Растворимость фтора в силикатном расплаве в присутствии воды резко падает. В системах гранит -  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaF}$  и гранит -  $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$  она уменьшается от 5 до 0,5% F. Распределение фтора в них смещается в сторону водного раствора согласно реакции:



Ликвация при растворении воды наблюдается в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и гранит -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  (Анфилогов и др., 1972). Можно ожидать, что расслаивание может возникнуть и в системе гранит - вода при достаточно высоком содержании воды в расплаве.

Анализируя диаграммы состояния систем с летучими, можно сделать вывод, что эффект летучих в расслаивающихся силикатных расплавах аналогичен эффекту высаливания в водно-солевых растворах. Летучие компоненты, являясь низкомолекулярными жидкостями, занимают в силикатных расплавах те же позиции, что и силикатные линейные структурные элементы, и вследствие ограниченного количества таких позиций аддитивно уменьшают смесимость последних с крупными каркасными формами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Анфилогов В.Н. О природе ликвации в бинарных силикатных расплавах. - В кн.: Ежегодник-1972. Свердловск, 1973.
- Анфилогов В.Н., Глюк Д.С., Труфанова Л.Г. Фазовые отношения при взаимодействии гранита с фторидом натрия при давлении паров  $\text{H}_2\text{O}$  1000 кг/см<sup>2</sup>. - Геохимия, 1973, № 1.
- Анфилогов В.Н., Абрамов В.А., Коваленко В.И., Огородова В.Я. Фазовые отношения в агпайтовой области системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при давлении 1000 кг/см<sup>2</sup>. - Докл. АН СССР, 1972, 204, № 4.
- Беляев И.Н. Расслаивание в неорганических системах. - Усп. хим., 1960, 29, вып. 7.
- Галахов Ф.Я. Ликвация в двухкомпонентных системах. - В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. Л., "Наука", 1965.
- Глюк Д.С. Экспериментальные исследования кислых силикатных расплавов с фторидами в присутствии воды. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1973.
- Глюк Д.С., Анфилогов В.Н. Фазовые равновесия в системе гранит - HF при давлении 1000 кг/см<sup>2</sup>. - Геохимия, 1973, № 3.
- Ершова З.П., Ольшанский Я.И. Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах типа  $\text{MeF}_2-\text{MeO}-\text{SiO}_2$ . - Геохимия, 1957, № 3.
- Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. "Металлургия", 1966.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Фазовые равновесия в системе нефелин - фторид натрия. - Геохимия, 1970, № 2.
- Рябчиков И.Д. Минеральные равновесия с участием флюидной фазы (на примере кислых магматических систем). Автореф. докт. дисс. М., 1973.
- Flory P.J. Principles of polymer chemistry. Ithaca, N.Y., Cornell Univ. Press., 1953.
- Masson C.R., Smith J.B., Whyte way S.G. Activities and ionic distribution in liquid silicates. - Canad. J. Chem., 1970, 48, N 9.

## ИЗОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Известно, что изоморфная смесимость веществ зависит от температуры и с ростом ее может измениться для одной и той же системы от незначительной, неопределимой рентгеновскими методами до полной (совершенный изоморфизм). Влияние другого важного термодинамического параметра — давления — обычно не рассматривалось, что было связано, в первую очередь, со сравнительно малым диапазоном давлений, в котором исследовались фазовые равновесия.

Возрастающий интерес к познанию строения глубин Земли, а также быстрый прогресс в технике высоких давлений стимулировали интерес к проблеме зависимости изоморфизма от давления (Соболев, 1965; Киркинский, 1965<sub>1,2</sub>, 1966<sub>1,2</sub>; Щербина, 1965, 1971; Рябчиков, Щербина, 1965).

Термодинамически зависимость предельной концентрации  $i$ -го компонента  $X_i$  в растворе от давления  $P$  при постоянной температуре  $T$  выражается уравнением:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial P}\right)_T = -\frac{\bar{V}_{\text{нас}} - V_{\text{ТВ}}^0}{(\partial \bar{Z} / \partial X_i)_{P,T}} = -\frac{\Delta V}{(\partial \bar{Z} / \partial X_i)_{P,T}}, \quad (1)$$

где  $\bar{V}_{\text{нас}}$  — парциальный мольный объем растворенного вещества в растворе;  $V_{\text{ТВ}}^0$  — мольный объем этого вещества в кристаллической фазе;  $\Delta V$  — изменение объема при растворении 1 моль твердого вещества в его насыщенном растворе;  $\bar{Z}$  — парциальный изобарный потенциал.

Уравнение (1), обычно применяемое для жидких растворов, в равной мере справедливо и для твердых растворов.

К сожалению, зависимость  $\bar{Z}$  от  $X_i$  обычно неизвестна и уравнение (1) не находит практического применения. Для идеального раствора  $\left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial X_i}\right)_{P,T} = \frac{RT}{X_i}$ , и соотношение (1) упрощается:

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Интегрирование (2) в интервале давлений от  $P_0$  до  $P_i$ , в котором  $\Delta V$  не постоянно, дает:

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial P}\right)_T \ln X_{P_0} - \frac{1}{RT} \int_{P_0}^{P_i} \Delta V dP. \quad (3)$$

Таким образом, для количественного расчета изменения смесимости в зависимости от давления необходимо знать эффект образования твердого раствора и доказать возможность использования уравнений (2) и (3), строго применимых только к идеальным системам.

Для изоморфных смесей изоструктурных соединений принципиально возможны четыре типа отклонений от правила аддитивности молекулярных объемов — правила Ретгерса (фиг. 1).

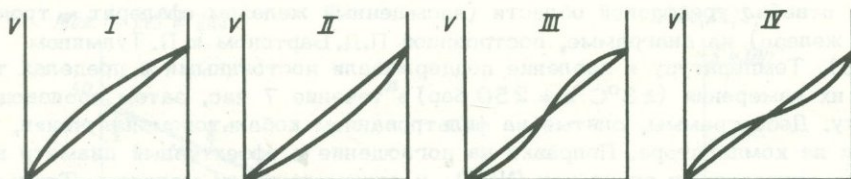
Теоретический анализ, подтвержденный литературными данными по измерению параметров элементарных ячеек (Киркинский, 1965<sub>1</sub>), показывает, что для систем окислов, силикатов и солей с малой поляризуемостью анионов характерно следующее:

а) возрастание давления чаще всего либо не смещает границ равновесной изоморфной смесимости, либо приводит к уменьшению областей твердых растворов на основе обоих компонентов;

б) положительные отклонения от аддитивности тем больше и, следовательно, снижение смесимости с давлением тем быстрее, чем больше различие размеров изоморфных ионов, меньше их сжимаемость и чем более плотно упакованной является кристаллическая структура;

в) отклонения от аддитивности молекулярных объемов III типа значительно чаще распространены в системах, чем отклонения IV типа, в соответствии с этим асимметрия кривых распада твердых растворов под давлением должна, как правило, сглаживаться;

г) увеличение областей твердых растворов на основе обоих компонентов с ростом давления возможно при явлениях упорядочения, при изоморфизме более чем в одном структурном положении и при окислительно-восстановительных реакциях между компонентами.



Фиг. 1. Типы отклонений объемов (V) элементарных ячеек изоморфных смесей изоструктурных соединений от правила аддитивности

Для изоструктурных соединений с сильно поляризуемыми ионами:

а) эффект давления на изоморфную смесимость определяется соотношением размерных, упругих и поляризационных свойств замещающих друг друга ионов, а также структурой соединений;

б) увеличение смесимости под давлением для твердых растворов на основе обоих компонентов чаще всего происходит в случае соединений с наиболее поляризуемыми ионами;

в) характерно уменьшение степени асимметрии кривых распада изоморфных смесей.

Важно отметить, что ввиду малых по величине отклонений от правила аддитивности молекулярных объемов (не превышающих десятых долей процента) смещение границ равновесной изоморфной смесимости для изоструктурных соединений вплоть до давлений порядка десятков килобар очень незначительно и в ряде случаев может не приниматься во внимание.

Иначе обстоит дело, когда структуры компонентов различны. Здесь объемный эффект образования твердых растворов определяется соотношением молекулярного объема растворенного вещества и его модификации (нередко гипотетической) со структурой, аналогичной соединению, на основе которого образован твердый раствор. Особенно велик этот эффект, если координационные числа замещающих друг друга ионов различны. В системах с простой кристаллической структурой исходных компонентов выполняется правило: если элемент-примесь в твердом растворе имеет большее координационное число, чем в собственном соединении, то под давлением область твердого раствора расширяется, если - меньшее, то предельное содержание его в твердом растворе с ростом давления снижается (Соболев, 1965; Киркинский, 1965<sub>2</sub>).

Весьма интересен случай, когда примесное соединение со структурой, аналогичной структуре соединения-хозяина, неустойчиво термодинамически, а под давлением становится стабильным. Растворимость примеси при этом непрерывно растет, а  $\partial X_i / \partial P$  претерпевает излом при давлении полиморфного превращения соединения-примеси или твердого раствора на его основе.

Таким образом, направление изменения изоморфной смесимости минералов и примерные смещения границ твердых растворов с ростом давления могут быть оценены на основе кристаллохимических характеристик соединений.

Отметим, что широко распространенное мнение о том, что действие давления на твердые растворы должны быть противоположным действию температуры, т.е. приводить к уменьшению смесимости, в общем случае совершенно неверно. В одной и той же системе очень часто происходит расширение области одного твердого раствора и сужение - другого.

Экспериментальное исследование влияния давления на предельную изоморфную смесимость проведено нами в системе  $Zn-Fe-S$ , удобной для изучения из-за большого эффекта образования твердого раствора пирротина в сфалерите.

Опыты проводили в мультипликаторе высокого давления с двойной переменной механической поддержкой. Шихту составляли из элементарных железа, цинка и серы и вместе с минерализатором - 5%-ным водным раствором  $NH_4Cl$  - помещали в заваренные стальные ампулы. Во всех случаях состав шихты отвечал трехфазной области (насыщенный железом сфалерит - троилит - железо) на диаграмме, построенной П.Д. Бартоном и П. Тулмином (1968). Температуру и давление поддерживали постоянными в пределах точности их измерения ( $\pm 3^\circ C$  и  $\pm 250$  бар) в течение 7 час, затем производили закалку. Дебаеграммы, снятые на фильтрованном кобальтовом излучении, измеряли на компараторе. Поправки на поглощение и эффективный диаметр вводили по внутреннему стандарту ( $NaCl$ ) и асимметричным методом. Точность определения параметров железосодержащего сфалерита  $\pm 0,001 \text{ \AA}$ , что составляет  $\pm 3$  мол.%  $FeS$ .

Свидетельством достижения равновесия служили следующие факты.

1. Параметры кристаллической решетки  $(Zn, Fe)S$  разных проб, отобранных из материала одного опыта, совпадают в пределах ошибки измерений. Линии на дебаеграммах были всегда тонкими.

2. Предельное содержание  $FeS$  в  $ZnS$  в области низких давлений согласуется с данными других исследователей (Годовиков, Птицын, 1966; Бартон, Тулмин, 1967; Чернышев и др., 1968).

3. Параметр пирротина во всех опытах в пределах погрешности не отличается от стехиометрического троилита, т.е. отвечает равновесной ассоциации.

4. Параметры решетки сфалерита, полученного в опытах продолжительностью 3 и 5 час, 7 и 72 час, совпадают в пределах ошибки измерений.

На фиг. 2 приведены графики зависимости содержания  $FeS$  в сфалерите от давления при всех исследованных температурах: 500, 550 и 600 $^\circ C$ . Штриховыми линиями нанесены теоретические изменения предельной концентрации твердого раствора, вычисленные по уравнению (2). Как видно, согласие между теорией и экспериментом находится в пределах погрешности измерений.

Исследование показало, что даже в такой системе, где объемный эффект смещения очень велик, количественный расчет по уравнению (2), относящемуся к идеальным системам, вполне удовлетворителен. Следовательно, можно ожидать, что уравнения (2) и (3) будут достаточно хорошим приближением для количественного расчета изменения предельной изоморфной смесимости с давлением в широком классе систем.

Анализ данных по сжимаемости и объемным эффектам при полиморфных превращениях позволяет выявить характер изменения воздействия давления при его повышении. Так, более низкая сжимаемость модификаций с высокими координационными числами; уменьшение различия размеров ионов при высоких давлениях, полиморфизм соединения-примеси должны приводить к уменьшению объемного эффекта смещения  $\Delta V$  при росте давления. Следовательно, истинная растворимость примеси в данной кристаллической фазе не может превышать рассчитанную при экстраполяции данных, полученных для низких давлений. Другим важным следствием является возможность существования максимума и невозможность - минимума на кривых зависимости предельной концентрации примеси от давления в твердом растворе определенной структуры.

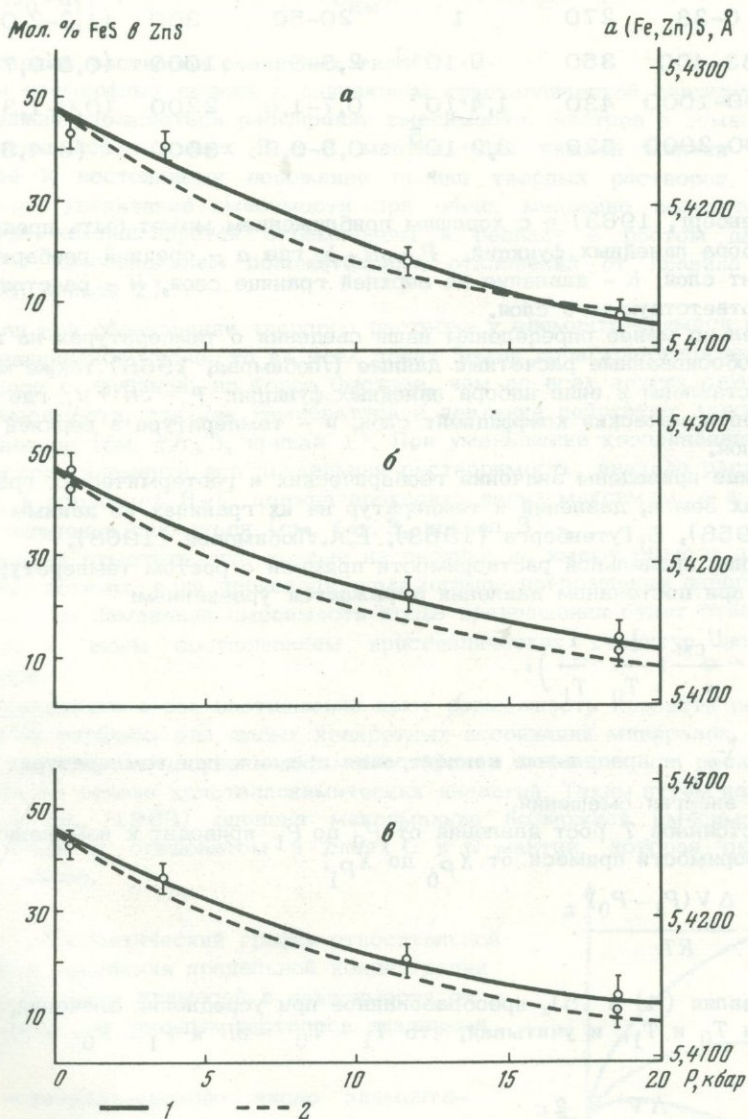
Исходя из сформулированных выше правил и закономерностей, нами выведены теоретически возможные типы диаграмм концентрация - давление для

бинарных систем при фазовых равновесиях в твердом состоянии и оценена их распространенность среди реальных систем (Киркинский, 1966<sub>2</sub>).

Еще один общий вывод можно сделать из анализа закономерностей полиморфизма и морфотропии: повышение давления при постоянной температуре должно приводить к уменьшению изоморфной емкости минералов по отношению к большей части редких элементов (Киркинский, 1966<sub>1</sub>).

Рассмотрим теперь поведение изоморфных смесей в глубинах Земли, т.е. при одновременном изменении температур и давлений. Для решения этой задачи прежде всего необходимо знать характер изменения термодинамических параметров с глубиной.

Рост давления с глубиной довольно точно рассчитывается исходя из сейсмологических данных по скоростям прохождения продольных и поперечных



Фиг. 2. Зависимость предельной мольной концентрации FeS в ZnS (сфалерите) от давления

1 - экспериментальная кривая; 2 - теоретическая кривая, рассчитано по уравнению (2); а - 500°C; б - 550°C; в - 600°C

Значения градиентов в оболочках Земли, температур и давлений на их границах

Оболочка	Интервал глубин, км	Геобарический градиент $a$ , бар	Давление на верхней границе оболочки $b$ , бар	Геотермический градиент $c$ , град/км (пределы по оценкам разных авторов)	Температура на верхней границе оболочки $d$ , °К	$\frac{2c}{a(d_0 + d_1)}$ , бар <sup>-1</sup>
A	0-33	270	1	20-50	300	$(1,2-2,0) \cdot 10^{-4}$
B	33-400	350	$9 \cdot 10^{-3}$	2,5-5	1000	$(0,5-0,7) \cdot 10^{-5}$
C	400-1000	430	$1,4 \cdot 10^4$	0,7-1,6	2200	$(0,6-1,3) \cdot 10^{-6}$
D	1000-2900	520	$3,9 \cdot 10^5$	0,5-0,9	3000	$(3-4,5) \cdot 10^{-7}$

волн (Гутенберг, 1963) и с хорошим приближением может быть представлен в виде набора линейных функций.  $P = aH + b$ , где  $a$  - средний геобарический коэффициент слоя,  $b$  - давление на верхней границе слоя,  $H$  - расстояние от кровли соответствующего слоя.

Значительно менее определенны наши сведения о температурах на глубинах. Наиболее обоснованные расчетные данные (Любимова, 1968) также могут быть представлены в виде набора линейных функций:  $T = cH + d$ , где  $c$  - средний геотермический коэффициент слоя,  $d$  - температура в верхней части данного слоя.

В таблице приведены значения геобарических и геотермических градиентов в оболочках Земли, давлений и температур на их границах по данным Дж. Ферхугена (1958), Б. Гутенберга (1963), Е.А. Любимовой (1968).

Изменение предельной растворимости примеси с ростом температуры от  $T_0$  до  $T_1$  при постоянном давлении выражается уравнением:

$$\ln \frac{X_{T_1}}{X_{T_0}} = \frac{U_{CM}}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (4)$$

где  $X_{T_0}$  и  $X_{T_1}$  - предельные концентрации примеси при температурах  $T_0$  и  $T_1$ ;  $U_{CM}$  - энергия смешения.

При постоянной  $T$  рост давления от  $P_0$  до  $P_1$  приводит к изменению предела растворимости примеси от  $X_{P_0}$  до  $X_{P_1}$ :

$$\ln \frac{X_{P_1}}{X_{P_0}} = \frac{\Delta V (P_1 - P_0)}{RT}. \quad (5)$$

Сопоставляя (4) и (5), преобразованное при усреднении значений, полученных для  $T_0$  и  $T_1$ , и учитывая, что  $T_1 - T_0 = cH$  и  $P_1 - P_0 = aH$ , получим:

$$X_1 < X_0, \text{ если } \frac{\Delta V}{U_{CM}} > \frac{2c}{a(d_0 + d_1)}, \quad (6)$$

$$x_1 > x_0, \text{ если } \frac{\Delta V}{U_{CM}} < \frac{2c}{a(d_0 + d_1)}, \quad (7)$$

где  $X_0$  и  $X_1$  — предельные концентрации примесей в минерале в верхней и нижней границах слоя;  $d_0$  и  $d_1$  — температуры на верхней и нижней границах слоя.

Ввиду того, что для систем с ограниченными твердыми растворами  $U_{\text{СМ}}$ ,  $a$ ,  $c$  и  $d$  положительны, условие (7) не может выполняться, если  $\Delta V < 0$ . Иными словами, все твердые растворы, образующиеся с отрицательным объемным эффектом, увеличивают поле своего стабильного существования с глубиной во всех оболочках Земли.

Характер изменения предельной смесимости с глубиной при  $\Delta V < 0$  можно оценить, сопоставив значения

$$\frac{2c}{a(d_0 + d_1)} \text{ (см. таблицу) и } \frac{\Delta V}{U_{\text{СМ}}}$$

для твердых растворов различных типов.

Для изоморфных смесей с одинаковой кристаллической структурой компонентов должно наблюдаться расширение смесимости, быстрое в земной коре и более медленное в слоях В и С мантии. Для нижней мантии характерно близкое к постоянному положение границ твердых растворов, так как небольшое увеличение смесимости при очень медленно возрастающей температуре компенсируется стремлением к распаду с ростом давления в связи с преобладанием положительных отклонений от правила Ретгерса (фиг. 3, кривая 2).

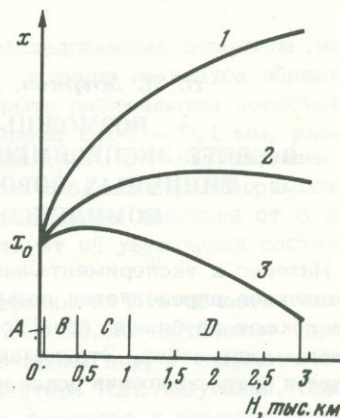
Если при образовании твердого раствора у элемента-примеси повышается координационное число, то во всех зонах Земли происходит постепенно замедляющееся с глубиной, но более быстрое, чем во всех других случаях, увеличение смесимости, так как температура и давление действуют здесь в одном направлении (см. фиг. 3, кривая 1). При уменьшении координационного числа примесного элемента его предельная растворимость, вначале растущая с глубиной, в оболочках В-С должна проходить через максимум, а в нижней мантии постепенно снижаться (см. фиг. 3, кривая 3).

Следует отметить, что кривые на рисунке не имеют смысла для одной и той же системы, если происходит полиморфное превращение одного из компонентов. Ход изменения смесимости после превращения будет отвечать другой кривой, с иным соотношением кристаллических структур исходных компонентов.

Приведенные выше соотношения дают возможность провести расчет смесимости на глубинах для любых конкретных ассоциаций минералов, если для них известны энергетические и объемные эффекты смешения или последние удается оценить на основе кристаллохимических аналогий. Таким путем нами (Киркинский и др., 1969) оценена максимально возможная смесимость между периклазом и стишовитом в слоях С и D мантии, которая оказалась очень малой.

Фиг. 3. Схематический график относительной скорости изменения предельной концентрации ( $x$ ) изоморфных примесей в зависимости от глубины  $H$  для твердых растворов различных типов

1 — координационное число элемента-примеси в твердом растворе выше, чем в его собственном соединении; 2 — кристаллические структуры исходных компонентов аналогичны; 3 — координационное число примеси в твердом растворе ниже, чем в его собственном соединении



Этот результат не подтверждает гипотезу строения Земли, в соответствии с которой вещество нижней мантии представляет собой плотнейшую упаковку ионов кислорода с неупорядоченно расположенными в октаэдрических пустотах ионами магния, железа и кремния. В то же время расчеты показывают, что ионы двухвалентных магния и железа замещают друг друга во всех оболочках земной коры и мантии.

Целью данного исследования было установить физико-химические и кристаллохимические критерии, определяющие изменение смесимости, и выявить тенденции поведения изоморфных примесей с ростом давления (увеличением глубин образования минералов или пород). Приведенные выше рассуждения показывают также возможность теоретических расчетов предельной концентрации твердых растворов при высоких и сверхвысоких давлениях, особенно для бинарных систем. Предварительный теоретический анализ значительно облегчит и сделает более целенаправленным исследование фазовых равновесий в сложных многокомпонентных системах при высоких температурах и давлениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бартон П.Д., Тулмин П. III. Фазовые отношения сфалерита в системе  $Fe-Zn-S$ . - В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. "Мир", 1968.
- Годовиков А.А., Птицын А.Б. Вхождение железа в сфалерит при гидротермальной перекристаллизации. - Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
- Гутенберг Б. Физика земных недр. ИЛ, 1963.
- Киркинский В.А. Влияние давления на изоморфную смесимость. - Геол. и геофиз., 1965<sub>1</sub>, № 3.
- Киркинский В.А. Влияние давления на границы твердых растворов. - Геохимия, 1965<sub>2</sub>, № 5.
- Киркинский В.А. О некоторых закономерностях поведения изоморфных смесей под давлением. - Геохимия, 1966<sub>1</sub>, № 3.
- Киркинский В.А. Строение фазовых диаграмм бинарных систем в субсолидусной области при переменных давлении и температуре. - Геол. и геофиз., 1966<sub>2</sub>, № 11.
- Киркинский В.А., Ряпосов А.П., Саенко И.И. Влияние давления на предельную изоморфную смесимость  $ZnS$  и  $FeS$  - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969.
- Любимова Е.А. Термика Земли и планет. "Наука", 1968.
- Рябчиков И.Д., Шербина В.В. Влияние давления на изоморфные замещения в минералах. - Геохимия, 1965, № 10.
- Соболев В.С. Влияние давления на пределы изоморфных замещений. - Докл. АН СССР, 1965, 160, № 2.
- Ферхуген Дж. Температура в недрах Земли. - В кн.: Физика и химия Земли. ИЛ, 1958.
- Чернышев Л.В. и др. Исследование системы  $Zn-Fe-S$  в гидротермальных условиях. - Геол. рудн. месторожд., 1968, № 3.
- Шербина В.В. Зависимость изоморфной смесимости от давления. - Геохимия, 1965, № 5.
- Шербина В.В. Роль давления среди факторов, влияющих на изоморфные замещения. - В кн.: Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах. "Наука", 1971.

*В. К. Марков, В. В. Наседкин, Ю. Н. Рябилин*

### ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ЭВОЛЮЦИИ МАГМЫ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПЛАВЛЕНИЯ ТИПИЧНЫХ ПОРОД УЛЬТРАОСНОВНЫХ — ЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Интерес к экспериментальному изучению пород ультраосновных - щелочных комплексов определяется целым рядом факторов. Геофизиков и петрографов привлекают глубинное происхождение и несомненная генетическая связь этих пород между собой. Это позволяет надеяться на получение информации о составе и путях эволюции родоначальной магмы или нескольких магм, поступаю-

ших из недр Земли, и, в конечном счете, о составе мантии Земли. С другой стороны, с интрузиями этих комплексов связаны крупные месторождения полезных ископаемых (флогопита, железной руды, карбонатитов). Возмозможности на основании дополнительных экспериментальных данных развития представления об истории образования этих месторождений представляет и практический, и теоретический интерес.

Породы ультраосновных – щелочных комплексов сравнительно редкие. Однако в настоящее время можно с уверенностью сказать, что экспериментальные исследования этих пород относятся к наиболее актуальным.

Методика эксперимента. Исследования проводили в области давлений 5 – 15 кбар при температурах 800 – 1300°C на аппарате типа цилиндр – поршень с внутренним нагревом. Температуру в камере определяли непосредственно с помощью термопар вольфрам–рений, платина–платина–родий или хромель–алюмель. Специальный "тепловой шунт" позволял устранить градиент температуры в рабочем объеме камеры. Точность определения температуры  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Давление определяли на основании независимых калибровок по фазовым переходам в сплавах KCl–RbCl непосредственно в рабочем объеме камеры. Точность определения давления  $\pm 1$  кбар.

Все эксперименты проводили при содержании 9% воды в образце. Порошок исследуемого материала с заданным содержанием воды помещали в герметичную платиновую ампулу. Герметизацию ампулы проводили с помощью электросварки, герметичность проверяли путем прогрева ампулы в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 2 час. Для экспериментов использовали только те ампулы, вес которых до прокаливаний и после него оставался неизменным в пределах точности 0,1 мг.

Образцы после опыта изучали в основном оптическими методами. В дополнение к ним использовали также рентгеновские методы, отдельные определения химического состава фаз выполнены с помощью электронного микроанализатора.

Опыты проводили в основном методом подхода снизу. Время экспериментов 7–8 час. На основании различных наблюдений мы считаем, что при содержании 9% воды в системе в данной области давлений при температурах выше 700°C это время достаточно для достижения равновесия. Отдельные контрольные опыты проводили методом подхода сверху. Краткая характеристика изучавшихся пород приведена в табл. 1, 2.

Результаты экспериментов по плавлению изучавшихся пород (сиенита, уррита, нефелинита А, нефелинита Б и кугдита) в координатах температура – давление приведены соответственно на фиг. 1–5. Квадратики на диаграммах соответствуют опытам, в которых не происходило плавление породы, треугольники – опытам, в которых наблюдалось фракционное плавление породы, кружки – опытам, в которых имело место полное плавление породы. По этим данным на  $P - T$  диаграммах сплошными линиями нанесены кривые ликвидуса (при содержании 9% воды в системе).

В сиените и уррите (см. фиг. 1, 2) во всем обследованном интервале давлений (5–15 кбар) в области температур справа от линии ликвидуса образуется система расплав + пар. В образцах после опыта наблюдаются пористые стекла, поры правильной сферической формы размером 0,01 – 0,1 мм, распределены равномерно по всему объему образца. По краям пор расположены каемки минерального вещества, свидетельствующие о большой растворимости силикатного вещества в водяном паре. По мере повышения давления от 5 до 15 кбар число пор уменьшается, что свидетельствует об увеличении растворимости воды в силикатном расплаве.

Такие же пористые стекла обнаружены и в нефелините А в области ликвидуса при давлениях ниже 7,5 кбар (см. фиг. 3, 1 и 3'). Качественные определения химических составов пленок, лежащих по краям пор, и окружающего их стекла выполнены на электронном микроанализаторе И.П. Лапутиной. Определения показали, что растворимость силикатного вещества в водяном паре

Таблица 1

Химический состав исходных пород (в вес.%)

Компонент	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	61,00	41,25	39,93	41,86	42,58
TiO <sub>2</sub>	0,30	1,72	3,15	Сл.	1,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,42	23,04	8,90	12,60	1,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,22	3,58	7,51	7,31	1,30
FeO	1,03	2,93	7,08	7,39	4,81
MnO	-	0,07	0,08	-	-
MgO	0,37	4,38	11,96	7,64	16,32
CaO	2,60	6,74	14,15	11,26	30,44
Na <sub>2</sub> O	6,89	11,01	1,68	5,82	1,78
K <sub>2</sub> O	7,78	4,99	0,99	3,37	0,13
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	-	-	0,45	0,29
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,00	-	0,38	0,42	0,00
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,02	1,00	2,67	0,45	0,00
F	-	-	0,28	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сл.	-	0,82	1,12	Не обн.
П.л.п.	0,10	0,30	0,25	0,74	0,74
Сумма	100,83	101,01	99,83	100,43	100,58

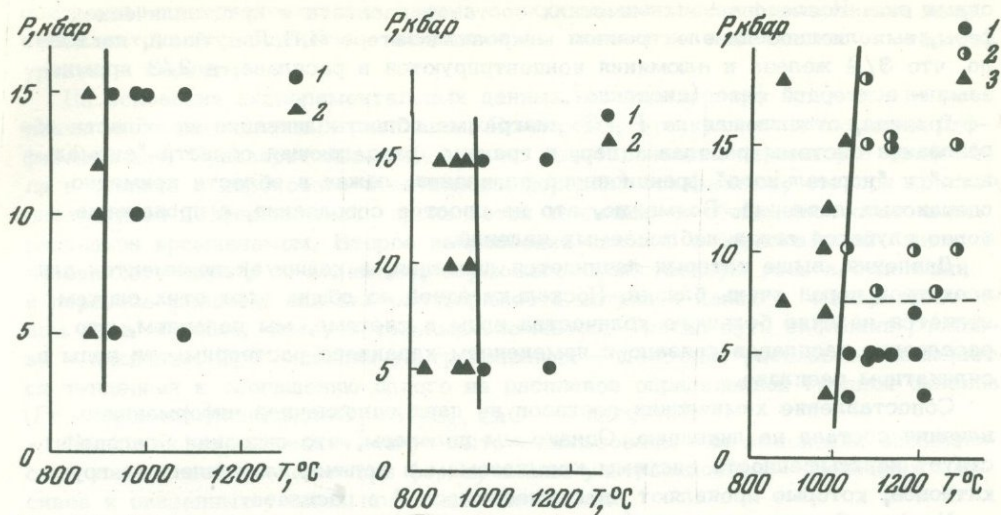
1 - сиенит, интрузия Кугда, Маймеча-Котуйская провинция, колл. В.А. Кононовой; 2 - уртит, то же; 3 - нефелинит А, коготокская свита Гулинской интрузии, колл. В.С. Гладких; 4 - нефелинит Б, интрузия Сона, Маймеча-Котуйская провинция, колл. В.А. Кононовой; 5 - кугдит, интрузия Кугда, колл. В.А. Кононовой.

Таблица 2

Минеральный состав исходных пород (в объемн.%)

Минерал	1	2	3	4	5
Пироксен	-	25	80	42	-
Амфибол	10	-	-	15	-
Нефелин	1,5	70	-	34	-
Анальцим	-	-	5	-	-
Мелилит	-	-	-	-	70
Оливин	-	-	9	5	21
К-На полевой шпат	87	-	-	-	-
Бiotит	0,5	3	-	-	-
Рудный минерал	0,5	2	6	4	6
Сфен	0,5	-	-	-	-
Пренит	-	-	-	-	3
Сумма	100	100	100	100	100

Обозначения те же, что и в табл. 1.



Фиг. 1.  $P$ - $T$  диаграмма сиенита

1 - расплав+пар; 2 - расплав+кристалл+пар

Фиг. 2. Кривая ликвидуса уррита при содержании в системе 9 вес.%  $H_2O$

1 - расплав+пар; 2 - расплав+кристалл+пар

Фиг. 3. Кривая ликвидуса нефелинита А при содержании в системе 9 вес.%  $H_2O$

1 - расплав+пар; 2 - две жидкости+пар; 3 - расплав+кристалл+пар

избирательная, наибольшая - у калия и натрия, несколько меньше - у кальция и магния, наименьшая - у окислов железа.

При давлении выше 7,5 кбар наблюдается принципиально иная картина. Образцы после опыта состоят из двух оптически изотропных фаз. Одна из фаз - бесцветное стекло с показателем преломления 1,554, которое составляет около 40-50% общего объема образца. Вторая изотропная фаза присутствует в виде мелких выделений неправильной формы размером от десятых долей микрометра до 2-3 мкм. Показатель преломления второй фазы больше 1,640, окраска в шлифе зеленоватая, с коричневым оттенком. Образование двух фаз при давлениях выше 7,5 кбар мы рассматриваем как результат ликвации нефелинитового расплава (см. фиг. 3, 2).

В нефелините Б в области ликвидуса картина немного сложнее: в ряде опытов (см. фиг. 4, 1) происходило образование системы расплав + пар, в других (см. фиг. 4, 2) - двух стекол с показателями преломления 1,520 и 1,600; в некоторых опытах (см. фиг. 4, 3) после закалки наблюдались стекло с показателем преломления 1,612 и фаза закалки. Два последних варианта мы считаем результатом расслоения расплава, различие же в них связано, по-видимому, с изменением химического состава образующихся при ликвации жидкостей при изменении давления.

В кугдите (см. фиг. 5) на  $P$ - $T$  диаграмме в области ликвидуса также намечаются две зоны: при давлениях ниже 7 кбар (см. фиг. 5, 1) происходит образование системы расплав + пар, а при давлениях выше 7 кбар (см. фиг. 5, 2) - расслоение расплава на две жидкости. В некоторых случаях (например, опыт № 445: 15 кбар, 1150°C, 7 час) наблюдалось значительно более сильное разделение жидкостей, чем в нефелините А и нефелините Б.

Необычные явления наблюдаются в кугдите и в области фракционного плавления: при давлениях 3-5 кбар оно обычное - кристаллы + жидкость, заполняющая пространство между ними, а при давлениях 8 - 15 кбар образуется настолько подвижный расплав, что за время опыта (7 час) в пределах ампулы кристаллы полностью отделяются от жидкости под действием гравитаци-

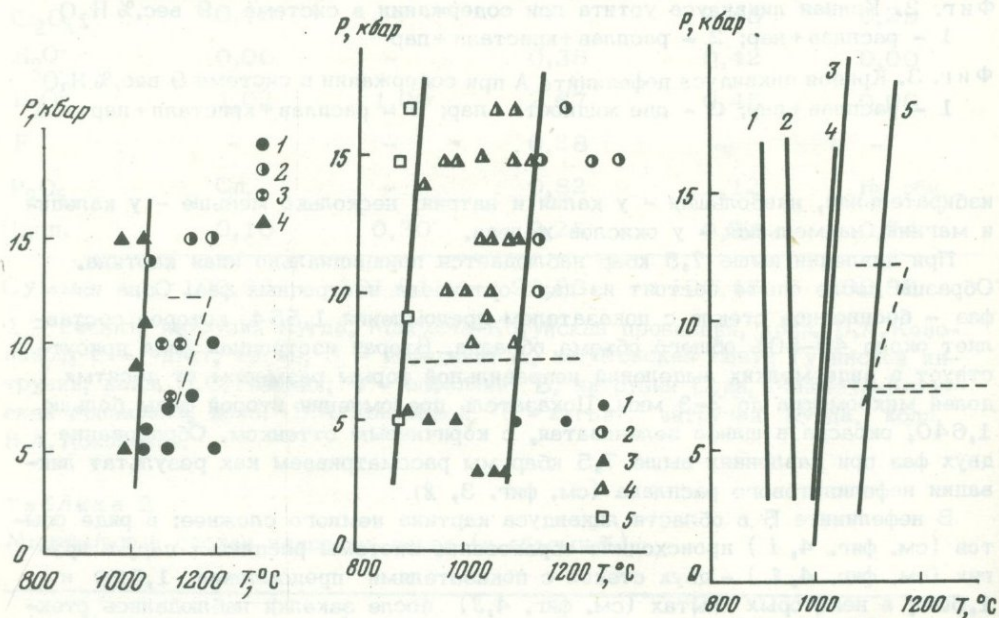
онных сил. Исследование химических составов расплава и кристаллической фазы, выполненное на электронном микроанализаторе И.П. Лапутиной, показало, что 3/4 железа и алюминия концентрируются в расплаве, а 2/3 кремнезема - в твердой фазе (диопсиде).

Граница, отделяющая на  $P-T$  диаграмме область ликвации от области образования системы расплав + пар, и граница, разделяющая области "аномального" и "нормального" фракционного плавления, лежат в области примерно одинаковых давлений. Возможно, это не простое совпадение, а проявление более глубокой связи наблюдаемых явлений.

Давления, выше которых начинается ликвация, в наших экспериментах для всех трех пород очень близки. Поскольку одной из общих черт этих систем является наличие большого количества воды в системе, мы полагаем, что расслоение расплавов связано с изменением характера растворимости воды в силикатном расплаве.

Сопоставление химических составов не дает однозначной информации о влиянии состава на ликвацию. Однако мы полагаем, что ликвации благоприятствует ненасыщенность системы кремнеземом и наличие определенных групп катионов, которые проявляют "несовместимость" в расплаве.

На фиг. 6 проведены линии ликвидуса для изученных пород. Положение экспериментальных кривых на  $P-T$  диаграмме согласуется с представлениями,



Фиг. 4.  $P-T$  диаграмма нефелинита Б в ликвидусной области при содержании в системе 9 вес.%  $H_2O$

1 - расплав+пар; 2 - две жидкости+пар; 3 - стекло+фаза закалки+пар; 4 - стекло+кристалл+пар

Фиг. 5.  $P-T$  диаграмма кугдита в ликвидусной области при содержании в системе 9 вес.%  $H_2O$

1 - расплав+пар; 2 - две жидкости; 3 - расплав+кристалл+пар; 4 - расплав+кристалл+пар с отделением кристаллов от расплава; 5 - расплав отсутствует

Фиг. 6. Кривые ликвидуса для изученных пород при содержании в системе 9 вес.%  $H_2O$

1 - сиенит; 2 - уртит; 3 - нефелинит А; 4 - нефелинит Б; 5 - кугдит

основанными на геологических данных о последовательности формирования кольцевых интрузий: оливиниты – меллитовые породы – нефелиниты – ийолитуртиты – сиениты.

На основании экспериментальных данных намечаются три основных направления эволюции щелочных расплавов. Во-первых, это кристаллизационная дифференциация. Предварительные данные по кристаллизации первых фаз (амфибола в сиените и пироксенов в остальных породах) показывают, что при кристаллизационной дифференциации проявляется тенденция к обеднению остаточных расплавов кремнеземом. Второе направление связано с образованием "минерализованного пара", по-видимому, играющего существенную роль в отделении и переносе щелочей, так как растворимость натрия и калия в "минерализованном паре" больше, чем у остальных элементов. Третий путь эволюции расплава – ликвация. При ликвации ультраосновных – щелочных расплавов наблюдается тенденция к обогащению одного из расплавов определенной группой окислов (Fe + Mg в нефелинитах, SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO – в кугдите).

Подмеченные тенденции могут быть использованы для выяснения особенностей минералообразования при формировании ультраосновных – щелочных массивов и связанных с ними полезных ископаемых.

*Л. Н. Коломейцева*

## СИНТЕЗ ОЛИВИНОВ В РЕЖИМАХ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Взаимодействие металлической и силикатной фаз в палласитах, хондритах, а также в хондритной мантии Земли на ранних этапах ее дифференциации определяет в дальнейшем макро- и микросостав оливинов. Поэтому для выяснения условий образования этих объектов важно изучение обменных реакций типа:  $Me + (Mg, Fe)_2SiO_4 \rightleftharpoons Fe + (Mg, Me)_2SiO_4$ , где Me – металлы I группы переходных элементов (Mn, Ni, Cr, Co).

Из всех примесных элементов, изоморфно входящих в структуру оливина, наибольший интерес представляет никель, так как в никелистом железе его количество составляет от 4 до 80%, а в оливинах его содержание варьирует от тысячных долей процента в палласитах до десятых долей – в земных перидотитах. Приняв за исходное хондритную модель мантии (Виноградов, 1961), были исследованы причины резкого увеличения количества никеля в оливинах перидотитов мантии в сравнении с метеоритными оливинами.

Расчет объемных эффектов реакции показывает, что наибольший выигрыш в объеме дает никель при увеличении давления (табл. 1).

Вначале проводили синтез из окислов ферромагнезиальных беспримесных оливинов согласно схеме синтеза (табл. 2), а затем к этим синтетическим оливинам добавляли никель или закись никеля в виде порошка.

Результаты опытов представлены в табл. 3 и на растровых картинах (фиг. 1–4), полученных на рентгеновском микроанализаторе Hitachi XMA-5B.

Как следует из табл. 3, содержание никеля в оливине возрастает при увеличении давления. Аналогичную зависимость от давления

Таблица 1  
Объемные эффекты  $\Delta V$  (в см<sup>3</sup>/моль) обменных реакций с участием оливинов и металлической фазы

Металл	$Me + MgSi_{0,5} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Mg + MeSi_{0,5}O_2$	$Me + FeSi_{0,5}O_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Fe + MeSi_{0,5}O_2$
Mn	+ 9,06	+ 0,85
Fe	+ 8,21	-
Co	+ 7,82	- 0,39
Ni	+ 7,77	- 1,44
Mg	-	- 8,21

Таблица 2

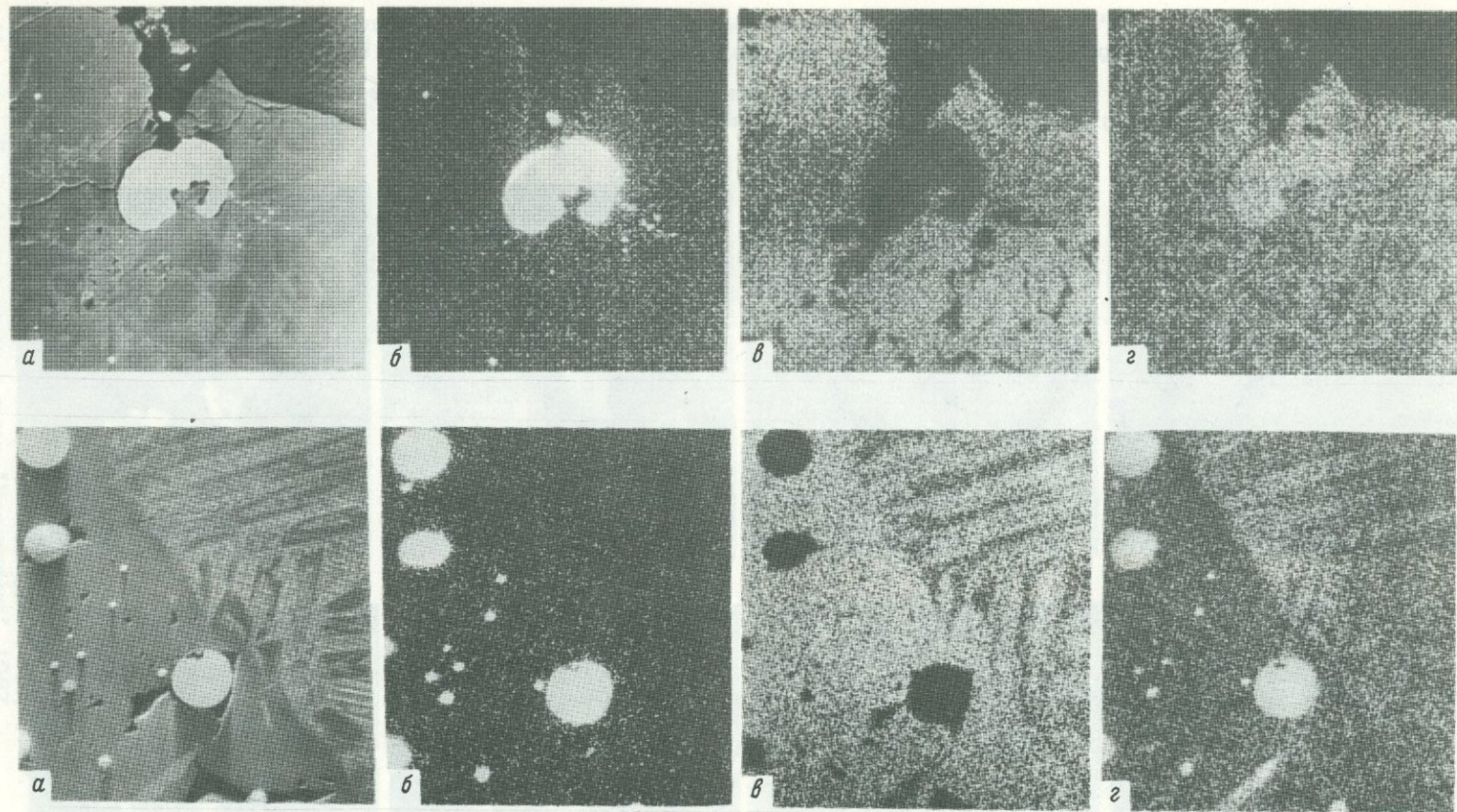
Схема двухступенчатого синтеза оливинов

Ступень	Аппаратура	Исходная шихта	Условия синтеза			Процесс	Минераль- продукты	Природный аналог
			P, кбар	T, °C	t, мин.			
I	Установка нагрева высокочастотным током	Смесь окислов: $2\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , $2\text{Fe} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	$10^{-3}$	1600- 1900	10	Плавление и кристаллизация	Оливин $(\text{Mg, Fe})_2 \cdot [\text{SiO}_4]$	Оливин палластитов, хондритов
II	Установка высокого давления	Оливин I + Ni (или NiO)	20-70	2000	10-50	То же	Оливин II + металл $(\text{Mg, Fe, Ni})_2 [\text{SiO}_4] + (\text{Ni, Fe})$	Оливин мантии Земли

Таблица 3

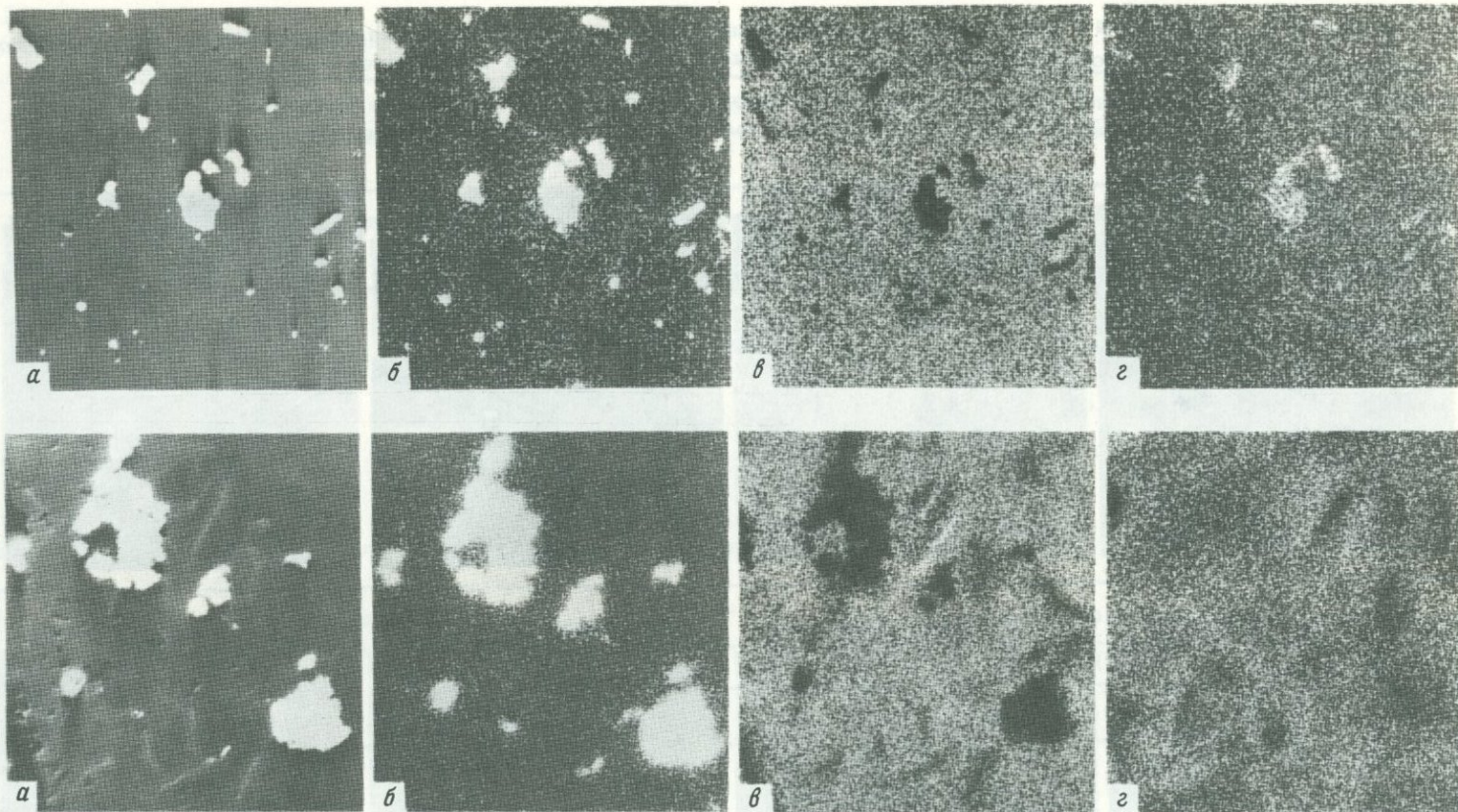
Значения давления и режим кислорода для проведения обменной реакции при 2000°C

№ опыта	Условия синтеза		Состав минералов-продуктов, вес.%			
	форма введения никеля	P, кбар	оливин		(Ni, Fe)	сплав
			Fe	Ni	Fe	Ni
341	Окись никеля II	20	6,9	2,2	2,3	97,1
244	То же	50	5,5	2,9	3,2	95,6
306	" "	70	5,2	3,8	-	-
302	Никель металлический	20	7,6	0,4	3,0	96,1
303	То же	50	6,7	0,5	4,0	94,6
343	" "	70	5,1	0,6	10,6	88,1



Фиг. 1. Растровое изображение образца, полученное при  $P=20$  кбар и  $T=2000^\circ\text{C}$ , увел. 300  
 а - в отраженных электронах; б - г - в рентгеновском излучении: б -  $\text{NiK}_\alpha$ ; в -  $\text{MgK}_\alpha$ , г -  $\text{FeK}_\alpha$

Фиг. 2. Растровое изображение образца после опыта при  $P=70$  кбар и  $T=2000^\circ\text{C}$ , увел. 300  
 а - в отраженных электронах; б - г - в рентгеновском излучении: б -  $\text{NiK}_\alpha$ ; в -  $\text{MgK}_\alpha$ ; г -  $\text{FeK}_\alpha$



Фиг. 3. Растровое изображение образца, полученное при  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  и  $P = 70$  кбар, увел. 300  
 а - в отраженных электронах; б - г - в рентгеновском излучении: б -  $\text{NiK}_{\alpha}$ ; в -  $\text{MgK}_{\alpha}$ , г -  $\text{FeK}_{\alpha}$

Фиг. 4. Растровое изображение образца, полученное при  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  и  $P = 70$  кбар, увел. 600  
 а - в отраженных электронах; б - г - в рентгеновском излучении; б -  $\text{NiK}_{\alpha}$ , в -  $\text{MgK}_{\alpha}$ ; г -  $\text{FeK}_{\alpha}$

удалось наблюдать и при 1500°C. При меньших температурах (1100°C) обменные реакции затруднены (концентрация никеля в оливине на пределе обнаружения). На растровых картинах в рентгеновском излучении железа (см. фиг. 1, г-4, г) видно, что железо вытесненное никелем из оливина и восстановленное, образует сплав с непрореагировавшим никелем. При этом количество этого вытесненного железа, как и содержание никеля в оливине, зависит от давления и температуры.

Таким образом, можно считать доказанным, что обменивается в структуре оливина на ионы переходных металлов именно железо, а не магний, что хорошо согласуется с расчетами объемных эффектов.

Интенсивность обменных реакций резко возрастала, когда никель вводили в реакционную смесь в виде окиси. Получены оливины, содержащие до 4% никеля, что никогда не встречается в природе. Нужно предположить, что фугитивность кислорода в природных условиях не достигает таких высоких значений.

Итак, эксперимент, поставленный, чтобы проверить предположение, основанное на термодинамических расчетах и наблюдениях вариаций концентрации никеля в оливинах метеоритов и перидотитов мантийного происхождения, показал, что давление — один из факторов, влияющих на увеличение количества Ni в оливинах ультраосновных пород в сравнении с метеоритными оливинами. Важно отметить, что положительный объемный эффект для марганца и небольшой отрицательный — для кобальта хорошо согласуются с наблюдаемым уменьшением концентрации марганца в оливинах земных перидотитов в сравнении с палласитами и хондритами и соответствующим небольшим увеличением концентрации кобальта в оливинах перидотитов (Ильин, Коломейцева, 1973).

Представляет интерес рассмотрение механизма протекания обменных реакций металл — ион. Здесь нужно подчеркнуть три главных аспекта: факторы ионизации, пути проникновения ионов или атомов-примесей в решетку силиката и движущие силы миграции примесей в кристаллических решетках. Пока наиболее трудно решить вопрос о факторах ионизации. Проще дело обстоит с двумя другими вопросами. Кооперативные дефекты (например, дислокации) являются естественными каналами, по которым могут мигрировать атомы примесей. Движущими силами тут служат температурный и концентрационный градиенты. Если давление паров примесей значительное (для большинства переходных металлов достаточно ~1 мм рт. ст.), атомы могут при последующем охлаждении осаждаться на изломах дислокаций, что уже сейчас используется для декорирования в электронной микроскопии (Шьюмон, 1967). Внешнее давление, приложенное к неоднородной по физическим свойствам среде металл — силикат, создает дополнительные условия для возникновения дислокаций в структуре силиката. На границах между микрообластями структурные единицы кристалла находятся в состоянии с более высокой энергией, чем внутренние части микрообластей. Эти возбужденные состояния на границах между микрообластями являются причиной повышенной кинетической активности веществ и увеличения скорости радикальной рекомбинации и полимеризации (Уббелоде, 1969). Поэтому можно считать, что дефектная структура обуславливает и проникновение атомов примесей, и их ионизацию. Кооперативные дефекты в кристаллах являются не просто каналами для диффузии металлов, но и реакционными камерами, где происходит взаимодействие примесей с ионами кристалла. Предложенная модель вхождения примесей в структуру силиката действует в широком диапазоне температур: от твердофазовых реакций до реакций в расплавах (квазикристаллических жидкостях).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А.П. Происхождение вещества земной коры. — Геохимия, 1961, № 1.  
Ильин А.О., Коломейцева Л.Н. Содержание примесей как индикатор генезиса оливинов. — Геохимия, 1973, № 12.  
Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. "Мир", 1969.  
Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. "Металлургия", 1967.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХВЫСОКИХ ГАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Основная задача геофизических и петрологических исследований глубинных зон нашей планеты — получение наиболее достоверной информации о строении, химическом составе пород и минералов, а также о процессах, протекающих в недрах Земли. В этом аспекте, наряду с теоретическим решением ряда проблем и анализом геофизических измерений, огромная роль принадлежит экспериментальным исследованиям физико-химических свойств и условий образования минералов и горных пород (синтез, кинетика, минеральные равновесия, а также выращивание технически важных кристаллов при термодинамических параметрах, присущих коре и мантии Земли).

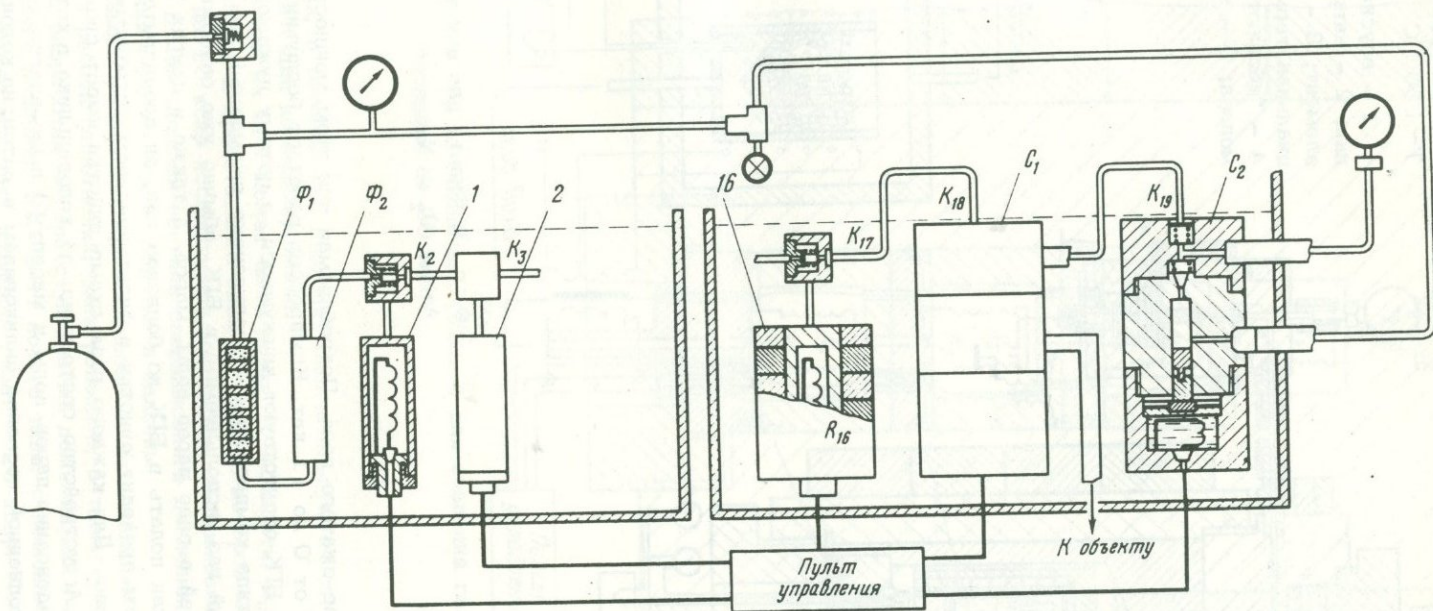
Для проведения таких исследований при высоких  $P$  и  $T$  необходимы окислительные, нейтральные или восстановительные среды. При этом часто важную роль играют чистота передающей давление среды, ее гидростатичность и прецизионность экспериментального оборудования.

Выдвигаемые задачи полнее всего могут быть решены при использовании газа в качестве источника давления. Однако широкому применению именно газовых методов мешают огромная сжимаемость, малая вязкость и легкая загрязняемость газов в процессе сжатия, а для некоторых газов — и большая их агрессивность. Первое — требует создания многоходовой аппаратуры, которая вследствие этого будет малонадежной. Второе — предъявляет высокие требования к подвижным уплотнениям. Третье — заставляет вводить сложнейшие и все же малоэффективные при высоких давлениях очистительные устройства или вовсе отказываться от смазки движущихся частей в газовой аппаратуре (Верещагин, Иванов, 1957; Comings, 1956).

Перечисленные трудности существенно сдерживают развитие техники высоких газовых давлений.

В последние годы для получения высоких давлений наметился путь теплового компримирования газов, на основе которого созданы ряд многоступенчатых беспоршневых газовых компрессоров (БК) (Бокша, 1957, 1970) и четырехступенчатый газовый компрессор сверхвысокого давления (ГКСД-4) (Бокша, 1968<sub>2</sub>).

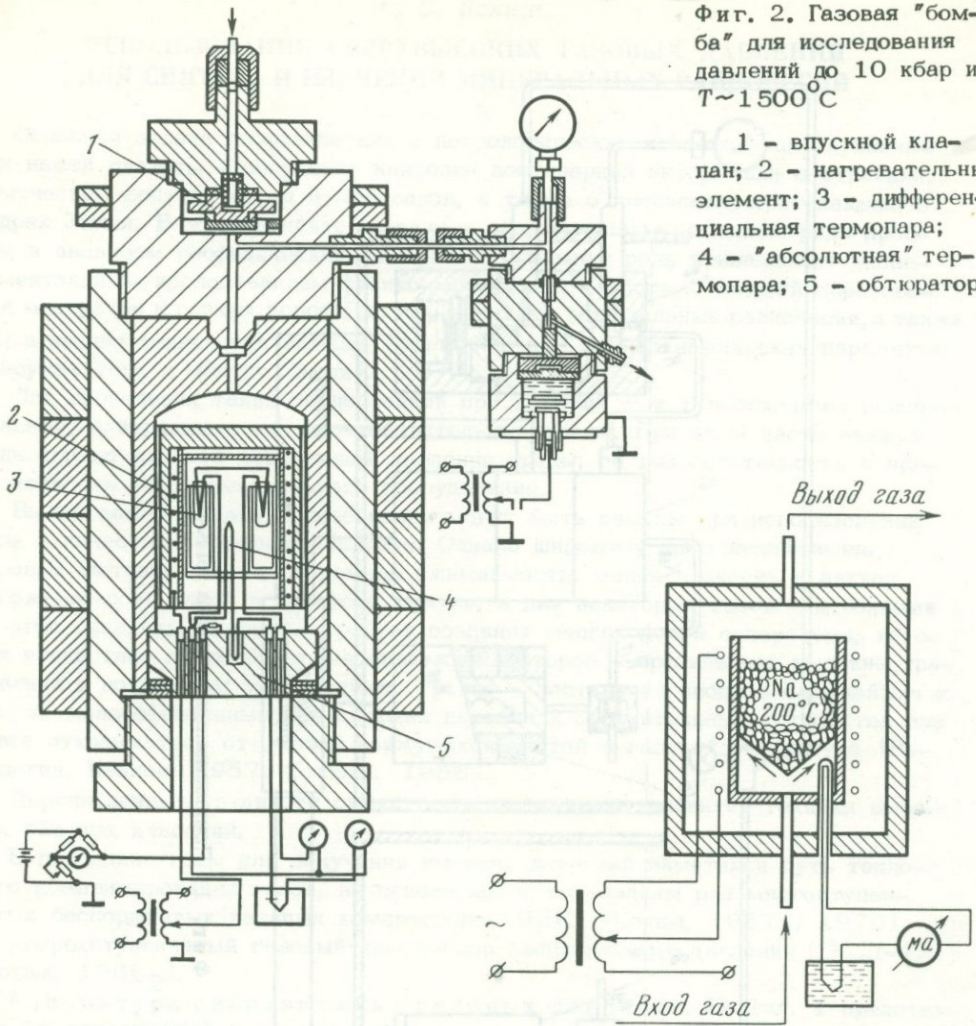
Аппаратура сверхвысоких газовых давлений. На фиг. 1 представлен 16-ступенчатый беспоршневый газовый компрессор (БК-16), основными элементами которого являются шестнадцать рабочих цилиндров (1-16), оборудованных впускными клапанами ( $K_2-K_{17}$ ), два фильтра ( $\Phi_1, \Phi_2$ ) и два стравливающих устройства ( $C_1, C_2$ ), (Бокша, 1966). Все эти узлы, соединенные стальными трубопроводами, размещаются в металлическом кожухе, заполненном водой, служащей для непрерывного охлаждения работающих цилиндров. Цилиндры выполнены из многослойных труб, запирающихся с одной стороны обтюратором с электровводом и смонтированным на нем электронагревателем, с другой — головкой, в которой размещается впускной клапан 1 (фиг. 2). Эффективность работы компрессора пропорциональна скорости разгорания и последующего остывания газа. Поэтому нагревательные элементы выполнены из параллельных нихромовых нитей, распределенных по всему рабочему объему цилиндров, причем вес каждого нагревательного элемента минимален. Электропитание нагревателей цилиндров и стравливающих устройств осуществляется через электромагнитные контакторы, включаемые по заданной программе автоматически с дистанционного пульта управления, в котором предусмотрены узлы, обеспечивающие возможность включения в работу одновременно по два или по три цилиндра, причем между одновременно включающимися в работу цилиндрами соблюдается одинаковый по количеству цилиндров интервал. Благодаря этому производительность компрессора может быть увеличена ступенями соответственно в 2 или 3 раза. БК-16 позволяет сжимать газ, не загрязняя его при этом, от 50 до 10.000 атм с плавной или ступенчатой регулировкой производитель-



Фиг. 1. Принципиальная схема БТК-16

Фиг. 2. Газовая "бомба" для исследования давлений до 10 кбар и  $T \sim 1500^\circ\text{C}$

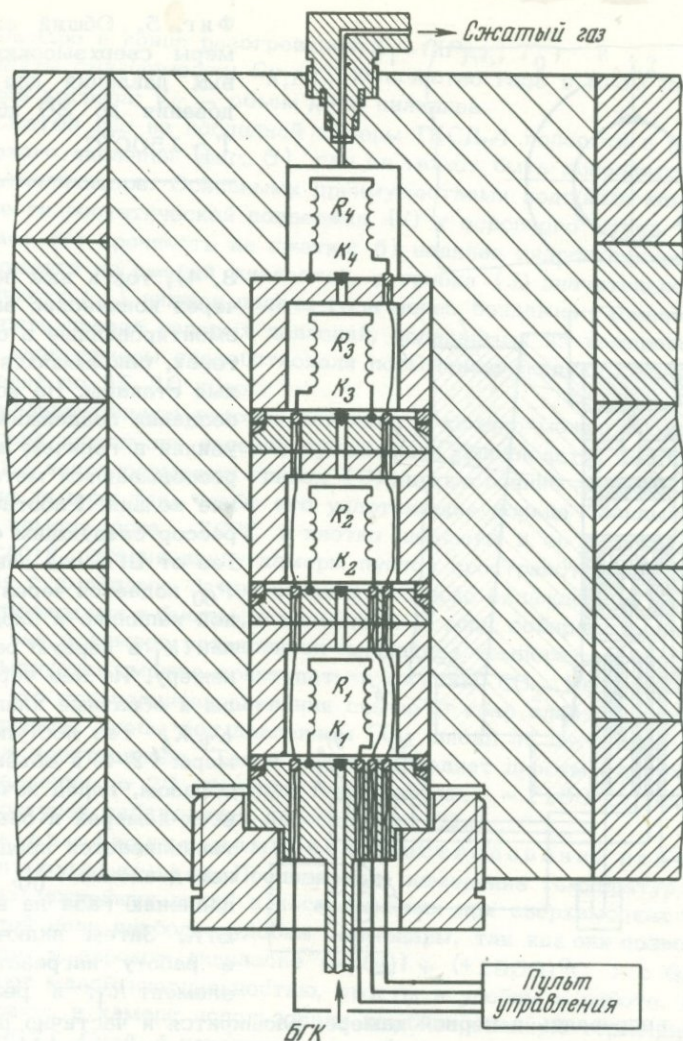
1 - впускной клапан; 2 - нагревательный элемент; 3 - дифференциальная термомпара; 4 - "абсолютная" термомпара; 5 - обтюратор



Фиг. 3. Фильтр для очистки Ag от  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$

ности от 0 до 1 л/час сжатого газа. Потребляемая при этом мощность колеблется соответственно от 0 до 11 квт. Компрессор работает бесшумно.

Ввиду того, что в БГК отсутствуют движущиеся, а потому нуждающиеся в смазке части, этого типа компрессоры не загрязняют сжимаемый газ примесями. Однако балонный газ, используемый в БГК, обычно уже содержит какое-то количество примесей в виде паров воды, масел, а также и других газов. Поэтому перед тем, как подать в БГК из баллонов газ, он предварительно под давлением 50–100 атм проходит очистку в фильтрационном устройстве физико-химического действия. Для каждого газа схема очистки имеет свои особенности. Например, для Ag устройство состоит из: а) холодильника, в котором происходит частичная конденсация паров воды и масел; б) пыле-влаго-масло-поглотителя – колонки, заполненной послойно силикогелем и ватой; на колонке снаружи смонтированы электрический нагреватель и вакуумная система для периодической "тренировки" силикогеля; в) химического поглотителя, представляющего собой (фиг. 3) сосуд с расплавленным Na, через который барбатируется Ag, в результате чего от него отбираются примеси  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ; г) пыле-влаго-масло-

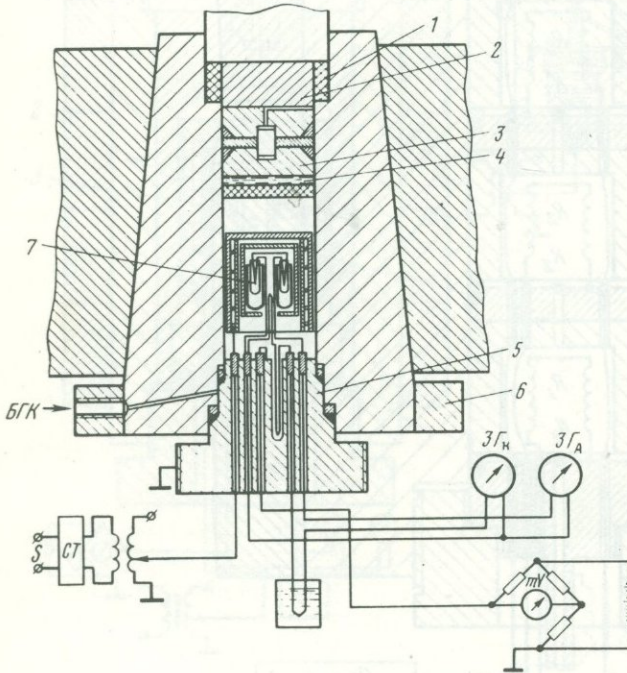
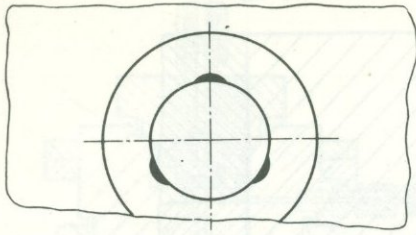


Фиг. 4. Общий вид ГКСД-4 для создания газовых давлений до 20 кбар

поглотителя, в котором газ проходит окончательную очистку и после этого подается в БГК для компримирования.

Сжатый газ из БГК может быть подан, в частности, в исследовательские бомбы. На фиг. 2 представлена одна из бомб, в которой можно проводить при давлениях до 10 кбар исследования минералов, выращивание кристаллов и др. Справа от бомбы показан вентиль сверхвысокого давления, служащий для стравливания газа из бомбы обратно в баллоны.

Для резкого увеличения предела создаваемых давлений газа и повышения надежности работы уплотнений, электровводов, а также уменьшения габаритов устройства разработан четырехступенчатый дожимающий газовый компрессор сверхвысокого давления (ГКСД-4) нового типа, с помощью которого термическим путем можно получать давления газа  $\sim 20$  кбар. Компрессор (фиг. 4) состоит из металлического корпуса, внутри которого находятся сообщающиеся между собой последовательно через обратные клапаны ( $K_1-K_4$ ) рабочие камеры (ступени). Герметизация камер осуществляется посредством уплотнения наборов колец. В каждой камере находится нагревательный элемент ( $R_K$ , где  $K=1, 2,$



Фиг. 5. Общий вид камеры сверхвысоких газовых давлений для исследования до 30 кбар и  $T \sim 1500^\circ\text{C}$

3, 4), ток к ним подводится через конические вводы, смонтированные в обтюраторах, опирающихся на стальные стаканы. На корпус для создания поддерживающего усилия в горячем виде напрессовываются металлические кольца. Работает компрессор следующим образом. Газ от БГК под давлением  $P_{00}$  подается через стальной капилляр и входной клапан  $K_1$  в первую рабочую камеру. Из нее через каналы и обратные клапаны  $K_2, K_3, K_4$  газ поступает в камеры (2-4) и объект. Таким образом, перед началом во всех камерах и объекте устанавливается предварительное давление  $P_{00}$ , равное давлению газа на выходе БГК. Затем включается в работу нагревательный элемент  $R_1$ , в резуль-

тате чего газ, нагреваясь в первой камере, расширится и частично перейдет в последующие камеры, где он остынет до первоначальной температуры, а давление в этих камерах несколько возрастает. Затем нагреватель в первой камере выключается и включается нагреватель во второй камере. И так далее, пока не сработает последняя ступень компрессора. К этому времени газ в первой камере остынет до первоначальной температуры, и давление в ней упадет ниже давления газа на выходе БГК. Поэтому из БГК поступит в первую ступень новая порция газа, и в первой камере давление газа вновь установится на уровне  $P_{00}$ . Включением нагревательного элемента  $R_1$  начнется второй цикл работы компрессора. Так продолжается до тех пор, пока в последней ступени и объекте давление не возрастет до некоторой величины, зависящей от числа рабочих камер, отношения температур нагрева, охлаждения газа и числа циклов работы.

Термодинамические параметры компрессоров теплового действия могут быть определены по формуле (Бокша, 1970):

$$P_{j+1} = \frac{R}{\frac{1}{T_2 Z_2} + \frac{1}{T_0 Z_1} \sum_{K=j}^{j+1} V_K} \sum_{K=j}^{j+1} G_{K,i-1}$$

где  $P_{j+1,i}$  - давление газа в  $j+1$  цилиндрах после  $i$ -го нагревания газа в  $j$ -цилиндре;  $T_0$  - начальная температура газа в цилиндре;  $T_2$  - температура газа

в цилиндре в конце разогревания;  $Z_1 = G(P_{j,i}, T_0)$  и  $Z_2 = G(P_{j,i}, T_1)$  — коэффициенты сжимаемости;  $G_{K,i-1}$  — количество газа в  $K$ -ом цилиндре после  $i - 1$  циклов нагрева;  $V_K$  — объем  $K$ -го цилиндра.

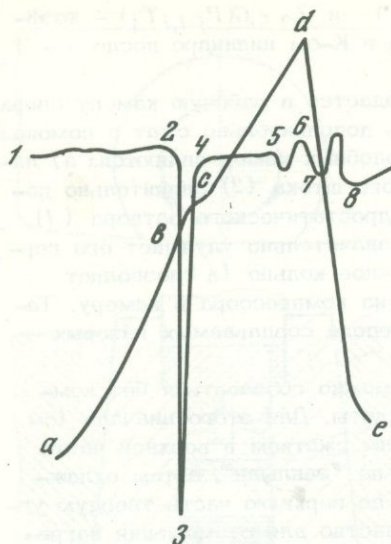
Сжатый газ из последней камеры ГКСД-4 подается в рабочую камеру сверхвысокого давления (фиг. 5), где он может быть дополнительно сжат с помощью мультипликатора. Основными преимуществами подобных камер являются: а) наличие гидростатической поддержки (1) у основного штока (2) значительно повышает его прочность на сжатие; б) наличие гидростатического затвора (1), состоящего из смесей жидкостей, у грибка (3) значительно улучшает его герметичность; в) нижняя подача газа через бондажное кольцо (6) позволяет повысить предел газовых давлений, подаваемых из компрессора в камеру. Такого типа камеры способствовали повышению предела создаваемых газовых давлений до 25–30 кбар.

Предварительное газовое давление в камере можно создавать и без компрессора, используя явление сублимации углекислоты. Для этого вначале (см. фиг. 5) запрессовывают грибок (3) двухсторонним сжатием в верхней части канала камеры так, чтобы его уплотняющие кольца "заплыли", затем охлаждают камеру ниже  $-76^\circ\text{C}$  и плотно набивают в ее верхнюю часть твердую углекислоту, оставив внизу камеры пустое пространство для размещения нагревателя с ампулами. Затем вставляют также охлажденный обтюратор (5) с электропроводами и быстро, в течение 2–3 мин, собирают мультипликатор. После того, как в камере установится комнатная температура, и твердая углекислота сублимируется, можно приступать к сжатию  $\text{CO}_2$ . Необходимо лишь иметь в виду, что при поднятии давления свыше 9 кбар следует несколько прогреть электропечь, чтобы под давлением  $\text{CO}_2$  вновь не затвердел и не разрушил монтаж электропровода. Такой метод позволяет простым путем получать конечные давления до 20 кбар при температурах  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах наблюдается диссоциация  $\text{CO}_2$ .

Методы физико-химических исследований при сверхвысоких газовых давлениях. Прецизионное измерение температур в камере играет одну из важнейших ролей в исследованиях при сверхвысоких газовых давлениях. Для этой цели наиболее удобны термопары, так как они позволяют измерять температуры в широком диапазоне  $(-200) \div (+1900)^\circ\text{C}$  и с большой точностью, обладают малой инерционностью, просты и удобны в работе. Для измерения температур в камере использовали комбинированную термопару (Бутузов, Бокша, 1957). Спай А находится в горячей зоне, а В — в холодной зоне внутри камеры. Спай С, расположенный вне камеры, при атмосферном давлении находится на такой же эквипотенциальной поверхности обтюлятора, что и спай В, поэтому ЭДС спаев С и В равны по величине (влиянием давления на ТЭДС пренебрегаем), но ввиду их параллельного соединения имеют разные знаки и взаимно компенсируются. Величина ЭДС, развиваемая в комбинированной термопаре, определяется как температурой всех спаев, так и материалом проводников. Напишем результирующую ЭДС, в которую войдут все ЭДС, возникающие как в местах спаев разнородных проводников, так и в самих проводниках в результате разности температур их концов. Обозначим через  $l$  результирующую ЭДС (ЭДС, возникающих в спае, и ЭДС, обусловленных разностью температур концов проводников). Через индексы  $a, b, c$  обозначим проводники, между которыми имеет место результирующая ЭДС. Порядок написания индексов указывает на направления обхода цепи. Тогда  $l_{ab}(t_1) + l_{ba}(t_2) + l_{ac}(t) + l_{ca}(t_3) + l_{ab}(t_2) + l_{ba}(t_1) + l_{ac}(t_3) + l_{ac}(t_0) = \Sigma^*(t_1, t_2, t_3, t, t_0)$ ; так как  $l_{ab}(t_1) = -l_{ba}(t_2)$  и т.д., то приведенное выше выражение после сокращений запишется так:  $l_{ac}(t) - l_{ac}(t_0) = E(t, t_0)$ , т.е. ЭДС комбинированной термопары в конечном счете определяется температурой двух спаев А и Д.

Для тех случаев, когда требуется измерять тепловой эффект какой-либо реакции или полиморфного превращения, в камеру дополнительно вводят (см. фиг. 5) дифференциальную термопару (7), регистрирующую разность температур между изучаемым веществом ( $\Phi$ ) и эталоном ( $\mathcal{E}$ ), испытывающим в ис-

Фиг. 6. Термограмма превращения желтого фосфора в черный и плавления (затвердевания)



следуемом интервале температур определенное по знаку и величине превращение.

Газ, как передающая давление среда, является одной из совершеннейших сред для создания очень высоких гидростатических давлений. Поэтому только для газовых камер вполне уместен вопрос о высокой прецизионности измерения давлений. Давления в газовой камере обычно измеряются посредством манганинового манометра (Bridgman, 1935; Циклис, 1965). Их градуировка легко осуществляется с помощью камеры и описанной выше методики ДТА (Бутузов, Бокша, 1957) по реперным точкам: темпе-

ратуре плавления ртути и двух переходах в  $Vi$ . Однако надо иметь в виду, что даже у хорошо "состаренного" манганинового манометра его  $R_0$  в процессе опыта "плывет" (Циклис, 1965). Описанная выше температура позволяет оценить происходящее изменение уже в процессе эксперимента, так как при повышении предварительного давления в камере (до 10 кбар) и снижении его после опыта (от 10 кбар) оно может дополнительно контролировать ся манометрами 1 класса, установленными на БГК-16.

Описанная выше аппаратура позволяет для физико-химических исследований применять не только ДТА, но и другие методы: метод закалки и метод "смешающегося" поршня.

Метод закалки. Было установлено, что при введении в камеру мощностей 1,5 квт и выше в течение длительного времени ( $\sim 3$  час и более) скорость закалки составляла при  $T = 800-500^\circ\text{C} - 60$  сек, т.е. в среднем 5 град/сек; при  $T = 500-200^\circ\text{C} - 80$  сек, т.е. в среднем 4 град/сек.

При введении в камеру меньших мощностей или при нагреве менее 1 час, а также при применении наружного охлаждения газового компрессора скорость закалки от  $1000^\circ\text{C}$  может быть доведена до 6000 град/мин и более.

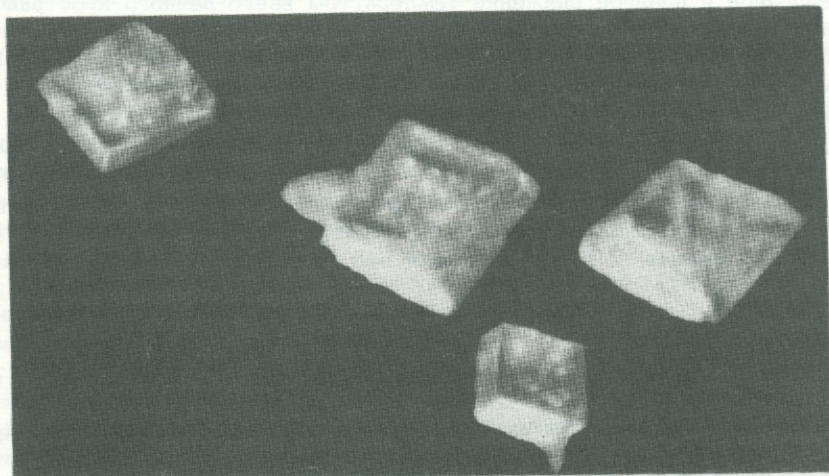
Метод "смешающегося" поршня. Все аллотропные превращения II рода, протекающие с изменением объема, можно с помощью манганинового манометра оценивать по падению давления, наблюдаемого в момент превращения.

Исследования при сверхвысоких газовых давлениях. Изучение областей ликвидуса и солидуса и скрытой теплоты превращения веществ, находящихся под высоким давлением, представляет несомненный интерес. Описанные аппаратуры и методы позволили, в частности, изучить кривую плавления черного фосфора, влияние высоких давлений на величину теплового эффекта, сопровождающего переход желтого фосфора в черный кристаллический. В одну из ампул (см. фиг. 5) помещали определенное количество желтого фосфора, в другую — эталон (олово). В камере при некотором давлении оба образца одновременно плавно нагревали. После того как происходило превращение желтого фосфора в черный и достигалось плавление эталона, температуру ампул плавно снижали. В процессе эксперимента непрерывно вели запись во времени температуры фосфора и разности температур между фосфором и эталоном пирометром Курнакова. На фиг. 6,  $a-d$  приведена кривая, записанная с помощью комбинированной термопары. На участке  $b-c$  наблюдается самопроизвольное повышение температуры фосфора, связанное с выделением тепла в результате его полиморфного превращения в черный. Цифрами 1-8 обозначена кривая разности температур фосфора и эталона, записанная дифференциальной термо-

парой. Участок 2-1, совпадающий по времени записи с участком b-c, демонстрирует также резкое возрастание разности температур, что подтверждает экзотермичность эффекта превращения фосфора. Участок 5-6 соответствует плавлению, а 7-8 - затвердеванию. Зная веса образцов, теплоту плавления  $S_n$  и соотношение площадей, очерченных кривыми при превращении фосфора и плавлении (затвердевании  $S_n$ ), можно вычислить по формуле Бэрга (1961) теплоту превращения фосфора. Она составила  $\sim 370$  кал/г при давлении 15 кбар.

Выращивание SbSI. Выращены кристаллы сульфоидида сурьмы, обладающие полупроводниковыми свойствами. Для этого предварительно определили зависимость температуры плавления от давления SbSI до 10 кбар методом ДТА. При повышении давления температура увеличивается почти с линейным коэффициентом  $dT/dP = 1,98 \cdot 10^{-2}$  град/атм (Бокша и др., 1970). Затем ампулу с исходным SbSI помещали в камеру высоких давлений, где с помощью нагревателей создавался вертикальный градиент температуры таким образом, чтобы в минимальной области температура была бы больше  $T_{пл}$  на 100-150°C. При плавном снижении  $T$  печного пространства у дна ампулы началась кристаллизация SbSI в виде параллельного пучка иголок, который, разрастаясь, постепенно заполнял всю ампулу. Выращивание проводили при газовых давлениях до 16 кбар. На образцах, изготовленных из текстурованных блоков, исследовали основные электрические характеристики. Обнаружено повышение  $T_{Кюри}$  на несколько градусов ( $\sim 10^\circ\text{C}$ ) по сравнению с исходными кристаллами. Отмечено, что повышение  $T_{Кюри}$  более существенно у образцов, полученных при более высоком давлении. Образцы обладают хорошими механическими свойствами.

Выращивание монокристаллов карбоната никеля. Аналогичная аппаратура была использована для синтеза и изучения процессов роста монокристаллов антиферромагнетика  $\text{NiCO}_3$ . Карбонат никеля, как известно, в природе не встречается. Для выращивания использовали метод водного раствора. В запаянную тонкостенную платиновую ампулу помещали шихту  $\text{NiCO}_3$  с некоторым количеством дистиллированной воды. Ампулу размещали в камере сверхвысоких газовых давлений, аналогичной камере, изображенной на фиг. 5. Для создания градиента температуры по высоте ампулы применяли три последовательно расположенных нагревательных элемента. Температуру контролировали с помощью нескольких комбинированных термопар. При давлениях  $\sim 10-15$  кбар, температурах 600-1200°C и максимальной длительности процесса  $\sim 48$  час впервые выращены монокристаллы  $\text{NiCO}_3$  длиной 1,5 мм. Кристаллы имеют хорошо выраженную огранку, зеленый цвет (фиг. 7).



Фиг. 7. Монокристаллы  $\text{NiCO}_3$ , выращенные при  $P = 11$  кбар



Фиг. 8. Монокристалл черного фосфора, выращенный при  $P = 16$  кбар

Выращивание монокристаллов черного фосфора. Для выращивания монокристаллических пластинок черного фосфора (Boksha, 1972) использовали желтый фосфор чистоты 99,9%, который закладывали в ампулу из графита спектральной чистоты. Ампулу помещали в камеру сверхвысоких газовых давлений. После того, как давление поднималось до 15–20 кбар, температуру нижней части ампулы с помощью нагревателя доводили до температуры, превышающей на 200–300°C температуру плавления черного фосфора при данном давлении (предварительно была изучена температура плавления черного фосфора в зависимости от давления). В верхней части ампулы с помощью дополнительного электронагревателя в это же время создавалась температура, соответствующая плавлению фосфора при указанном давлении. Температуры выдерживали на этих уровнях в течение нескольких часов. За это время в наиболее холодной части ампулы (у крышки) за счет переноса сжатым газом растворенного фосфора начиналось образование кристаллов.

Кристаллы при последующем медленном и плавном снижении напряжения, подаваемого на верхний нагреватель, разрастаются в колонию монокристаллических пластинок с преимущественной ориентацией вдоль оси ампулы. Некоторые из образовавшихся пластинок черного фосфора достигают размера  $4 \times 6$  мм. Они, как правило, имеют хорошо выраженную огранку. Толщина их – в пределах 0,05 – 0,25 мм. В проходящем свете они непрозрачны, в отраженном – имеют характерный металлический блеск.

Для выращивания крупных монокристаллических булек черного фосфора использовали метод, аналогичный описанному выше и применявшийся для выращивания SbSI. Только в этом случае температуру у дна ампулы поддерживали на 20–30°C выше температуры плавления черного фосфора, а температурный градиент, направленный снизу вверх, составлял 5–10 град/мм. В этих условиях желтый фосфор превращался в черный и полностью расплавлялся. Последующее медленное и плавное снижение температуры всего печного пространства приводило к тому, что кристаллизация начиналась у конического дна ампулы и постепенно распространялась на всю ампулу. Таким образом впервые получены монокристаллические блоки размером  $5 \times 5 \times 10$  мм (фиг. 8).

Монокристаллы черного фосфора, выращенные как тем, так и другим способом, при давлениях  $\sim 14$  кбар и выше, совершенно не подвержены воздействию влаги и сохраняются на воздухе без изменения сколь угодно долго. При исследовании свойств выращенных кристаллов черного фосфора обнаружена их сверхпроводимость в условиях сверхвысоких давлений и низких температур (Берман, Брандт, 1968). Удельный вес кристаллов равен 2,7 г/см<sup>3</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Берман И.В., Брандт Н.В. Сверхпроводимость фосфора при высоких давлениях. – Письма ЖЭТФ, 1968, 7.  
Бокша С.С. Новая методика создания сверхвысоких газовых давлений. – В кн.: Кристаллография. Т. 1. 1957.  
Бокша С.С. Беспоршневой компрессор нового типа для создания сверхвысоких газовых давлений. – В кн.: Рост кристаллов. Т. 2. Изд-во АН СССР, 1957, 2.

- Бокша С.С. Дистанционно управляемое стравливающее устройство на 10 кат. — Приборы и техника эксперимента, 1966, № 2.
- Бокша С.С. Новые беспоршневые компрессоры теплового действия. — Химическое и нефтяное машиностроение, 1968<sup>1</sup>, № 10.
- Бокша С.С. Устройство для термического компримирования жидкостей. — Приборы и техника эксперимента, 1968<sup>2</sup>, № 6.
- Бокша С.С. Термодинамический расчет многоступенчатых газовых компрессоров (БК). — В кн.: Тепло- и массоперенос в твердых телах, жидкостях и газах. Минск, 1970.
- Бокша С.С., Ляховицкая В.А. Сильвестрова И.М., Тихомирова Н.А. Получение текстур SbSI из расплава под давлением и исследование их электрических свойств. — Изв. АН СССР, 1970, 6, № 11.
- Бутузов В.П., Бокша С.С. Новая методика исследования фазовых превращений при высоких давлениях и температурах и ее применение к изучению полиморфизма фосфора. — В кн.: Рост кристаллов. Т. 2. "Наука", 1957.
- Бэрг Л.Г. Введение в термографию. ИЛ, 1961.
- Верещагин Л.Ф., Иванов В.Е. Газовый компрессор для исследований при сверхвысоких давлениях. — Приборы и техника эксперимента, 1957, № 4.
- Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких давлениях. Госхимиздат, 1965.
- Boksha S.S. High gas pressure crystal growth of antimony sulphoiodide, nickel carbonate and black phosphorus. — J. Crystal. Growth., 1972, 12.
- Bridgman P.W. Further Note on Black Phosphorus. — Phys. Rev., 1935, 48, p. 893.
- Comings E.W. High Pressure Technology. London, 1956.

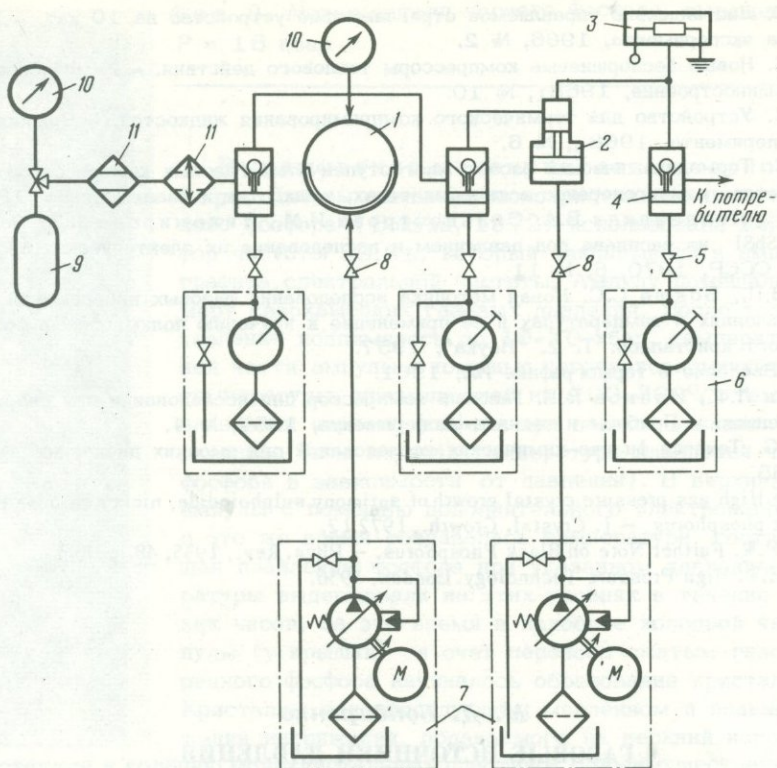
*М. Д. Бондаренко*

## ГАЗОВЫЕ ИСТОЧНИКИ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Получение высоких газовых давлений связано со значительными трудностями из-за большой сжимаемости и исключительно низкой вязкости газа. Не случайно, что в настоящее время в твердой фазе уже достигнуты статические давления до 2 Мбар (Kawai et al., 1971), давления же в газовой фазе, полученные отдельными экспериментаторами, не превышают 30–40 кбар (Бокша, 1961; Висьневский, 1970). Однако большие усилия, затрачиваемые на создание газовой аппаратуры, с избытком окупаются открывающимися возможностями.

К основным преимуществам исследования материалов при высоких газовых давлениях относятся следующие.

1. Одновременное получение высоких гидростатических давлений и температур с равномерным температурным полем.
2. Непрерывный контроль давления и температуры с помощью соответствующих датчиков, расположенных внутри рабочей камеры, в непосредственной близости от исследуемого образца.
3. Исследование веществ и различных химических реакций при высоких давлениях в инертных средах без попутного загрязнения исходных материалов и продуктов синтеза.
4. Получение новых материалов, образующихся только при высоких давлениях и температурах в результате взаимодействия веществ с передающей давление газовой средой.
5. Различные физические исследования при высоких давлениях (такие, как рентгеноструктурный анализ, изучение изменения внутренней энергии, магнитных, электрических оптических и т.п. явлений, а также кинетики протекающих процессов), требующие размещения в рабочей камере всевозможных устройств и датчиков.
6. Выращивание при высоких давлениях и температурах достаточно крупных монокристаллов веществ с наперед заданными свойствами.



Фиг. 1. Принципиальная схема установки для сжатия инертных газов до 20 кбар

- 1 - мембранный разделитель; 2 - многоходовой мультипликатор;  
 3 - мангановый датчик; 4 - управляемые гидровентили; 5 - вентили;  
 6 - ручные насосы; 7 - насосы с регулируемой производительностью;  
 8 - вентили; 9 - баллон; 10 - манометр; 11 - фильтры

Необходимость исследования веществ в газовой среде требует создания новых надежных универсальных источников газового давления.

Получившие широкое распространение поршневые компрессоры (Корндорф, 1952; Tongue, 1934; Верещагин, Иванов, 1957) в процессе компримирования загрязняют газ смазочными маслами в виде тумана, мелких капелек и даже в растворенном состоянии, так как растворимость смазочных масел при высоких давлениях очень велика, а известные методы очистки газа от масла при высоких давлениях, например поглощение масла адсорбентом или охлаждение до температуры, при которой оно конденсируется, малоэффективны и слишком дороги. Во многих же случаях (изучение спектров, химических реакций, синтез вещества в газовой фазе и др.) загрязнение маслом оказывает серьезное влияние на результаты.

Беспоршневые газовые компрессоры теплового действия (Бокша, 1968) имеют ряд преимуществ: в процессе компримирования газ не загрязняется, отсутствие подвижных частей упрощает технологию изготовления и не требует отдельных фундаментов, работа компрессора легко автоматизируется и др. Однако этими компрессорами опасно сжимать гелий и водород из-за возможного взрыва этих газов при высокой температуре, к тому же не используется предварительно сжатый до нескольких тысяч атмосфер газ, находящийся в ступенях компрессора. К недостаткам тепловых, а также и поршневых компрессоров можно отнести невозможность ступенчатого сброса давления в обратном

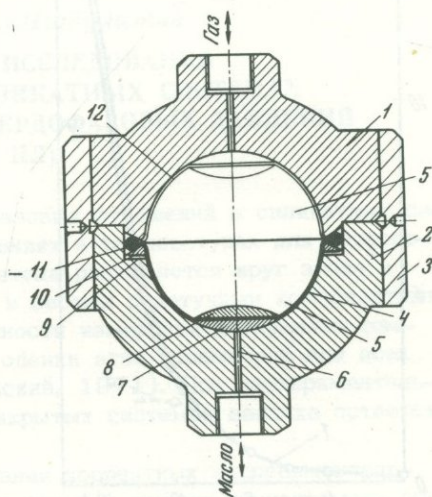
порядке, от последнего цилиндра к первому. Плавно же стравливать газ с 10 000 атм и выше – довольно трудная задача.

По-видимому, в лабораторных условиях наиболее удобный способ – ступенчатое сжатие газов. Газ сначала сжимается в устройствах для предварительного сжатия газов до 2–3, после чего дожимается в мультипликаторе до 10 кбар и выше (Хитаров и др., 1963; Yoder, 1950; Langer, Warschauer, 1960; Kennedy, 1961).

Разработана сравнительно простая, удобная и надежная в эксплуатации двухступенчатая установка для сжатия инертных газов при комнатной температуре, без попутного загрязнения, до 20 кбар (фиг. 1). Установка состоит из двух ступеней: мембранного разделителя 1, конструкция которого приводится ниже, и многоходового мультипликатора 2.

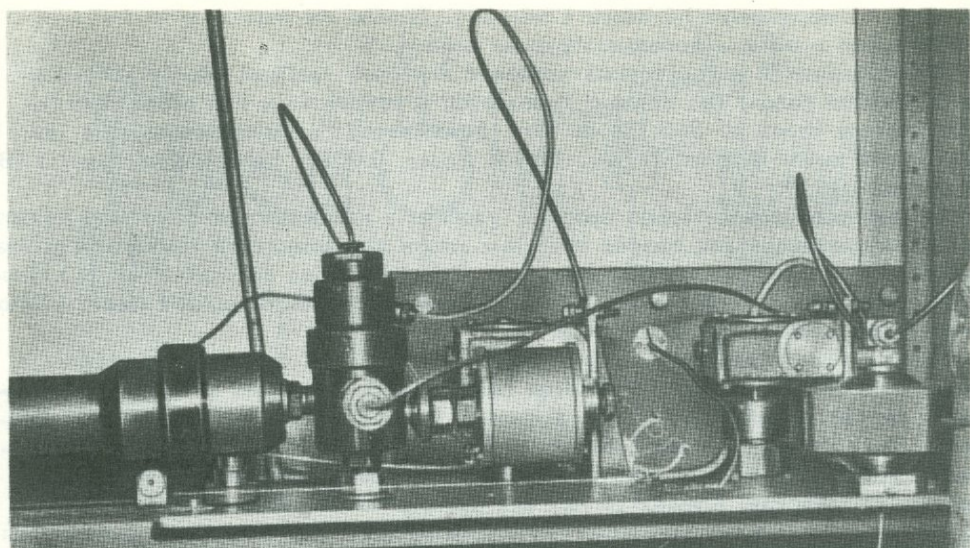
Напуск газа в первую и вторую ступени проводится через гидровентили 4, управление которыми осуществляется вентилями 5 от ручных насосов 6 (управление можно автоматизировать с помощью золотниковых переключателей). Давление под мембраной в мембранном разделителе и под большим поршнем мультипликатора создается насосами НР-200 (7) с регулируемой производительностью (Миринский, Шурин, 1972) или насосными станциями НСВД-2500. Давление в первой ступени измеряется манометром 10, а на выходе установки – манганиновым датчиком 3. Мембранный разделитель и мультипликатор с управляемыми гидровентильми позволяют производить любое количество рабочих циклов, что дает возможность накачивать довольно большие объемы, а также подкачивать в процессе работы. Одновременно также решена на установке задача стравливания сжатого газа. Это достигается перепуском газа в обратном порядке довольно плавно, небольшими порциями через мультипликатор и мембранный разделитель в баллон.

Мембранный разделитель (фиг. 2) представляет собой разъемный сосуд, состоящий из верхней 1 и нижней 2 полусфер, скрепленных стяжкой 3 с левой и правой резьбой. В корпусе размещена резиновая мембрана 4 из маслостойкой резины, разделяющая его внутреннюю полость на газовую 5 и гидропривода 6. Место разъема корпуса уплотнено резиновым кольцом 11 круглого сечения, составляющим одно целое с мембраной. Наличие кольца 10 с каналами для сообщения зоны уплотнения с полостью гидропривода способствует уравниванию мембраны с торца, что увеличивает срок ее службы. Подвод масла от гидропривода в зону уплотнения способствует лучшему уплотнению (масло легче уплотнить, чем газ). Первую ступень удобно также использовать как отдельный источник газового давления до 2 кбар. Для этого желательно в верхней части корпуса поставить обратные всасывающий и нагнетательный клапаны.



Фиг. 2. Схема мембранного разделителя жидкость – газ для работы при давлениях до 2 кбар

1 – верхняя полусфера; 2 – нижняя полусфера; 3 – стяжка; 4 – мембрана; 5 – газовая полость; 6 – полость гидропривода; 7, 8 – металлические сегменты; 9 – каналы; 10 – кольцо; 11 – уплотнение; 12 – верхнее положение мембраны

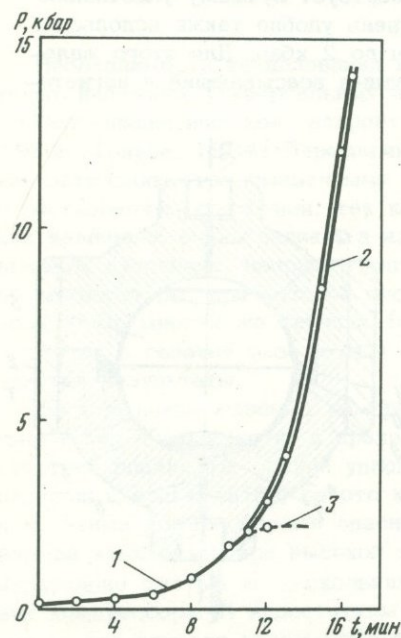


Фиг. 3. Внешний вид установки

Многоходовой мультипликатор, управляемый гидровентильми, описан В.А. Борзуновым и В.П. Семиным (1960) применительно к сжатию жидкостей. Нами применена аналогичная аппаратура во второй ступени для дожатия до 14 кбар аргона, предварительно сжатого, до 2 кбар в первой ступени установки без существенных переделок. Уплотнения из фторопласта и латуни с автоподжатием, рассчитанные на жидкость, хорошо работали долгое время на аргоне в условиях сухого трения без каких-либо заметных утечек.

Первая и вторая ступени установки, блок фильтров, вентили и другая аппаратура высокого газового давления смонтированы на плите (фиг. 3) в железобетонной кабине, обшитой изнутри стальным листом. Управление установкой вынесено на отдельную панель вне кабины.

Установка испытана на аргоне. На фиг. 4 приведен график роста давления до 1,5 кбар в замкнутом объеме



~10 см<sup>3</sup> при постоянной производительности гидропровода 2,4 л/час сжатого масла. Потребляемое давление газа в баллоне при этом ~120 бар. Нижний изгиб кривой (малая скорость роста давления в первой ступени) объясняется большей степенью сжатия аргона до 0,6 кбар. Изгиб кривой после 2 кбар в первой ступени (падение скорости роста давления) в основном объясняется возможностями

Фиг. 4. График роста давления аргона в объеме ~10 см<sup>3</sup> при постоянной производительности гидропровода 2,4 л/час сжатого масла и давлении до 1,5 кбар. Давление в баллоне при этом 120 атм

1 - кривая роста давления при работе первой ступени; 2 - при работе второй ступени; 3 - кривая возможного роста давления первой ступени без включения второй ступени установки

насосов гидропривода. При достижении 2 кбар в первой ступени включается вторая дожимающая ступень, рост давления в которой ограничен 14 кбар, т.е. давлением затвердевания аргона при комнатной температуре. При потребляемой мощности гидропривода 1,0 квт (насосы первой и второй ступени включались поочередно) при указанной выше производительности насоса производительность установки составляла ~ 50 см<sup>3</sup>/час газа, сжатого до 14 кбар. Однако ее можно легко увеличить за счет увеличения производительности гидропровода. Установка рассчитана на давление до 20 кбар для сжатия инертных газов. Ограничение давления до 14 кбар при испытании установки обусловлено затвердением аргона при этом давлении.

Для дожатия газа до 30–40 кбар разработана третья ступень, которая одновременно является и высокотемпературной рабочей камерой.

#### ЛИТЕРАТУРА

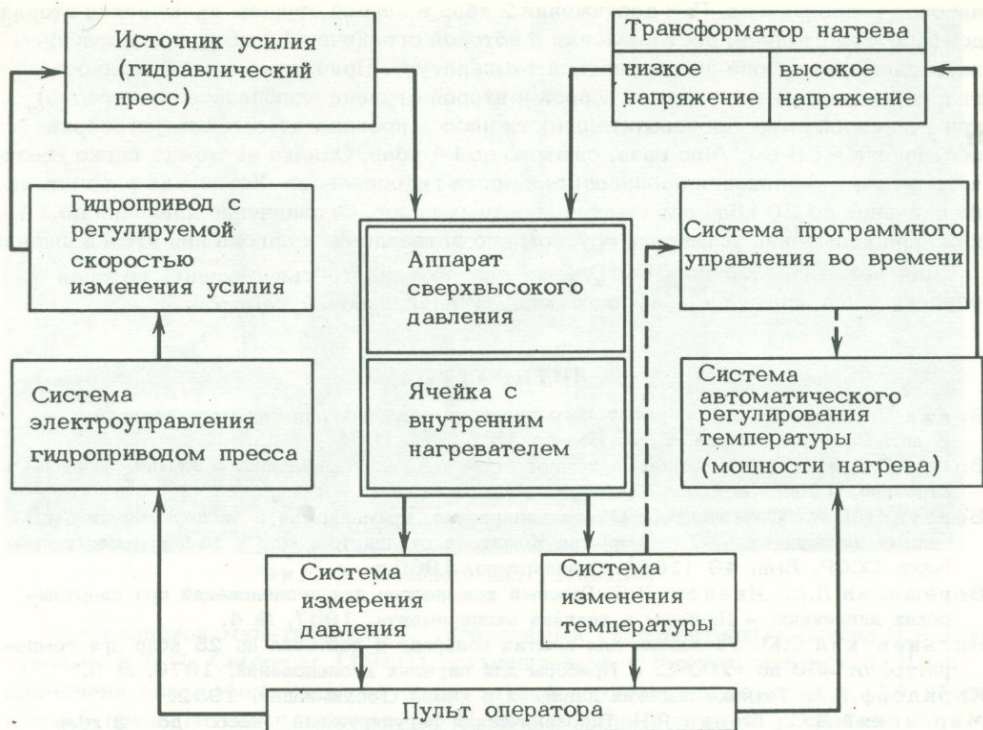
- Бокша С.С. Аппаратура сверхвысокого газового давления для синтеза кристаллов. — В кн.: Рост кристаллов, Т. 3. Изд-во АН СССР, 1961.
- Бокша С.С. Новые беспоршневые компрессоры теплового действия. — Химич. машиностроение, 1968, № 10.
- Борзунов В.А., Семин В.П. Общая аппаратура, применяемая в экспериментах с высокими давлениями. — Труды ин-тов Комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР. Вып. 46 (106). Стандартгиз, 1960.
- Верещагин Л.Ф., Иванов В.Е. Газовый компрессор для исследований при сверхвысоких давлениях. — Приборы и техника эксперимента, 1957, № 4.
- Висьневский С.Ю. Установка для сжатия водорода и дейтерия до 25 кбар при температуре от -50 до +100°C. — Приборы для научных исследований, 1970, № 3.
- Корндорф Б.А. Техника высоких давлений в химии. Госхимиздат, 1952.
- Мирицкий Д.С., Шурип Я.И. Гидравлический регулируемый насос до 2 кбар (НГР-2000). — Приборы и техника эксперимента, 1972, № 3.
- Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Кадик А.А. Растворимость воды в расплаве гранитного состава при давлениях до 7000 атм. — Геохимия, 1963, № 10.
- Kawai N., Mochizuki, Fujita H. — Phys. Letters, 1971, 34A, N 2.
- Kennedy G.C. Phase relations of some rocks and minerals at high temperatures and high pressures. — Adv. Geophys., 1961, 7.
- Langer D., Warschauer D.M. Notes on a high pressure gas apparatus. — Rev. Scient. Instrum., 1960, 32, N 1.
- Tongue H. The design and construction of high pressure plant. London, 1934.
- Yoder H.S., jr. High-low quartz in version to 10000 bars. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1950, 31, N 6.

*Ю. А. Литвин, Р. А. Ибулатов*

#### ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКИХ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЙ (аппарат типа НЛ)

Значение экспериментального изучения фазовых отношений в силикатных системах и горных породах при высоких давлениях и температурах для петрологии и геохимии очевидно. На современном этапе расширяется круг задач и особое внимание уделяется изучению пород и систем с летучими компонентами (Wyllie, 1971). Возросли требования к точности измерения давления и температуры, ведется поиск единых критериев оценки этих параметров для всех лабораторий (Johannes et al., 1971; Островский, 1971). При экспериментальных исследованиях фазовых равновесий в закрытых системах закалка остается основным методическим приемом.

Требования к методике. Для получения корректных экспериментальных результатов следует обеспечить: 1) химическую защиту исследуемого об-



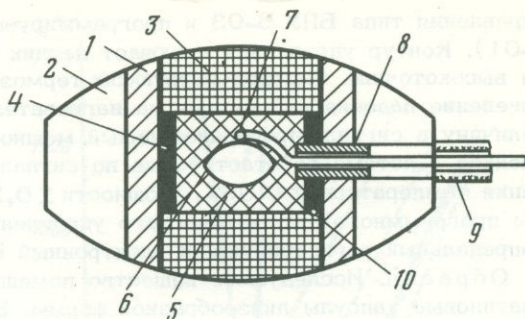
Фиг. 1. Блок-схема высокотемпературной установки сверхвысоких давлений

разца; 2) гидростатическое или близкое к нему давление в компримируемой среде по границе образца; 3) изотермическое или близкое к нему температурное поле в объеме образца; 4) достаточно точное измерение давления в образце при высокой температуре; 5) достаточно точное измерение температуры при высоком давлении; 6) качественную закалку под давлением; 7) надежный контроль и регулирование физических параметров эксперимента во время выдержки (иногда требуется изменение температуры в ходе эксперимента по заданной программе).

Экспериментальные методы. Основной объем информации по равновесным отношениям в силикатных системах и породах получен в аппарате типа цилиндр – поршень (ЦП) (Boyd, England, 1960<sub>2</sub>), при этом давлении в камере при высоких температурах определялось расчетно-экспериментальным методом (основное уравнение содержит отношение приложенного усилия к площади поршня, поправки к рассчитанному давлению определяются экспериментально). Отсутствие "реперной" методики измерения давления при высоких температурах препятствовало использованию аппаратов других типов. Узловая проблема использования аппарата ЦП – выяснение природы погрешностей и разработка системы поправок для определения истинного давления в образце при высокой температуре (Boyd, England, 1960<sub>2</sub>; Kitahara, Kennedy, 1964; Green et al., 1966; Tamayama, Eyring, 1967). Выяснено влияние эффектов трения в различных частях камеры и ячейки и обнаружена существенная роль так называемого энвил-эффекта (Bellet al., 1971), обусловленного дифференциацией давления в ячейке, составленной из материалов с различной сжимаемостью и прочностью. Поэтому изучение реального распределения напряженного состояния в сложной ячейке является важнейшей методической проблемой. Ее однозначное решение для аппарата типа ЦП позволило бы установить равновесные параметры "реперных" кривых (кварц – коусит, графит – алмаз,

Фиг. 2. Ячейка сверхвысокого давления

1,2 - контейнер (пиррофиллит, литографский камень); 3 - электроввод; 4 - нагреватель; 5 - держатель образца; 6 - капсула с исследуемым веществом; 7 - спай термопары; 8 - керамическая трубка; 9 - хлорвиниловая трубка; 10 - датчик давления



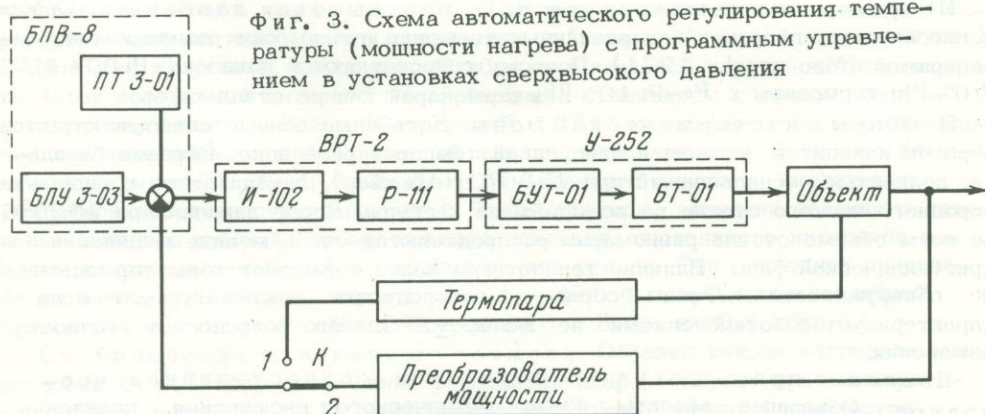
коусит - стишовит и др.) и применить при исследовании равновесий аппараты любого типа.

Установка. Современная высокотемпературная установка сверхвысоких давлений - автоматизированный комплекс, позволяющий создавать и поддерживать сверхвысокие давления и высокие температуры, измерять давление и температуру (с прецизионным регулированием температуры) при высокой производительности экспериментальных работ. Создана установка, блок-схема которой приведена на фиг. 1. Рассмотрим ее важнейшие узлы.

Аппарат типа НЛ (наковальня с лункой) (Hall, 1960; Ballhauzen, 1963; Сирота и др., 1970) высокопроизводителен, прост в обслуживании, обеспечивает параметры, представляющие интерес для современной экспериментальной геохимии, и достаточно большие рабочие объемы. Силовые детали аппарата - многократного действия, есть возможности ввода и вывода управляющей информации о физических параметрах процессов. Аппарат снабжен внешним теплообменником-термостатом, охлаждение водяное, внешний теплообмен аппарата с окружающей средой управляем.

Ячейка сверхвысокого давления (фиг. 2) состоит из контейнера, нагревателя (внутренняя электропечь сопротивления) и держателя образца из спрессованного порошка гексагонального нитрида бора или материала БНЦ - карбонитрида бора (Самсонов и др., 1972). В ячейке располагаются исследуемый образец, датчики давления и температуры.

Система регулирования температуры. Трудность регулирования заключается в том, что тепловая инерция нагревателя крайне мала (постоянная времени не превышает нескольких секунд). Достаточным быстродействием обладает схема регулирования (фиг. 3), содержащая прецизионную систему ВРТ-2 (аналоговый блок Р-111 и измерительный блок И-102), тиристорный усилитель У-252 (фазоимпульсное управляющее устройство БУТ-01 и силовой блок БТ-01), а также устройство программного управления типа БПВ-8 (блок программного



Фиг. 3. Схема автоматического регулирования температуры (мощности нагрева) с программным управлением в установках сверхвысокого давления

управления типа БПУ 3-03 и программируемый подавитель термо-э.д.с. ПТ 3-01). Контур-управления включает датчик активной мощности, выполненный на высокочастотных быстрореагирующих термоэлементах ТЭМ-1, измеряющий произведение падения напряжения на нагревателе на ток и преобразующий эту величину в сигнал, пропорциональный мощности, потребляемой снаряженной ячейкой. Система работает также по сигналу термопары. Точность регулирования температуры  $\pm 0,06\%$ , мощности  $\pm 0,25-0,5\%$ . Контроль работы системы программного автоматического управления температурой обеспечивает узкопределный регистрирующий электронный потенциометр ЭПП-49.

Образец. Исследуемое вещество помещают в герметически заваренные платиновые капсулы линзовидной формы. Верхний температурный предел работы капсулы в интервале 20-50 кбар составляет 1500-1600°C. При диаметрах 4, 3 и 2 мм капсула вмещает соответственно около 20, 15 и 5 мг вещества. Держатель образца обладает высокой теплопроводностью.

Измерение давления при комнатной температуре. Методика измерения давления основана на явлении скачкообразного изменения электро-сопротивления вещества в момент полиморфного превращения (Брэдли, 1972). Для получения опорных сведений при определении давления до 45-50 кбар при комнатной температуре (первоначального давления) служат висмута-галлиевые датчики (проволочки "реперных" металлов диаметром 0,1-0,2 мм и длиной менее 0,5 мм, смонтированные на диэлектрике). Запись изменения электросо-противления датчика автоматизирована (Ступаков, 1968). По значениям усилий пресса в моменты полиморфных превращений строится характеристика аппарата по давлению. Датчик давления, монтируемый в каждой ячейке, позволяет опера-тивно определять давление при комнатной температуре в каждом опыте с точ-ностью  $\pm 0,5\%$  ( $\pm 0,25$  кбар до 50 кбар).

Распределение давления в держателе образца при комнатной температуре. Разработан метод экспериментального барометрирования с двумя висмута-галлиевыми датчиками - нулевым и блуждающим. Для изуче-ния распределения давления в конкретной ячейке блуждающий датчик помеща-ют в различные точки держателя образца (при фиксированном положении нуле-вого). Путем последовательного подбора материалов и барометрирования уда-лось создать относительно однородное напряженное состояние на границе об-разца ( $\pm 0,5$  кбар). Отметим, что в гексагональном нитриде бора градиент давления достигает  $\sim 1$  кбар/мм.

Измерение температуры при сверхвысоком давлении. Применя-ется термопара платинородий (30% родия) - платинородий (6% родия) диамет-ром 0,5 мм. С косвенными оценками температуры по градуировочным кривым температура - мощность нагрева связаны недопустимые погрешности, поэтому измерение температуры, как и давления при комнатной температуре, осуществ-ляется в каждом опыте. Поправки на влияние давления на термо-э.д.с. не вво-дятся.

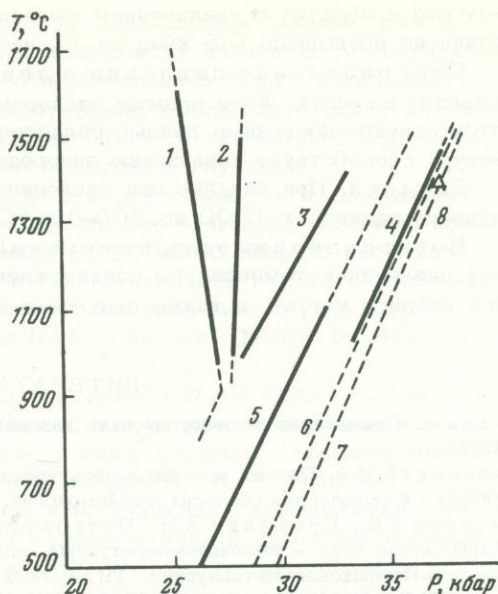
Поправки для температуры при сверхвысоких давлениях. Опреде-ление системы поправок для различных термопар при высоких давлениях не за-вершено (Мао et al., 1971). Поэтому сопоставляются показания Pt 30% Rh- Pt 6% Rh термопары с Pt-Pt 10% Rh термопарой как со стандартом.

Проблема изотермической зоны. Косвенные данные показывают, что образец находится целиком в однородной температурной зоне. Образец базаль-та, полностью расплавленный при 1530°C (45 кбар), закаливается в виде од-нородного чистого стекла во всем объеме капсулы. После закалки при 1520°C во всем объеме стекла равномерно распределяются очень мелкие выделения кристаллической фазы. Влияние теплоотвода через термоэлектроды термопары не обнаруживается. Таким образом, однородность температурного поля характеризуется отклонениями не более  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Это определяет точность измерения.

Давление при высоких температурах - одностадийная про-цедура. Объемные эффекты из-за термического расширения, плавления,

Фиг. 4. Экспериментальные "следы" кривой равновесия кварц - коусит для различных снаряжений ячейки и процедур

1 - 2 - контейнер из литографского камня: 1 - нагреватель на 1,7 квт (при 1500°C), 2 - нагреватель на 0,45 квт; 3-4 - контейнер из литографского камня и пирофиллита, нагреватель на 0,45 квт; 5-7 - кривые равновесия кварц - коусит соответственно по Китахара, Кеннеди (Kitahara, Kennedy, 1964), Такахаши (Takahashi, 1963), И.А. Островскому (1971); 8 - точка Бойда и др. (Boyd et al., 1967)



полиморфизма, химических реакций в компримируемой среде ведут к неконтролируемому изменению первоначального давления. Величину этого изменения можно определить для каждого конкретного снаряжения ячейки, изучая положение следов кривой кварц - коусит (давление следа отвечает первоначальному). Следы 1, 2 и 3 на фиг. 4 получены одностадийной процедурой (сжатие - нагрев). Сопоставление их координат с равновесными параметрами кривой кварц - коусит дало бы систему абсолютных температурных поправок к первоначальному давлению для данной ячейки. Существует несколько вариантов "равновесной" кривой (Boyd, England, 1960; Takahashi, 1963; Kitahara, Kennedy, 1964; Boyd et al., 1967; Островский, 1971). Система поправок, рассчитанная сопоставлением с кривыми, определенными в аппарате ЦП (Kitahara, Kennedy, 1964; Boyd et al., 1967; Островский, 1971), делает возможным выполнение работ в аппарате НЛ на уровне аппарата ЦП (с точностью  $\pm 1$  кбар). Таким образом, если измерение первоначального давления в аппарате НЛ надежно, то величины высокотемпературных поправок определяются уровнем экспериментальных работ и могут корректироваться с их прогрессом.

Использование при высоких температурах комнатной характеристики аппарата по давлению - двухстадийная процедура. Процедура сжатие - нагрев - дожатие до заданного давления следующая: 1) создание первоначального давления (контроль по комнатной характеристике аппарата давление - усилие пресса); 2) нагрев до заданной температуры (возрастание давления оценивается сравнением с "реперной" кривой кварц - коусит); 3) дожатие на усилие, адекватное 7 кбар по комнатной характеристике аппарата (этот постоянный интервал дожатия оценен сравнением с кривой кварц - коусит Островского - Бойда (Островский, 1971) и означает, что первоначальное давление должно перед операцией дожатия отличаться от заданного на величину не менее 7 кбар); 4) дожатие до заданного давления (контроль по комнатной характеристике аппарата). Таким образом, величина заданного давления является суммой первоначального давления, постоянного интервала дожатия и интервала дожатия в заключительной стадии. Эта процедура проведена на равновесии кварц - коусит: след 4 на фиг. 4 получен двухстадийной процедурой и отстоит от кривой Островского - Бойда на 0,5 кбар.

Стабильность давления во времени. Образец кварца нагревали при давлении на 0,5 кбар выше линии равновесия кварц - коусит при температуре 1400°C в течение 1-12 час. Возрастание относительного количества

коусита в образце с увеличением выдержки указывает на то, что падение давления не превышало 0,5 кбар за 12 час.

Распределение давления в держателе образца при высоких температурах. Хотя прямые экспериментальные сведения по этому вопросу отсутствуют, косвенные данные свидетельствуют о том, что высокая температура способствует повышению однородности напряженного состояния.

Закалка. При закалке под давлением (разрыв цепи нагрева) температура образца падает от 1500 до 300–400°C за 3–5 сек.

Воспроизводимость измерений. Высокая воспроизводимость измерений давления и температуры подтверждена при исследованиях положения кристаллической фазы кварц – коусит, а также плавления пород щелочноземельной серии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. "Мир", 1972.
- Островский И.А. Расчет высокотемпературных равновесий плотных модификаций кремниевой кислоты и выводы для геологии и сейсмологии. – Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 10.
- Самсонов Г.В., Ерошенко А.И., Островерхов В.И., Крат В.А., Дубовик Т.В. Карбонитрид бора – высокотемпературный, электроизоляционный и огнеупорный материал. – Порошковая металлургия, 1972, № 12.
- Сирота Н.Н., Мазуренко А.М., Шипило В.Б. Получение сверхвысоких давлений при высоких температурах для физических исследований. – Вестн АН БССР, серия физико-математических наук, 1970, № 4.
- Ступаков Е.П. Автоматическая регистрация калибровочных точек при высоких давлениях. – Геохимия, 1968, № 9.
- Ballhausen C. Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren in Wissenschaft und Technik. VDI-Z., 1963, 105, N 15.
- Bell P.M., Mao H.K., England J.L. A discussion of pressure distribution in modern solid-pressure media apparatus. – Carnegie Inst. Year Book, 1971, 69.
- Boyd F.P., England J.L. The quartz-coesite transition. – J. Geophys. Res., 1960, 65.
- Boyd F.P., England J.L. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kb and temperatures up to 1750°C. – J. Geophys. Res., 1960, 65.
- Boyd F.P., Bell P.M., England J.L., Gilbert M.C. Pressure measurement in single-stage apparatus. – Carnegie Inst. Year Book, 1967, 65.
- Green T.H., Ringwood A.E., Major A. Friction effects and pressure calibration in a piston-cylinder apparatus at high pressure and temperature. – J. Geophys. Res., 1966, 71, N 14.
- Hall H.T. High temperature high pressure apparatus. USA Patent, 2941242, June 21, 1960.
- Johannes W., Bell P.M., Mao H.K. et al. An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite-breakdown reaction. – Contrib. Mineral., Petrol., 1971, 32, N 1.
- Kitahara S., Kennedy G.C. The quartz-coesite transition. – J. Geophys. Res., 1964, 69, N 24.
- Mao H.K., Bell P.M., England J.L. Tensional errors and drift of thermocouple electromotive force in the single stage, piston-cylinder apparatus. – Carnegie Inst. Year Book, 1971, 70.
- Takahashi T. Factors influencing pressures in multianvil devices. – In: High Pressure Measurement. Giardini, Lloyd (Ed.). Washington, Butterworths, 1963.
- Tamaya M., Eyring H. Study of pressure distribution and pressure calibration in a piston-cylinder high pressure press. – Rev. Scient. Instrum., 1967, 38, N 8.
- Wyllie P.M. Melting relations. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1971, 52, N 5.

*Б. А. Фурсенко, В. А. Куркинский*

#### РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Рентгеновский анализ при сверхвысоких давлениях позволяет получать непосредственную информацию о кристаллической структуре вещества, находящегося под давлением, что делает этот метод одним из важнейших при изучении обратимых электронных и полиморфных переходов, линейной и объемной

сжимаемости, определении структуры фаз, не поддающихся закалке, выяснении идентичности фаз, существующих при повышенных давлениях и полученных закалкой от этих давлений. Большинство перечисленных задач представляет непосредственный интерес для экспериментаторов, исследующих поведение минералов и минеральных ассоциаций в недрах Земли, а также для геофизиков, изучающих изменение плотности земного вещества с глубиной.

До начала 60-х годов предел давлений при рентгеновских исследованиях не превышал 20–25 кбар. За последние десять лет благодаря освоению новой техники диапазон исследований расширился до 200–300 кбар. В настоящее время применяются несколько типов рентгеновских камер высокого давления. Их детальное описание и сравнение между собой приведено в ряде обзорных статей и сборников (Crystal Structure at High Pressure, 1969; Bradley, 1969; Vanus, 1970).

В Отделе экспериментальной минералогии ИГиГ СО АН СССР создана рентгеновская камера высокого давления (фиг. 1), в основу конструкции которой положена наиболее перспективная, на наш взгляд, система с твердосплавными наковальнями и поддержкой образца слоем аморфного бора (Jamieson, Lawson, 1962). Камера отличается целым рядом конструктивных особенностей, что делает ее полностью автономной, удобной в эксплуатации и позволяет получать дебаеграммы вещества при давлениях до 200 кбар и комнатной температуре, а также проводить исследования со сдвиговыми усилиями, измерять электро-сопротивление образца, осуществлять предварительный нагрев его до 600–700°C. Детальное описание камеры и методики приведено в более ранних работах (Алямовский и др., 1971; Киркинский, Фурсенко, 1972; Фурсенко и др., 1972).

На созданной установке изучен полиморфизм ряда соединений, интересных в кристаллохимическом отношении: галогенидов серебра при давлении около 100 кбар (Киркинский, Фурсенко, 1969), фторида кальция  $\text{CaF}_2$  при 80–100 кбар (Фурсенко, Киркинский, 1972), железосодержащего сфалерита при



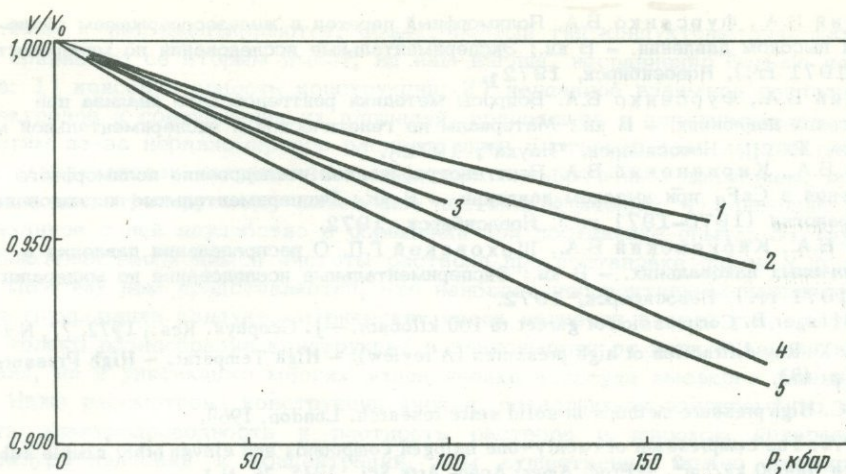
Фиг. 1. Рентгеновская камера высокого давления РКВД-3

150–200 кбар (Киркинский, Фурсенко, 1972<sub>1</sub>). Данные по AgBr, полученные нами в 1969 г., в последнее время уточнены, что позволило проиндицировать рентгенограмму фазы высокого давления, исходя из структурного типа ромбической окиси ртути (пр. гр.  $P_{nma} = D_{2h}^{16}$ ), по аналогии с AgCl (Кабалкина и др., 1970). Параметры элементарной ячейки:  $a = 6,97$ ;  $b = 5,10$ ;  $c = 4,11 \text{ \AA}$ ;  $V = 146,3 \text{ \AA}^3$ . Величина изменения объема при превращении около 12%, что приблизительно в 8 раз превышает значение, найденное Бриджменом (Bridgman, 1945).

Весьма важной областью применения рентгеновского анализа при высоких давлениях является изучение сжимаемости минералов при давлениях 100–200 кбар, т.е. в той области, где применение других экспериментальных методов затруднено. Известно несколько таких работ, посвященных, в частности, сжимаемости гранатов (Киркинский, Фурсенко, 1969<sub>1</sub>, 1971; Takahashi, Lingun, Liu, 1970; Al Duba, Olinger, 1972) и оливинов (Olinger, Al Duba, 1971). В наших экспериментах исследуемое вещество, смешанное с внутренним стандартом, помещали в канал таблетки из аморфного бора и сжимали между наковальнями с рабочей поверхностью диаметром 2–2,5 мм. Для каждого образца получена серия рентгенограмм при комнатной температуре и различных давлениях. Относительное изменение параметра элементарной ячейки граната под давлением  $a/a_0$  для каждой рентгенограммы находили как средневзвешенное значение изменений отдельных межплоскостных расстояний  $-d/d_0$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние под давлением,  $d_0$  – то же межплоскостное расстояние при атмосферном давлении. Для измерений использовали от 10 до 15 отражений граната и 3–6 отражений стандарта. Расстояние между линиями на рентгенограмме  $2L = 4\theta$  измеряли с точностью 0,1–0,2 мм, что соответствовало 0,03–0,05° в величине угла отражения  $\theta$  и позволяло определять межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки с точностью 0,2–0,4%. Давление для каждой рентгенограммы оценивали по сжимаемости внутреннего стандарта с точностью 5±10%.

Таким методом нами изучена сжимаемость гроссуляра (71,8% гроссуляра; 11,6% пироба, 7% альмандина) со стандартами NaCl и CsCl (Киркинский, Фурсенко, 1969<sub>1</sub>) и пироба (75,0% пироба, 14,2% альмандина, 6,5% гроссуляра) со стандартами CsCl и LiF (Киркинский, Фурсенко, 1971).

К настоящему времени получены данные по сжимаемости трех природных гранатов, близких к конечным членам – гроссуляру, альмандину и пиропу, с одинаковым стандартом – NaCl. Эти результаты и их сопоставление с данными других авторов будут представлено в отдельной статье. Здесь же мы кратко остановимся на очень важном вопросе о влиянии вещества внутреннего стандарта на результаты определения сжимаемости. В ходе наших экспериментов показано, что кривые сжимаемости одного и того же граната, полученные по разным стандартам, не совпадают. Наиболее полно изучен пироп, для которого кривые сжимаемости построены нами по NaCl, CsCl, LiF, MgO и Дюба и Олингером (Al Duba, Olinger, 1972) по NaF (фиг. 2). Видно, что при использовании менее сжимаемых стандартов (MgO, LiF, NaF) кривые сжимаемости ( $V/V_0$  от  $P$ ) проходят выше, чем при использовании сильно сжимающихся стандартов (NaCl, CsCl). Так как уравнения состояния стандартов согласованы между собой и не могут давать расхождения, превышающие 4–5%, наблюдающиеся различия могут быть объяснены разницей давлений, испытываемых исследуемым веществом и стандартом. Анализ возможных причин такого различия позволяет сделать вывод, что в образце под давлением имеет, по-видимому, место явление, аналогичное anvильному эффекту, когда более прочное и менее сжимаемое вещество воспринимает значительную часть приложенного усилия и оказывается под большим давлением, чем контактирующее с ним более сжимаемое вещество. Разность давлений в гранате и стандарте должна при этом зависеть как от их объемного соотношения в смеси, так и от различия их механических и физических свойств, в частности сжимаемости. Тот факт, что полученная нами кривая сжимаемости пироба со стандартом MgO,



Фиг. 2. Объемное сжатие пиропита по разным стандартам  
 1 - по MgO (наши данные); 2 - по LiF (наши данные); 3 - по NaF (Duba, Olinger, 1972); 4 - по CsCl (наши данные); 5 - по NaCl (наши данные)

сжимаемость которого близка к сжимаемости граната, проходит выше кривых, найденных по другим, более сжимаемым стандартам, подтверждает предложенную модель. Однако количественная сторона оценки возможных различий по давлению в пределах образца в рамках этой модели пока затруднительна. Несомненно, что вещество стандарта влияет на результаты опытов, и до окончательного выяснения характера и причин этого влияния данные по сжимаемости, полученные рентгеновским методом, по-видимому, следует рассматривать как относительные - связанные с тем стандартом, по которому определялось давление.

Несмотря на целый ряд нерешенных пока методических вопросов, что неизбежно для любого нового метода, рентгеновский анализ под давлением занимает все более прочное место как один из эффективных способов непосредственного исследования вещества при высоких и сверхвысоких давлениях. Об этом наглядно свидетельствует большое число публикаций, посвященных рентгеновскому изучению под давлением обратимых полиморфных и электронных переходов, расшифровке структур фаз высокого давления и построению фазовых диаграмм. Несомненна и важность применения рентгеновского метода для изучения сжимаемости, в частности, благодаря уникальной возможности непосредственного измерения объема нескольких сосуществующих фаз. Решение возникающих при этом методических вопросов позволит сделать важный шаг к пониманию поведения вещества при сверхвысоких давлениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Алямовский В.Н., Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Рентгеновская камера высокого давления. - Приборы и техника эксперимента, 1971, № 6.  
 Кабалкина С.С., Щербаков М.О., Верещагин Л.Ф. К вопросу о полиморфном превращении в AgCl при высоком давлении. - Докл. АН СССР, 1970, 193, № 5.  
 Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Изотермическая сжимаемость гроссуляра до давления 220 кбар. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969<sub>1</sub>.  
 Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Исследование полиморфных переходов в бромиде и хлориде серебра методом рентгена под давлением. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969<sub>2</sub>.  
 Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Сжимаемость пиропита и гроссуляра до давления 200 кбар. - В кн.: Физические свойства горных пород при термодинамических параметрах. Киев, "Наукова думка", 1971.

- Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Полиморфный переход в железосодержащем сфалерите при высоком давлении. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970–1971 гг.). Новосибирск, 1972<sub>1</sub>.
- Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. Вопросы методики рентгеновского анализа при сверхвысоких давлениях. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. VII. Новосибирск, "Наука", 1972<sub>2</sub>.
- Фурсенко Б.А., Киркинский В.А. Рентгенографическое исследование полиморфного превращения в  $\text{CaF}_2$  при высоком давлении. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970–1971 гг.). Новосибирск, 1972.
- Фурсенко Б.А., Киркинский В.А., Шаховской Г.П. О распределении давления в твердотопливных наковальнях. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970–1971 гг.). Новосибирск, 1972.
- Al Duba, Olinger B. Compression of garnet to 100 kilobars. — J. Geophys. Res., 1972, 77, N 14.
- Banus M.D. X-Ray diffraction of high pressures (A review). — High Temperat. — High Pressures, 1970, 1, p. 483.
- Bradley C.C. High pressure methods in solid state research. London, 1969.
- Bridgman P.W. The compression of twenty-one halogen compounds and eleven other simple substances to 100000 kg/cm<sup>2</sup>. — Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1945, 76, N 1.
- Crystal Structure at High Pressure. — Proceedings of the Symposium. — Trans. Amer. Crystallogr. Assoc., 1969, 5.
- Jamieson J.C., Lawson A.W. X-Ray diffraction studies in the 100 kbar pressure range. — J. Appl. Phys., 1962, 33, N 3.
- Olinger B., Al Duba. Compression of olivine to 100 kilobars. — J. Geophys. Res., 1971, 76, N 11.
- Takahashi T., Lin-gun Liu. Compression of ferromagnesian garnets and the effect of solid solutions on the bulk modulus. — J. Geophys. Res., 1970, 75, N 29.

Ю. Н. Удодов, И. Б. Талалаева

### ЯЧЕЙКА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Среди большого разнообразия конструкций кондуктометрических ячеек, применяемых при повышенных температурах и давлениях, отчетливо выделяются две разновидности: 1) кондуктометрическая ячейка — сосуд высокого давления; 2) собственно кондуктометрическая ячейка, помещаемая в сосуд высокого давления.

В первом типе кондуктометрических ячеек, наиболее ярким примером которых являются ячейки, описанные в работах Франка (Frank, 1956, 1961), в качестве одного из электродов служит внутренняя стенка сосуда высокого давления, а другой вводится через изолятор внутрь сосуда. Давление в такой ячейке создается исследуемым раствором и меняется по изохоре в зависимости от начального коэффициента заполнения. Иногда для этой цели используется насос высокого давления.

Второй тип кондуктометрических ячеек (Fogo et al., 1951; Крюков и др., 1966; Lown, Lord, 1967) является самостоятельным и конструктивно не связан с сосудом высокого давления. Давление в этом типе ячеек создается независимым путем любой химически и термически стойкой жидкостью<sup>1</sup> с высокими диэлектрическими свойствами, закачиваемой насосом или мультипликатором в пространство между ячейкой и внутренними стенками сосуда высокого давления.

В условиях высоких температур и давлений практически любая ячейка даже самой удачной конструкции не будет удовлетворять всем тем требованиям,

<sup>1</sup> Из-за сложности аппаратуры применение инертного газа оправданно в том случае, если по условиям эксперимента жидкость не может быть использована.

которые к ней предъявляются. Однако первый тип кондуктометрических ячеек по сравнению со вторым имеет, на наш взгляд, несравненно больше недостатков: 1) консервативность конструкции; 2) неудачное взаимное расположение электродов и соотношение их площадей, приводящее к дополнительным погрешностям из-за неравномерного распределения плотности тока на электродах; 3) разнознаковая нагруженность электродов избыточным давлением, приводящая к неконтролируемому изменению постоянной ячейки; 4) громоздкость и связанное с ней неудобство в обращении при постановке опыта; 5) трудность соблюдения необходимой чистоты раствора при постановке опыта и др.

Поэтому нам представляется, что наиболее перспективным направлением в конструировании кондуктометрических ячеек является второй тип, допускающий не только разнообразие конструкций в зависимости от цели и задачи исследования, но и унификацию многих узлов ячейки и сосуда высокого давления.

Ниже рассмотрена конструкция ячейки, позволяющая одновременно определять электропроводность и плотность раствора в широком интервале температур, давлений и концентраций, чем существенно можно расширить область применения физико-химических методов исследования свойств растворов.

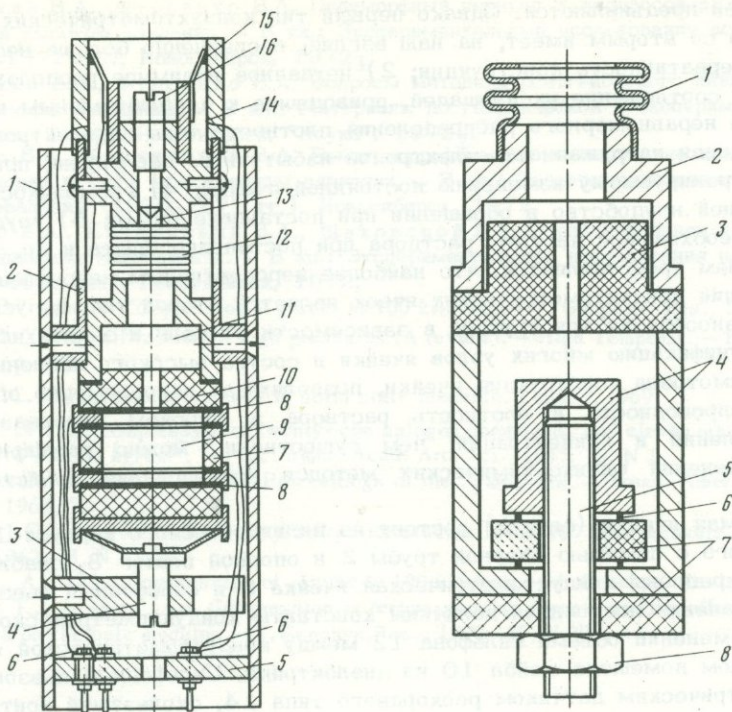
Предлагаемая ячейка (фиг. 1) состоит из цилиндрического корпуса 1, внутри которого с помощью опорной трубы 2 и опорной платы 3, снабженной винтом 4, закреплены кондуктометрическая ячейка 9 и сильфонный пьезометр 11. Для сохранения постоянной величины константы кондуктометрической ячейки при изменении объема сильфона 12 между кондуктометрической ячейкой и сильфоном помещена шайба 10 из диэлектрика. Сильфонный пьезометр снабжен электрическим датчиком реохордного типа 14, скользящий контакт 15 которого жестко связан с сильфоном. Электрический датчик пьезометра и электроды 8 кондуктометрической ячейки присоединены к штырям 6 электрического разъема 5. Константу кондуктометрической ячейки можно менять в широких пределах путем изменения длины и диаметра цилиндра 7, ограничивающего межэлектродное пространство.

При комнатной температуре ячейку через отверстие 13 заполняют исследуемым раствором с коэффициентом заполнения, обеспечивающим отсутствие паровой фазы в условиях эксперимента, герметически закрывают винтом 16 и помещают в сосуд высокого давления с электропроводами, заполненный передающей давление жидкостью. Режим гидростатического давления, в котором работает ячейка, обеспечивается внешней поддержкой давления внутри сосуда. Все узлы ячейки, соприкасающиеся с исследуемым раствором, изготавливают из химически и термически стойких материалов, например золота, платины и их сплавов, лейкосапфира, спеченной окиси алюминия или кварца. Степень растяжения или сжатия сильфона 12 в режиме измерения зависит от плотности раствора при заданных значениях  $T$  и  $P$  и фиксируется электрическими контактами, скользящими по реохорду. Калибровка ячейки ничем не отличается от калибровки пьезометров и кондуктометрических ячеек (Бриджмен, 1935; Циклис, 1965; Лопатин, 1964).

Если необходимо свести к минимуму контакт раствора с кварцем или окисью алюминия, из которых, как правило, изготовлен цилиндр 7, ячейку можно видоизменить (фиг. 2), придав форму и взаимное положение электродов кондуктометрической ячейки, описанные Фого и др. (Fogo et al., 1951).

Так как ячейка находится в условиях гидростатического давления, а толщина стенок ее незначительна, поправка, связанная со всесторонним сжатием стенок ячейки, будет также мала и в случае необходимости ее можно определить (Верещагин, Галактионов, 1957). Несколько большей может быть ошибка вследствие термического расширения ячейки, так как ее полный учет из-за сложной формы деталей и разнородности материала связан с определенными трудностями.

Практика работы с ячейками второго типа (Hamann, Strauss, 1955; Крюков и др., 1966) показала, что они одинаково хорошо работают в широком



Фиг. 1. Продольный разрез ячейки для одновременного определения электропроводности и плотности растворов при повышенных температурах и давлениях.

1 - корпус; 2 - направляющая опорная труба; 3 - опорная плата; 4 - крепежный винт; 5 - электрический разъем; 6 - штыри электрического разъема; 7 - цилиндр из диэлектрика; 8 - электроды; 9 - кондуктометрическая ячейка; 10 - шайба из диэлектрика; 11 - пьезометрическая ячейка; 12 - сильфон; 13 - отверстие для заливки раствора; 14 - реохорд; 15 - подвижный контакт реохорда; 16 - запорный винт

Фиг. 2. Деталь второго варианта ячейки для одновременного определения электропроводности и плотности растворов при повышенных температурах и давлениях

1 - сильфон; 2 - нижний фланец сильфона; 3 - шайба из диэлектрика; 4 - электроды; 5 - крепежная шпилька; 6 - уплотнительные кольца; 7 - шайбы изолирующие; 8 - гайка

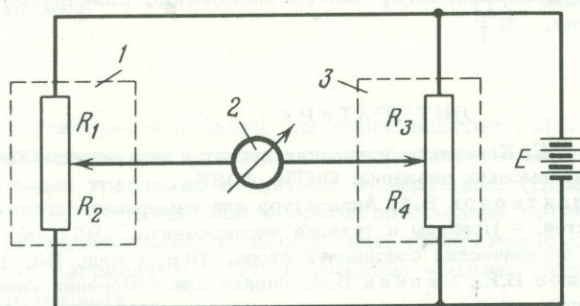
диапазоне давлений, ограничиваемом, пожалуй, только прочностными свойствами сосуда высокого давления. В то же время верхний температурный предел работы описываемой ячейки ограничивается двумя факторами: термическими и химическими свойствами среды, передающей давление; работой реохорда.

Большинство жидкостей традиционно применяемых в качестве среды, передающей давление, имеют сравнительно низкую термическую и химическую стойкость (Циклис, 1965). В последнее время появились такие жидкости, как ФМ-1 и 5ФЧЭ, с термостойкостью соответственно 430 и 465°C, которые можно успешно использовать для создания давления. Применение жидкостей на основе фторуглеродных соединений (Гудлицкий, 1961; Новейшие достижения..., 1961) позволит поднять температуру по крайней мере до 700°C. Таким образом, выбор среды для создания давления в широком интервале температур не представляет трудности.

Несколько сложнее обстоит дело с работой реохорда. Температура применения манганина ограничивается 200°C. Использование для реохорда прово-

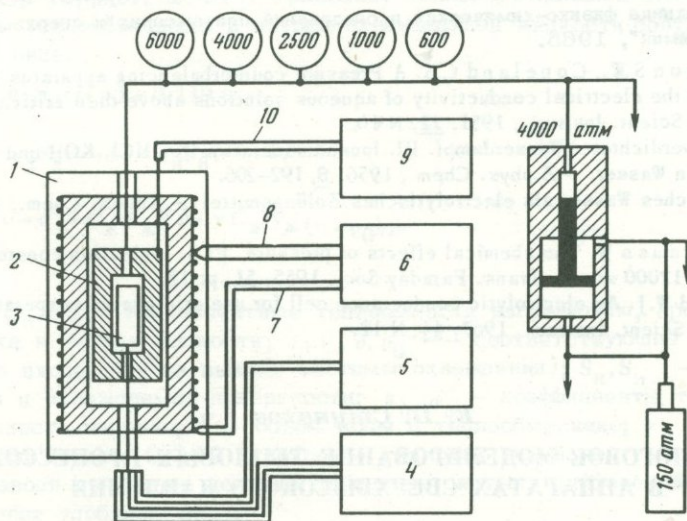
локи из сплавов на основе благородных металлов, таких, например, как золото-хромовый сплав, существенно расширит верхнюю температурную границу работы реохорда, но по ряду соображений его вряд ли стоит эксплуатировать выше 500°C. Если требуется проведение экспериментов при более высокой температуре, ячейку можно поместить в сосуд высокого давления с внутренним нагревом, удалив узел реохорда в холодную зону.

Узел реохорда вообще является наиболее уязвимым местом в конструкции ячейки, т.е. большое давление и температурное воздействие неизбежно приведут к деформациям, влияющим на его показания. Чтобы в какой-то степени исключить влияние на изменение сопротивления реохорда указанных выше факторов, в качестве измеряемой величины берется значение э.д.с., снимаемое с реохорда в зависимости от степени сжатия силифона. Для этого можно использовать потенциометр постоянного тока. Основная особенность такого потенциометра — наличие общего питания у реохорда ячейки 1 и эталонного потенциометра 3, включенных по мостовой схеме (фиг.3).



Фиг. 3. Принципиальная схема потенциометра постоянного тока

1 — узел реохорда ячейки; 2 — индикатор нуля; 3 — эталонный потенциометр



Фиг. 4. Принципиальная схема установки высокого давления для одновременного определения электропроводности и плотности растворов

1 — печь; 2 — бомба высокого давления; 3 — ячейка; 4 — потенциометр постоянного тока; 5 — мост переменного тока; 6 — блок регулирования температуры; 7 — силовая цепь; 8 — термопара; 9 — термохимический мост; 10 — термометр сопротивления

Любое неконтролируемое изменение сопротивления реохорда (см. фиг. 3) можно компенсировать на соответствующую величину таким образом, чтобы падение напряжения на реохорде оставалось постоянным.

Общий вид установки высокого давления, используемой для одновременного определения электропроводности и плотности растворов, приведен на фиг. 4. В связи с непринципиальностью конструкций многих компонентов установки мы ограничились схематическим ее изображением.

При исследовании свойств растворов кондуктометрическим методом особое внимание следует обратить на точность термостатирования ячейки и точность измерения температуры, так как изменение температуры в пределах одного градуса изменяет электропроводность раствора в среднем на 2% (Альберт, Сержант, 1964). В качестве блока термостатирования ячейки наиболее подходящим в настоящее время является прецизионный регулятор ВРТ-3, а для измерения температуры — образцовый платиновый термометр сопротивления.

Предложенная ячейка позволит получить экспериментальные данные по физико-химическим и термодинамическим свойствам растворов при повышенных температурах и давлениях, необходимые в таких областях знаний, как теория растворов, теория рудообразования, синтез минералов, инженерная теплотехника и многие другие.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Альберт А., Сержант Е. Константы ионизации кислот и оснований. "Химия", 1964.  
Бриджмен П.В. Физика высоких давлений. ОНТИ, 1935.  
Верещагин А.Ф., Галактионов В.А. Аппаратура для измерения изотермической сжимаемости жидкостей. — Приборы и техника эксперимента, 1957, № 1.  
Гудлицкий М. Химия органических соединений фтора. Пер. с чеш. ИЛ, 1961.  
Крюков П.А., Смоляков Б.Е., Синкин В.И. Ячейка для измерения электропроводности водных растворов при повышенных температурах. — Изв. СО АН СССР, серия пр.хим., 1966, № 7, вып. 2.  
Лопатин Б.А. Кондуктометрия. Новосибирск, 1964.  
Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. Пер. с англ. Под ред. К.А.Кобе, Д.Д.Мак-Кета. Т.2. ИЛ, 1961.  
Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. "Химия", 1965.  
Fogo J.K., Benson S.W., Copeland C.S. A Pressure counterbalancing apparatus for the measurement of the electrical conductivity of aqueous solutions above their critical temperatures. — Rev. Scient. Instrum., 1951, 22, N 10.  
Frank E.U. Hochverdichteter Wasserdampf. III. Ionendissoziation von HCl, KOH und H<sub>2</sub>O in überkritischen Wasser. — Z.phys. Chem., 1956, 8, 192-206.  
Frank E.U. Kritisches Wasser als electrolytisches Zolungsmittel. — Angew. Chem., 1961, 73, N 10.  
Hamann S.D., Strauss W. The chemical effects of pressure. Pt 3. Ionization constants of pressures up to 12000 atm. — Trans. Faraday Soc., 1955, 51, pt 12.  
Lown O.A., Lord W.J. An electrolytic conductance cell for use at elevated temperatures and pressures. — J. Scient. Instrum., 1967, 44, N 12.

*Е. П. Ступаков*

#### АНАЛОГОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В АППАРАТАХ СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

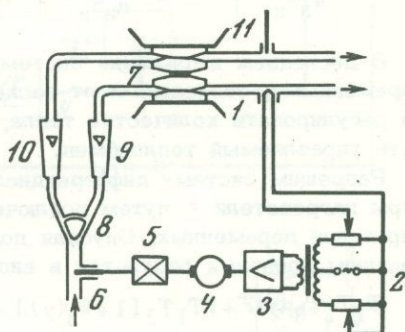
Решение практических задач температурной стабилизации труднодоступных объектов, какими являются камеры сверхвысокого давления с теплообменниками, прежде всего связано с исследованием переходных процессов в самой тепловой системе. Конструктивный расчет систем управления такими аппаратами достаточно сложен ввиду наличия переменных параметров и нелинейных связей отдельных элементов динамической цепи. Задача становится вполне

осуществимой при использовании аналоговых вычислительных машин (АВМ), позволяющих моделировать динамические структуры практически любой сложности.

Рассмотрим процесс управления теплоотводом в аппарате сверхвысоких давлений двумя равными параллельными потоками воды с общим регулируемым расходом. Принцип работы системы ясен из рассмотрения функциональной схемы, представленной на фиг. 1. Проанализируем динамику процессов в тепловой

Фиг. 1. Функциональная схема системы охлаждения

1 - контактный термометр; 2 - мост сравнения; 3 - усилитель; 4 - реверсивный двигатель; 5 - редуктор; 6 - заслонка общего расхода; 7 - камера сверхвысоких давлений; 8 - дифференциальный вентиль; 9-10 - ротаметры; 11 - контрольный термометр



системе и регуляторе, используя для этого аппарат дифференциальных уравнений. При математическом описании теплообменников чаще всего употребляют дифференциальные уравнения в частных производных (Девятков, 1964). Однако в данном случае, учитывая малое время пребывания потока и небольшую протяженность кольцевых каналов охлаждения, приближенно можно считать тепловую систему нагреватель - теплообменник - поток системой с сосредоточенными параметрами.

При выводе дифференциальных уравнений учтем то обстоятельство, что баланс тепла для отдельных элементов системы определяется не только температурой какой-либо промежуточной части динамической цепи, но и перепадом температур (Эрриот, 1967). Уравнения теплового баланса для нагревателя, арматуры теплообменника и потока охлаждающей жидкости соответственно запишем в виде:

$$C_H \dot{\tau} + \alpha_H S_H (\tau - \nu) = 0,239 w,$$

$$C_A \dot{\nu} + \alpha_A S_A (\nu - v) = \alpha_H S_H (\tau + \nu), \quad (1)$$

$$\alpha_H S_A (\nu - v) = C_J \gamma_J V \dot{v} + y C_J \gamma_J (v - v_0),$$

где  $C_H, C_A, C_J$  - эквивалентные теплоемкости нагревателя, арматуры теплообменника и потока жидкости;  $\tau, \nu, v, v_0$  - соответствующие температуры ( $v_0$  - на входе,  $v$  - на выходе системы охлаждения);  $S_H, S_A$  - площади нагревателя и охлаждаемой поверхности;  $\alpha_H, \alpha_A$  - коэффициенты теплоотдачи;  $w$  - мощность нагрева;  $V$  - объем воды в теплообменнике;  $\gamma_J$  - ее плотность;  $y$  - расход потока; 0,239 ккал/сек - тепловой эквивалент мощности.

Производя почленное деление, приведем систему дифференциальных уравнений к более удобному виду:

$$T_1 \dot{\tau} + \tau = k_1 w + \nu, \quad (2)$$

$$T_2 \dot{\nu} + (1 + k_2) \nu = k_2 \tau + v,$$

$$T_3(y) \dot{v} + [1 + k_3(y)] v = k_3(y) \nu + v_0.$$

Здесь введены обозначения для безразмерных коэффициентов передачи и постоянных времени:

$$k_1 = \frac{0,239}{\alpha_H S_H}; \quad k_2 = \frac{\alpha_H S_H}{\alpha_A S_A}; \quad k_3(y) = \frac{\alpha_A S_A}{C_{ж} \gamma_{ж}} \cdot \frac{1}{y};$$

$$T_1 = \frac{C_H}{\alpha_H S_H} \text{ сек}; \quad T_2 = \frac{C_A}{\alpha_A S_A} \text{ сек}; \quad T_3(y) = \frac{V}{y} \text{ сек}.$$

В последнем выражении системы (2) параметры  $k_3(y)$  и  $T_3(y)$  являются переменными, зависящими от расхода. Следовательно, изменяя расход, можно регулировать количество тепла, уносимого потоком, и тем самым создавать управляемый теплообмен.

Разрешим систему дифференциальных уравнений (2) относительно температуры нагревателя  $\tau$  путем исключения промежуточных координат и дифференцирования переменных. Опуская подробные математические преобразования, запишем конечный результат в виде

$$T_1 T_2 T_3(y) \ddot{\tau} + \{ T_1 T_2 [1 + k_3(y)] + T_1 T_3(y) (1 + k_2) + T_2 T_3(y) \} \dot{\tau} + \{ T_1 + T_2 + T_3(y) + T_1 k_2 [1 + k_3(y)] + T_2 k_3(y) \} \tau = k_1 T_2 T_3(y) \ddot{w} + \{ T_3(y) k_1 (1 + k_2) + k_1 T_2 [1 + k_3(y)] \} \dot{w} + [k_1 + k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3(y)] w + v_0. \quad (3)$$

Полученное выражение показывает, что в динамическом режиме температура нагревателя камеры зависит не только от величин  $w$  и  $v_0$ , но и от производных  $\dot{w}$  и  $\ddot{w}$ . Поэтому динамика нагрева в значительной степени определяется характером ввода объекта в тепловой режим. В установившемся состоянии

$$\tau = [k_1 + k_1 k_2 + k_1 k_2 k_3(y)] w + v_0. \quad (4)$$

Очевидно, что для стабилизации температуры нагревателя камеры сверхвысоких давлений необходимо поддержание постоянной потребляемой мощности  $w$  и температуры входящего потока  $v_0$ . Практически наиболее целесообразно осуществить внешнее термостатирование за счет стабилизации температуры потока на выходе, используя для этого теплоту самого нагревателя. При реализации этого принципа выход объекта оказывает обратное воздействие на его вход. Такая обратная реакция характерна для недетектирующих тепловых процессов (Эрриот, 1967).

Составим дифференциальные уравнения для отдельных элементов системы регулирования температуры, приведенной на фиг. 1:

$$\begin{aligned} &\text{уравнение замыкания } q = g - v, \\ &\text{уравнение термометра } u = \pm U_0 \text{ sign } q, \\ &\text{уравнение двигателя с редуктором и усилителем } \dot{x} = k \cdot u, \\ &\text{уравнение заслонки } y = F(x, \dot{x}) - \text{зона люфта } 2\epsilon, \\ &\text{уравнение потока } a_0 \ddot{v} + a_1 \dot{v} + a_2 v + a_3 v = b_0 w + b_1 \ddot{v}_0 + b_2 \dot{v}_0 + b_3 v_0. \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} &\text{Здесь приняты дополнительные обозначения: } a_0 = T_1 T_2 T_3(y); \\ &a_1 = T_1 T_2 [1 + k_3(y)] + T_1 T_3(y) (1 + k_2) + T_2 T_3(y); \quad a_2 = T_1 (1 + k_2) + \\ &+ T_2 [1 + k_3(y)] + T_3(y) + T_1 k_2 k_3(y); \quad a_3 = b_3 = 1; \quad b_0 = k_1 k_2 k_3(y); \\ &b_1 = T_1 T_2; \quad b_2 = T_1 (1 + k_2) + T_2. \end{aligned}$$

Моделирование полученной системы нелинейных дифференциальных уравнений с переменными параметрами можно осуществить, используя эквивалентную структурную схему (фиг. 2). Она составлена из передаточных функций отдельных элементов по правилам преобразования структурных схем (Шаталов,



следующих масштабах переменных:

$$M_q = M_{q_1} = M_v = M_{v_0} = 0,5 \text{ рад/с}; \quad M_u \approx 12; \quad M_r \approx 15 \text{ рад/с};$$

$$M_w = M_v = M_s = 0,0072; \quad M_{v_1} = 5; \quad M_t = t/\tau = 60$$

На фиг. 4 показаны осциллограммы переходных процессов, полученные на АВМ типа ЛМУ-1 при следующих параметрах:  $K_{11} = K_{12} = \infty$ ;  $a_{1,2} = \pm 10 \text{ с}$ ;

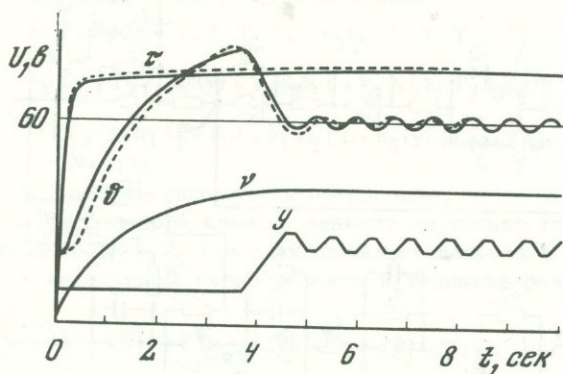
$$K_{21} = 1; K_{31} = 2; K_{32} = 1; a_{3,4} = \pm 5 \text{ б}; K_{41} = 10; K_{41} = 1; K_{61} > 1;$$

$$a_5 = +50 \text{ с}; a_6 = 0; K_{71} = K_{72} = 1; K_{81} = 9,6; K_{82} = 10; K_{91} = 0,45;$$

$$K_{92} = K_{93} = 1; K_{10.1} = 10; K_{10.2} = 3,33; K_{10.3} = 67; K_{10.4} = 25;$$

$$K_{11.1} = 0,143; K_{12.1} = 0,1; K_{13.1} = K_{14.1}.$$

Параметры тепловой системы определялись экспериментально. Значения входных величин:  $w = 2,2 \text{ кВт}$ ,  $v_0 = 10^\circ\text{C}$ ,  $g = 30^\circ\text{C}$ . В результате моделирования была получена серия решений, одна из которых (окончательная) представлена на фиг. 4. Осциллограммы показывают переходные процессы, изме-



Фиг. 4. Переходные процессы в системе охлаждения

нение температуры в нагревателе, теплообменнике и непрерывном потоке охлаждения. Приведена также запись расхода. Температура потока выходит на заданную через 5 сек, что соответствует 5 мин реального времени. В целях уменьшения перегрева аппарата на входы блоков производства задавалось постоянное начальное значение расхода  $y_0 = 0,04 \text{ л/мин}$ , а также начальная температура  $\tau_0 = v_0 = v_0 = 10^\circ\text{C}$  на решающих усилителях 8 - 10. Как показывают результаты моделирования, замкнутые контуры с четным числом операционных усилителей являются устойчивыми, так как коэффициент передачи по каждому замкнутому контуру с положительной связью не превышает единицу.

Найденные параметры изменяемой части системы использованы при создании опытного образца автоматического регулятора температуры потока, термостабилизирующего камеру сверхвысоких давлений. Переходные процессы, полученные на модели, близки к реальным переходным характеристикам, которые на фиг. 4 обозначены пунктиром. Точность регулирования температуры потока в реальной системе повышена за счет уменьшения зоны люфта заслонки общего расхода. В установившемся режиме она составляет  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Девятков Б.Н. Теория переходных процессов в технологических аппаратах с точки зрения задач управления. Новосибирск, "Наука", 1964.  
 Шагалов А.С. Структурные методы в теории управления и электроавтоматике. Госэнергоиздат, 1962.  
 Эрриот П. Регулирование производственных процессов. "Энергия", 1967.

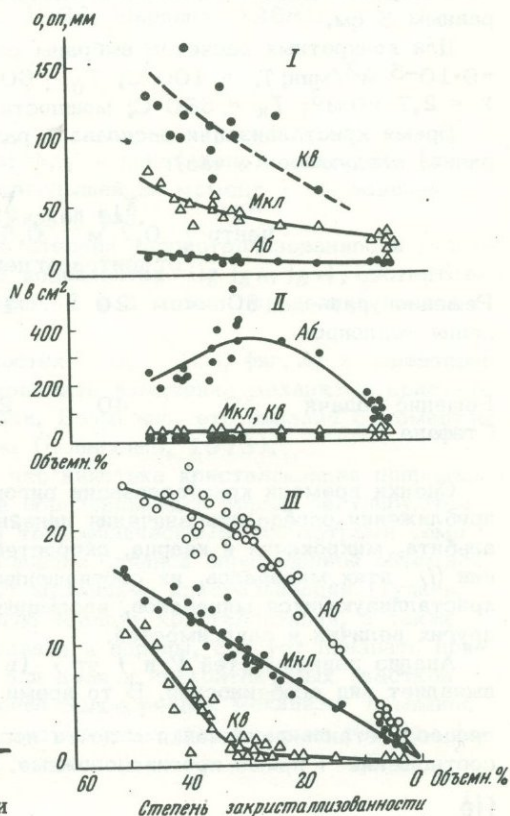
## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ. ОПЫТ АНАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ДАЙКИ ОНГОНИТОВ

Несмотря на интенсивное изучение кинетики и механизма роста кристаллов в экспериментальных условиях, практически отсутствуют подобные исследования геологических образований. Между тем такая возможность имеется, так как существуют достаточно развитые методы моделирования тепловых полей в интрузивных и других процессах и экспериментальные данные. Естественно, что вопросы анализа роста минералов с точки зрения ростовика и с точки зрения петрографа рассматриваются по-разному. Для ростовика зарождение кристаллов зачастую не играет существенной роли (рост на затравку), вид же породы определяется соотношением скоростей зарождения и роста.

Один из возможных подходов к анализу роста проиллюстрирован нами на примере конкретной дайки микрозернистых онгонитов (топазсодержащих кварцевых кератофилов) из Монголии (Коваленко и др., 1971). Предполагается, что порода дайки образована при кристаллизации внедрившейся в трещину магмы гранитного состава, обогащенной фтором. В этой дайке наблюдается бимодальное распределение кристаллов по размерам: один пик — микрокристаллическая (иногда стекловатая) основная масса дайки, другой — вкрапленники. Установлена зависимость содержаний вкрапленников альбита, микроклина и кварца (их размеров и количества) от степени закристаллизованности пород (фиг. 1).

Естественно предположить, что понижение температуры внедрившейся магмы привело к образованию и росту кристаллов. Однако в силу экспоненциальных зависимостей для силикатных систем как вязкости от температуры, так и скорости роста от вязкости основная масса не успела закристаллизоваться и сейчас наблюдается в виде стекловатой либо микрокристаллической структуры. Именно это обстоятельство дает возможность исследовать кинетику кристаллизации магмы в дайке.

Микрокристаллическая масса может рассматриваться как фиксированная жидкая фаза. Временной масштаб становления дайки может быть получен решением теплофизических задач остывания нагретого тела. Известно, что задача остывания тела при одновременном протекании фазовых переходов достаточно сложна. Существует ряд возможных приближений — решение уравнений теплопроводности, так называемой задачи Стефана, задачи с учетом переохлаждения на фронте кристаллизации и др. На каждую из этих моделей накладывается целый ряд допущений и предположений. Не учитывают зависимости



Фиг. 1. Зависимость содержания вкрапленников (I), числа (II) и размера (III) зерен от степени закристаллизованности

термофизических констант магмы и контактовой породы от температуры, зависимости скорости зарождения кристаллов и скорости роста от переохлаждения, пренебрегают конвекцией (перенос тепла только теплопроводностью), предполагают скачок температуры на границе фаз в задаче Стефана и др.

Нам представляется, что при анализе геологических объектов многие параметры и зависимости могут получить оценку лишь по порядку величины. С развитием лабораторного эксперимента эта ситуация по ряду причин изменится незначительно.

В настоящей работе сравниваются решения уравнений теплопроводности и приближенное решение задачи Стефана (Лыков, 1967). Задавалось время кристаллизации расплава – интервал  $\Delta t$ , в течение которого происходит понижение температуры расплава на  $\Delta T^\circ\text{C}$  ниже температуры кристаллизации. Значения многих параметров брали в широких пределах, однако  $\Delta t$  сохраняло одинаковый порядок величины.

Приближенное решение задачи Стефана получено из известных уравнений (Лыков, 1967):

$$y = \beta \sqrt{\tau},$$

где  $\beta$  – корень уравнения  $\frac{\lambda}{\sqrt{a}} \exp\left(-\frac{\beta^2}{4a}\right) \left[ \frac{T_k - T_c}{\operatorname{erf} \frac{\beta}{2\sqrt{a}}} + \frac{T_0 - T_k}{1 - \operatorname{erf} \frac{\beta}{2\sqrt{a}}} \right] = Q\gamma\beta\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности вмещающих пород;  $T_k$  – температура кристаллизации;  $Q$  – теплота кристаллизации;  $\gamma$  – плотность расплава;  $a$  – коэффициент теплопроводности расплава;  $T_0$ ,  $T_c$  – температура внедрившейся магмы и вмещающих пород соответственно.

Продвижение границы раздела фаз, управляемое уравнением  $y(x) = \beta \sqrt{\tau}$ , соответствует в первом приближении перемещению средней изотермы между температурой солидуса и ликвидуса расплава (Гуляев, 1960). В этом случае очевидно, что кристаллизация происходит в некоторой метастабильной зоне расплава шириной  $\Delta X$ . Мы принимали значение  $\Delta X$  постоянным для всей дайки и равным 5 см.

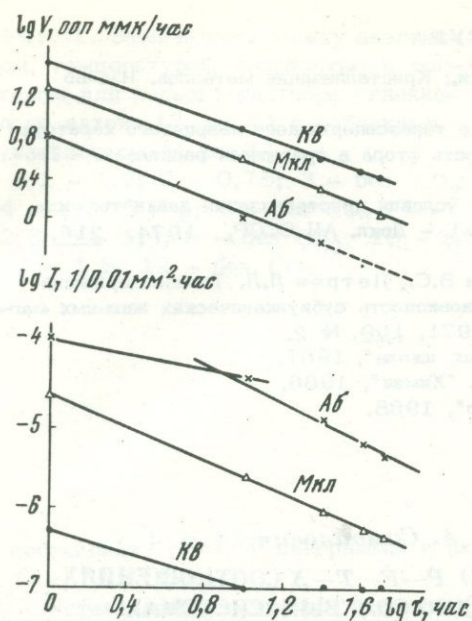
Для конкретных расчетов выбраны следующие значения параметров:  $a = 9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{мин}$ ;  $T_c = 100^\circ\text{C}$ ;  $T_0 = 600^\circ\text{C}$ ;  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 45 \text{ ккал}/\text{м}\cdot\text{мин}$ ;  $\gamma = 2,7 \text{ г}/\text{см}^3$ ;  $T_k = 550^\circ\text{C}$ ; мощность дайки 2 м.

Время кристаллизации расплава в разных участках дайки (вкрест простирания) следующее (в час):

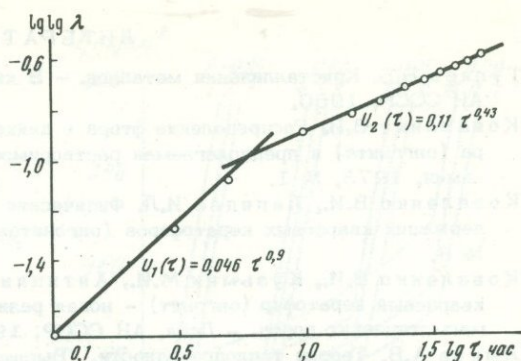
	$X_0$ , центр	$X_1$ , 0,2 м	$X_2$ , 0,5 м	$X_3$ , 0,8 м	$X_4$ , контакт	$\beta$
		от центра				
Решение уравнения теплопроводности	30	20	10	1	-	-
Решение задачи Стефана	50	40	25	10	1	$6 \cdot 10^{-3} \text{ м}\cdot\text{мин}^{-1/2}$

Оценки времени кристаллизации онгонитового расплава позволили в первом приближении определить значения линейных скоростей кристаллизации ( $V$ ) альбита, микроклина и кварца, скоростей возникновения центров кристаллизации ( $I$ ) этих минералов, их соотношения, а также характер взаимоотношений кристаллизующихся минералов, эволюцию структуры пород во времени и ряд других величин и зависимостей.

Анализ зависимостей  $V$  и  $I$  от  $\tau$  (в логарифмических координатах; фиг.2) выявляет ряд особенностей. В то время как  $V_{\text{кв}} > V_{\text{мкл}} > V_{\text{аб}}$  в течение всего процесса становления дайки с почти постоянным отношением скоростей 6:2:1, соотношения  $I$  прямо противоположные. Следует отметить изломы в логариф-



Фиг. 2



Фиг. 3.

Фиг. 2. Зависимость линейной скорости роста и скорости возникновения центров кристаллизации вкрапленников от времени кристаллизации

Фиг. 3. Зависимость степени незакристаллизованности участка дайки от времени кристаллизации

мических зависимостях  $I$  от  $\tau$  для кварца и альбита. Петрографические следствия этих зависимостей проанализированы в работе В.И. Коваленко, И.Л. Лавинес (1974).

Для анализа общего процесса кристаллизации расплава дайки наиболее подходит уравнение Аврамы, выведенное для случая изотермического процесса массовой кристаллизации (Манделькерн, 1966; Шарплез, 1968):

$$\lambda = 1 - \omega = \exp[-u(\Delta\tau)] = \exp(-\eta\Delta\tau^k);$$

$$\eta = \frac{\pi}{3} IV^3 \rho_S / \rho_L; \quad I = n / \Delta\tau;$$

где  $\omega$  - степень закристаллизованности;  $k, \eta$  - показатель и константа скорости в уравнении Аврамы;  $n$  - число зародышей на момент  $\tau$  в единице объема;  $\rho_S, \rho_L$  - плотности твердой и жидкой фаз.

На фиг. 3 представлена зависимость степени закристаллизованности участков дайки от времени кристаллизации в координатах  $(\lg \lg \lambda, \lg \tau)$ , соответствующих уравнению Аврамы. Из данных фиг. 2 и 3 можно определить показатель в уравнении Аврамы:  $3 < k < 4$ .

Изломы в логарифмических зависимостях  $I$  от  $\tau$  (см. фиг. 2) и характер зависимости на фиг. 3 позволяют предположить изменение механизма кристаллизации на этом этапе становления дайки. Возможно, это связано с моментом насыщения расплава фтористым флюидом (Коваленко, 1973).

В заключение следует подчеркнуть, что кинетика кристаллизации природного расплава, а следовательно, и структура образовавшихся пород, регулируются скоростью отвода тепла. Определяемый теплофизическими параметрами темп охлаждения требует для сохранения теплового баланса определенной объемной скорости кристаллизации, независимо от механизма кристаллизации (Гуляев, 1960). В связи с этим, учитывая малую теплоту кристаллизации, а также близкие значения теплопроводности расплава и породы, следует признать пригодность модели задачи Стефана лишь для даек и приконтактных участков интрузий. Для значительных тел внедрения более реален механизм объемной квазиизотермической кристаллизации с постепенным размыванием границы фазового перехода от контакта к центру.

## ЛИТЕРАТУРА

- Гуляев Б.Б. Кристаллизация металлов. - В кн.: Кристаллизация металлов. Изд-во АН СССР, 1960.
- Коваленко В.И. Распределение фтора в дайке топазсодержащего кварцевого кератофира (онгонита) и предполагаемая растворимость фтора в гранитных расплавах. - Геохимия, 1973, № 1.
- Коваленко В.И., Лапидес И.Л. Физические условия кристаллизации дайки топазсодержащих кварцевых кератофинов (онгонитов). - Докл. АН СССР, 1974, 215, № 6.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипин В.С., Петров Л.Л. Топазсодержащий кварцевый кератофир (онгонит) - новая разновидность субвулканических жильных магмагматических пород. - Докл. АН СССР, 1971, 199, № 2.
- Лыков А.В. Теория теплопроводности. "Высшая школа", 1967.
- Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. "Химия", 1966.
- Шарплес А. Кристаллизация полимеров. "Мир", 1968.

*Л. Н. Хетчиков. Л. А. Самойлович*

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О $P-F-T-X$ СООТНОШЕНИЯХ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ И ГАЗО-ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

Экспериментальное изучение соотношений между основными термодинамическими параметрами минералообразующих растворов - давлением  $P$ , температурой  $T$ , плотностью  $F$  и концентрацией  $X$  - помимо получения научной информации о свойствах растворов при повышенных параметрах, обусловлено необходимостью применения  $P-F-T-X$  диаграмм для практических целей. Это связано с использованием водно-солевых растворов как растворителей при гидротермальном выращивании кристаллов, с постановкой экспериментальных работ по моделированию различных природных процессов, в которых водно-солевые и газо-водно-солевые системы выступают как геохимическая среда кристаллизации; с возможностью оценки параметров природного минералообразования по газово-жидким включениям в минералах.

Изучены три основные группы растворов с максимальной концентрацией солей до 30 вес.%, газов 5-6 вес.%; 1) бинарные водно-солевые системы (хлориды, карбонаты, сульфаты и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов); 2) многокомпонентные водно-солевые растворы и рассолы (природные и искусственного приготовления, отвечающие составу газово-жидких включений в минералах); 3) газо-водно-солевые системы (хлоридные, карбонатные, сульфатные растворы с газами  $CO_2, H_2S, NH_3$ ).

Исследования проведены при изохорических условиях по специальной методике при температурах 100-550°C, давлениях до 1500 кг/см<sup>2</sup>. Такие параметры охватывали докритическую область гетерогенного равновесия жидкость-пар и гомогенную жидкую область. Всего проведено и статистически обработано более 700 опытов. Более подробно о методике исследований и аппаратуре для изучения водно-солевых систем и растворов с углекислотой сообщалось в ранее опубликованных работах (Самойлович, 1969, Хетчиков и др., 1971).

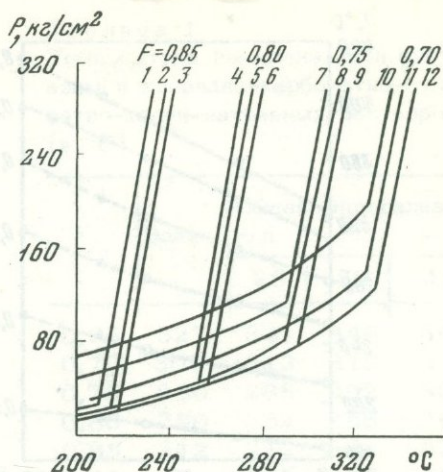
При исследовании систем, содержащих  $H_2S$  и  $NH_3$ , использовали предварительно насыщенные растворы. Требуемую концентрацию задавали разбавлением дистиллятом. Реакционный объем футеровали платиной или фторопластом, термическое изменение объема автоклава учитывали расчетным путем.

Максимально возможные абсолютные погрешности измеряемых параметров составляли по температуре  $\pm 2^\circ C$ , по давлению в пределах до 600 кг/см<sup>2</sup>  $\pm 6$  кг/см<sup>2</sup>, а выше -  $\pm 25$  кг/см<sup>2</sup>, по объему  $\pm 0,05$  см<sup>3</sup>.

Для каждого раствора заданного состава и плотности снимали серию  $P-T$  кривых при равновесии жидкость - пар и в гомогенной жидкой области. Затем

Фиг. 1. Зависимость между давлением, температурой, плотностью и составом для водного раствора углекислого натрия (7 вес.%) с добавками углекислоты (в вес.%)

1 - 1,2; 2 - 0,75; 3 - без  $\text{CO}_2$ ;  
4 - 1,7; 5 - 1; 6 - без  $\text{CO}_2$ ; 7 -  
2,3; 8 - 1,4; 9 - без  $\text{CO}_2$ ; 10 - 2,9;  
11 - 1,8; 12 - без  $\text{CO}_2$



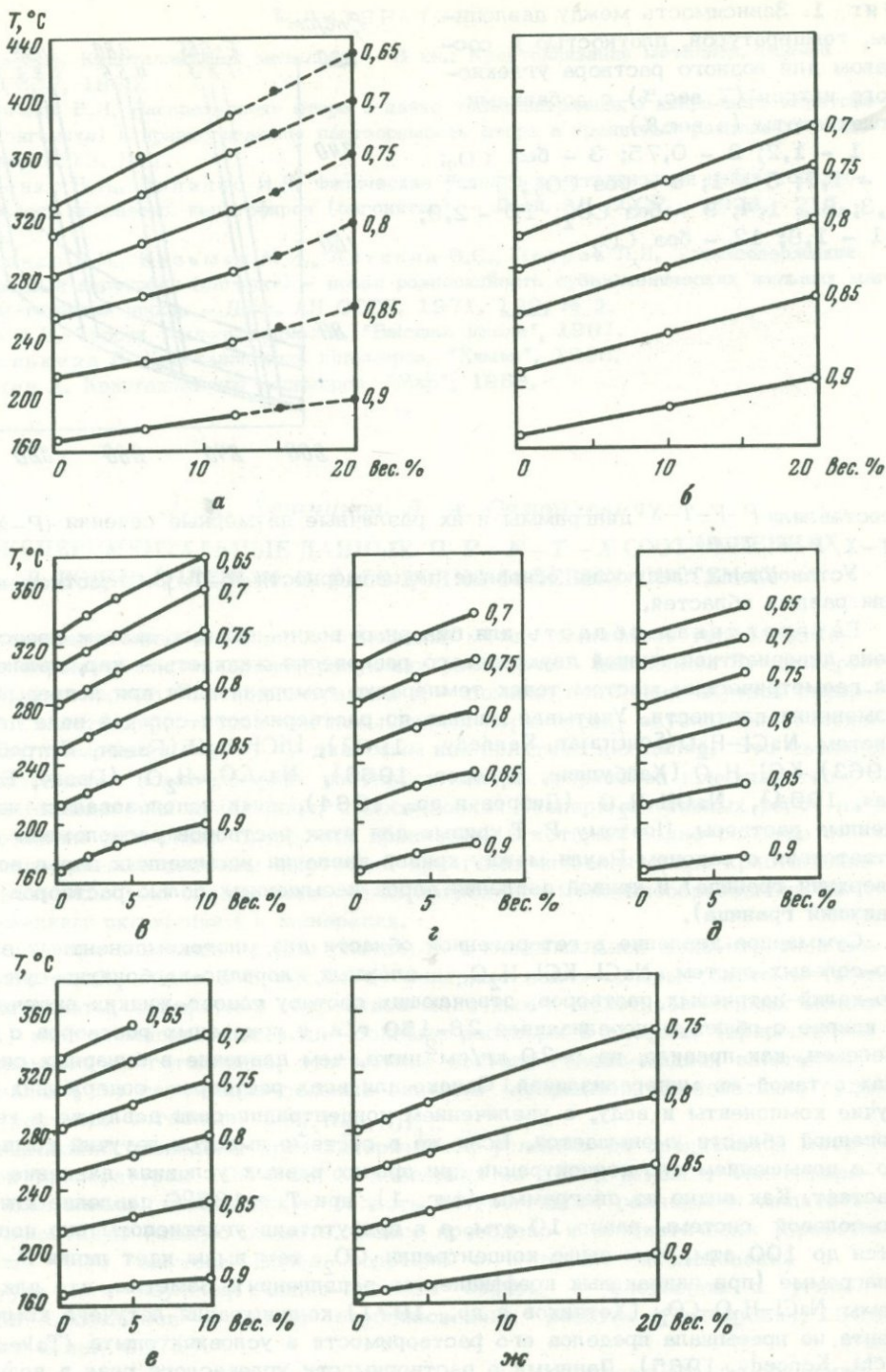
составляли  $P-F-T-X$  диаграммы и их различные двумерные сечения ( $P-X$ ,  $T-X$ ,  $P-F$ ,  $T-F$ ).

Установлены следующие основные закономерности  $P-T-F-X$  соотношений для разных областей.

Гетерогенная область для бинарных водно-солевых систем представлена дивариантной линией двухфазового равновесия жидкость - пар, являющейся геометрическим местом точек температур гомогенизации при непрерывном изменении плотности. Учитывая данные по растворимости солей в воде для систем  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  (Sourirajan, Kennedy, 1962),  $\text{LiCl-H}_2\text{O}$  (Равич, Ястребова, 1963),  $\text{KCl-H}_2\text{O}$  (Хайбуллин, Борисов, 1966),  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (Равич, Боровая, 1964),  $\text{NaOH-H}_2\text{O}$  (Дибров и др., 1964), нами использовались ненасыщенные растворы. Поэтому  $P-T$  кривые для этих растворов расположены в соответствии с законом Рауля между кривой давления насыщенных паров воды (верхняя граница) и кривой давления паров насыщенных солью растворов (нижняя граница).

Суммарное давление в гетерогенной области для многокомпонентных водно-солевых систем  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ , сложных хлоридно-карбонатно-сульфатно-калий-натриевых растворов, отвечающих составу газово-жидких включений в кварце с общей минерализацией 28-150 г/л, и природных растворов с  $p$ -овая Челекен, как правило, на 5-20  $\text{kg/cm}^2$  ниже, чем давление в бинарных системах с такой же минерализацией. Однако для всех растворов, содержащих летучие компоненты и воду, с увеличением концентрации соли давление в гетерогенной области уменьшается. Если же в системе имеется летучий компонент, то с повышением его концентрации при прочих равных условиях давление возрастает. Как видно из диаграммы (фиг. 1), при  $T = 185^\circ\text{C}$  давление для водно-солевой системы равно 10 атм, а в присутствии углекислоты оно повышается до 100 атм. Чем выше концентрация  $\text{CO}_2$ , тем выше идет линия  $P-T$  на диаграмме (при одинаковых коэффициентах заполнения). Заметим, что для системы  $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$  (Хетчиков и др., 1971) концентрация летучего компонента не превышала пределов его растворимости в условиях опыта (Takeuchi, Kennedy, 1965). Данными о растворимости углекислого газа в водных растворах сульфата и карбоната натрия мы не располагаем, поэтому не можем установить, растворился ли в условиях опыта углекислый газ полностью или он сосуществовал с жидкой фазой.

Плотность раствора является наиболее существенным фактором, определяющим температуру гомогенизации системы. В наших опытах плотность растворов задавали коэффициентом заполнения автоклава  $F$  (Самойлович, 1969). На фиг. 2 представлены графики зависимости температуры гомогенизации в жидкую фазу от плотности водно-солевых растворов различного состава и



Фиг. 2. Зависимость температуры гомогенизации в жидкую фазу водных растворов от концентрации нелетучего компонента в различных водно-солевых системах. Цифры в конце линий - значения  $F$  при  $T = 20^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении

а -  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ; б -  $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ; в -  $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ ; г -  $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ;  
 д -  $\text{NaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ; е -  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ; ж -  $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

концентрации. Как видно из этих графиков, изменение коэффициента заполнения автоклава от 0,9 до 0,7, например, для 10%-ного водного раствора карбоната калия приводит к возрастанию температуры гомогенизации от 180 до 343°C. Значительное увеличение температуры гомогенизации (около 180°C) за счет изменения коэффициента заполнения автоклава от 0,9 до 0,65 наблюдается также для сложного многокомпонентного раствора, отвечающего составу газожидких включений в кварце (табл. 1). Однако установлено, что  $T_{\text{гом}}$  для многокомпонентных солевых систем при равенстве суммарной минерализации на 10–20°C ниже  $T_{\text{гом}}$  бинарных солевых растворов (табл. 1,2).

Как и следовало ожидать, с ростом концентрации нелетучего компонента при фиксированном коэффициенте заполнения температура гомогенизации для всех исследованных водно-солевых систем непрерывно возрастает. Температуры гомогенизации для чистой воды и слабо минерализованных природных подземных вод Восточной Сибири хлоридно-натриевого и карбонатно-сульфатно-натриевого типов (общая минерализация соответственно равна 0,2 и 1,3 г/л) почти не различаются. С увеличением минерализации раствора хлоридно-натриевого типа до 62 г/л эти различия становятся весьма заметными. Влияние концентрации на увеличение температуры гомогенизации водно-солевых систем особенно сильно проявляется при сравнительно небольших заполнениях автоклава, т.е. при малой плотности растворов. Так, при возрастании концентрации хлористого натрия от 0 до 15 вес.% при коэффициенте заполнения системы, равном 0,65, температура гомогенизации увеличивается на 100°C, в то время как при коэффициенте заполнения 0,9 – всего на 20°C. Для других изу-

Таблица 1

Температура гомогенизации чистой воды и хлоридно-карбонатно-сульфатно-калий-натриевых растворов (в °C)

F	Вода	Общая минерализация, г/л		
		28	50	150
0,65	327	341	349	364
0,70	307	313	319	335
0,75	280	286	292	303
0,80	250	252	256	264
0,85	212	212	214	224
0,90	168	165	167	172

Таблица 2

Значения констант A и B в уравнении  $P = P_{\text{гом}} + (AF - B)(T - T_{\text{гом}})$

№ пп	Водный раствор	Концентрация, вес.%	A	B	№ пп	Водный раствор	Концентрация, вес.%	A	B
1	LiCl	1	34,4	14,18	14	NaOH	10	31,18	13,44
2	LiCl	4	31,6	12,45	15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7	21	3,86
3	LiCl	10	32	13,26	16	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +	7+0,5	30	10,7
4	KCl	4	30	11,5		+NaOH			
5	KCl	8	25,88	9,52	17	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +	7+1	40	17,82
6	NaCl	6	35,24	15,72		+NaOH			
7	NaCl	12	32,61	14,45	18	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5	33,68	14,41
8	NH <sub>4</sub> Cl	10	32,0	13,26	19	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	28,57	11,14
9*	HCl	3N	33,75	19,37	20	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1m	30,76	11,61
10*	HCl	6N	33,33	19,37	21	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1m	35	14,75
11	CaCl <sub>2</sub>	4,8	28,12	10,14	22	NH <sub>3</sub>	4N	34,5	13,3
12	CaCl <sub>2</sub>	20	24,09	7,14	23	NH <sub>3</sub>	8N	32,7	12,8
13	NaOH	5	29,09	11,26					

\* Опыты проведены в автоклавах с фторопластовым вкладышем. Термическое расширение не учитывали.

ченных систем зависимость между температурой гомогенизации, концентрацией и плотностью растворов достаточно хорошо видна на графиках (см. фиг. 2).

Иначе выглядит зависимость  $T_{\text{ГОМ}}$  от концентрации в присутствии газового компонента (см. фиг. 1). Увеличение содержания  $\text{CO}_2$  понижает  $T_{\text{ГОМ}}$  по сравнению с  $T_{\text{ГОМ}}$  водно-солевой системы такой же плотности. При содержании  $\text{CO}_2$  в растворе около 3 вес.%  $T_{\text{ГОМ}}$  снижается на  $22^\circ\text{C}$  (в системе 6%  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) по сравнению с системой 6%  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . В то же время увеличение концентрации солевого компонента на 3 вес.% вызывает повышение  $T_{\text{ГОМ}}$  приблизительно на  $8-10^\circ\text{C}$ .

Влияние углекислоты на соотношение термодинамических параметров, в том числе и на  $T_{\text{ГОМ}}$ , зависит от природы солевого раствора. В растворах карбоната натрия сдвиг  $T_{\text{ГОМ}}$  в сторону меньших температур при наличии углекислоты выражен слабее, чем в растворах хлорида натрия, что, по-видимому, обусловлено различной растворимостью углекислоты в карбонатных и хлоридных растворах.

Было также замечено, что при введении одинаковых количеств углекислоты в солевые растворы различной концентрации  $T_{\text{ГОМ}}$  изменяется более существенно для концентрированных растворов. Это может быть связано с изменением растворимости углекислоты в водно-солевых растворах вследствие ее высаливания.

Влияние на  $T_{\text{ГОМ}}$  катионно-анионного состава соли и состава газовых компонентов приблизительно на порядок меньше влияния концентрации и плотности. Для эквимольных бинарных растворов хлоридов лития, натрия, калия возрастание  $T_{\text{ГОМ}}$  наблюдается в ряду растворов при переходе от катиона  $\text{Li}^+$  к катионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Для эквимольных растворов сульфатов, карбонатов и хлоридов натрия и калия возрастание температуры гомогенизации наблюдается в ряду хлориды - сульфаты - карбонаты.

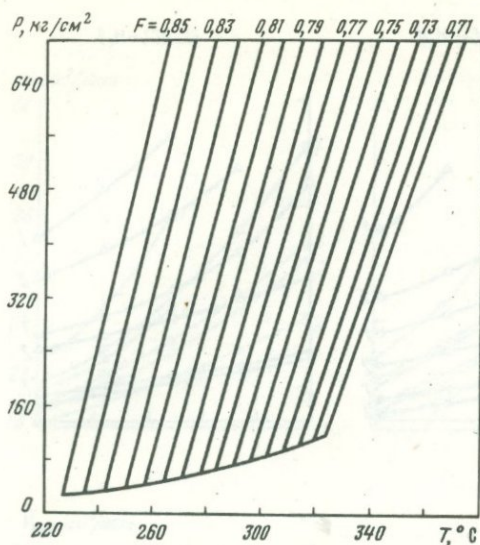
Температуры гомогенизации ( $T_{\text{ГОМ}}, ^\circ\text{C}$ ) водных одномолярных растворов при  $F = 0,80$  следующие:

$\text{NaCl}$	$\text{KCl}$	$\text{LiCl}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
264	274	260	270
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$
275	282	266	273

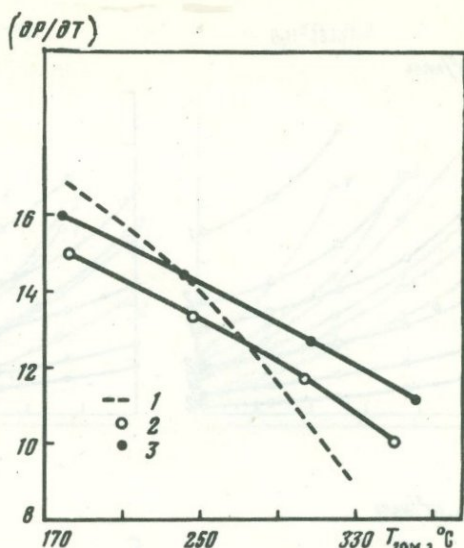
Гомогенная (жидкая) область. Общий вид  $P-F-T-X$  диаграмм в гомогенной области для всех исследованных систем сходен (фиг. 3).

Различия заключаются в количественных соотношениях, обусловленных концентрацией и катионно-анионным составом раствора, и при фиксированном  $F$  определяются в основном двумя величинами - параметрами гомогенизации и углом наклона изохор к оси температур. Связь параметров гомогенизации с определяющими их факторами уже обсуждалась выше. Применительно к положению изохор в  $P-T$  координатах отметим следующее: увеличение концентрации нелетучего компонента сдвигает изохоры в сторону более высоких температур, с увеличением концентрации летучих сдвиг происходит в обратном направлении. На величину этого сдвига, помимо концентрации растворов, влияет катионно-анионный состав. Для 1-1 валентных электролитов хлоридов щелочных металлов при прочих равных условиях величина сдвига возрастает в ряду растворов  $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ , для сульфатов -  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ , для карбонатов -  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ . Для хлоридов аналогичная зависимость отмечалась Н.Ю. Икорниковой и В.М. Егоровым (1968).

Интересные данные получены для водных растворов фтористого аммония. Оказалось, что  $P-F-T$  диаграммы для 10 и 15%-ных растворов  $\text{NH}_4\text{F}$  почти идентичны. По-видимому, происходило частичное разложение  $\text{NH}_4\text{F}$ , уве-



Фиг. 3.  $P$ - $F$ - $T$  диаграмма 10%-ного водного раствора фтористого аммония (термическое расширение сосуда учтено)



Фиг. 4. Зависимость угла наклона изохор от температуры гомогенизации для природных растворов с п-ова Челекен

1 - вода; 2 - раствор с минерализацией 240 г/л; 3 - то же, с минерализацией 300 г/л

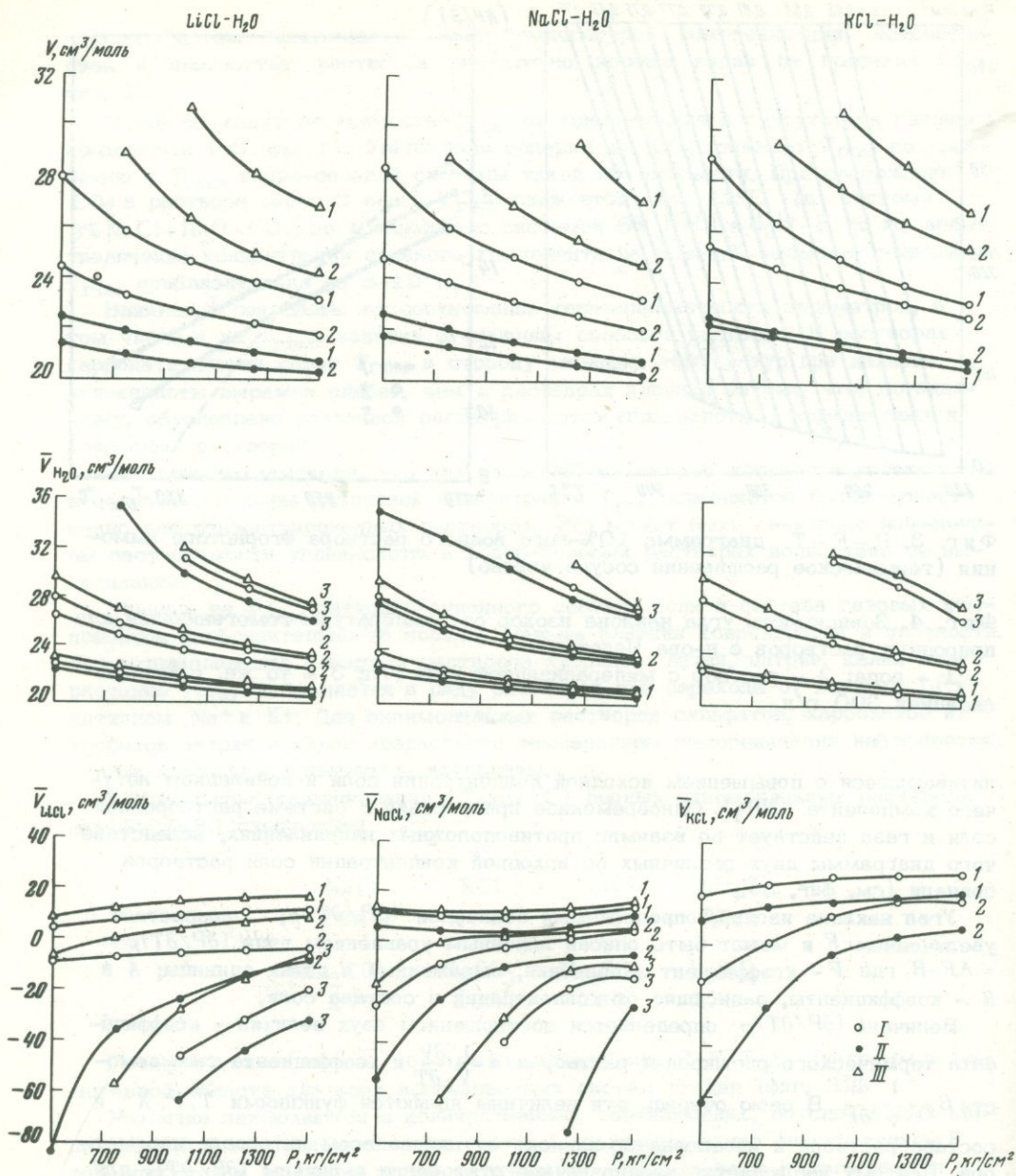
личивающееся с повышением исходной концентрации соли и появлением летучего компонента ( $\text{NH}_3$ ). Одновременное присутствие в системе растворенной соли и газа действует во взаимно противоположных направлениях, вследствие чего диаграммы двух различных по исходной концентрации соли растворов совпали (см. фиг. 3).

Угол наклона изохор, определяемый величиной  $(\partial P/\partial T)_F$ , возрастает с увеличением  $F$  и может быть описан линейным уравнением вида  $(\partial P/\partial T)_F = AF - B$ , где  $F$  - коэффициент заполнения, выраженный в долях единицы;  $A$  и  $B$  - коэффициенты, зависящие от концентрации и состава соли.

Величина  $(\partial P/\partial T)_F$  определяется соотношением двух величин - коэффициента термического расширения растворов  $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T}$  и коэффициента сжимаемости  $\beta = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial P}$ . В свою очередь эти величины являются функциями  $T, P, X$  и состава раствора и неоднозначно зависят от них во всем интервале параметров. Поэтому наблюдается неоднозначное отклонение величины  $(\partial P/\partial T)_F$  для растворов от аналогичной величины для чистой воды. Типичная зависимость  $(\partial P/\partial T)$  от температуры для большинства водно-солевых систем представлена на фиг. 4. Для газосодержащих растворов, из-за большого коэффициента термического расширения,  $(\partial P/\partial T)_F$  всегда выше, чем  $(\partial P/\partial T)_F$  не содержащих газ растворов. В целом все семейство изохор может быть описано уравнением вида (выведено методом средних):

$$P = P_{\text{ГОМ}} + (AF - B)(T - T_{\text{ГОМ}}),$$

где  $P$  - давление,  $\text{кг}/\text{см}^2$ ;  $P_{\text{ГОМ}}$  и  $T_{\text{ГОМ}}$  - давление и температура при гомогенизации;  $A, B, F$  - коэффициенты (см. выше), а численные значения их для некоторых изученных растворов приведены в табл. 2.



A

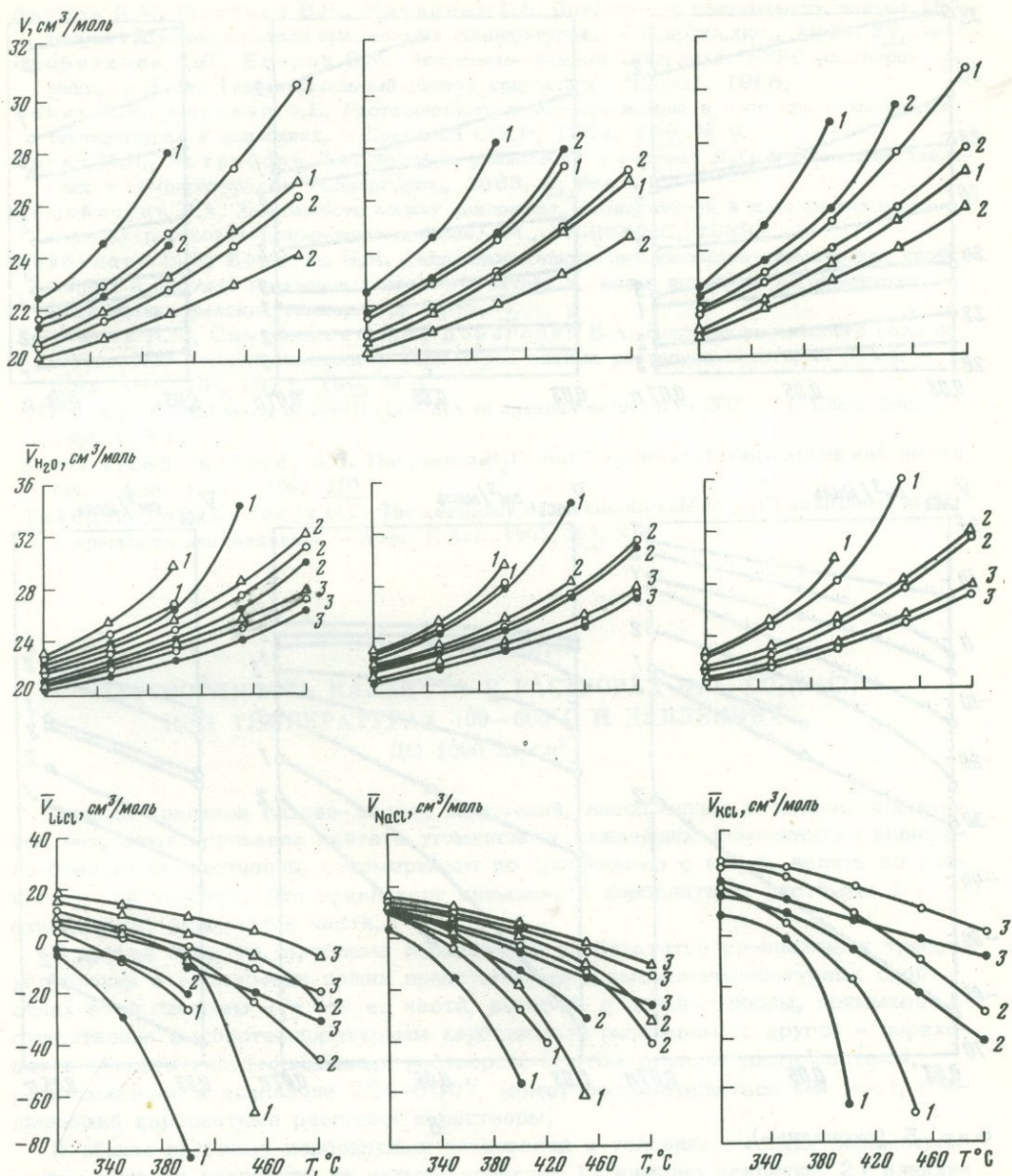
Фиг. 5. Зависимость молярных ( $V$ ) и молярных парциальных ( $\bar{V}$ ) объемов воды и солей в водных растворах от давления (А), температуры (Б) и концентрации (В)

А: 1 -  $T = 300^\circ\text{C}$ , 2 -  $400^\circ\text{C}$ , 3 -  $500^\circ\text{C}$ ; В: 1 -  $P = 500 \text{ кг/см}^2$ , 2 -  $1000 \text{ кг/см}^2$ , 3 -  $1500 \text{ кг/см}^2$ .

I - молярная доля соли ( $n$ ) 0,03, воды 0,97;

II - молярная доля соли 0,05, воды 0,95;

III - молярная доля соли 0,07, воды 0,93

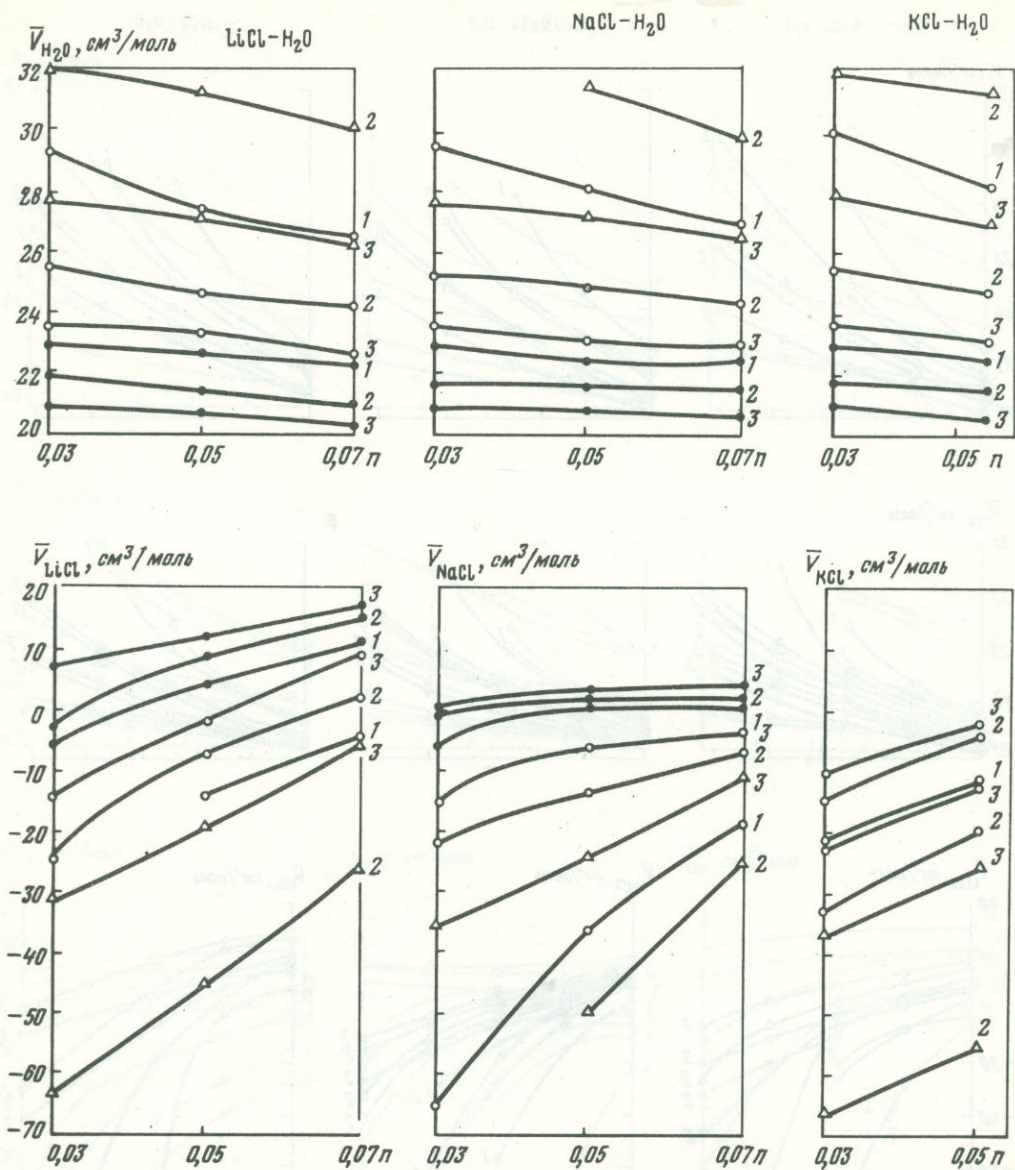
LiCl-H<sub>2</sub>ONaCl-H<sub>2</sub>OKCl-H<sub>2</sub>O

Фиг. 5 (продолжение)

Б

Знание  $P$ - $F$ - $T$ - $X$  зависимостей позволило нам совместно с Г.Т. Остапенко вычислить некоторые термодинамические величины, в частности молярные объемы бинарных систем ( $V_C$ ), парциальные молярные объемы воды ( $V_{H_2O}$ ) и солей ( $V_C$ ) в водных растворах хлоридов лития, натрия и калия при 300, 400 и 500°C и давлениях 500–1000 и 1500 кг/см<sup>2</sup> (фиг. 5). Эти расчеты позволяют выявить ряд интересных закономерностей.

1. Парциальные молярные объемы воды в растворах по своим значениям мало отличаются от молярных объемов чистой воды при соответствующих температурах и давлениях. Характер зависимости парциальных молярных объемов воды от температуры и давления аналогичен зависимости молярных объемов бинарных систем (см. фиг. 5, А, Б).



Фиг. 5 (окончание)

В

2. С повышением температуры и уменьшением давления парциальные объемы солей резко уменьшаются, проходят через нулевое значение и становятся отрицательными (см. фиг. 5, А, В).

3. С ростом концентрации (при постоянных  $P$  и  $T$ ) парциальные молярные объемы солей возрастают, а молярные объемы систем уменьшаются.

4. Молярный объем системы, а также парциальный молярный объем соли при переходе от солей с катионом  $Li^+$  к солям с катионом  $K^+$  возрастают почти во всем диапазоне рассмотренных параметров  $P$ ,  $T$ ,  $X$ .

Такая же последовательность величин парциальных молярных объемов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , но при более низких параметрах ( $T = 200^\circ C$ ,  $P = 20$  атм,  $n = 0,03$ ) отмечается в работе Эллиса (Ellis, 1966).

## ЛИТЕРАТУРА

- Дибров И.А., Матовец В.П., Матвеева Г.А. Плотность и сжимаемость водных растворов гидроокиси натрия при высоких температурах. - Ж. прикл. хим., 1964, 37, вып. 1.
- Икорникова Н.Ю., Егоров В.М. Экспериментальные диаграммы *PTFC* растворов хлоридов. - В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. "Наука", 1968.
- Равич М.И., Боровая Ф.Е. Растворимость карбоната натрия в воде при повышенных температурах и давлениях. - Докл. АН СССР, 1964, 156, № 4.
- Равич М.И., Ястребова Л.Ф. Фазовые равновесия в системе  $H_2O$  при высоких давлениях и температурах. - Ж. неорг. хим., 1963, 8, вып. 1.
- Самойлович Л.А. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов (справочное пособие). М., ВНИИСИМС, 1969.
- Хайбуллин И.Х., Борисов Н.М. Экспериментальное исследование термических свойств водных и паровых растворов хлористого натрия и калия при фазовом равновесии. - Теплофизика высоких температур, 1966, 4.
- Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А., Дороговин Б.А. Влияние углекислого газа на соотношения термодинамических параметров водных растворов некоторых солей. - Докл. АН СССР, 1971, 199, № 3.
- Ellis A.J. Partial molal of alkali chlorides in aqueous solution to 200°. - J. Chem. Soc., 1966, A, N 11.
- Sourirajan S., Kennedy G.C. The system  $H_2O-NaCl$  at elevated temperatures and pressures. - Amer. J. Sci., 1962, 260.
- Takenouchi S., Kennedy G.C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solution at high temperatures and pressures. - Amer. J. Sci., 1965, 263, N 5.

*С. Д. Малинин*

### РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИТА В РАСТВОРАХ $H_2O-CO_2(NaCl)$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 100—600°С И ДАВЛЕНИЯХ ДО 1000 кг/см<sup>2</sup>

Данные анализов газовой-жидких включений, накопленные в течение последних лет, дают основание считать углекислоту важнейшим компонентом минералообразующих растворов, соизмеримым по содержанию с водой, вплоть до равного с ней участия. Это привлекает внимание к карбонатным системам в их существенно углекислой части.

С другой стороны, проблема образования карбонатитов по-прежнему требует углубления и расширения наших представлений о высокотемпературных свойствах этой системы - в той ее части, которая, с одной стороны, примыкает к существенно высокотемпературным карбонатным расплавам, с другой - переходит в область гидротермальных растворов. В этом смысле часть системы, расположенная в диапазоне 200—600°, может рассматриваться как мост, соединяющий карбонатные расплавы и растворы.

В общем проблему карбонатных равновесий в условиях высоких параметров можно условно разделить на четыре аспекта: 1) влияние давления, 2) влияние концентрации углекислоты, 3) влияние температуры, 4) влияние электролитов (ионной силы).

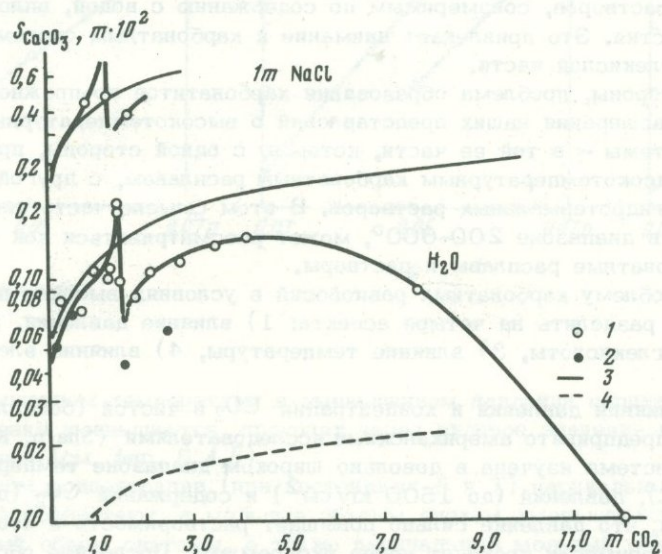
Изучение влияния давления и концентрации  $CO_2$  в чистой (бессолевой) системе впервые предпринято американскими исследователями (Sharp, Kennedy, 1965). Ими система изучена в довольно широком диапазоне температур (от 200 до 600°С), давлений (до 1500 кг/см<sup>2</sup>) и содержаний  $CO_2$  (до 10%). Они установили, что давление сильно повышает растворимость и что изобары-изотермы растворимости проходят через экстремумы. Последнее обстоятельство этими авторами удовлетворительно не объяснено. Кроме того, слишком малое количество опорных точек (в среднем четыре на изотерму) оказалось совершенно недостаточным для сколько-нибудь надежной характеристики кривых. Эти результаты были нами учтены при разработке методики и планировании экспериментов.

Использована методика изучения растворимости по потере веса монокристалла (исландского шпата), специально приспособленная для условий гомогенной среды и подробно описанная в отдельной статье (Малинин, Кануков, 1971). Поскольку одной из задач настоящего исследования было выяснение причины, на первый взгляд, необъяснимой зависимости растворимости кальцита от содержания углекислоты, установленной в работе Шарпа и Кеннеди (Sharp, Kennedy, 1965), нами уделено особое внимание детализировке хотя бы одной изотермы-изобары, растворимость вдоль которой изучалась с минимальными интервалами концентраций. В качестве опорной выбрана изотерма-изобара для температуры  $300^{\circ}\text{C}$  и давления  $1000 \text{ кг/см}^2$  (фиг. 1). Несмотря на довольно сложный характер кривой и некоторый разброс экспериментальных точек, форма зависимости усматривается довольно отчетливо.

Первый участок, отвечающий содержанию  $\text{CO}_2$  от 0 до 1–1,5 *m* соответствует нормальному характеру возрастания растворимости с концентрацией и описывается кубическим уравнением; затем имеет место аномальное возрастание растворимости, сменяющееся аномальным ее падением. На этом участке зависимость носит характер разрывной функции. Далее следует участок, на котором первоначальный ход функции приблизительно восстанавливается. Наконец, на последнем участке растворимость вновь плавно падает, пройдя через максимум.

Для сравнения на фиг. 1 приведены данные американских авторов (Sharp, Kennedy, 1965), отвечающие тем же условиям. Две точки при низких концентрациях  $\text{CO}_2$  находятся в хорошем соответствии с нашими данными, две другие, отвечающие более высоким концентрациям, лежат на диаграмме значительно ниже.

Причины отклонений не ясны. Возможно, что различия вызваны методическими причинами (американские авторы работали методом отбора проб с применением меченых атомов для анализа, используя радиоактивный изотоп  $\text{Ca}^{45}$ , введенный предварительно в искусственно синтезированный карбонат кальция). Не вдаваясь в подробный анализ возможных погрешностей методик, отметим, однако, что внутреннее согласие наших результатов дает нам известную уверенность в их надежности.



Фиг. 1. Зависимость растворимости  $\text{CaCO}_3(S)$  в водно-солевых углекислых растворах от концентрации  $\text{CO}_2(m)$  при  $T = 300^{\circ}$ ,  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

1 – данные автора; 2 – данные Шарпа и Кеннеди (Sharp, Kennedy, 1965); 3 – теоретические кривые растворимости, рассчитанные с учетом эффекта ионной силы и  $P$ ; 4 – теоретическая кривая без учета влияния давления

Детальное изучение изобары-изотермы  $300^{\circ}$  и  $1000 \text{ кг/см}^2$  помогло, как будет показано дальше, разобраться в форме соответствующих кривых для других параметров в системах с электролитами и интерпретировать результаты несколько иначе, чем сделано нами ранее на основе первых данных по этой системе (Малинин, Кануков, 1971).

Остановимся на сравнении результатов изучения этой системы с водой и  $1 \text{ м}$  раствором  $\text{NaCl}$  при прочих равных параметрах (см. фиг. 1).

Представлялось полезным сравнить экспериментальную кривую растворимости для воды с теоретической кривой, построенной на основе данных о предельных значениях функции  $A_0 = \frac{S^3 \text{CaCO}_3}{m \text{CO}_2}$  ( $\mu \rightarrow 0$ ), полученных нами ранее и приведенных для широкого диапазона температур (Малинин, 1970). При этом необходимо учесть влияние ионной силы растворенного бикарбоната.

Это влияние может быть определено по соотношениям:

$$\lg A^{\mu} = \lg A_0 + \frac{6 S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_S \sqrt{\mu}},$$

где терм  $\frac{6 S_T \sqrt{\mu}}{1 + A_S \sqrt{\mu}} = \Delta \lg A^{\mu}$  функция теории Дебая - Хюккеля в форме второго приближения, в которой  $S_T$  - универсальный коэффициент, зависящий от температуры,  $A_S$  - полуэмпирический коэффициент, меняющийся для карбонатной системы в диапазоне температур  $25-300^{\circ}$  от 1,5 до 1,1 (Малинин, 1970);  $\mu$  составляет величины порядка 0,005-0,1.

Влияние давления может быть определено по величинам объемов реакции растворения карбоната (образование бикарбоната), полученных комбинацией парциальных мольных величин соответствующих компонентов реакции (Ellis, McFadden, 1972), до температуры  $275^{\circ}$  - непосредственно из данных работы; для более высоких температур - экстраполяцией.

Влияние давления на функцию  $A$  может выражаться в виде коэффициента

$$K = \lg \frac{A^P}{A} = \lg A^P = \lg A = \Delta \lg A^P$$

Окончательное значение функции  $A$  можно выразить следующей суммой термов:

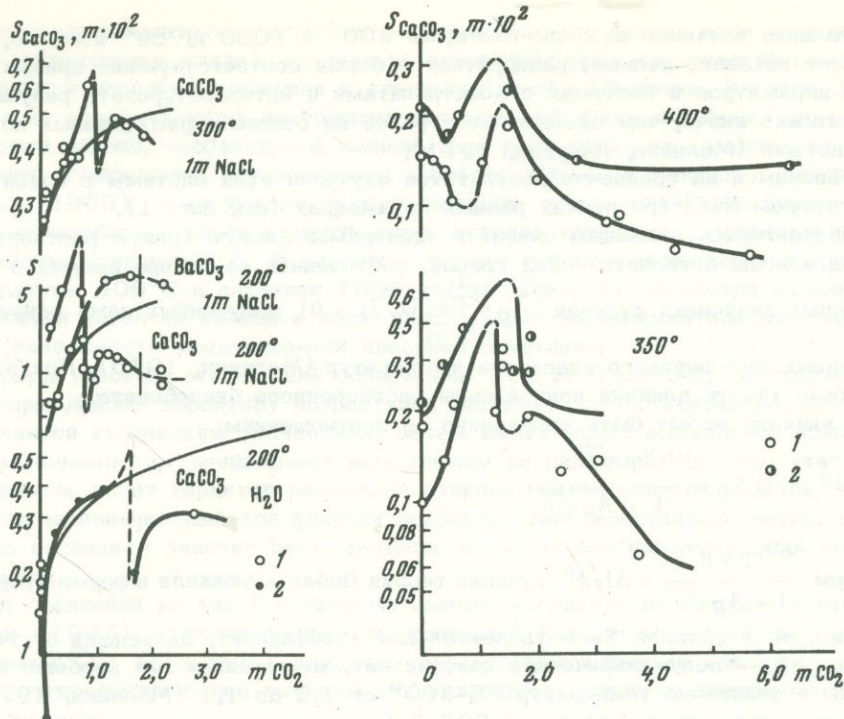
$$\lg A^{\mu, P} = \lg A_0 + \Delta \lg A^{\mu} + \Delta \lg A^P. \quad (1)$$

Результаты расчета по этой формуле представлены на фиг. 1, где рассчитанные величины  $A^{\mu, P}$  развернуты в виде зависимости  $\lg S^3 \text{CaCO}_3$  от  $m \text{CO}_2$ .

Согласие с экспериментальными данными в области низких концентраций  $\text{CO}_2$  следует признать более чем удовлетворительным, особенно если учитывать весьма сильное влияние давления на эту систему. Для сравнения в нижней части графика приведена кривая зависимости без учета влияния давления - различие в значениях растворимости за счет давления составляет целый порядок.

Еще более соответствует экспериментальным данным подобный же расчет, выполненный для  $1 \text{ м}$  раствора  $\text{NaCl}$  ( $\mu = 1,0$ ) на фиг. 1, а также для других условий - температур, давлений и концентраций  $\text{NaCl}$  (фиг. 2).

Как следует из фиг. 1, 2 (характерная форма кривых растворимости при  $200$  и  $300^{\circ}$  и давлениях  $600$  и  $1000 \text{ кг/см}^2$  сохраняется), существует восходящая ветвь кривой, и участок аномального возрастания и падения растворимости, а также влияния температуры, давления и ионной силы могут быть хорошо описаны уравнением (1).



Фиг. 2. Растворимость ( $S$ )  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  в водно-солевых углекислых смесях при  $T = 200$  и  $300^\circ$ ,  $P = 600 \text{ кг/см}^2$

1 - данные автора; 2 - данные Шарпа, Кеннеди (Sharp, Kennedy, 1965); вертикальными отрезками ограничены области гетерогенности системы

Фиг. 3. Растворимость ( $S$ )  $\text{CaCO}_3$  в водно-солевых углекислых смесях при  $T = 350$  и  $400^\circ$ ,  $P = 600 \text{ кг/см}^2$

1 - 1M раствор NaCl; 2 - 2M раствор NaCl

Для температур, превышающих  $300^\circ$ , подобные расчеты не дают такого хорошего соответствия, что обусловлено отчасти ненадежностью констант, которые приходится получать дальней экстраполяцией, а также, вероятно, усложнением системы за счет протекания других реакций, в первую очередь гидролиза.

Можно попытаться дать качественное объяснение тем явлениям, которые наблюдаются в системе, если проследить ее эволюцию с повышением температуры до  $600^\circ$ . При  $350^\circ$  (фиг. 3) сохраняются характерные для более низких температур острые пики растворимости, которые, однако, несколько менее ярко выражены. При  $400^\circ$  пики еще более расплываются, и вместе с тем начальные участки кривых приобретают минимум - результат возрастающего гидролиза карбонатов при низких парциальных давлениях  $\text{CO}_2$ . При  $500$ - $600^\circ$  (фиг. 4) гидролиз захватывает все более широкие области диаграммы, в результате чего исчезают максимумы растворимости. Одновременно в области высоких концентраций  $\text{CO}_2$  растворимость почти перестает зависеть от концентрации.

Принимая во внимание возрастание склонности электролитов к ассоциации ионов, неустойчивость бикарбонатов и другие эффекты, возникающие с ростом температур, можно предполагать, что растворение карбонатов при высоких температурах имеет иной механизм, приближающийся к термической диссоциации.

Возвращаясь к вопросу о причинах аномалий на кривых растворимости, следует прежде всего обратить внимание на достаточно стабильное положение

пиков на диаграммах для весьма отличающихся значений температур и давлений. Более того, области ретроградной зависимости растворимости наблюдаются не только в гомогенных, но и в гетерогенных системах.

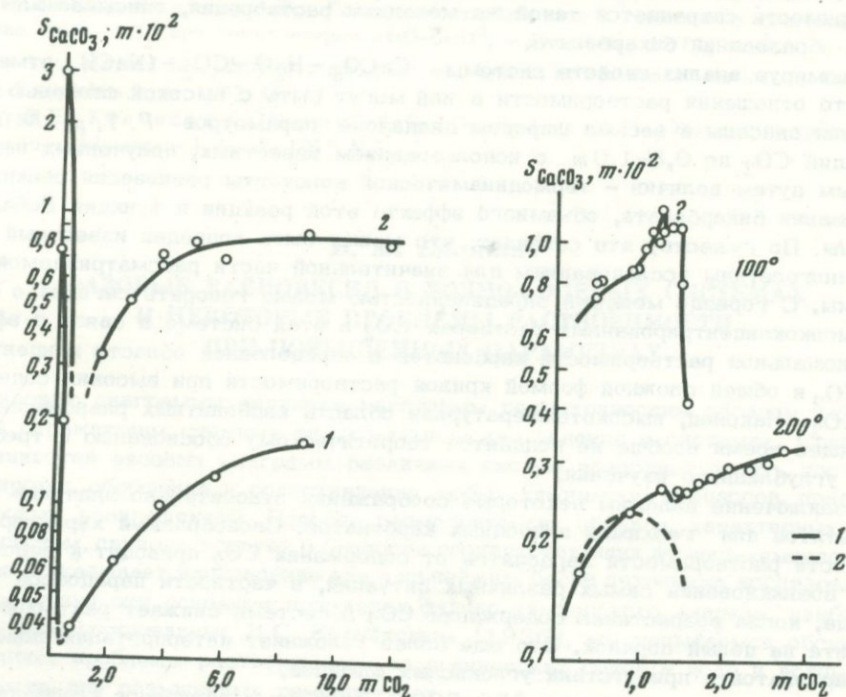
На фиг. 5 представлены изотермы растворимости  $\text{CaCO}_3$  в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  при 100 и 200° также в зависимости от концентрации углекислоты, но при переменных ее давлениях (до 600  $\text{кг/см}^2$ ). Для изотермы 100° аномальный участок резко выражен, для 200° он может быть грубо оценен по данным Шарпа и Кеннеди (Sharp, Kennedy, 1965). Мы не смогли обнаружить этот эффект на изотерме 200°, так как область его, по-видимому, очень узка и приходится на промежуток между двумя соседними экспериментальными точками (последняя точка этой изотермы использована для построения соответствующей изотермы-изобары на фиг. 2).

По оценкам разной степени надежности область аномальной растворимости в системе с водой отвечает концентрациям  $\text{CO}_2$  1,4–1,7  $m$  в диапазоне температур 100–300° и давлений 200–1000  $\text{кг/см}^2$  (без каких-либо определенных тенденций в пределах этих параметров).

В растворах  $\text{NaCl}$  с концентрациями 1  $m$  и 2  $m$  аномальная растворимость приходится на область составов растворов 0,8–1,2  $m$ . Следовательно, действие электролита сводится к более низким концентрациям  $\text{CO}_2$ .

Относительная стабильность этого явления свидетельствует о том, что его тепловой и объемный эффекты должны быть очень малы, а относительно малое влияние электролита как будто бы указывает на неионный характер превращений.

Однако объяснение природы этого явления вызывает серьезные затруднения. Предлагавшиеся для этого объяснения (Sharp, Kennedy, 1965), сводящиеся к



Фиг. 4. Растворимость ( $S$ )  $\text{CaCO}_3$  в водно-солевых углекислых смесях при  $T = 500$  (1) и  $600^\circ$  (2),  $P = 600 \text{ кг/см}^2$ , 1  $m$  растворе  $\text{NaCl}$

Фиг. 5. Изотермы растворимости  $\text{CaCO}_3$  100 и 200° в гетерогенной системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  при переменных величинах давления углекислоты от 0 до 600  $\text{кг/см}^2$

1 — наши данные; 2 — данные Шарпа, Кеннеди (Sharp, Kennedy, 1965)

предположению о превращении в составе твердой фазы, не могут быть признаны удовлетворительными из общих соображений. Кроме того, специально изученная нами для проверки влияния природы карбоната на характер растворения изотерма растворимости витерита ( $\text{BaCO}_3$ )  $200^\circ$  определенно имеет такой же характер зависимости и практически с той же областью аномальной растворимости, что у кальцита (см. фиг.2). Такое совпадение трудно считать случайным.

Можно предположить, что обсуждаемый эффект является результатом специфического взаимодействия  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , проявляющегося при определенных их соотношениях. Такое объяснение представляется правдоподобным, хотя мы не располагаем никакими данными, непосредственно свидетельствующими о таких взаимодействиях (например, скачки или изломы на изотермах растворимости  $\text{CO}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Что касается участков изотерм-изобар, лежащих за пределами области аномальной растворимости, то существование максимума на них можно было бы объяснить изменением (уменьшением) активности  $\text{CO}_2$  как компонента реакции образования бикарбоната. По величине отклонения реальной кривой растворимости карбоната от идеальной (учитывающей только влияние давления и ионной силы на константу реакции) можно оценить активности  $\text{CO}_2$  в смесях с водой, которые оказываются ниже концентраций. В общем этого можно было ожидать, так как диэлектрическая проницаемость воды должна падать с разбавлением ее неполярным компонентом, в данном случае углекислотой.

Однако следует иметь в виду, что подобный расчет имеет смысл только в том случае, если есть уверенность, что и за пределами области аномальной растворимости сохраняется такой же механизм растворения, описываемый реакцией образования бикарбоната.

Резюмируя анализ свойств системы  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - (\text{NaCl})$ , отметим, что отношения растворимости в ней могут быть с высокой степенью приближения описаны в весьма широком диапазоне параметров  $P, T, \mu$  для концентраций  $\text{CO}_2$  до  $0,8-1,0 m$  с использованием известных, полученных независимым путем величин - термодинамической константы равновесия реакции образования бикарбоната, объемного эффекта этой реакции и функции Дебая - Хюккеля. По существу это означает, что может быть подведен известный итог многолетним исследованиям для значительной части рассматриваемой системы. С гораздо меньшей определенностью можно говорить сегодня о более высококонцентрированных растворах  $\text{CO}_2$  в этой системе в связи с эффектом аномальной растворимости карбонатов в определенной области концентраций  $\text{CO}_2$  и общей сложной формой кривой растворимости при высоких содержаниях  $\text{CO}_2$ . Наконец, высокотемпературная область карбонатных равновесий в настоящее время вообще не поддается теоретическому обоснованию и требует более углубленного изучения.

В заключение изложим некоторые соображения относительно значения этих результатов для геохимии природных карбонатов. Своеобразный характер зависимости растворимости карбонатов от содержания  $\text{CO}_2$  приводит к вероятности возникновения самых различных ситуаций, в частности парадоксов такого рода, когда возрастание содержания  $\text{CO}_2$  в системе снижает растворимость кальцита на целый порядок. Это еще более усложняет интерпретацию поведения карбонатов в присутствии углекислых флюидов.

Важно отметить, что выше  $350-500^\circ$  знак температурного коэффициента растворимости кальцита в солевых растворах меняется с отрицательного на положительный во всем диапазоне концентраций  $\text{CO}_2$  и растворимость резко возрастает.

Повышение температуры сопровождается, по-видимому, изменением механизма растворения карбоната, так как независимость растворимости карбоната от содержания  $\text{CO}_2$  противоречит бикарбонатному механизму растворения.

Поскольку самая низкая растворимость кальцита приходится на температуры 350–450<sup>0</sup>, температурные зоны этого порядка должны быть наиболее благоприятны для формирования карбонатов из высокотемпературных растворов при снижении температуры.

При низких температурах, как отмечалось ранее (Малинин, 1962), такой механизм исключен и формирование карбонатов возможно только за счет потери углекислоты или за счет реакций взаимодействия растворов с вмещающими породами. Таким образом, может быть намечена схема возможных механизмов формирования карбонатов по температурному принципу.

Итак, характер воздействия флюидов при высоких давлениях и температурах на природные карбонаты, например, в условиях глубинного метаморфизма существенно зависит от степени минерализации растворов. Если водно-углекислые растворы по существу инертны в отношении кальцита при температурах выше 350<sup>0</sup>, поскольку растворимость последнего при таких температурах очень мала (Sharp, Kennedy, 1965), то солевые растворы могут выступать в качестве сред, способных к выщелачиванию, переносу и отложению карбонатов, и эти свойства усугубляются с температурой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Малинин С.Д. Физико-химические данные к характеристике условий образования карбоната кальция. - В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Изд-во АН СССР, 1962.
- Малинин С.Д. Приложение теории сильных электролитов к растворимости карбонатов при высоких температурах. - Геохимия, 1970, № 5.
- Малинин С.Д., Кануков А.Б. Растворимость кальцита в гомогенных системах состава H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> при температурах 200-600<sup>0</sup>. - Геохимия, 1971, № 9.
- Ellis A. J., McFadden J. M. Partial model volumes ions in hydrothermal solutions. - Geochim. et Cosmochim. acta, 1972, 36.
- Sharp W. E., Kennedy G. C. The system CaO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O in the twophase region calcite-aqueous solution. - J. Geol., 1965, N 2.

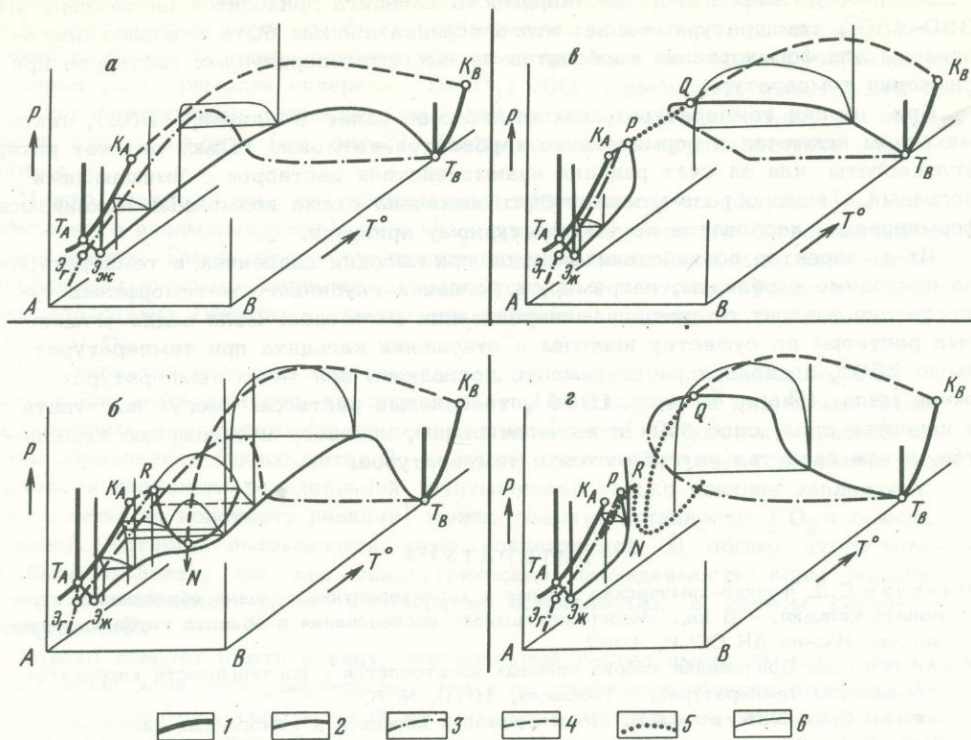
*В. М. Валяшко*

#### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ И НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАСТВОРИМОСТИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ПАРАМЕТРАХ

Фазовые диаграммы являются наглядным геометрическим образом, достоверно отражающим сложные физико-химические явления в системах. Сравнение особенностей фазовых диаграмм различных систем позволяет делать достаточно широкие обобщения и сопоставления любых химических процессов, приводящих к фазовым превращениям. Подобие геометрических образов, характерных для ряда систем, свидетельствует о близости соответствующих физико-химических процессов и указывает направление для дальнейших, более детальных исследований.

Используя эти основные положения физико-химического анализа, наиболее полно сформулированные Н.С. Курнаковым (1936), мы попытаемся обсудить некоторые проблемы растворимости неорганических солей в воде и водных растворах при повышенных температурах.

Если двойные водно-солевые системы рассматривать с точки зрения растворимости солей при повышенных параметрах, то можно выделить два основных типа (Равич, 1970). Этим двум типам систем (соответственно двум группам солей, так как один из компонентов - вода - присутствует везде) отвечают несколько схем фазовых диаграмм, которые практически исчерпывают все возможные комбинации фазовых равновесий, обнаруженных в реальных системах (Валяшко, 1971).



Фиг. 1. Схемы фазовых диаграмм основных разновидностей двойных систем, состоящих из летучего (А - вода) и нелетучего (В - соль) компонентов

а, б - диаграммы систем 1 типа; в, г - диаграммы систем 2 типа.  $T_A, T_B$  и  $K_A, K_B$  - соответственно тройные и критические точки чистых компонентов; 1 - кривые двухфазного равновесия однокомпонентных систем; 2 - кривые составов жидких фаз в областях трехфазного равновесия; 3 - кривые составов газовых фаз в областях трехфазного равновесия; 4 - критические кривые; 5 - метастабильные равновесия (продолжение критических кривых и трехфазная область расслаивания  $ж_1 - ж_2 - г (+тв)$ ); 6 - изотермические сечения;  $Э_ж, Э_г$  - эвтектика, составы равновесных жидкой и газовой фаз;  $p, R$  и  $Q, N$  - критические точки двойной системы, соответствующие равновесиям  $ж \equiv г - тв$  ( $ж_1 = г - тв$ ),  $ж_1 \equiv г - ж_2$  и  $ж \equiv г - тв$  ( $ж_1 = ж_2 - тв$ ),  $ж_1 = ж_2 - г$

Отличительной особенностью систем 1 типа является непрерывное увеличение растворимости солей с ростом температуры вплоть до расплавления соли. На фазовой диаграмме систем этого типа (фиг. 1, а, б) кривые растворимости, отвечающие равновесию  $ж - г - тв$ , соединяют эвтектический состав системы  $Э$  с тройной точкой чистой соли  $T_B$  и не пересекаются с критическими кривыми. Критические явления в растворах, насыщенных солями 1 группы, отсутствуют. К соединениям 1 группы относится большинство так называемых хорошо растворимых веществ, обладающих сравнительно невысокими температурами плавления. Анализ имеющегося экспериментального материала свидетельствует о том, что температура плавления соединений, образующих системы 1 типа, не превышают  $800-1000^\circ\text{C}$ . Примеры конкретных солей 1 группы приведены на фиг. 2.

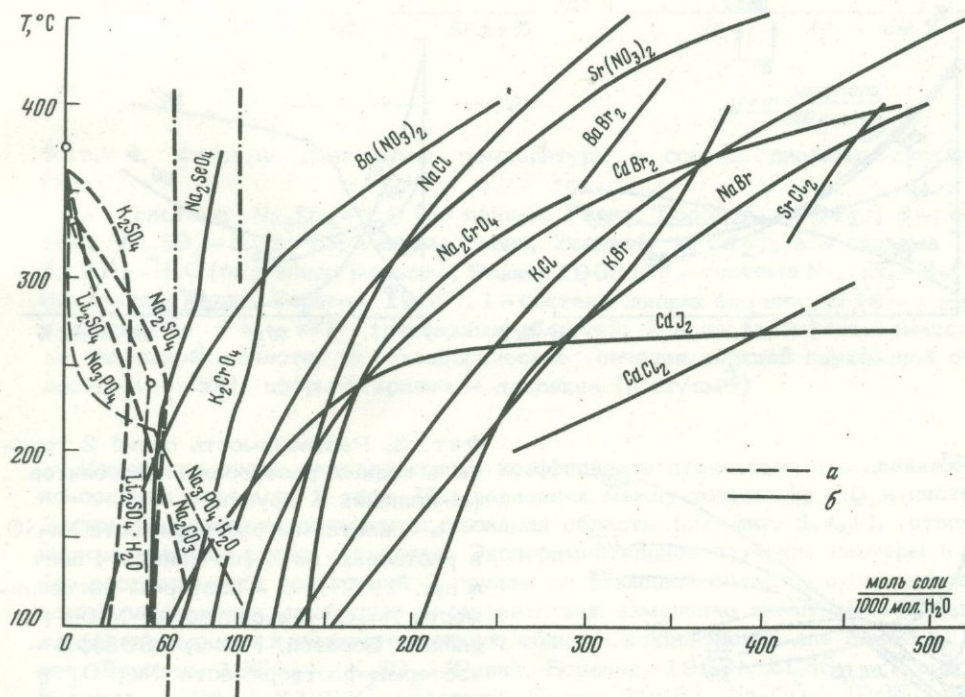
Водные системы 2 типа образуются более тугоплавкими соединениями, температура плавления которых всегда выше  $700-800^\circ\text{C}$ . Особенность солей 2 группы - понижение их растворимости при температурах, близких к критической температуре воды. В результате этого концентрации насыщенных жид-

кого и газового растворов сближаются, и в системах 2 типа имеют место критические явления в насыщенных растворах. На фазовых диаграммах таких систем (см. фиг. 1, *в, г*) указанным критическим явлениям отвечают инвариантные точки *P* и *Q*, возникающие при пересечении трехфазовых кривых растворимости с критическими кривыми. В большинстве случаев соединения 2 группы плохо растворимы в воде при нормальных температурах (окислы, силикаты, алюмосиликаты и др.). Примеры наиболее хорошо растворимых солей 2 группы приведены на фиг. 2.

Такое подразделение не случайно, а отражает природу растворимого вещества, на что указывает тот факт, что в ряду однотипных солей переход от 2 группы к 1 закономерно сопровождается увеличением размера ионов, понижением их гидратации. Это можно проследить на примере галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, где фториды принадлежат к 2 группе, а хлориды, бромиды и иодиды — к 1 группе; в рядах карбонатов и фосфатов щелочных металлов, где переход от 2 к 1 группе происходит при увеличении радиуса катиона между *Na* и *K*; в ряду щелочных сульфатов, в котором соли *Li*, *Na* и *K* образуют системы 2 типа, а соли катиона большего размера дают соединения 1 группы и др.

Как известно, в этих условиях жидкая вода становится неполярным растворителем (Akerlof, Oshry, 1950; Мартынова, 1964) с низкой диэлектрической проницаемостью. С ростом температуры жидкая вода приближается по своим свойствам к пару, в котором все неорганические вещества растворяются очень слабо (Стырикович, 1959). Следовательно, изменение свойств воды, как полярного растворителя, с температурой должно вызвать падение растворимости солей с достаточной степенью ионности связей. Однако, как было показано выше, отрицательный температурный коэффициент растворимости имеет место только в случае соединений 2 группы.

В то же время температурный ход растворимости солей 1 группы не соответствует изменению свойств растворителя — воды. Здесь следует обратить внимание на то, что за счет неизменного положительного температурного

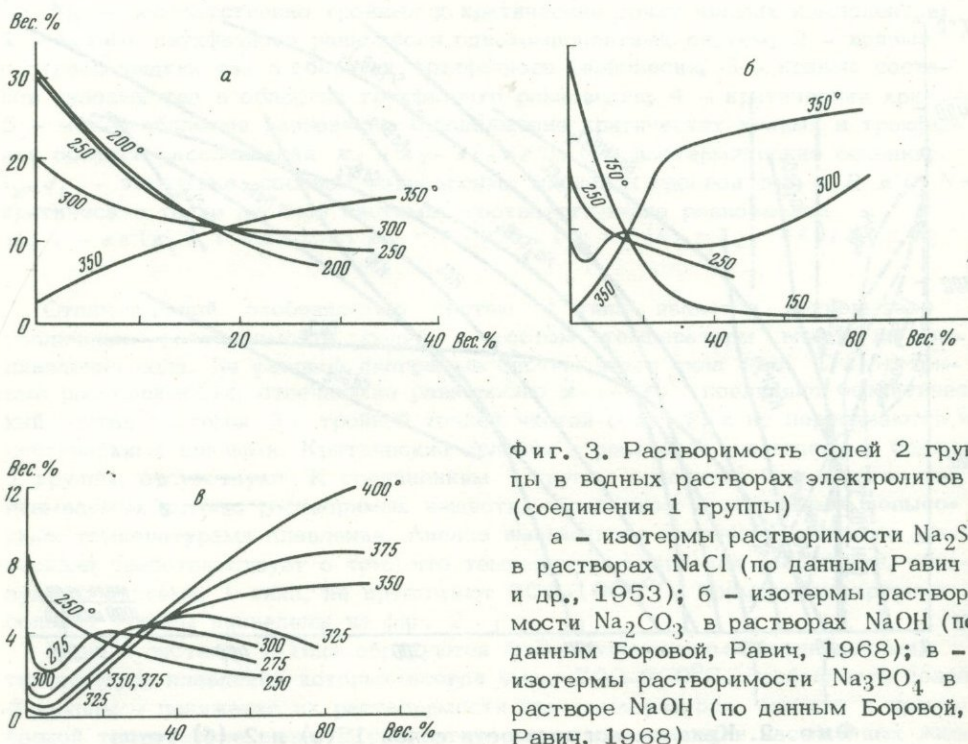


Фиг. 2. Кривые растворимости солей 1 (а) и 2 (б) групп

коэффициента при повышенных температурах насыщенные растворы соединений 1 группы обладают значительно более высокой концентрацией, чем растворы солей 2 группы. В этих условиях значения растворимости соединений 1 группы выше величины границы полной сольватации по К.П. Мищенко (Мищенко, Полторацкий, 1968), выше критической области концентраций по Сато (Sato, 1962). Иными словами, эти растворы по своему строению и свойствам должны существенно отличаться от разбавленных растворов, какими являются в рассматриваемых условиях растворы солей 2 группы.

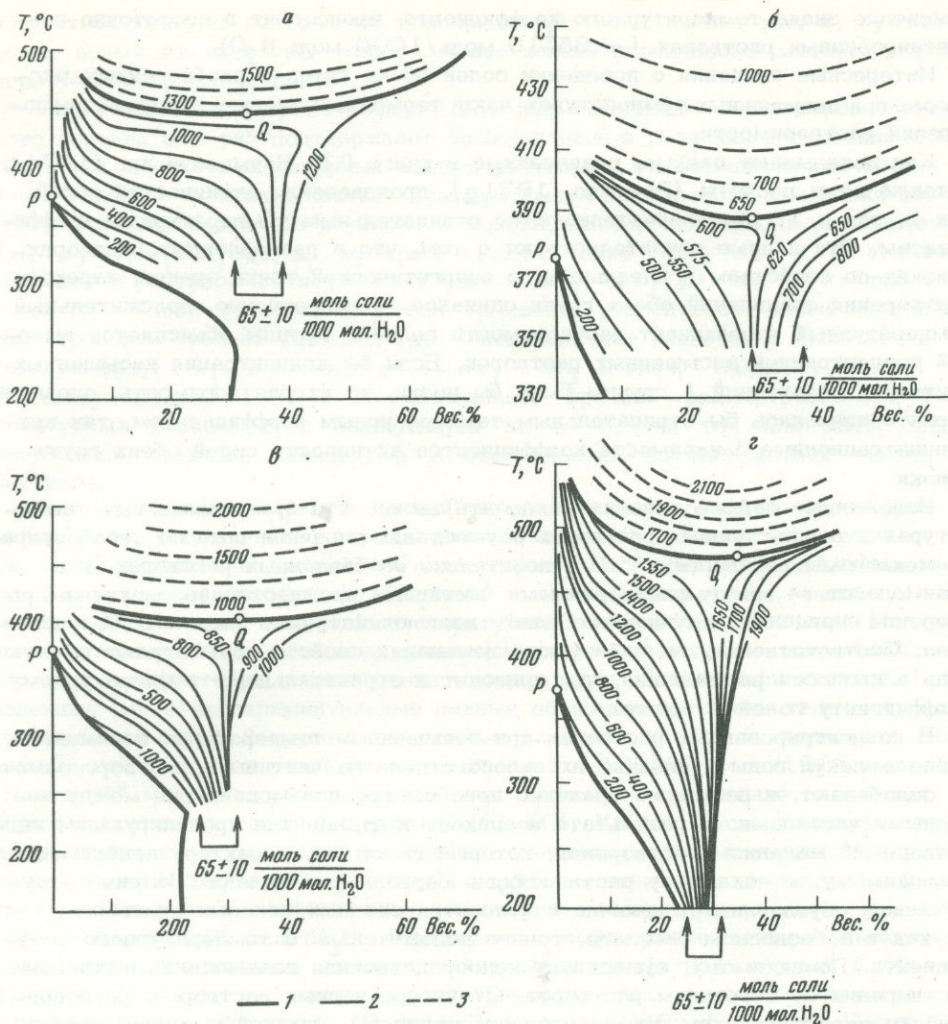
Дополнительные сведения о влиянии концентрации раствора на характер растворимости соединений при повышенных температурах дают экспериментальные исследования фазовых равновесий в тройных системах вода – соль 1 группы – соль 2 группы. Данные по этим системам однозначно показывают, что при растворении солей 2 группы не в воде, а в достаточно концентрированных растворах электролитов (соединения 1 группы), растворимость плохо растворимых солей возрастает и знак их температурного коэффициента растворимости меняется с отрицательного на положительный. Специальными исследованиями, выполненными в нашей лаборатории (Ястребова и др., 1963; Борина, 1963; Равич, Урусова, 1968), установлено, что при повышенных температурах основным растворителем является растворенный в воде электролит, а не вода. Более того, в этих условиях вода служит высаливателем солей 2 группы.

Анализ экспериментальных данных, частично приведенных на фиг. 3, позволяет оценить ту область концентраций, где происходит изменение знака коэффициента солей 2 группы. Очевидно, такой метод оценки весьма груб и позволяет установить лишь достаточно широкую область концентраций  $100 \pm 20$  моль/1000 моль  $H_2O$ , которая оказывается общей для целого ряда систем:  $Na_2SO_4-NaOH-H_2O$ ;  $Na_2SO_4-NaCl-H_2O$ ;  $Na_2SO_4-NaOH-NaCl-H_2O$ ;  $Na_2CO_3-NaOH-H_2O$ ;  $Na_3PO_4-NaOH-H_2O$ ;  $K_2SO_4-KCl-H_2O$ ;  $CaWO_4-(NaCl+KCl)-H_2O$ ;  $NaF-(NaCl+KCl)-H_2O$  (Валяшко, 1971<sub>2</sub>).



Фиг. 3. Растворимость солей 2 группы в водных растворах электролитов (соединения 1 группы)

а – изотермы растворимости  $Na_2SO_4$  в растворах  $NaCl$  (по данным Равич и др., 1953); б – изотермы растворимости  $Na_2CO_3$  в растворах  $NaOH$  (по данным Боровой, Равич, 1968); в – изотермы растворимости  $Na_3PO_4$  в растворе  $NaOH$  (по данным Боровой, Равич, 1968)



Фиг. 4. Фазовые диаграммы температура - состав двойных систем 2 типа

а - система  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (по данным Равич, Боровой, 1964<sub>1</sub>); б - система  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (по данным Равич, Боровой, 1964<sub>2</sub>); в - система  $\text{KLiSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  (по данным Валяшко, Равич, 1968); г - система  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (по данным Равич, Боровой, 1969). 1 - составы жидких фаз нижней (ж-г-тв) и верхней (ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>-тв) трехфазных областей; 2 - изобары растворимости во флюидной области; 3 - изобарические сечения верхней двухфазной области (ж<sub>1</sub>-ж<sub>2</sub>); цифры у кривых - давление (в кг/см<sup>2</sup>)

Изменение знака температурного коэффициента происходит и в двойных водно-солевых системах 2 типа. При давлениях между точками p и Q в системах 2 типа расположена двухфазная флюидная область (см. фиг. 1, в, г), отвечающая равновесию флюид - твердое. Экспериментальное изучение изотерм и изобар растворимости ряда солей 2 группы во флюидной области, проведенное в нашей лаборатории, позволило установить как изменение знака температурного коэффициента, так и соответствующую область концентраций для  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Равич, Боровая, 1964<sub>1</sub>),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (Равич, Боровая, 1968),  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (Равич, Боровая, 1964<sub>2</sub>),  $\text{KLiSO}_4$  (Валяшко, Равич, 1968),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Равич, Боровая, 1969). Как видно из фиг. 4, где приведены некоторые примеры систем 2 типа,

изменение знака температурного коэффициента происходит в достаточно концентрированных растворах ( $\sim 65 \pm 10$  моль/1000 моль  $H_2O$ ).

Интересные сведения о поведении солей обеих групп в разбавленных растворах при повышенных температурах дают термодинамические расчеты произведений растворимости.

Как показывают данные, приведенные в книге Г.Б. Наумова и др. (1971), а также наши расчеты (Валяшко, 1971<sub>2</sub>), произведения активностей солей как 2, так и 1 групп характеризуются отрицательным температурным коэффициентом. Эти данные свидетельствуют о том, что в разбавленных растворах, близких по свойствам к идеальным, с энергетической точки зрения, характер растворения соединений обеих групп одинаков. Следовательно, положительный температурный коэффициент растворимости солей 1 группы объясняется высокой концентрацией насыщенных растворов. Если бы концентрация насыщенных растворов соединений 1 группы была бы низка, то их растворимость, очевидно, характеризовалась бы отрицательным температурным коэффициентом, так как концентрационные зависимости коэффициентов активности солей обеих групп близки.

Изложенные данные позволяют сделать вывод, что при повышенных температурах в водно-солевых растворах осуществляются различные по своей природе механизмы растворения<sup>1</sup>. В относительно разбавленных растворах, где взаимодействие между растворенными частицами несущественно, механизм растворения определяется главным образом взаимодействиями вода — вода и ион — вода. Соответственно, температурные изменения свойств воды играют важную роль в процессе растворения, что приводит к отрицательному температурному коэффициенту солей 2 группы.

В концентрированных растворах при повышенных температурах взаимодействие молекул воды и влияние их силового поля на частицы в растворе заметно ослабевают, и решающее значение приобретают взаимодействия между неводными частицами. В результате возникает и становится преобладающим иной, "неводный" механизм растворения, который по своему характеру приближается, по-видимому, к механизму растворения в безводных расплавах. Именно этот механизм обуславливает наличие в концентрированных солевых растворах, так же как и в безводном расплаве, только положительного температурного коэффициента. По-видимому, существует непосредственная взаимосвязь механизма растворения со строением растворов. Структура водных растворов, по современным представлениям, изменяется от структуры, близкой к водной, в разбавленных растворах электролитов до структуры кристаллогидратов или безводных солей в концентрированных растворах (Самойлов, 1957; Машовец, и др., 1965; Лященко, 1968).

Прямым указанием на двойственный характер растворения солей в водных растворах являются области расслаивания во многих водно-солевых системах при повышенных параметрах (Benrath et al., 1937; Secay, 1950; Равич, Валяшко, 1969; Равич, 1970). В связи с этим в общей классификации двойных систем мы выделяем (Валяшко, 1971<sub>1</sub>) особый подтип систем 1 и 2 типов, характеризующихся наличием областей расслаивания и соответствующими особенностями фазовой диаграммы (см. фиг. 1, б, в).

О реализации одновременно двух механизмов растворения при расслаивании растворов свидетельствует различный температурный ход изменения концентрации несмешивающихся жидкостей. По мере роста температуры концентрация более разбавленного (обычно более легкого) раствора падает вплоть до состава, идентичного паровому раствору, и тогда происходят критические явле-

---

<sup>1</sup>Под механизмом растворения мы понимаем совокупность межмолекулярных взаимодействий, существующих в растворе. Очевидно, что в водных растворах сильных электролитов основными взаимодействиями являются вода — вода, ион — вода и ион — ион.

ния, отвечающие на диаграммах невариантной точке  $R$  (см. фиг. 1, б, в). В то же время концентрация второго, более концентрированного раствора с температурой непрерывно растёт.

Таким образом, сосуществование двух несмешивающихся растворов одинакового состава еще раз подтверждает принципиальные различия в строении и свойствах высокотемпературных водных растворов, отличающихся соотношением водных и неводных частиц. Температурные зависимости изменения концентрации этих растворов в условиях моновариантных равновесий расслаивания ( $ж_1-ж_2-л$ ,  $ж_1-ж_2-тв$ ;  $ж_1-ж_2$  при  $P = \text{const}$ ) такие же, как и в случае равновесий растворимости ( $ж-тв-л$ ,  $ж-л-тв_1-тв_2$ ,  $фл-тв$ ,  $ж-тв$  при  $P = \text{const}$ ). Такой же характер имеют изменения концентраций несмешивающихся растворов и в тройной системе, где моновариантное равновесие включает и твердую фазу:  $ж_1-ж_2-л-тв$ ,  $ж-л-тв_1-тв_2$  (Равич, Валяшко, 1969; Валяшко, Равич, 1973). Следовательно, причина рассматриваемых температурных зависимостей заключается не в наличии той или иной моновариантной фазовой реакции, а в особенностях взаимодействия частиц в растворе.

Как указывалось выше, "неводный" механизм растворения начинает функционировать, когда в растворе накоплено достаточное количество неводных частиц. Следовательно, существует некоторая область концентраций, ниже которой в растворах преобладает "водный" механизм растворения, а выше — "неводный". Полагая, что знак температурной зависимости изменений концентрации в условиях моновариантных равновесий отражает механизм взаимодействия частиц в растворе, можно оценить переходную область концентраций. Приведенные ранее экспериментальные данные об изменении знака температурного коэффициента солей 2 группы в растворах хлоридов Na и K и гидроокиси Na дают значение концентраций переходной области  $100 \pm 20$  моль/1000 моль  $H_2O$ . "Неводный" механизм растворения в этих системах осуществляется главным образом частицами солей 1 группы (NaCl, KCl, NaOH). Когда изменение знака коэффициента происходит при повышенных давлениях в области флюидных растворов, содержащих только сульфаты и карбонаты щелочных металлов (1–2 электролиты 2 группы), концентрация переходной области изменяется до  $65 \pm 10$  моль/1000 моль  $H_2O$ . Эта величина подтверждается и результатами наших экспериментальных исследований тройной сульфатной системы  $K_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$  как по данным растворимости, так и по составу несмешивающихся растворов (Равич, Валяшко, 1969; Валяшко, Равич, 1973). Очевидно, что приведенные оценки очень грубы и ориентировочны, но именно поэтому они оказываются общими для ряда хотя и сходных, но различных соединений. Надо полагать, что переходные концентрации должны определяться индивидуальными особенностями неводных частиц и изменяться в зависимости от того, какие частицы принимают участие в "неводном" механизме растворения. Возможно также, что область переходных концентраций будет зависеть и от температуры.

Резюмируя все изложенное, можно заключить, что анализ высокотемпературных гетерогенных равновесий водно-солевых систем свидетельствует о различном характере механизма молекулярных взаимодействий в зависимости от концентрации раствора. Исследуя температурную зависимость изменения состава жидких фаз в условиях моновариантных равновесий, удалось выделить области концентраций, в которых свойства растворов определяются преобладанием различных типов межмолекулярных взаимодействий, формирующих "водный" или "неводный" механизм растворения.

Задачей дальнейшего развития и конкретизации выдвинутых положений, очевидно, является выяснение особенностей молекулярных механизмов взаимодействия в растворах различной концентрации путем изучения ряда физико-химических свойств водных систем в широком интервале параметров.

## ЛИТЕРАТУРА

- Борина А.Ф. Водно-солевые растворы при высоких давлениях и температурах как возможная среда переноса рудных элементов в гидротермальных процессах. — *Геохимия*, 1963, № 7.
- Боровая Ф.Е., Равич М.И. Растворимость карбоната и ортофосфата натрия в водных растворах гидроксида натрия при повышенных температурах. — *Ж. неорг. хим.*, 1968, № 12.
- Валяшко В.М. Строение фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных систем, состоящих из компонентов разной летучести. — *Геохимия*, 1971<sub>1</sub>, № 5.
- Валяшко В.М. Физико-химические обоснования условий генезиса виллиомита. — В кн.: *Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород*. "Наука", 1971<sub>2</sub>.
- Валяшко В.М., Равич М.И. Фазовые равновесия в системе  $\text{KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при повышенных температурах и давлениях. — *Ж. неорг. хим.*, 1968, № 5.
- Валяшко В.М., Равич М.И. Изменение фазовых равновесий в водных системах  $pO$  типа при увеличении числа нелетучих компонентов. — В кн.: *Труды Международного геохимического конгресса*. "Наука", 1973.
- Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Л., ОНТИ, 1936.
- Ляшенко А.К. Размещение ионов и гидратных комплексов в структуре водного раствора. — *Ж. структ. хим.*, 1968, № 5.
- Мартынова О.И. Некоторые вопросы растворимости малолетучих неорганических соединений в водяном паре при высоких температурах и давлениях. — *Ж. физ. хим.*, 1964, 38, № 5.
- Машовец В.П. и др. Плотность водных растворов КОН при высоких температурах в широком интервале концентрации. — *Ж. прикл. хим.*, 1965, № 10.
- Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., "Химия", 1968.
- Наумов Г.Б. и др. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
- Равич М.И. Фазовые равновесия в водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях. — *Ж. неорг. хим.*, 1970, № 8.
- Равич М.И., Боровая Ф.Е. Фазовые равновесия в системе сульфат натрия — вода при высоких температурах и давлениях. — *Ж. неорг. хим.*, 1964<sub>1</sub>, № 4.
- Равич М.И., Боровая Ф.Е. Фазовые равновесия в системе сульфат лития — вода при повышенных температурах и давлениях. — *Ж. неорг. хим.*, 1964<sub>2</sub>, № 8.
- Равич М.И., Боровая Ф.Е. Фазовые равновесия в системе сульфат лития — вода при повышенных температурах и давлениях. — *Ж. неорг. хим.*, 1968, № 5.
- Равич М.И., Боровая Ф.Е. Диаграмма фазовых равновесий в системе карбонат натрия — вода при повышенных температурах и давлениях. — *Ж. неорг. хим.*, 1969, № 6.
- Равич М.И., Боровая Ф.Е., Кеткович В.Я. Растворимость и давление пара насыщенных растворов в системах  $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при высоких температурах. — *Изв. Сект. физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР*, 1953, 22.
- Равич М.И., Валяшко В.М. Составы и давления пара эвгонических растворов системы  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при повышенных температурах. — *Ж. неорг. хим.*, 1969, № 6.
- Равич М.И., Урусова М.А. Фазовые равновесия при повышенных температурах в водных системах, содержащих KF и некоторые труднорастворимые фториды ( $\text{LiF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ). — *Изв. СО АН СССР, серия хим.*, 1968, № 4.
- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Стырикович М.А. Исследование растворимости малолетучих соединений в водяном паре высокого давления. — В кн.: *Термодинамика и строение растворов*. Изд-во АН СССР, 1959.
- Ястребова Л.Ф., Борина А.Ф., Равич М.И. Растворимости молибдата и вольфрамата кальция в водных растворах хлоридов K и Na при высоких температурах. — *Ж. неорг. хим.*, 1963, № 1.
- Akerlof G.C., Oshry H. The Dielectric Constant of water at high Temperatures and in Equilibrium with its Vapor. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 2844.
- Benrath A. et al. Über die Löslichkeit von Salzen und Selzgemischen in Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100°. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1937, N 231.
- Sato T. Study of Aqueous Solution of Strong Electrolyte. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, N 2.
- Secay C.U. The System Uranyl-Water, II. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 3343.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ СВИНЦА (II) ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

По данным многих авторов, важная роль в переносе свинца природными гидротермальными растворами может принадлежать его хлоридным комплексам. Например, Г. Хельгесон (1967), оценив равновесие в системах  $PbCl_2-NaCl-HCl-H_2O$  и  $PbS-NaCl-HCl-H_2O$ , пришел к выводу, что при повышенных температурах (до  $200^\circ C$ ) наибольшее значение в слабо концентрированных растворах имеет комплекс  $PbCl^+$ , а в высоко концентрированных —  $PbCl_4^{2-}$ . По мнению Нрэджу и Андерсона (Nriagu, Anderson, 1971), определивших методом растворимости ступенчатые константы четырех хлоридных комплексов свинца до  $90^\circ C$  при ионной силе 3, доминирующими видами в слабо концентрированных, умеренно разбавленных и сильно концентрированных растворах являются  $PbCl^+$ ,  $PbCl_2$  и  $PbCl_4^{2-}$  соответственно.

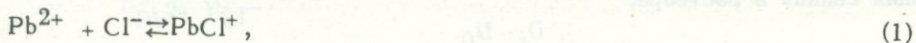
Ввиду того, что значения констант для  $T > 90^\circ C$  предыдущими авторами получены либо путем термодинамических расчетов, либо экстраполяцией, мы сочли необходимым провести исследования устойчивости хлоридных комплексов свинца (II) для более широкого интервала температур ( $21-200^\circ C$ ).

Комплексообразование в растворах хлористого натрия (при давлении насыщенного пара) изучали на специальной установке, собранной на основе спектрофотометра VSU-1 (фирмы "Карл Цейсс"). Оптическими ячейками служили футерованные фторопластом титановые автоклавы с длиной рабочего пространства 0,5; 1,0 и 2 см, помещенные в алюминиевый блок с нагревателем. В качестве окон использовали стекла из кварца. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 1-2^\circ C$ .

Рабочие растворы имели следующий состав:  $Pb(ClO_4)_2 - 1,35 \cdot 10^{-4} M$ ,  $NaCl$  от 0 до  $1 \cdot 10^{-1} M$ ,  $HClO_4$  (для предотвращения гидролиза) —  $1 \cdot 10^{-2} M$ . Ионную силу поддерживали постоянной (0,1) добавлением соответствующих количеств  $NaClO_4$ .

На основании литературных данных можно ожидать, что при указанных концентрациях хлора свинец в растворе будет в основном находиться в следующих формах:  $Pb^{2+}$ ,  $PbCl^+$  и  $PbCl_2$ . Исследованиями Фромхерца и Ли (Fromherz, Lih, 1931), Биггса и др. (Biggs et al., 1955), Спира и Юма (Spiro, Hume, 1963), Хайта и Петерсона (Haight, Peterson, 1965) установлено, что  $Pb^{2+}$ ,  $PbCl^+$  и  $PbCl_2$  имеют основные полосы поглощения с  $\lambda_{max}$  207-208,5, 225-227 и 240 нм соответственно. Поэтому измерения оптической плотности проводили в интервале длин волн 205-300 нм.

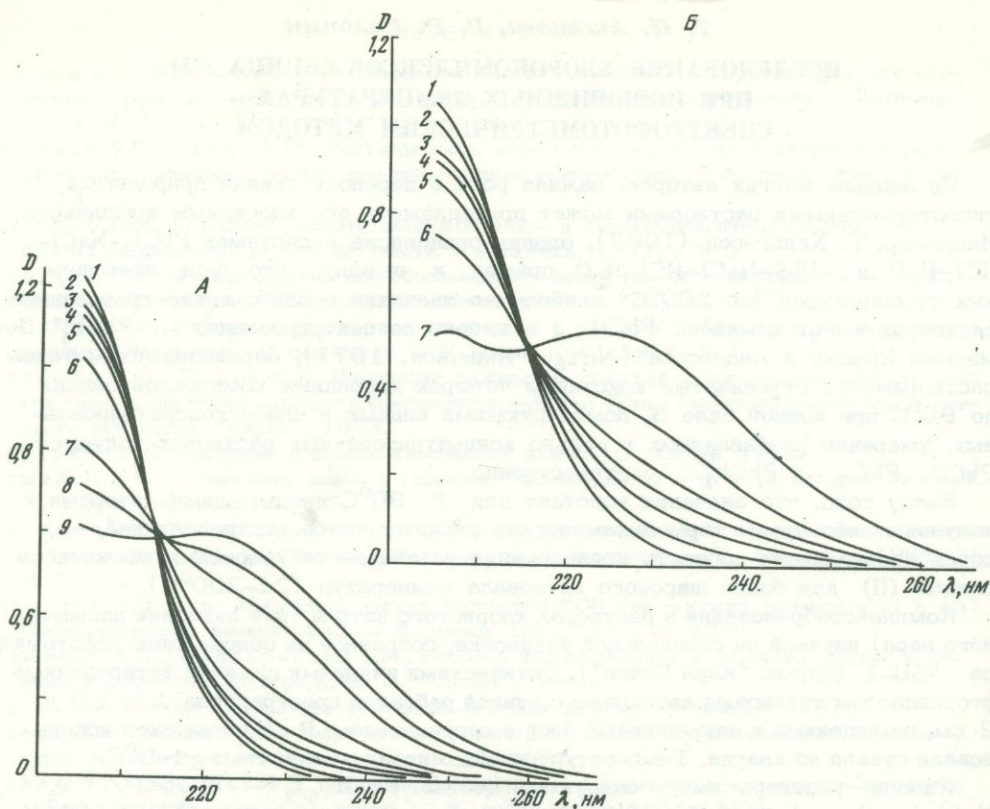
Результаты измерений представлены на фиг. 1 (А-Г). Хорошо видно, что как увеличение концентрации хлора при постоянной температуре, так и повышение температуры при неизменной концентрации хлор-иона приводит к уменьшению интенсивности первой полосы поглощения и росту оптической плотности в области поглощения хлорокомплексов, что объясняется сдвигом равновесий:



вправо.

Используя метод, описанный В.Б. Колычевым и В.И. Парамоновой (1964), мы попытались оценить константу устойчивости  $PbCl^+$  для интервала температур  $21-200^\circ C$ . Достаточно подробное изложение этого метода имеется в работе В.И. Белеванцева и др. (1972). В данном случае мы ограничимся приведением конечной формулы, по которой проводилась обработка экспериментальных данных:

$$\frac{D_i - D_0}{[Cl^-]} = A - K_C \cdot D_i, \quad (3)$$



Фиг. 1. Спектры поглощения  $1,35 \cdot 10^{-4}$  М растворов  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  при различных температурах и концентрациях хлор-иона

А:  $T = 21^\circ\text{C}$ ; 1 - раствор, не содержащий хлор-ион, 2 -  $2 \cdot 10^{-3}$  М, 3 -  $5 \cdot 10^{-3}$  М, 4 -  $7 \cdot 10^{-3}$  М, 5 -  $1 \cdot 10^{-2}$  М, 6 -  $2 \cdot 10^{-2}$  М, 7 -  $5 \cdot 10^{-2}$  М, 8 -  $7 \cdot 10^{-2}$  М, 9 -  $1 \cdot 10^{-1}$  М;

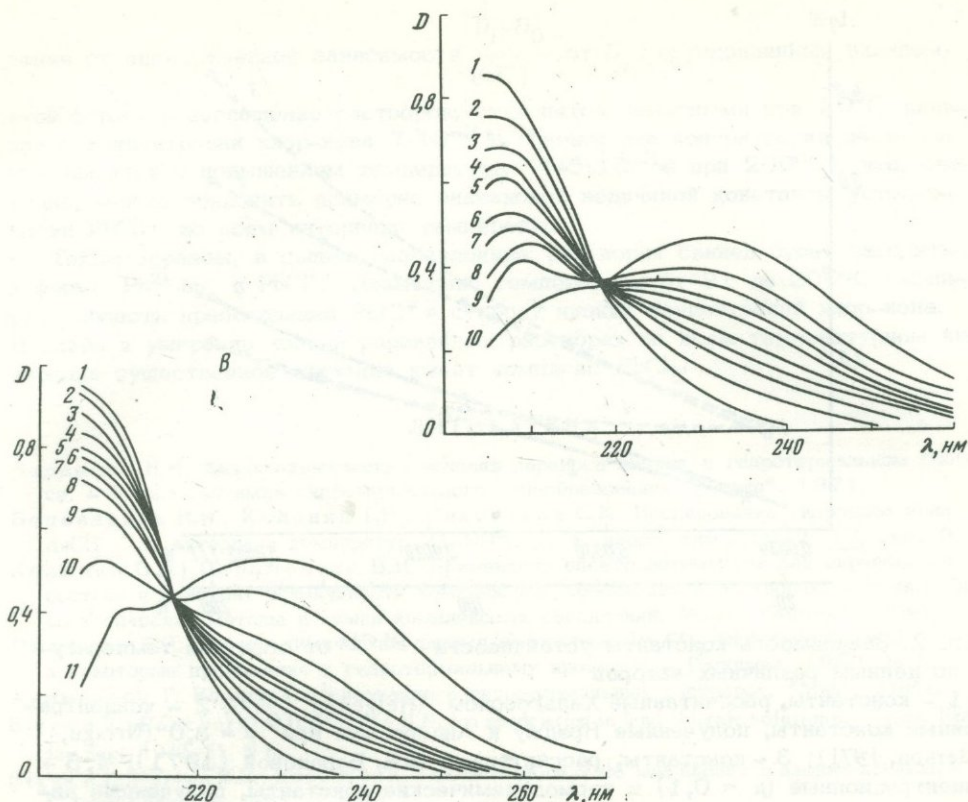
Б:  $T = 100^\circ\text{C}$ ; 1 - раствор, не содержащий хлор-ион, 2 -  $2 \cdot 10^{-3}$  М, 3 -  $5 \cdot 10^{-3}$  М, 4 -  $7 \cdot 10^{-3}$  М, 5 -  $1 \cdot 10^{-2}$  М, 6 -  $2 \cdot 10^{-2}$  М, 7 -  $5 \cdot 10^{-2}$  М;

где  $D_i$  - оптическая плотность  $i$ -го раствора, содержащего хлор-ион;  $D_0$  - оптическая плотность раствора, не содержащего хлор-ион;  $[\text{Cl}^-]$  - равновесная концентрация хлор-иона;  $K_C$  - концентрационная константа реакции (1);  $A$  - постоянная величина для данной серии растворов, равная  $E_{\text{PbCl}^+} \cdot C_{\text{Pb}^{\text{общ}}} \cdot K_C$ ;  $E_{\text{PbCl}^+}$  - молярный коэффициент поглощения  $\text{PbCl}^+$ ;  $C_{\text{Pb}^{\text{общ}}}$  - общая концентрация свинца в растворе.

Строя график в координатах  $\frac{D_i - D_0}{[\text{Cl}^-]} - D_i$  для серии растворов с постоян-

ной концентрацией свинца и переменной концентрацией хлора,  $K_C$  можно получить графически как тангенс угла наклона соответствующей прямой. Равновесные концентрации хлор-иона в первом приближении могут быть приравнены к их общим концентрациям в растворе, а затем уточнены с использованием вычисленной константы реакции. Поскольку в работе принята молярная шкала выражения концентраций, то при температурах 100, 150 и  $200^\circ\text{C}$ , ввиду увеличения объема растворов при нагревании, вводили поправку на изменение концентрации растворов.

Расчет  $K_C$  для каждой температуры проводили при трех длинах волн. Вычисленные таким образом средние концентрационные константы при ионной си-



B:  $T = 150^{\circ}\text{C}$ ; 1 - раствор, не содержащий хлор-ион, 2 -  $1 \cdot 10^{-3}$  M, 3 -  $2 \cdot 10^{-3}$  M, 4 -  $3 \cdot 10^{-3}$  M, 5 -  $4 \cdot 10^{-3}$  M, 6 -  $5 \cdot 10^{-3}$  M, 7 -  $6 \cdot 10^{-3}$  M, 8 -  $7 \cdot 10^{-3}$  M, 9 -  $1 \cdot 10^{-2}$  M, 10 -  $2 \cdot 10^{-2}$  M, 11 -  $5 \cdot 10^{-2}$  M  
 Γ:  $T = 200^{\circ}\text{C}$ ; 1 - раствор, не содержащий хлор-ион, 2 -  $1 \cdot 10^{-3}$  M, 3 -  $2 \cdot 10^{-3}$  M, 4 -  $3 \cdot 10^{-3}$  M, 5 -  $4 \cdot 10^{-3}$  M, 6 -  $5 \cdot 10^{-3}$  M, 7 -  $6 \cdot 10^{-3}$  M, 8 -  $7 \cdot 10^{-3}$  M, 9 -  $1 \cdot 10^{-2}$  M, 10 -  $2 \cdot 10^{-2}$  M

ле 0,1 и среднеквадратичные ошибки равны: при  $21^{\circ}\text{C}$   $14,1 \pm 0,7$ ;  $100^{\circ}$   $58,5 \pm 1,4$ ;  $150^{\circ}$   $116 \pm 4$ ;  $200^{\circ}$   $221 \pm 11$ .

Для таких же температур рассчитана также термодинамическая константа реакции (1), которую можно записать следующим образом:

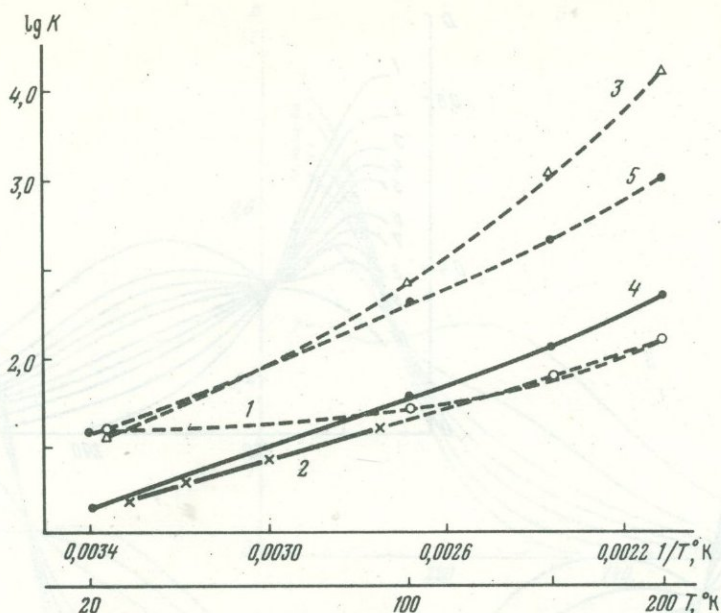
$$K_0 = K_C \frac{Y_{\text{PbCl}^+}}{Y_{\text{Pb}^{2+}} Y_{\text{Cl}^-}},$$

где  $Y$  - молярные коэффициенты активности ионов.

Как это обычно делается в случае ионов с одинаковым зарядом, принималось, что  $Y_{\text{PbCl}^+} = Y_{\text{Cl}^-}$ , тогда выражение (4) упрощается до  $K_0 = K_C \frac{1}{Y_{\text{Pb}^{2+}}}$ .

Значение  $Y_{\text{Pb}^{2+}}$  вычисляли по уравнению Дебая - Хюккеля в форме  $\lg Y = \frac{AZ^2\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}$ . Константы A и B взяты из работы Б.Н. Рыженко (1963), а величина a принята независимой от температуры и равной  $4,5 \text{ \AA}$  - ионному радиусу  $\text{Pb}^{2+}$ .

Определенные таким образом термодинамические константы имеют следующие значения: при  $21^{\circ}\text{C}$  - 58;  $100^{\circ}$  - 190;  $150^{\circ}$  - 443;  $200^{\circ}\text{C}$  - 1048.



Фиг. 2. Зависимость константы устойчивости  $PbCl^+$  от обратной температуры по данным различных авторов

1 – константы, рассчитанные Хальгесоном (Helgeson, 1969); 2 – концентрационные константы, полученные Нрэджу и Андерсоном при  $\mu = 3,0$  (Nriagu, Anderson, 1971); 3 – константы, рассчитанные Н.Н. Барановой (1971); 4, 5 – концентрационные ( $\mu = 0,1$ ) и термодинамические константы, полученные авторами

Концентрационная и термодинамические константы, определенные нами для  $21^\circ C$ , хорошо согласуются со значениями, полученными другими исследователями. По данным Ригеллато и Дэвиса (Righellato, Davies, 1930), Джеймса (James, 1949), Биггса и др. (Biggs et al., 1949), для комнатной температуры наиболее надежные величины  $K_C$  для  $\mu = 0,1$  и  $K_0$  находятся в интервалах 13–17 и 33–40. Что касается повышенных температур, то имеются экспериментальные данные Нрэджу и Андерсона (Nriagu, Anderson, 1971) и расчетные – Хальгесона (Helgeson, 1969) и Н.Н. Барановой (1971). На фиг. 2 показана зависимость константы устойчивости  $PbCl^+$  от обратной температуры как по результатам этих авторов, так и по данным настоящей работы. Наши концентрационные константы (кривая 4) довольно близки к значениям Нрэджу (кривая 2), термодинамические константы (кривая 5) приближаются к величинам, рассчитанным Н.Н. Барановой (кривая 3).

Термодинамические константы для  $250$  и  $300^\circ C$ , определенные экстраполяцией наших данных, – порядка 2100 и 3500.

Сопоставление  $pK$  термодинамических констант для интервалов  $21$ – $100$ ,  $100$ – $150$ ,  $150$ – $200^\circ C$  приводит к средним значениям  $\Delta H^0$  реакции образования первого хлорокомплекса свинца:  $\Delta H^0_{21-100^\circ C} = 4,4$  ккал;  $\Delta H^0_{100-150^\circ C} = 5,3$  ккал;  $\Delta H^0_{150-200^\circ C} = 6,8$  ккал.

Вычисленные для этих же температурных интервалов величины  $\Delta S^0$  реакции составляют:  $\Delta S^0_{21-100^\circ C} = 22,3$  э.ед.;  $\Delta S^0_{100-150^\circ C} = 24,5$  э.ед.;  $\Delta S^0_{150-200^\circ C} = 28,3$  э.ед.

Полученные экспериментальные данные позволяют также оценить влияние температуры на устойчивость второго хлорокомплекса свинца –  $PbCl_2$ . Откло-

нения от прямолинейной зависимости  $\frac{D_i - D_0}{[Cl^-]}$  от  $D_i$ , обусловленные вкладом

этой формы в поглощение растворов, становятся заметными при 20°C, начиная с концентрации хлор-иона  $7 \cdot 10^{-3}$  М. Причем эта концентрация несколько уменьшается с повышением температуры ( $4-5 \cdot 10^{-3}$  М при 200°C), что, очевидно, можно объяснить примерно одинаковой величиной константы устойчивости  $PbCl_2$  во всем интервале температур.

Таким образом, в сильно разбавленных растворах свинец будет находиться в форме  $Pb^{2+} \cdot aq$  и  $PbCl^+$ . Повышение температуры от 21 до 200°C расширяет область преобладания  $PbCl^+$  в сторону низких концентраций хлор-иона. В слабо и умеренно концентрированных растворах во всем температурном интервале существенное значение имеет комплекс  $PbCl_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Баранова Н.Н. Физико-химические условия переноса свинца в гидротермальном процессе. — В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. "Наука", 1971.
- Белеванцев В.И., Колонин Г.Р., Ряховская С.К. Исследование гидролиза иона  $AuCl_4^-$  в интервале температур 21–90°C. — Ж. неорг. хим., 1972, 17, вып. 9.
- Колычев В.Б., Парамонова В.И. Применение спектрофотометрии для определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. — В кн.: Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.—Л., "Химия", 1964.
- Рыженко Б.Н. Физико-химические данные по системе  $Me_2CO_3 - MeHCO_3 - CO_2 - H_2O$  и некоторые приложения к гидротермальному процессу. — Геохимия, 1963, № 5.
- Хельгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. "Мир", 1967.
- Biggs A.L., Panchurst M.H., Parton H.N. Ion association in lead chloride solutions. — Trans. Faraday Soc., 1949, 51, N 6.
- Biggs A.L., Parton H.N., Robinson R. The constitution of the lead halides in aqueous solution. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, p. 20.
- Fromberz H., Lih K.H. Spektroskopische Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Blei- und Thallohalogeniden in wässriger Lösung. — Z. Phys. Chem., 1931, 153A, H.5–6.
- Haight G.P., Peterson J.R. Chloro-complexes of lead (II). — Anorg. Chem., 1965, 4, N 7.
- Helgeson H.G. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1969, 267, N 7.
- James J.C. The dissociation of lead chloride in ethylene glycol–water mixtures. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, N 9.
- Nriagu J.O., Andersson G.M. Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures. — Chem. Geol., 1971, 7, N 3.
- Righelato E.C., Davies C.W. The extent of dissociation of salts in water. Pt II. Univalent salts. — Trans. Faraday Soc., 1930, 26, p. 522.
- Spiro T.G., Hume D.N. Mixed ligand complex formation in lead–chloride – bromide solutions. — Anorg. Chem., 1963, 2, N 4.

**Л. Л. Перчук, В. Н. Зырянов, Н. В. Котов, В. В. Федькин**

#### НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ В ТЕОРИИ ФАЗОВОГО СООТВЕТСТВИЯ

Теория фазового соответствия основана на закономерной связи в изменении составов сосуществующих минералов при вариации внешних термодинамических параметров природных систем — температуры  $T$ , давления  $P_S$  и активности  $a_i$  вполне подвижных компонентов. Зная общие закономерности этого изменения, можно решать обратную задачу: по составам сосуществующих минералов оценивать значения температуры, давления, парциальных давлений  $P$  летучих компонентов и др.

Анализ природных минеральных равновесий позволил вывести общий принцип фазового соответствия, который заключается в следующих двух правилах.

1. Более электроположительный металл с возрастанием температуры перераспределяется из минералов низших сингоний в высшие и из минералов с силь-

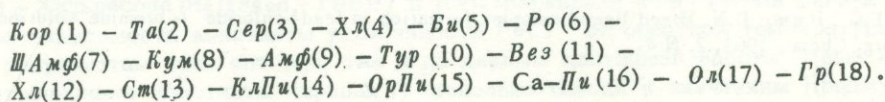
ными кремнекислотными радикалами в минералы с более слабыми радикалами. Следствие из этого правила: с возрастанием температуры более электроположительный металл перераспределяется из водусодержащих минералов в безводные.

II. Если два изоморфных компонента различаются по кислотно-основным свойствам, то степень перераспределения их между равновесными силикатами в зависимости от температуры тем выше, чем больше разница в силе кремнекислотных радикалов и в категориях их симметрии; наибольшие эффекты достигаются в равновесиях водусодержащих минералов с безводными.

Эти правила были проиллюстрированы на примере обменных равновесий  $K-Na$  и  $Fe-Mg$  минералов (Перчук, 1970). В соответствии с правилом II величины  $\Delta S$  должны быть пропорциональны некоторым числам, характеризующим различие минералов в силе кремнекислотных радикалов и в их структуре. Пронумеруем минералы в порядке снижения силы кремнекислотных радикалов и увеличения симметричности их структур. Для  $K-Na$  минералов этот ряд будет выглядеть так<sup>1</sup>:

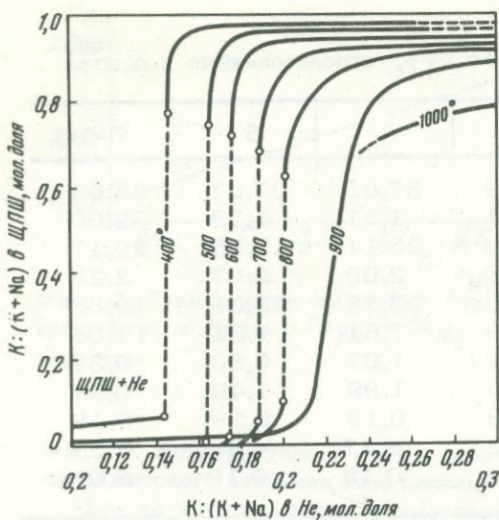


Согласно правилам I и II, калий должен перераспределяться с повышением  $T$  из минералов с меньшим порядковым номером в минерал с большим номером; чем больше разность номеров, тем больше эффект влияния температуры. Например, ЩПШ и  $He$  имеют близкие номера - 4 и 5; следовательно, эффект перераспределения  $K$  и  $Na$  между этими минералами должен быть небольшим. Действительно, экспериментальные исследования обменного равновесия  $He + Ор = Аб + Кс$  в интервале  $400-1000^{\circ}C$  показали, что энтропийный эффект ( $\Delta S$ ) его не превышает 1 кал/моль·град. Это иллюстрируется диаграммой фазового соответствия для упорядоченных серий нефелина и щелочного полевого шпата (фиг. 1). Кроме того, на фиг. 1 видно, что с увеличением температуры калий как более электроположительный металл, чем натрий, перераспределяется из моноклинной фазы (ЩПШ) в более симметричную - гексагональную ( $He$ ), хотя оба минерала относятся к подклассу каркасных силикатов. Это полностью соответствует правилу I. Величины  $\Delta S$  при сопоставлении могут лишь качественно отразить правило II, так как все минералы  $K-Na$  систем резко отклоняются по своим свойствам от идеальных растворов: в каждом из перечисленных выше минералов (ЩПШ,  $He_{ТВ.р.}$ ,  $Musc_{ТВ.р.}$  и др.) имеется область распада твердых растворов. И все же оба правила с учетом этих отклонений проявляются достаточно четко. Закономерности фазового соответствия  $Fe-Mg$  минералов будут определяться следующим рядом:

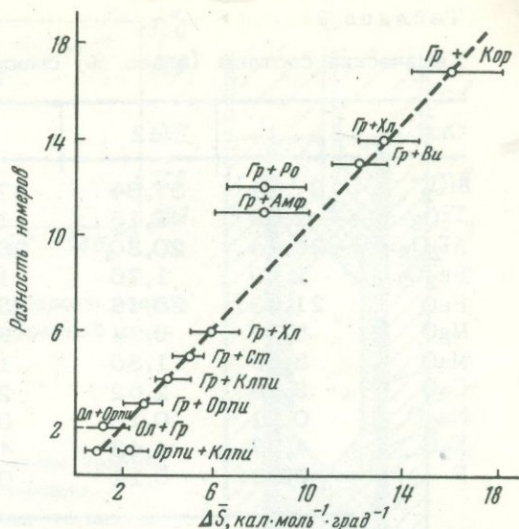


В соответствии с правилом I,  $Mg$ , как более электроположительный металл, чем  $Fe$ , с возрастанием  $T$  должен перераспределиться из минералов с мень-

<sup>1</sup> Принятые условные обозначения:  $Аб^В$  - высокий альбит,  $Аб^Н$  - низкий альбит,  $Кс$  - кальсилит,  $Мус$  - мусковит,  $Мус_{ТВ.р.}$  - твердый раствор мусковита и парагонита,  $Мик$  - микролин,  $ЩПШ$  - щелочной полевого шпата,  $He$  - нефелин,  $He_{ТВ.р.}$  - твердый раствор нефелина и кальсилита,  $Ор$  - ортоклаз,  $Сан$  - саннидин,  $Кар$  - карнегиит,  $Ро$  - роговая обманка,  $ЩАмф$  - щелочные роговые обманки,  $Би$  - биотит,  $Кор$  - кордиерит,  $Инд$  - индиалит,  $Та$  - тальк,  $Сер$  - серпентин,  $Хл$  - хлорит,  $Кум$  - куммингтонит,  $Амф$  - ромбический амфибол,  $Тур$  - турмалин,  $Вез$  - везувиан,  $Хлд$  - хлоритоид,  $Ст$  - ставролит,  $Са-Пи$  - кальциевый пироксен,  $КлПи$  - бескальциевый клинопироксен,  $ОрПи$  - ортопироксен,  $Спф$  - сапфирин,  $Ол$  - оливин,  $Рин$  - рингвудит,  $Гр$  - гранат,  $Распл$  - гранитный расплав.



Фиг. 1. Диаграмма фазового соответствия упорядоченных серий твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата



Фиг. 2. Корреляционные соотношения между энтропийными эффектами конкретных обменных равновесий и разностью соответствующих порядковых номеров минералов (пояснения в тексте)

шими порядковыми номерами в минералы с большими порядковыми номерами. Чем больше разность номеров минералов, тем больше  $\Delta S$  обменных реакций и тем значительней эффект перераспределения (правило II). На фиг. 2 видно, что средние величины  $\Delta S$  почти строго соответствуют разности порядковых номеров минералов.

Общий принцип фазового соответствия позволяет выбрать для экспериментального исследования те обменные реакции, которые могут оказаться весьма эффективными в качестве минералогических термометров. Например, равновесие  $Би_{Mg} + Гр_{Fe} = Гр_{Mg} + Би_{Fe}$  должно иметь  $\Delta S$  около 13 кал/моль.град. К тому же парагенезис  $Би + Гр$  один из наиболее распространенных в метаморфических породах. Оба минерала достаточно сложны по составу, поэтому методика исследования, выбор образцов и аппаратура определяют успех эксперимента.

При составлении гелевых смесей по методике Роя за основу приняты средние составы сосуществующих  $Би$  и  $Гр$  из метаморфических пород определенных ступеней равновесия. На диаграмму в координатах  $X_{Mg}^{Би} - X_{Mg}^{Гр}$  нанесены составы свыше 150 пар сосуществующих  $Би$  и  $Гр$  из различных типов пород. Затем на эту диаграмму наложена калька с теоретическими изотермами распределения. Точки, попадающие в интервалы 400–800°C разделены на четыре группы, и данные обработаны статистически. В табл. 1 приведены эти данные для смесей биотита и граната в отношении 1:1. Такой подход оказался оправданным, поскольку на различных ступенях равновесий  $Би$  и  $Гр$  имеют разные составы, но изменение этих составов с температурой весьма закономерное (табл. 2). Вместе с тем распределение параметров в температурном интервале оказалось неравномерным (фиг. 3), поэтому мы графически рассчитали еще два состава смесей на основе интерполяции средних параметров в интервале 400–800°C. Если из смеси кристаллизуются две фазы —  $Би$  и  $Гр$ , то при данных  $T$  и  $P$  достигнуто минеральное равновесие. Это условие необходимое, но не достаточное. Поэтому следует изучить еще и кинетику обмена

Таблица 1

Химические составы (в вес. %) смесей *Би* + *Гр*, использованные в опытах

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	37,64	37,64	37,58	37,63	37,57	38,55
TiO <sub>2</sub>	1,09	1,13	1,34	1,51	1,78	2,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,44	20,30	20,28	20,14	19,95	20,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,99	1,76	1,98	2,09	2,07	2,23
FeO	21,03	23,48	23,73	23,18	23,80	19,86
MgO	5,37	6,54	6,49	7,61	7,81	11,08
MnO	3,69	1,80	1,52	1,07	0,80	0,37
CaO	3,16	2,62	2,36	1,99	1,49	0,97
Na <sub>2</sub> O	0,21	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19
K <sub>2</sub> O	4,33	4,43	4,42	4,47	4,44	4,53
F	0,05	0,12	0,12	0,12	0,10	0,05
Сумма...	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1 - интервал: 400–500° (средняя 475°С); 2 - интервал 500–600° (средняя 525°С); 3 - интервал 525–575° (средняя 550°С); 4 - интервал 575–625° (средняя 600°С); 5 - интервал 600–700° (средняя 655°); 6 - интервал 700–800° (средняя 740°С)

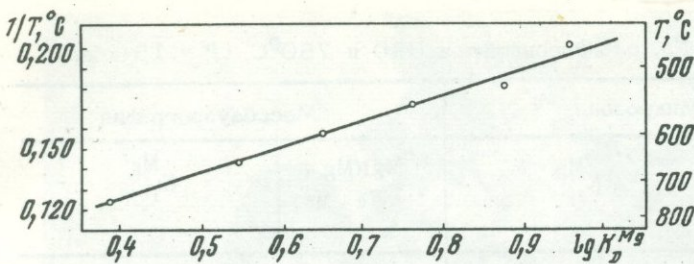
Таблица 2

Средние параметры составов сосуществующих *Би* и *Гр* в различных температурных интервалах метаморфизма (°С)

Параметры	800–700	700–600	650–550	575–525	600–500	500–400.
$T_{ср}$	740	655	600	550	525	475
$X_{Mg}^{Би}$	0,586	0,490	0,478	0,458	0,492	0,433
$X_{Mg}^{Гр}$	0,369	0,215	0,170	0,128	0,117	0,078
$X_{Mn}^{Гр}$	0,015	0,036	0,054	0,065	0,090	0,199
$X_{Ti}^{Би}$	0,080	0,072	0,058	0,049	0,040	0,042
$X_{Al}^{VI}$	0,113	0,131	0,143	0,154	0,155	0,172
$K_{Mg}^D$	2,42	3,507	4,471	5,756	7,575	9,026
Число образцов	45	96	-	-	17	7

Fe и Mg между *Би* и *Гр*. Для этого исследовали коэффициенты распределения Fe при данных *T* и *P* в зависимости от времени эксперимента.

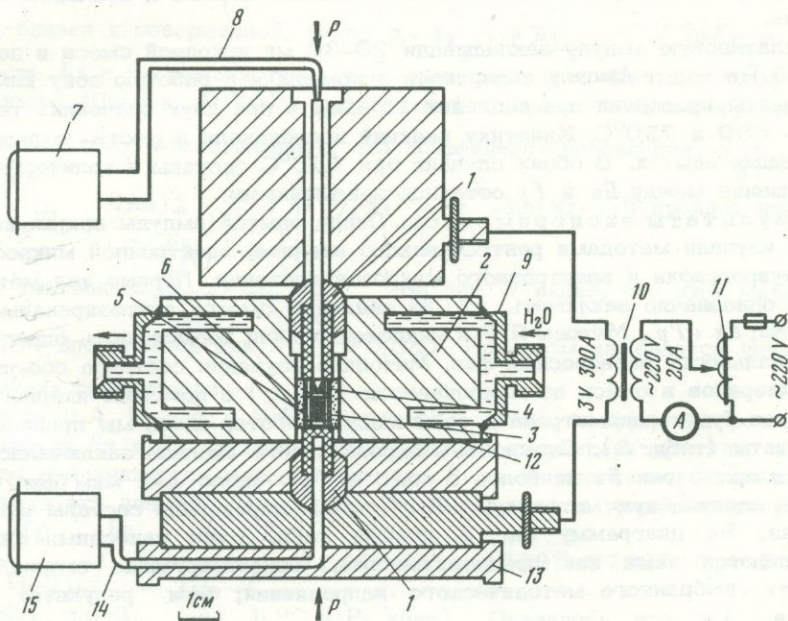
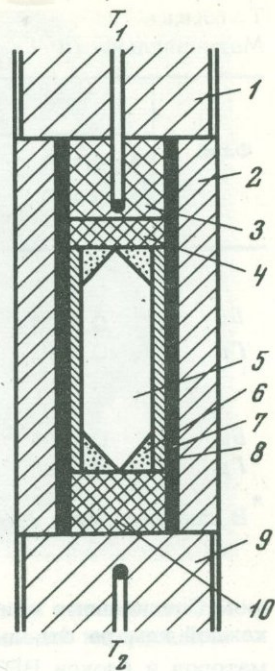
Опыты проводили на установке типа цилиндр – поршень, позволяющей создавать давление до 20 кбар при температуре до 1000°С. Основная часть этой установки – камера высокого давления с победитовыми пуансонами, между которыми сжимаются графитовый нагреватель и герметично запаиваемая ампула с исследуемым веществом (фиг. 4). Малогабаритный трехкамерный аппарат, схема которого приведена на фиг. 5, – одна из модификаций описываемой установки. Он смонтирован на базе стойки серийного грузопоршневого манометра МП–600, маслостанция которого используется в качестве источника давле-



Фиг. 3. Зависимость логарифма  $K_D^{\text{Mg}}$  обменного равновесия  $\text{BiFe} + \text{GrMg} = \text{GrFe} + \text{BiMg}$  от обратной температуры

Фиг. 4. Конструктивная схема рабочей зоны камеры сверхвысокого давления типа цилиндр – поршень

1 – верхний пуансон и регистрирующая термопара ( $T_1$ ); 2, 8 – трубки из отожженного пирофиллита; 3 – кольцо из высокоглиноземистой керамики; 4, 10 – шайбы из той же керамики; 5 – ампула платиновая; 6 – шамот; 7 – графитовый нагреватель; 9 – нижний пуансон с регулирующей термопарой ( $T_2$ )



Фиг. 5. Конструктивная схема аппарата UTF-20/1000 для исследования минеральных равновесий

1 – держатель пуансона; 2 – корпус камеры; 3 – ампула с навеской; 4 – графитовый нагреватель; 5, 6 – пирофиллитовая набивка; 7 – регистрирующий потенциометр типа КСП-4; 8 – регистрирующая термопара; 9 – рубашка охлаждающая; 10 – понижающий трансформатор; 11 – источник питания; 12 – электроизоляционная прокладка; 13 – прокладка из гетинакса; 14 – регулирующая термопара; 15 – регулирующий потенциометр типа ЭВП-2

Таблица 3

Магнезиальности *Би* и *Гр*, равновесных при 650 и 750°C ( $P = 15$  кбар)

Фаза	Микрозонд		Мессбауэрография	
	Mg:(Mg + Fe + Mn)	$K_D^{Mg}$	Mg:(Mg + Fe + Mn)	$K_D^{Mg}$
650°C				
<i>Би</i>	0,413	3,125(3,55)*	0,502	3,98(3,55)
<i>Гр</i>	0,185		0,202	
750°C				
<i>Би</i>	0,374	1,434(2,42)	0,497	1,175(2,42)
<i>Гр</i>	0,294		0,457	

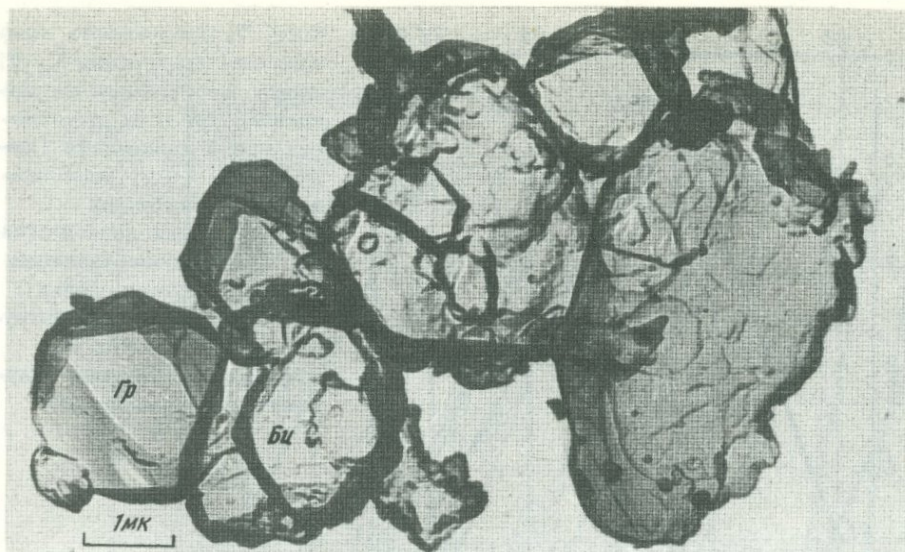
\* В скобках даны коэффициенты из табл. 2.

ния. Специальные вентили в системе маслоснабжения позволяют задавать в каждой камере отдельно необходимое давление. С помощью системы трансформаторов и блоков ВРТ-3 в каждой камере создается заданный температурный режим. Градиент температуры в рабочей зоне не превышает 15°C. Давление в камере рассчитывали по соотношению площади поршня к давлению масла в системе.

В платиновую ампулу закладывали 20–30 мг исходной смеси и добавляли около 5 мг воды. Ампулу заваривали и помещали в рабочую зону камеры. Эксперименты проводили при давлении 15 кбар и при двух значениях температуры – 650 и 750°C. Кинетику реакций исследовали в шести- и двенадцатисуточных опытах. В обоих случаях при 650°C составы и количественные соотношения между *Би* и *Гр* остались неизменными.

Результаты экспериментов. После опытов ампулы вскрывали и материал изучали методами рентгеновского анализа, электронной микроскопии, мессбауэрографии и электронного микрозондирования. Первые два метода позволили однозначно заключить, что из заданных смесей синтезированы только две фазы: *Би* + *Гр*. Методы ЯГР и микрозонда дали возможность определить магнезиальности равновесных фаз. Методика изучения составов сосуществующих минералов в смеси из микронавесок (10 мг) с помощью ядерного гамма-резонанса будет рассмотрена в специальной работе, здесь мы приведем только результаты (табл. 3). Сложность микрозондового анализа заключалась в том, что размеры зерен *Би* не более 5 мкм, а *Гр* – около 1–2 мкм (фиг. 6). Используя специальную методику, Н.В. Тронева определила составы этих мелких фаз. На диаграмму фиг. 3 данные табл. 3 не нанесены: они рассматриваются нами как предварительные, иллюстрирующие скорее эффективность выбранного методического направления; чем результат эксперимента.

Рассмотрим пример приложения теории фазового соответствия к расшифровке термодинамических условий формирования гранитоидов нормальной и умеренной щелочности. Для этого используем парагенезис *Ро*–*Би* из гранитоидов как источник информации о  $T$ – $P$  параметрах их кристаллизации. К гранитоидам нормальной и умеренной щелочности относятся те, в которых  $\bar{X}_{K_2O}^{Po} = 0,5$  ( $X_{K_2O}^{Po} = X_{K_2O}^{Би}$ ) изменяется в пределах 0,51 – 0,68. Здесь  $X_{K_2O} = K_2O : (K_2O + Na_2O)$  – мольная доля  $K_2O$  в соответствующем минерале. Если смесь  $K$  и  $Na$  в



Фиг. 6. Зерна биотита (Бу) и граната (Гр.) синтезированные совместно при  $T = 750^{\circ}\text{C}$  и  $P = 15$  кбар в течение трех суток (электронный микроскоп EM-6A, угольная реплика, снимок В.А. Шитова)

минералах близка к совершенной, то  $a_{\text{K}_2\text{O}} = X_{\text{K}_2\text{O}}$  и  $\bar{\mu}_{\text{K}_2\text{O}} = RT \ln \bar{X}_{\text{K}_2\text{O}}$ . Глиноземистость Бу и Ро изменяется в зависимости от щелочности, проходя через минимум (Перчук, 1970) в связи с амфотерными свойствами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве. Поэтому можно ожидать, что коэффициент разделения  $\bar{K}_{\text{AlVI}} = \frac{X_{\text{Бу}}}{X_{\text{Ро}}} \cdot \frac{P_{\text{Ро}}}{P_{\text{Бу}}}$  (где  $X_{\text{AlVI}} = \text{AlVI} / [\text{AlVI} + \text{Fe}^{\Sigma} + \text{Mn} + \text{Mg} + \text{Ti}]$ ) пройдет через максимум, так как  $\frac{dx_{\text{Бу}}}{d\bar{X}_{\text{K}_2\text{O}}} = \frac{dx_{\text{Ро}}}{d\bar{X}_{\text{K}_2\text{O}}}$ . На фиг. 7 видно, что этот максимум  $\bar{K}_{\text{AlVI}} = 4,34$  достигается при  $\bar{X}_{\text{K}_2\text{O}} = 0,581$ . При этом намечается четкая кристаллизация гранитоидов.

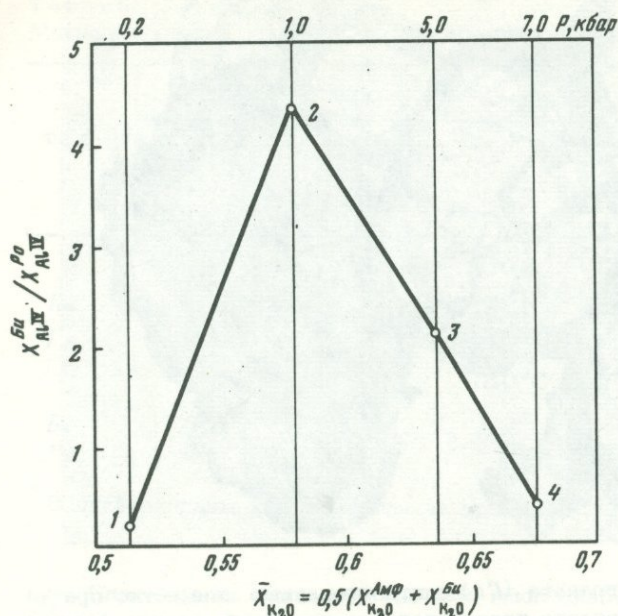
По данным Н.А. Панеях и М.Е. Федоровой (1973), коэффициент распределения Mn между Бу и Ро из гранитоидов зависит от температуры так, что с ее ростом увеличивается марганцовистость Ро и снижается марганцовистость Бу. Используя эти данные, мы рассчитали эмпирическое уравнение регрессии:

$$\lg K_D^{\text{Mn}} = \lg \left( \frac{X_{\text{Mn}}}{1 - X_{\text{Mn}}} \right)_{\text{Бу}} \left( \frac{1 - X_{\text{Mn}}}{X_{\text{Mn}}} \right)_{\text{Ро}} = 1,003499 - (2268T - 7758P + 7,439 PF + 0,753 T^2) \cdot 10^{-3} \quad (\text{где } T, ^{\circ}\text{C} \text{ и } P, \text{ кбар}).$$

Оказалось, что  $\lg K_D^{\text{Mn}}$  очень слабо зависит от давления (на 5000 бар температура возрастает на  $10^{\circ}\text{C}$ ), так что в достаточном приближении можно использовать другое уравнение:

$$\lg K_D^{\text{Mn}} = -1,58609 + 1352,43(1/T) - 278682,16(1/T^2).$$

На диаграмме фиг. 8 эта зависимость отражена в виде тонких вертикальных линий. Вместе с изолиниями (тонкий пунктир)  $\bar{K}_{\text{AlVI}}$  они образуют жесткую сетку, на которую наложены проекции котектических минимумов плавления гранита при заданных значениях  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , а также изолинии фугитивности кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ )



Фиг. 7. Зависимость коэффициента разделения  $\bar{K}_{AlVI}$  между шестерными координациями  $Po$  и  $Bi$  от относительной калиевоности (щелочности)  $\bar{X}_{K_2O}$  парагенезиса в гранитоидах

1 - кислые лавы и стекла; 2 - приповерхностные интрузии (штоки, дайки); 3 - гипабиссальные интрузии ("батолиты"); 4 - абиссальные плутоны (чарнокитовые комплексы)

и мольной доли воды в расплаве  $X_{H_2O}^{распл} = 1 - X_{\text{силикаты}}^{распл}$  (Перчук, 1973).

Эта величина связана с содержанием воды (в вес. %) в гранитном расплаве (с молекулярным весом  $\sim 65,2$  г) следующим соотношением:

$$n_{H_2O}^{распл} = \frac{0,276 X_{H_2O}^{распл} (1 - X_{H_2O}^{распл})}{1 + \text{числитель}} \cdot 100\%;$$

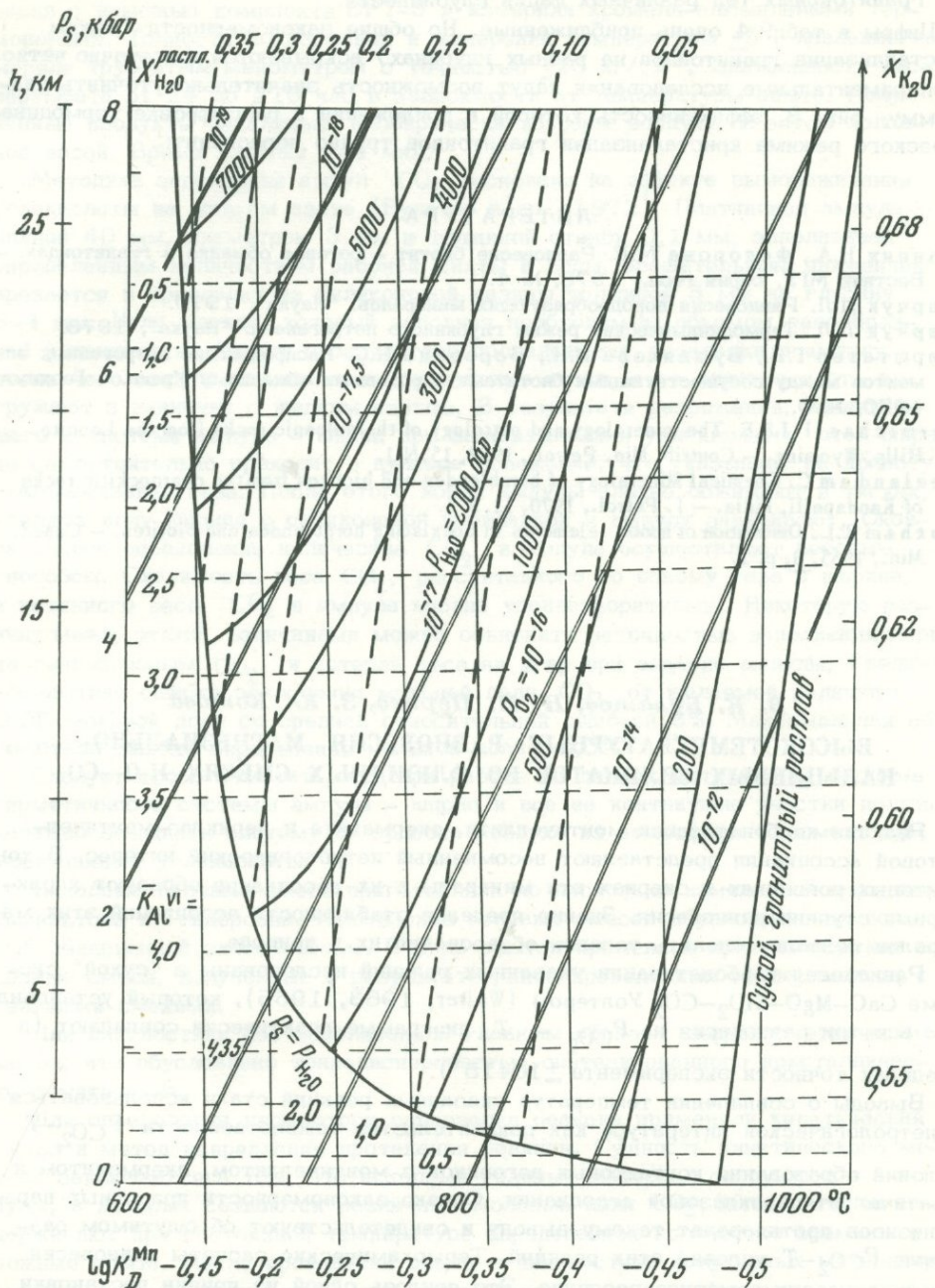
поэтому с помощью диаграммы на фиг. 8 приблизительно можно определить 8-10 термодинамических параметров формирования гранитоидов. При этом необходимо располагать статистическими данными по составам сосуществующих  $Po$  и  $Bi$  из плутонов, штоков или лавовых потоков. В табл. 4 приведены

Таблица 4

Условия кристаллизации гранитоидов разных глубин

№ пп	Порода	T, °C	P, кбар			fO <sub>2</sub> , бар	~h, км	$\bar{\mu}_{K_2O}$ , кал/моль	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>распл</sup>	n <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>распл</sup> , вес.%
			обш.	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>					
1	Дацит	960	0,2	0,05	0,15	10 <sup>-10,7</sup>	0,1	1630	0,01	0,4
2	Гранитоид	740	3,4	2,35	1,05	10 <sup>-17,1</sup>	11,9	1000	0,15	4,6
3	То же	660	5,25	5,0	0,25	10 <sup>-17,8</sup>	18,4	800	0,285	9,9
4	Чарнокит	955	7,0	0,4	6,6	10 <sup>-16,5</sup>	24,5	944	0,03	0,8

1 - лавовые потоки (5 обр.), Сьерра-Невада, Калифорния; температура - по магнетит-ильменитовому термометру (Carmichael, 1967); 2 - массивы гранодиоритов (6 обр.), Северное Онтарио, Канада (Moxham, 1965); 3 - гранодиориты (7 обр.), Верхне-Исетский массив, Урал (Ферштатер и др., 1970); 4 - чарнокиты (5 обр.), Мадрас, Индия (Leelandam, 1970).



Фиг. 8. Диаграмма для определения приближенных значений  $P_s$ ,  $T$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{O_2}$  и  $X_{H_2O}$  по параметрам  $K_D^{Mn}$ ,  $\bar{K}_{Al}^{VI}$  и  $\bar{X}_{K_2O}$  для парагенезиса Би + Ро.

$K_D^{Mn} = \left( \frac{X_{Mn}}{1 - X_{Mn}} \right)_{Bi} : \left( \frac{X_{Mn}}{1 - X_{Mn}} \right)_{Po}$ , где  $X_{Mn} = Mn : (Mn + Mg + Fe^{\Sigma})$  в Би либо Ро; остальные пояснения - в тексте

результаты определений термодинамических параметров кристаллизации четырех гранитоидных тел различных фаций глубинности.

Цифры в табл. 4 очень приближенные. Но общие закономерности (режим кристаллизации гранитоидов на разных глубинах) вскрываются достаточно четко. Экспериментальные исследования дадут возможность значительно уточнить диаграмму фиг. 8, эффективность которой в приложении к расшифровке термодинамического режима кристаллизации гранитоидов трудно переоценить.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Панеях Н.А., Федорова М.Е. Равновесие биотит – роговая обманка в гранитоидах. – Вестник МГУ, серия геол., 1973, № 4.
- Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. "Наука", 1970.
- Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. "Наука", 1973.
- Ферштатер Г.Б., Бушлякова И.Н., Бородин Н.С. Распределение петрогенных элементов между сосуществующими биотитами и роговыми обманками Урала. – Геохимия, 1970, № 9.
- Carmichael I.S.E. The mineralogy and petrology of the volcanic rocks from the Leucite Hills, Wyoming. – Contrib. Min. Petrol., 1967, 15, N 1.
- Leelandam C. Chemical Mineralogy of hornblendes and biotites from the charnockitic rocks of Kandapalli, India. – J. Petrol., 1970, 11, N 3.
- Moham R.L. Distribution of minor elements in coexisting hornblendes and biotites. – Canad. Min., 1965, 8, pt 2.

**В. К. Булатов, Н. Н. Перцев, З. Ю. Котова**

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ МАГНЕЗИАЛЬНО-КАЛЬЦИЕВЫХ СИЛИКАТОВ ВО ФЛЮИДНЫХ СМЕСЯХ $H_2O-CO_2$

Реакции карбонатизации монтчеллита, акерманита и периклаз–монтчеллитовой ассоциации представляют несомненный петрологический интерес. В контактовых роговиках и скарнах эти минералы и их ассоциации образуют характерные ступени равновесия. Знание пределов стабильности ассоциаций этих минералов позволит оценить условия образования их в природе.

Равновесия карбонатизации указанных реакций исследованы в "сухой" системе  $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$  Уолтером (Walter, 1963, 1965), который установил, что все три равновесия на  $P_{CO_2}-T$  диаграмме практически совпадают (в пределах точности эксперимента  $\pm 10 \div 15^\circ$ ).

Выводы о совпадении температур указанных реакций стали использоваться в петрологической литературе как доказательство тождественности  $P_{CO_2}-T$  условий образования контактовых роговиков с монтчеллитом, акерманитом и монтчеллит–периклазовой ассоциации. Однако закономерности природных парагенезисов противоречат такому выводу и свидетельствуют об ощутимом различии  $P_{CO_2}-T$  условий этих реакций. Термохимические расчеты равновесий также показали заметное различие. Это явилось одной из причин постановки настоящей работы. Другой причиной было выяснение поведения указанных реакций при действии водно–углекислого флюида, т.е. с дальнейшим приближением к природным условиям. Применение такого флюида давало возможность значительного ускорения реакций и лучшего приближения к равновесиям.

Методика и техника эксперимента. Опыты по изучению реакций карбонатизации монтчеллита, акерманита и периклаз–монтчеллитовой ассоциации в температурном интервале  $700-920^\circ C$ , при  $P_{общ} = 1000$  атм,  $N_{CO_2} = 0,02-0,4$  проводили на экзоклаве конструкции Сыромятникова и Иванова с внешним нагревателем.

В режиме опыта температуру поддерживали на заданном уровне автоматическими с помощью комплекта ВРТ-3 и измеряли хромель-алюмелевыми термомоперами. Точность поддержания и измерения температуры  $\pm 5^\circ$ , давление измеряли трубчатым манометром с точностью  $\pm 20$  кг/см<sup>2</sup>. Длительность эксперимента от 24 до 216 час в зависимости от температуры опыта. Полученные продукты закачивали изобарически потоком воздуха, а затем холодной водой. Время закалки 2-4 мин.

Методика заполнения ампул CO<sub>2</sub> основана на эффекте вымораживания углекислоты на жидком азоте (Булатов и др., 1972). Платиновая ампула длиной 40 мм, диаметром 3 мм и толщиной стенок 0,1 мм, заполненная определенным количеством рабочей шихты и воды, вращательным движением врезается в прокладку из силиконовой резины толщиной 5 мм на глубину 3-4 мм. Иглу шприца, который заполнен необходимым объемом газообразной углекислоты, вводят в результате прокалывания прокладки в ампулу, после чего ампулу помещают в специальные тиски, а ее нижнюю часть погружают в ванночку с жидким азотом. В результате разряжения, возникающего в системе ампула - шприц при вымораживании углекислоты, шток шприца самостоятельно приходит в нулевое положение, что указывает на полноту вымораживания газа. После этого конец ампулы плотно обжимают в тисках, удаляя иглу шприца с силиконовой прокладкой и ампулу заваривают. Окончательное определение количества CO<sub>2</sub> в ампуле осуществляют весовым способом. Сходимость веса CO<sub>2</sub>, рассчитанного по объему газа в шприце, и истинного веса CO<sub>2</sub> в ампуле вполне удовлетворительна. Некоторую разницу между этими величинами можно объяснить неточностью заполнения шприца газообразным CO<sub>2</sub> и потерей веса на угар при заварке ампулы. Средняя абсолютная ошибка отклонения мольной доли CO<sub>2</sub> от желаемой величины - 0,05 мольной доли со средней относительной ошибкой 3%. Максимальная абсолютная ошибка определения мольной доли  $\pm 0,02$ .

Следует особо отметить, что при работе по данной методике необходима герметичность системы ампула - шприц и все ее контактные участки должны надежно защищать систему от подсоса воздуха из атмосферы в момент вымораживания углекислоты.

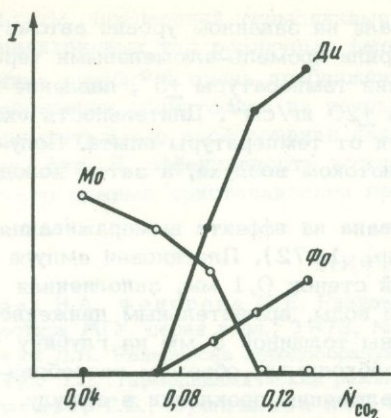
Исходные гелевые смеси готовили по несколько измененной методике Гамильтона и Гендерсона. Применение гелевых смесей обусловлено их большой реакционной способностью. В ряде опытов применяли кристаллические исходные смеси, полученные в результате ранее проведенных экспериментов с гелевыми смесями.

Для диагностики фаз использовали главным образом дифрактометрический метод, что обусловлено тонкодисперсностью синтезированного кристаллического материала.

Для определения параметров равновесия реакции применяли кинетический метод и метод направления протекания реакции. Сущность кинетического метода заключается в том, что исходный гелевый материал загружают в ампулы, в которых создаются различные мольные доли CO<sub>2</sub>. Затем ампулы выдерживают при постоянной температуре определенное количество времени в режиме опыта. После проведения опыта и диагностики полученных материалов строили кривые зависимости количества синтезированных фаз от мольной доли CO<sub>2</sub>. По положению кривых на этих графиках делали выводы о равновесной мольной доле CO<sub>2</sub> (фиг. 1).

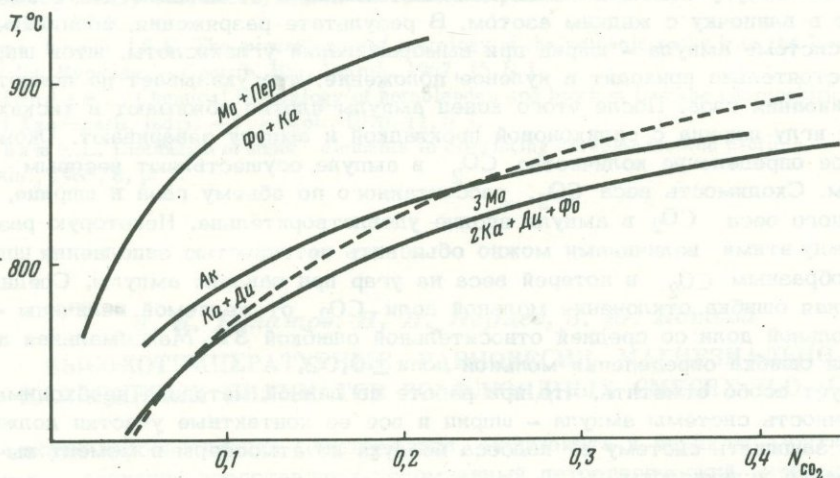
Равновесную мольную долю CO<sub>2</sub> (при  $T = \text{const}$ ) определяли по кривым изменения относительной интенсивности стабильных и метастабильных кристаллических фаз, загружаемых одновременно в ампулу, ( $I_{\text{исх}} : I_{\text{оп}}$ ): ( $I_{\text{исх}} : I_{\text{оп}}$ ).  
 $\phi_1 \quad \phi_1 \quad \phi_2 \quad \phi_2$

В зависимости от  $N_{\text{CO}_2}$  в результате протекания реакции карбонатизации начальная мольная доля CO<sub>2</sub>, созданная в ампуле, уменьшается за счет образования карбоната. В среднем при получении моновариантной равновесной



Фиг. 1. Кривые изменения интенсивности синтезированных фаз в реакции  $3 \text{ моонтчеллит} + 2\text{CO}_2 = 2 \text{ кальцит} + \text{фостерит}$  в зависимости от  $N_{\text{CO}_2}$  при  $T = 750^\circ\text{C}$

Фиг. 2.  $T - N_{\text{CO}_2}$  диаграмма изученных фазовых равновесий. Пунктиром обозначена пересчитанная для  $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$  кривая акерманит +  $\text{CO}_2 = \text{диопсид} + \text{кальцит}$ , по данным Уолтера (Walter, 1963)



ассоциации в наших опытах это изменение составляет  $0,02 N_{\text{CO}_2}$ , что соответствует максимальной абсолютной ошибке заполнения ампул углекислотой. Таким образом, принимая начальную мольную долю за истинную, можно утверждать, что ошибка определения равновесной мольной доли не должна превышать  $\pm 0,02 N_{\text{CO}_2}$ .

Лучшую сходимость с нашими данными из равновесий, изученных Уолтером, имеет реакция карбонатизации акерманита. Она показывает также и вполне удовлетворительную сходимость с расчетной кривой по термохимическим данным. Перестроив кривую для карбонатизации акерманита Уолтера в нашу  $T - N_{\text{CO}_2}$  диаграмму с учетом объемного эффекта реакции (фиг. 2), видим, что наибольшее расхождение между акерманитовыми кривыми существует в областях низких мольных долей  $\text{CO}_2$  (малых  $P_{\text{CO}_2}$ ). С увеличением мольной доли это отклонение постепенно уменьшается. Вероятнее всего, такое взаимное расположение этих двух кривых можно объяснить неидеальностью в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ , которая велика при очень малых мольных долях  $\text{CO}_2$  во флюиде и уменьшается с ее увеличением. Различия в положении реакций  $3 \text{ Мо} + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{ Ка} + \text{Ди} + \text{Ф}_0$  и особенно  $\text{Мо} + \text{Пер} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ка} + \text{Ф}_0$ , исследованных в присутствии флюида  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ , и таких же реакций, исследованных Уолтером при давлении чистого  $\text{CO}_2$ , помимо неидеальности системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  можно объяснить неточностью определения равновесия этим исследователем, что обусловлено низкими скоростями реакций, большими трудностями достижения равновесия с чистым  $\text{CO}_2$  и некоторым несовершенством методики.

Полученные экспериментальные результаты вполне соответствуют природным закономерностям. Среди скарновых месторождений и роговиков малых глубин и высоких температур образования монтичеллитовые парагенезисы (кроме парагенезиса с периклазом) наиболее обычны. Монтичеллит в подавляющем большинстве случаев развивается на стыке пироксеновой и форстеритовой с кальцитом зон, а не по форстеритовой зоне с кальцитом и не в стыке форстеритовой зоны с мрамором или кальцифиром.

Месторождения и контактово-метаморфические породы с мелилитом (в том числе и с акерманитом) встречаются значительно реже месторождений с монтичеллитом, причем практически во всех проявлениях акерманитового мелилита контактового генезиса присутствует и монтичеллит (Жариков и др., 1971). Напротив, в монтичеллитовых проявлениях без мелилита всегда присутствует пироксен-кальцитовая ассоциация, продуктом декарбонатизации которой мог бы явиться акерманитовый мелилит. Следует отметить также, что если монтичеллит нередко наблюдается в скарнах и роговиках в связи с гранитоидными контактами, то мелилитовые парагенезисы в этих условиях крайне редки и более обычны в контактах с основными, более высокотемпературными породами.

Достоверный парагенезис монтичеллит + периклаз встречен всего один раз в контакте доломитов с габбро в Камас Мор, Шотландия (Tilley, 1947). Присутствие в роговиках и скарнах ларнита, ранкинита, мервинита свидетельствует о резко повышенных температурах и низких давлениях  $\text{CO}_2$ , значительно отличающихся от нижних границ стабильности монтичеллита и акерманита.

Оценка влияния возможных изоморфных примесей на смещение рассмотренных равновесий в природе показывает, что эти смещения невелики, поскольку в природе существуют довольно "чистые" составы периклаза, кальцита, монтичеллита, а глиноземистость и железистость скарновых мелилитов и пироксенов близки при их сосуществовании. Кроме того, специальное исследование реакций с природным мервинитом (Жуковская, Перцев, 1973) показало незначительное отклонение (в пределах  $10-15^\circ$ ) от равновесий, достигнутых при использовании синтетического материала.

Таким образом, наши исследования позволили значительно уточнить положение равновесий карбонатизации монтичеллита, акерманита и монтичеллит-периклазовой ассоциации и привести их в хорошее соответствие с закономерностями, наблюдаемыми в природе. Установлено существенное положительное отклонение коэффициента фугитивности  $\text{CO}_2$  во флюиде состава  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  при малых мольных долях  $\text{CO}_2$  в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Булатов В.К., Перцев Н.Н., Хаустов И.М. Методика заполнения платиновых ампул смесью с заданным соотношением  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . — Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1971 г. М., 1972.
- Жариков В.А., Перцев Н.Н., Шмулевич К.И., Шмонов В.М., Жуковская Т.Н., Богомолов М.А., Котова З.Ю. Экспериментальное исследование системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . — Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1970 г. М., 1971.
- Жуковская Т.Н., Перцев Н.Н. Исследование нижнего предела устойчивости мервинита. — Тезисы докл. на IX Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Иркутск, 1973.
- Tilley C.E. The gabbro-limestone contact zone of Camas Mor, Muck, Invernes-Shire. — Bull. Commiss. géol. Finlande, 1947, N 140.
- Walter L.S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series I:  $P-T$  univariant equilibria of the "monticellite" and "akermanite" reactions. — Amer. J. Sci., 1963<sub>1</sub>, 261, N 4.
- Walter L.S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series II:  $P-T$  univariant equilibria of the reaction: forsterite+calcite=monticellite+periclase+ $\text{CO}_2$ . — Amer. J. Sci., 1963<sub>2</sub>, 261, N 8.
- Walter L.S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series III:  $P-T$  univariant equilibria of the reaction: spurrite-monticellite-merwinite+calcite and analysis of assemblages found at Crestmore, California. — Amer. J. Sci., 1965, 263, N 1.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЛАГИОКЛАЗОВ

Знание структурного состояния полевых шпатов, получившего название "степень упорядоченности", имеет важное петрогенетическое значение: оно позволяет судить об условиях формирования этих минералов и эволюции горной породы в целом (Брэгг, Кларингбулл, 1966; Дир и др., 1966; Марфунин, 1962; Панов, Федотова, 1966). Исследованию процессов упорядочения природных плагиоклазов посвящен ряд работ как советских, так и зарубежных авторов. Построены диаграммы состав - степень упорядоченности - свойство. Однако сложность выявления закономерностей упорядочения структуры плагиоклазового ряда на примере одного массива, а также существенные различия в химическом составе и температурных режимах образования пород заставляют обратиться к синтетическим плагиоклазам.

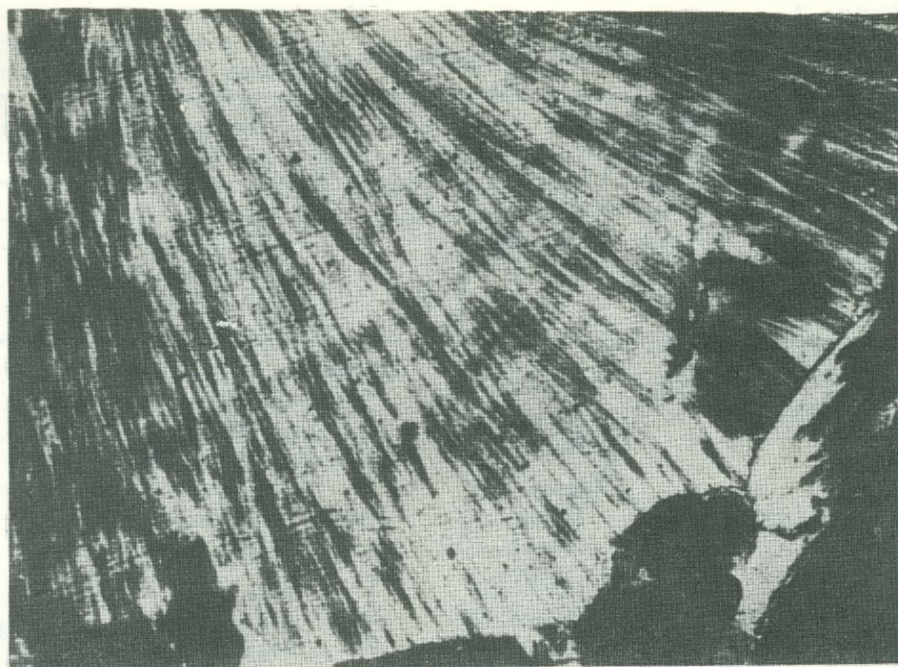
Авторами проведен синтез плагиоклазов в широком интервале составов при разных температурных режимах, приближенно имитирующих процессы кристаллизации природных магматических расплавов. При этом ставилась задача определить характер кристаллизации, морфологические, структурные особенности (степень упорядоченности) плагиоклазов в зависимости от состава, режима остывания и наличия фтора. Синтетические плагиоклазы сопоставляли с природными полевыми шпатами близкого состава и определенной степени упорядоченности. Изучение проводили с применением ИК-спектроскопии, оптических и рентгенографического метода.

Для синтеза плагиоклазов выбраны составы, содержащие 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100% аортитовой составляющей. В некоторые составы вводили фтор в виде  $\text{CaF}_2$  (3%), при этом его содержание в расплаве составляло 0,8-1,2%. Сырьевыми материалами для синтеза являлись химически чистые реактивы и кварцевая мука (99,70%  $\text{SiO}_2$ ). Плавление и кристаллизацию проводили в корундовых тиглях в силитовых печах в атмосфере воздуха. Расплавы кристаллизовались по двум типам режимов, именуемых в работе изотермическими и динамическими. По первым режимам расплавы выдерживали при постоянной температуре - 1100 или 1200°C в течение 80 и 160 час. Такого типа режимы имитируют в какой-то степени процессы близповерхностного охлаждения неизлившегося расплава. По динамическим режимам расплавы охлаждали постепенно до 900° в течение 50, 100 и для отдельных составов - 160 час. Эти режимы моделируют, очевидно, процесс быстрого охлаждения излившегося на поверхность магматического расплава.

Синтезированные плагиоклазы обладают несколькими типами кристаллизации, общими для всех образцов. Наиболее типичны сферолитовые образования, характерные для однофазных образцов. Тонковолокнистые сферолиты кристаллизуются по всему объему или образуют крупные участки размером 1-3 мм (фиг.1). Описанный тип кристаллизации характерен для изометрических режимов.

При динамических режимах образуются две или три генерации. При наличии двух генераций первая представлена лучистыми сростками микролитов с ясным рельефом или крупнотаблитчатыми кристаллами в случае более основных составов. Вторая генерация наблюдается в виде зерен неправильных очертаний, заполняющих промежутки между сростками микролитов первой генерации. Низкий рельеф позволяет четко отличать эту генерацию от первой. В образцах с тремя генерациями первая представлена узкотаблитчатыми кристаллами с ясным рельефом и простыми двойниками; вторая - ветвистыми или стебельчатыми формами со слабо выраженным двойникованием и более низким рельефом; третья - неправильными образованиями со слабо выраженным рельефом.

Неполная кристаллизация с остатками стекла (иногда до 40%) наблюдается в составах  $A_{n20}$  и  $A_{n40}$ . Редко и в небольших количествах стекло присутствует в основных составах. Фтор способствует более полной гомогенизации расплава и более однородной кристаллизации.



Фиг. 1. Тонковолокнистые сферолитоподобные образования плагиоклаза одной генерации. Состав –  $An_{40}$ , режим изотермический, 80 час. Николи скрещены, увел. 64

Состав плагиоклазов определили по показателям преломления соответствующих стекол и кристаллов. Значения показателей преломления стекол наносили на диаграммы Шерера и Фостера (Дир и др., 1966). Показатели преломления каждой генерации синтетических плагиоклазов измеряли в иммерсии в открытых шлифах по способу кольцевого экранирования и наносили на диаграмму Смита, по которой определяли состав плагиоклазов с использованием кривой  $n_g$  для неупорядоченных серий (табл. 1). При изучении плагиоклазов Федоровским методом для составов до  $An_{60}$  использовали диаграмму А.С. Марфунина, для более основных составов – диаграмму Ван дер Каадена. Результаты измерений на Федоровском столике показали полную неупорядоченность структуры синтетических плагиоклазов. Однако применение этого метода было ограничено, поскольку синтетические плагиоклазы редко образуют четкие двойники. Двойникование чаще всего простое, реже полисинтетическое, по магнебаховскому, карлсбадскому и реже – альбитовому законам.

Рентгеновские исследования плагиоклазов проводили методом порошковой дифрактометрической съемки, позволяющей проследить изменение структуры плагиоклазов по величине разделения пиков  $(131)$  и  $(\bar{1}\bar{3}1)$  (Bambauer et al., 1967). Из синтетических образцов съемке подвергали лишь монофазные составы. Величины  $\Delta\theta_1 = 2\theta_{131} - 2\theta_{\bar{1}\bar{3}1}$ , рассчитанные с точностью 0,02 и нанесенные на диаграмму Бамбауэра (фиг. 2), приведены ниже:

Состав	$\Delta\theta_1, ^\circ$	Состав	$\Delta\theta_1, ^\circ$
$An_{20}$	1,95	$An_{60}$	2,05
$An_{30}$	2,00	$An_{80}$	2,11
$An_{40}$	1,98	$An_{100}$	2,30
$An_{50}$	2,00		

Таблица 1

Состав плагиоклазов по данным иммерсионного метода

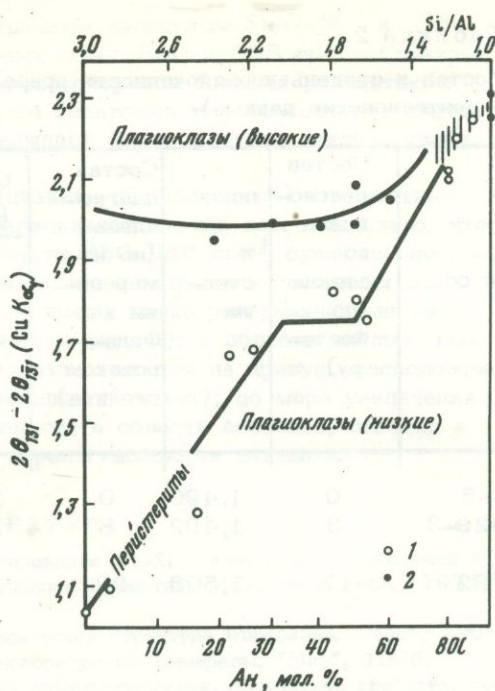
Заданный состав	n стекла	Состав плагио-клаза по n стекла (по Шереру)	Температурный режим кристаллизации	Число фаз	Состав плагиоклазов (по Смиту)		
					I генера-ция	II генера-ция	III генера-ция
Синтетические, An <sub>20</sub>	1,501	An <sub>18</sub>	Изот. 80	1	An <sub>18</sub>		
			Динам. 50	3	He опр.		
			Динам. 100	2	An <sub>32</sub>	An <sub>14</sub>	
An <sub>30</sub>	1,510	An <sub>29</sub>	Изот. 80	1	An <sub>31</sub>		
			Динам. 50	3	He опр.		
			Динам. 100	2	An <sub>40</sub>	An <sub>23</sub>	
An <sub>40</sub>	1,521	An <sub>41</sub>	Изот. 80	1	An <sub>40</sub>		
			Динам. 50	3	An <sub>54</sub>	An <sub>51</sub>	An <sub>33</sub>
			Динам. 100	2	An <sub>43</sub>	An <sub>25</sub>	
An <sub>50</sub>	1,528	An <sub>50</sub>	Изот. 80	1	An <sub>51</sub>		
			Динам. 50	3	An <sub>58</sub>	An <sub>51</sub>	An <sub>38</sub>
			Динам. 100	2	An <sub>58</sub>	An <sub>47</sub>	
An <sub>60</sub>	1,534	An <sub>58</sub>	Изот. 80	1	An <sub>59</sub>		
			Динам. 50	3	An <sub>70</sub>	An <sub>68</sub>	An <sub>56</sub>
			Динам. 100	2	An <sub>75</sub>	An <sub>57</sub>	
An <sub>80</sub>	1,556	An <sub>80</sub>	Изот. 80	1	An <sub>78</sub>		
			Динам. 50	2	An <sub>78</sub>	An <sub>60</sub>	
			Динам. 100	2			
An <sub>100</sub>	1,575	An <sub>100</sub>	Изот. 80	1	An <sub>100</sub>		
			Динам. 160	2	An <sub>100</sub>	An <sub>67</sub>	

Рентгеновские данные показали полную неупорядоченность синтетических плагиоклазов независимо от состава и режима кристаллизации.

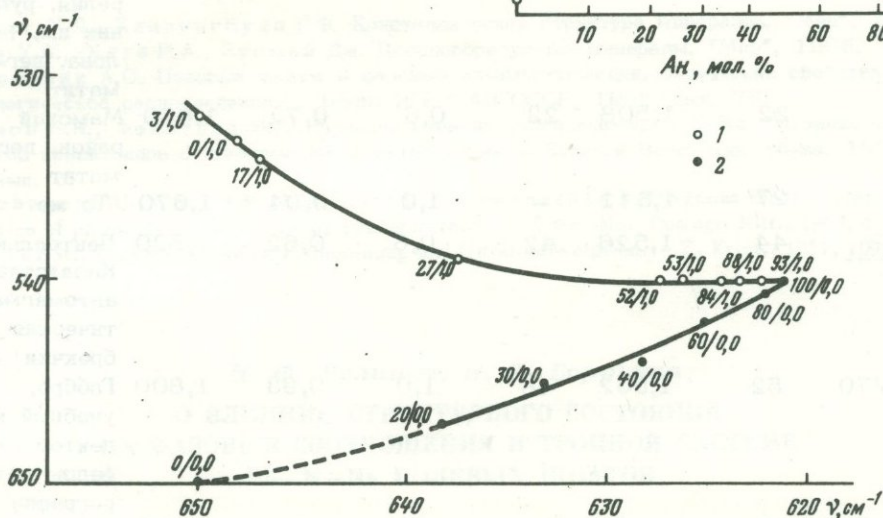
Результаты изучения состава и степени упорядоченности природных плагиоклазов оптическими и рентгенографическими методами приведены в табл. 2.

Задача исследования плагиоклазов методом ИК-спектроскопии — сравнительная корреляция их состава, степени упорядоченности и колебательных спектров. По полученным данным, как синтетические, так и природные плагиоклазы обнаруживают полосы поглощения в областях 1160–1000, 800–700, 650–550 и 470–420 см<sup>-1</sup>. Полосы поглощения в области 1100–1000 см<sup>-1</sup> отнесены к антисимметричным и симметричным Si–O и Si–O–Si валентным колебаниям; в области 650–550 см<sup>-1</sup> — к деформационным Si–O колебаниям; полосы в области 800–700 см<sup>-1</sup> обусловлены Si–O–Si и Si–O–Al<sup>IV</sup> колебаниями. ИК-спектры синтетических плагиоклазов показывают относительно хорошую степень кристаллизации образцов, что устанавливается по достаточно высокой резкости полос спектров. При увеличении номера плагиоклаза наблюдается постепенное смещение максимумов в области 650–620 и 547–540 см<sup>-1</sup> к низким частотам. Исследования показали (фиг. 3), что наиболее чувствительна к изменению состава плагиоклазов область 650–620 и 540–530 см<sup>-1</sup> (Hafner, Laves, 1957). Изменение структуры, отмеченное в этой области спектра, и чувствительность к изменению состава

Фиг. 2. Соотношение состава плагиоклазов и межглювого расстояния  $\Delta\theta_1$  (по Бамбауэру)  
1 - природные; 2 - синтетические



Фиг. 3. Зависимость положения полосы поглощения в области 550-530 и 650-620  $\text{см}^{-1}$  от состава и степени упорядоченности плагиоклазов  
1 - природные; 2 - синтетические



обусловлены увеличением общего количества тетраэдрических позиций, занятых  $\text{Al}$  при возрастании основности плагиоклазов. Замещение  $\text{Si}$  на  $\text{Al}$  в кислородных тетраэдрах приводит к искажению симметрии  $\text{SiO}_4$  тетраэдров и усилению полос  $\text{AlO}_4$  тетраэдров (Барсанов, Плюсина, 1971), что в итоге сопровождается изменением частот отдельных полос и увеличением общего числа полос спектра. По данным ИК-спектроскопии можно, таким образом, более точно судить о степени концентрационной упорядоченности плагиоклазов, связанной с их основностью; эти изменения касаются в основном позиционной упорядоченности в распределении  $\text{Si}$  и  $\text{Al}$ .

Для исследованного ряда составов очевидны следующие закономерности: наиболее упорядоченная структура наблюдается у начальных членов ряда до состава  $\text{An}_{10}$ ; наличие большого числа полос в области валентных асимметричных и симметричных колебаний означает заметное искажение симметрии  $\text{SiO}_4^-$  и  $\text{AlO}_4^-$  тетраэдров от  $T_d$  вероятно до  $C_{3v}$ . Составы  $\text{An}$  № 20, 30, 40, 50, 60, 80 являются в сущности переходными к измененной структуре анортита  $\text{An}_{100}$ ; для его спектра характерно усиление полос; соответ-

Таблица 2

Состав и степень упорядоченности природных плагиоклазов (оптические и рентгеновские данные)

№ обр.	Состав плагио-клаза по $n$ стекла (по Фостеру)	$n$ стекла	Состав плагио-клаза (по измерениям на Федоровском столике)	Степень упорядоченности		$\Delta\theta_1$	Место взятия образца
				оптич.	рентг.		
3-5	0	1,490	0	1,0	1,0	1,040	-
929-3	3	1,492	8	1,0	1,0	1,100	Калба, пегматит
792	17	1,503	23	1,0	1,0	1,275	Северная Карелия, рудник им. Чкалова, пегматит
Зрн	22	1,508	22	0,6	0,72	1,660	Мамский район, пегматит
835	27	1,511	-	1,0	0,94	1,670	То же
Прф	44	1,526	42	0,6	0,62	1,820	Центральный Казахстан, автомагматическая брекчия
213/70	52	1,532	48	1,0	0,93	1,800	Габбро, учебный коллектор кафедры петрографии
18/68	53	1,534	55	1,0	1,0	1,750	Латвия, анортозит
14к	84	1,561	82	1,0	1,0	2,200	Урал, Кытлымский массив, оливиновое габбро
30/50	88	1,564	85	1,0	1,0	-	Северный Казахстан, Златогорский массив, норит
20к	93	1,569	95	1,0	1,0	2,245	Урал, Кытлымский массив, анортитовое габбро

ствующих антисимметричным и симметричным валентным Si—O—Si и Si—O—Al<sup>IV</sup> колебаниям, и появление новых полос 680 и 668 см<sup>-1</sup>. Спектры поглощения природных плагиоклазов характеризуются большей резкостью и тонкой структурой полос по сравнению со спектрами тех же составов синтетических образцов, что еще раз подтверждает более высокую степень упорядоченности природных плагиоклазов.

Исследование образцов природных (низких, упорядоченных) и синтетических (высоких, неупорядоченных) плагиоклазов прежде всего показало, что положение и интенсивность полос в области 650–540 см<sup>-1</sup> существенно зависят не только от состава, но и от высокого или низкого состояния образца. Серии высоких и низких образцов имеют четко разграниченные области при графическом их изображении (см. фиг. 3): в области кислых составов синтетические (высокие) плагиоклазы ложатся на кривую, расположенную значительно выше таковой для природных (низких); по мере увеличения основности кривые сближаются и смыкаются в области составов, близких к анортиту, что полностью согласуется с рентгеновскими данными.

#### ЛИТЕРАТУРА

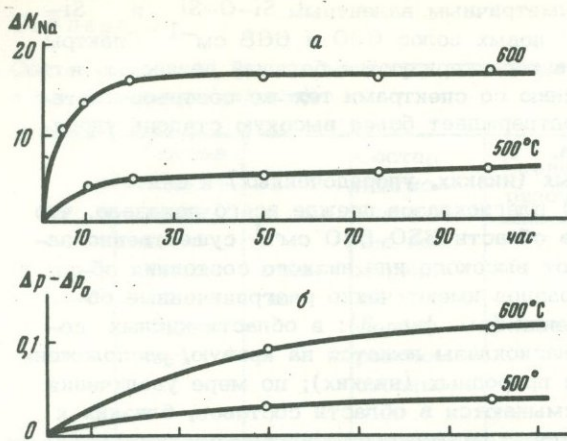
- Барсанов Г.П., Плюснина И.И. Об исследовании Al—Si изоморфных замещений в некоторых силикатах методом ИК-спектроскопии. — Вестник МГУ, серия геол., 1971, № 2.
- Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. "Мир", 1966.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. "Мир", 1966.
- Марфуниин А.С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 78.
- Панов Е.Н., Федотова Л.Г. Изучение степени упорядоченности K—Na полевых шпатов гранитоидов с помощью ИК-спектроскопии. — Записки Всес. мин. об-ва, 1966, вып. 6.
- Vambauer H.U., Corlet M., Eberhard E., Viswanathan K. Diagrams for the determination of plagioclases using x-ray powder methods. — Sohw. Min. Petrogr. Mitt., 1967, 47, N 1.
- Hafner St., Laves F. Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. — Z. Krist., 1957, 109.

**Н. Ф. Челищев, В. Л. Боруцкая**

### О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Rb—K—Na ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

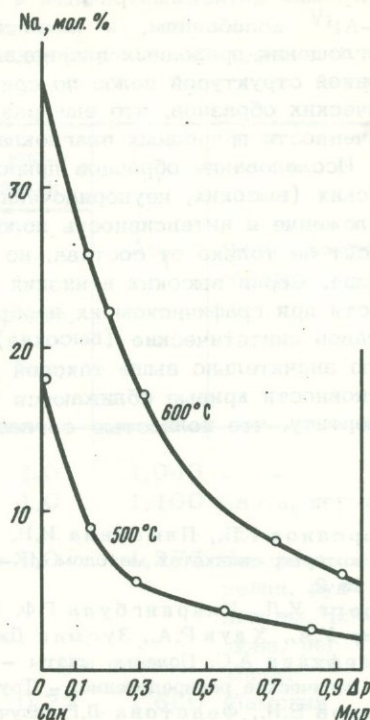
Различия в кинетических параметрах ионного обмена и процесса упорядочения кремния и алюминия позволяют экспериментально оценить зависимость концентраций насыщения в области сольвуса щелочных полевых шпатов от степени упорядочения алюмокремнекислородного каркаса (Челищев, Боруцкая, 1972; Челищев, 1973). Действительно, из рассмотрения кинетических кривых для ионного обмена и изменения рентгеновской триклинности полевого шпата следует, что за время установления ионообменного равновесия степень упорядочения изменяется на пренебрежимо малую величину (фиг. 1).

На основании полученных экспериментальных данных, используя значения обменной емкости санидина по отношению к натрию при 500°C (Челищев, 1969), можно построить график зависимости максимальной обменной емкости K—полевых шпатов по отношению к натрию для всего интервала изменения степени упорядочения — от максимального в микроклине до минимального в санидине (фиг. 2). Характер кривой указывает на резкое возрастание максимальной обменной емкости K—полевых шпатов по отношению к натрию с уменьшением степени упорядочения. Кривая зависимости максимальной обменной емкости K—полевых шпатов по отношению к натрию при 600°C, построенная на основании эксперимента с использованием данных о максимальной обмен-



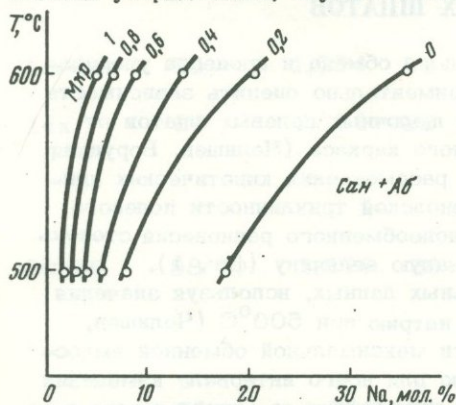
Ф и г. 1. Кинетические кривые для ионного обмена (а) и упорядочения (б) калиевого полевого шпата,  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

Ф и г. 2. Зависимость концентрации насыщения натрием от степени упорядочения калиевого полевого шпата

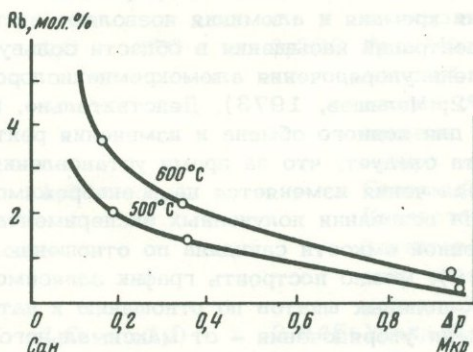


ной емкости санидина по отношению к натрию при этой температуре (Jiyama et al., 1963), показывает, что с уменьшением степени упорядочения при  $600^\circ\text{C}$  максимальная обменная емкость К-полевых шпатов по отношению к натрию возрастает еще более резко, чем при  $500^\circ\text{C}$  (см. фиг. 2).

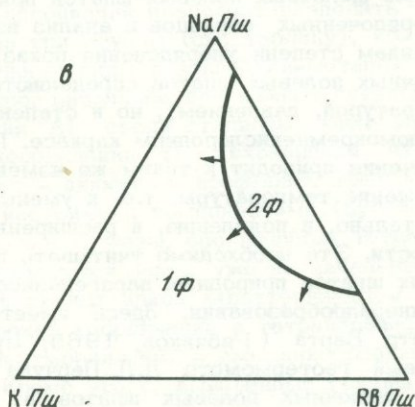
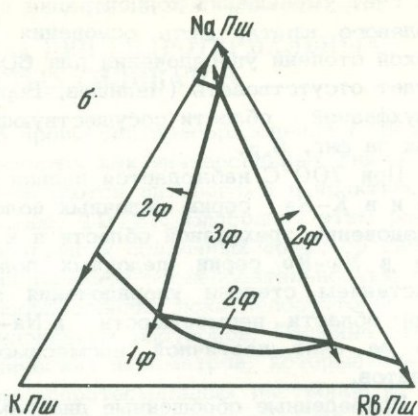
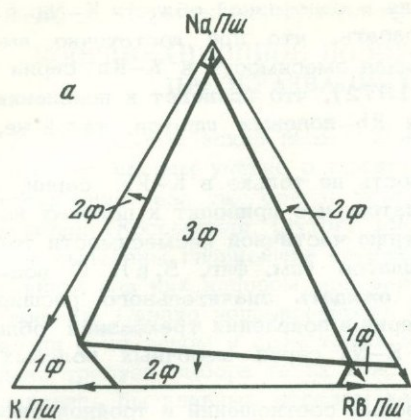
Приведенные выше экспериментальные данные показывают, что максимальная обменная емкость К-полевых шпатов сильно зависит от степени упорядочения кремния и алюминия в полевошпатовом каркасе. Чем меньше степень упорядочения, тем больше максимальная обменная емкость при данных внешних условиях. При этом следует учитывать, что речь идет о метастабильной степени упорядочения, обусловленной значительно более медленной скоростью



Фиг. 3. Положение метастабильных линий сольвуса в системе калиевый полевой шпат - альбит в зависимости от степени упорядочения



Фиг. 4. Зависимость концентрации насыщения рубидием от степени упорядочения калиевого полевого шпата



Ф и г. 5. Фазовые соотношения в тройной системе калиевые - натриевые - рубидиевые полевые шпаты при температурах 500 (а), 600 (б) и 700°С (в) и давлении 1000 кг/см<sup>2</sup>

протекания процесса перераспределения кремния и алюминия в кристаллической структуре полевых шпатов по сравнению со скоростью ионного обмена щелочных металлов. Эти данные позволяют наметить в системе К-полевой шпат - альбит метастабильные линии сольвуса, соответствующие различной степени упорядочения смешанных полевых шпатов (фиг. 3).

Изоморфная примесь рубидия весьма характерна для К-полевых шпатов. Поэтому наряду с определением максимальной обменной емкости К-полевых шпатов различной степени упорядочения по отношению к натрию такими же методами изучена зависимость максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к рубидию от степени упорядочения. Экспериментальные данные показывают, что так же, как и для натрия, концентрации насыщения для рубидия уменьшаются с возрастанием степени упорядочения полевошпатового каркаса (фиг. 4).

Экспериментальные данные позволяют оценить характер зависимости фазовых соотношений в тройной системе К-Na-Rb полевых шпатов от степени упорядочения кремния и алюминия в полевошпатовом каркасе. Для температуры 500°С и давления 1000 кг/см<sup>2</sup> фазовые соотношения в этой тройной системе характеризуются широкой трехфазной областью, включающей К, Na и Rb. С возрастанием степени упорядочения полевых шпатов трехфазная область расширится, как это показано стрелками на фиг. 5.

При температуре 600°С и таком же давлении для полностью разупорядоченной серии К-Rb полевых шпатов наблюдается полная смесимость (Ghelis, Lagache, 1972). При этом трехфазная область значительно сужается за счет существования в широком интервале концентраций однофазной области устойчивости смешанного К-Na-Rb полевого шпата (см. фиг. 5,б). Возрастание степени упорядочения приводит к расширению трехфазной области

за счет уменьшения концентраций насыщения в однофазной области K-Na-Rb-полевого шпата. Есть основания предполагать, что при достаточно высокой степени упорядочения для 600°C полная смесимость в K-Rb серии будет отсутствовать (Челищев, Борущкая, 1972), что приведет к появлению двухфазной области сосуществующих K- и Rb-полевых шпатов, такой же, как на фиг. 5, а.

При 700°C наблюдается полная смесимость не только в K-Rb серии, но и в K-Na серии щелочных полевых шпатов, что приводит к полному исчезновению трехфазной области и к сохранению частичной несмесимости только в Na-Rb серии щелочных полевых шпатов (см. фиг. 5, в). С возрастанием степени упорядочения следует ожидать значительного расширения области несмесимости в Na-Rb серии и появления трехфазной области за счет частичной несмесимости в K-Na серии щелочных полевых шпатов.

Приведенные обобщенные диаграммы фазовых соотношений в тройной системе щелочных полевых шпатов при 500, 600 и 700°C для полностью разупорядоченных образцов и анализ изменения фазовых соотношений с возрастанием степени упорядочения показывают, что концентрации насыщения щелочных полевых шпатов определяются не только внешними условиями (температурой, давлением), но и степенью упорядочения кремния и алюминия в алюмокремнекислородном каркасе. При этом возрастание степени упорядочения приводит к таким же изменениям фазовых соотношений, как и понижение температуры, т.е. к уменьшению концентраций насыщения, а следовательно, и появлению, и расширению двух- и трехфазных областей несмесимости. Это необходимо учитывать при использовании данных о составе полевых шпатов природных парагенезисов для оценки физико-химических условий минералообразования. Здесь имеется в виду полевошпатовый геотермометр Барта (Рябчиков, 1965; Iiyama et al., 1963), нефелин-полевошпатовый геотермометр Л.Л. Перчука (1970), использование линии сольвуса щелочных полевых шпатов в качестве геотермометра (Челищев, 1973) и др.

Кроме того, данные по зависимости концентрации насыщения K-полевого шпата по отношению к рубидию от степени упорядочения позволяют предполагать, что в природных парагенезисах наряду с распадом твердых растворов в серии K-Na полевых шпатов, приводящим к образованию микропертитов, может наблюдаться также распад твердых растворов в серии K-Rb полевых шпатов, связанный с понижением температуры и возрастанием степени упорядочения полевошпатового каркаса. При этом отсутствие указаний на наличие Rb-полевого шпата в качестве собственной кристаллической фазы в природных K-полевых шпатах с высоким содержанием рубидия может быть связано с трудностями диагностики.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. "Наука", 1970.  
Рябчиков И.Д. Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. "Наука", 1965.  
Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства щелочных полевых шпатов. - Геохимия, 1969, № 7.  
Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов. "Наука", 1973.  
Челищев Н.Ф., Борущкая В.Л. О зависимости максимальной обменной емкости от степени упорядочения K-полевого шпата. - Геохимия, 1972, № 3.  
Chelish M., Lagache M. Etude de l'équilibre entre les solutions hydrothermales et les feldspaths de la série  $KAlSi_3O_8$ - $RbAlSi_3O_8$  à 6000°C sous une pression de 1000 bars. - Bull. Soc. fr. Min. Cristallogr., 1972, 95, N 1.  
Iiyama S.I., Wyart J., Sabatier G. Equilibre des feldspaths et des plagioclases à 500, 600, 700 et 800°C sous une pression d'eau de 1000 bars. - Compt. rend., 1963, 256, N 24, p. 5016.

**В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, А. Н. Томащенко**  
**КООРДИНАЦИОННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ Al ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ**  
**ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ**

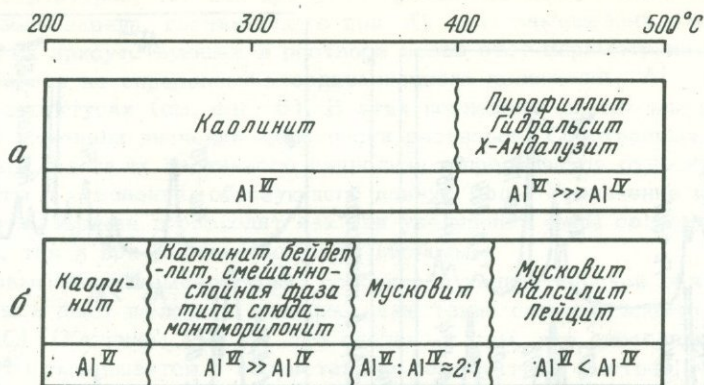
Кристаллохимический подход к изучению процессов преобразования глин и основанное на нем учение о глинистых минералах как универсальных индикаторах эпигенеза уже сейчас успешно используются литологами в практических целях (Коссовская, Шутов, 1971; Карпова, 1972). Благодаря этим работам выделены главнейшие семейства терригенных осадочных пород со свойственным для них набором минералов и определенной последовательностью их изменения. Однако направленность минералообразования пока недостаточно увязана с составом и свойствами минерализованных растворов. Решение этой задачи требует выбора таких кристаллохимических параметров, которые определялись бы главным образом характером гидротермальных растворов и, следовательно, могли бы служить индикаторами палеогидрохимических условий. Закономерное изменение минеральных ассоциаций позволяет разделить главнейшие семейства терригенных пород на три группы (см. таблицу), которые обнаруживают специфические минеральные ряды в зонах эпи-метагенеза. Анализ таблицы выявляет закономерное, различное для каждой группы пород изменение координационного положения Al среди стадийных минералов. В кварц-каолинитовых породах шестерная координация Al сохраняется на всех этапах эпи-метагенеза в ряду каолинит - диккит - пирофиллит. Иная картина наблюдается в породах, изобилующих нестойкими компонентами (вулканогенные граувакки, средние и основные аркозы). Фазы, обогащенные тетраэдрическим Al (анальцит, гейландит), появляются здесь уже на начальных этапах эпигенеза. Семейства литокластов и кислых аркоз характеризуются постепенным переходом Al из октаэдрической координации в тетраэдрическую в хорошо изученном стадийном ряду монтмориллонит - смешаннослойные минералы - слюды (Шутов и др., 1971). Кроме этого, выделенные группы пород существенно различаются по составу интерстиционных растворов (Коссовская, Шутов, 1971). В нашей работе мы попытались экспериментально расчленить воздействие ряда физико-химических параметров, определяющих свойства растворов, для определения направленности воздействия каждого из них и выявления механизма, контролирующего изменение координации Al в эпи-метагенетических процессах.

Состав минерализованных растворов. Главными минерализующими компонентами природных растворов для глин с преобладанием глино-

Изменение стадийных минералов главнейших семейств терригенных пород в зонах эпи-метагенеза (Коссовская, Шутов, 1971)

Стадия	Кварц-каолинитовые породы	Литокласты, кислые аркозы	Средние и основные аркозы, граувакки
Начальный эпигенез	Каолинит	Монтмориллонит	Монтмориллонит, вермикулит, анальцит, гейландит
Глубинный эпигенез	Диккит	Смешаннослойные минералы, гидрослюда	Ломонтит, диоктаэдрическая слюда
Ранний метагенез	Пирофиллит	Мусковит	Пренит, пумпеллит, мусковит
	↑ Al <sup>VI</sup>	Al <sup>VI</sup> ↓ Al <sup>IV</sup>	Al <sup>IV</sup> ↓ Al <sup>VI</sup>





Фиг. 3. Различия в преобразованиях каолинита в чистой воде (а) и растворе  $K_2CO_3$  (б). Экспозиция 24 час,  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$

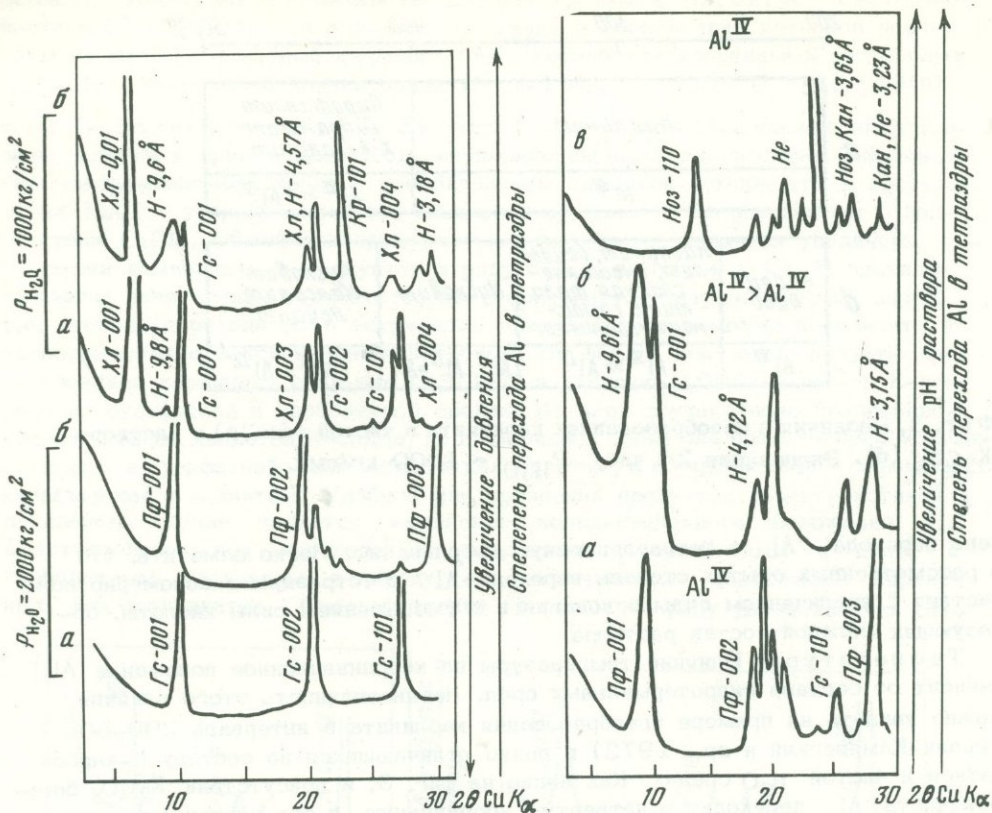
пень перехода Al в тетраэдрическую координацию. Легко заметить, что в рассмотренных опытах степень перехода Al в тетраэдры закономерно возрастает с увеличением силы основания и с уменьшением силы кислоты, образующих солевой состав раствора.

Температура. Влияние температуры на координационное положение Al зависит от состава гидротермальных сред. Неоднозначность этого влияния можно увидеть на примере преобразования каолинита в интервале 200–500°C (Франк-Каменецкий и др., 1972) в резко отличающихся по составу К-карбонатной и чистой  $H_2O$  средах. Как видно на фиг. 3, в присутствии  $K_2CO_3$  большая часть Al переходит в четвертую координацию, и его координация практически не меняется в присутствии дистиллированной воды. Таким образом, характер воздействия температуры опосредуется и направляется химическим составом растворов. Это согласуется и с природными наблюдениями, когда для различного типа пород и свойственных им растворов с увеличением температуры Al может оставаться в шестерной координации (кварц-каолинитовые породы) или постепенно переходить в тетраэдры (литокласты; см. таблицу).

Давление. О характере воздействия этого фактора можно получить некоторое представление при сравнении синтезов по рентгеноаморфным Al-Si гелям при  $P_{H_2O} = 1000$  и  $2000 \text{ кг/см}^2$  и постоянной  $T = 500^\circ\text{C}$  (фиг. 4).

При давлении 2 кбар продукты представлены пирофиллитом и гидральситом – фазами, содержащими Al только в октаэдрах, а при давлении 1 кбар синтезируются: гидральсит, смешаннослоистая фаза типа пирофиллит-бейделлит и Al-хлорит. Две последние фазы уже содержат небольшое количество Al в тетраэдрах. Как можно видеть, увеличение давления благоприятно для шестерной координации Al, но проявлено это воздействие слабо.

Кислотность-щелочность растворов. Направленность воздействия этого фактора изучали в опытах с исходными Al-Si гелями при постоянных  $T = 450^\circ\text{C}$  и  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$  в гидротермальных растворах, содержащих одинаковый эквивалент Na (0,05 г/экв), но различающихся по щелочности. В кислой  $NaCl + HCl$  (рН 2–5) среде формировались пирофиллит и гидральсит – фазы, имеющие Al только в октаэдрах (фиг. 5). В нейтральной  $NaCl$  среде продуктами были гидральсит и смешаннослоистая фаза типа пирофиллит-бейделлит. Последняя частично содержит Al в тетраэдрах и обменный Na. В щелочной  $NaOH$  среде продукты представлены каркасными алюмосиликатами – нефелином, канкринитом и нозеаном, в которых Al находится только в тетраэдрической координации и которые сильно обогащены Na. Как видно из этой серии экспериментов, различия в щелочности среды при-



Фиг. 4. Дифрактограммы продуктов преобразования Al-Si гелей состава каолинита (а) и пиррофиллита (б) при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  в опытах длительностью 3 суток и при давлении 1 и 2 кбар

Хл - Al - хлорит; Н - неупорядоченная смешаннослойная фаза типа пиррофиллит-бейделлит; Гс - гидральсит; Пф - пиррофиллит; Кр - кристобалит

Фиг. 5. Дифрактограммы продуктов преобразования Al-Si (1:3) геля при  $T = 450^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$  в гидротермальных растворах различной щелочности. Длительность опытов 3 суток

Н - неупорядоченная смешаннослойная фаза типа пиррофиллит-бейделлит; Пф - пиррофиллит; Гс - гидральсит; Ноз - нозеан; Нс - нефелин; Кан - канкринит  
а - NaCl + HCl, pH 2-5; б - NaCl, pH 7; в - NaOH, pH 12,5

водят к диаметрально противоположным результатам в отношении координации Al при постоянных прочих параметрах, что подчеркивает первостепенную значимость этого фактора.

Нам представляется, что причина различного поведения Al - его химическая амфотерность, вследствие которой в кислых растворах Al проявляет свойства основания с типичной для него шестерной координацией, а в щелочных - кислотные свойства, когда образуются алюминаты, для которых характерна четверная координация Al. Существование в растворе таких различных комплексов, которые участвуют в реакциях как строющие единицы, и определяет в значительной степени структурное положение Al в новообразованных фазах. Естественно предполагать, что влияние других рассмотренных выше факторов также опосредуется этим механизмом. Присутствие щелочных и щелочноземельных катионов способствует фиксации тетракоординированного Al в

слоистых структурах, так как при этом происходит компенсация отрицательного слоевого заряда, возникающего при  $Al \rightarrow Si$  замещениях. Однако без учета других присутствующих в растворе ионов этот параметр не контролирует pH растворов и не определяет координационного положения  $Al$  в новообразованных структурах (см. фиг. 5). В этих последних опытах мы внешним воздействием изменяли значение щелочности растворов. Собственный же pH растворов солей, из-за их частичного гидролиза, определяется относительной силой кислоты и основания, образующего данную соль. Увеличение щелочности среды в этом случае происходит как при увеличении силы солеобразующего основания, так и при уменьшении силы кислоты.

При повышенных температурах, особенно в надкритической области, гидролизуются и дают щелочную реакцию даже такие сильные электролиты, как  $NaCl$  и  $KCl$  (Калинин; 1973). Это связано с тем, что диссоциация соляной кислоты уменьшается с возрастанием температуры быстрее, чем диссоциация данных оснований (Барнс, Эллис, 1970). Для слабых кислот степень диссоциации с ростом температуры проходит через максимум, но при этом остается на несколько порядков ниже, чем диссоциация соляной кислоты (Масалович, 1970). Поэтому гидротермальные растворы карбонатов щелочей имеют большие значения pH, чем хлоридные растворы, что приводит к более успешному переходу  $Al$  в тетраэдры в первом случае. Таким образом, специфика воздействия солевого состава гидротерм на координационное положение  $Al$  имеет также кислотно-щелочную природу и осуществляется через гидролиз. Результаты наших экспериментов в гидротермальных растворах различных солей полностью согласуются с этим выводом. Следует только иметь в виду, что выявленная закономерность относится к процессам преобразования глин в условиях затрудненного обмена растворами (непроточная модель). Возрастание температуры минерализованных растворов воздействует как фактор, увеличивающий гидролиз солей, что в большинстве случаев увеличивает щелочность растворов и способствует переходу  $Al$  в четверную координацию. Влияние давления носит противоположный характер, так как с его увеличением гидролиз ослабевает (Барнс, Эллис, 1970). В случае неминерализованных растворов, которые как исключение могут наблюдаться для кварц-каолинитовых пород, в докритической области температура и давление действуют однонаправленно, увеличивая диссоциацию воды, что благоприятно для шестерной координации  $Al$  (при этом происходит понижение pH). В посткритических условиях повышение температуры при постоянном давлении ведет к увеличению pH, но отсутствие минерализации при этих температурах представляется маловероятным.

Подводя итог всему изложенному, можно отметить, что изучение координации  $Al$  позволяет с единых позиций рассматривать направленность изменений диоктаэдрических глинистых минералов в процессах эпи-метагенеза, в их непосредственной генетической связи с характером интерстиционных растворов. С этой точки зрения, координация  $Al$  носит индикаторные свойства и может служить показателем палеогидрохимических условий.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барнс Х.Л., Эллис А.Дж. Ионизация в водных растворах. - В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. "Мир", 1970.
- Калинин Д.В. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. Новосибирск, "Наука", 1973.
- Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. "Недра", 1972.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Проблема эпигенеза. - В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. "Наука", 1971.
- Масалович А.Л. Возможные причины эволюции кислотности постмагматических растворов на основании экспериментальных данных. - В кн.: Экспериментальное исследование процессов минералообразования. "Наука", 1970.

- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А., Нгуен Тат Чам, Кокорина Л.П. О влиянии анионов на преобразования каолинита и монтмориллонита в К содержащих гидротермальных средах. - Вестник ЛГУ, 1972, 24, № 4.
- Шутов В.Д., Дриц В.А., Сахаров Б.А. Динамика преобразования монтмориллонита в гидрослоду при региональном эпигенезе. - В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. "Наука", 1971.

*А. А. Годовиков, Н. А. Ильяшева, С. Н. Ненашева,  
Ж. Н. Федорова*

## НОВОЕ В МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУХИХ СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМ

При исследовании сухих сульфидных систем одна из основных трудностей связана с присутствием пара в свободном объеме ампулы, упругость которого может быть весьма заметной. Существенно и то, что состав пара обычно отличается от состава твердых сульфидов и их расплавов в сторону более высокого содержания легколетучих компонентов. Это имеет столь большое значение, что в условиях динамического вакуума можно добиться полного разложения некоторых минералов, таких как  $\text{HgS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , с потерей легколетучих компонентов. В замкнутом объеме ампулы пар над сульфидами может не только нарушать соотношение исходных компонентов в образце за счет инкогруэнтного испарения, но и изменять фазовый состав на поверхности за счет диффузии материала через газовую фазу (Боршевский, Ронков, 1971).

Это можно иллюстрировать результатами изучения системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{S}$  (Ильяшева, 1972), в которой к началу изотермического отжига синтезированных в расплаве образцов общей газовой фазой связаны неравновесные между собой конденсированные фазы с сильно отличающимися составом и упругостью собственных паров. В этих условиях начинается интенсивный массоперенос серы и сурьмы через газовую фазу, приводящий в сочетании с высокой диффузионной подвижностью меди к быстрому росту на поверхности образцов различных кристаллов: дигенита, тетраэдрита, стибивиттихенита, антимонита или сурьмы. В результате нарушается однородность распределения вещества в макрообъеме, и достижение равновесия в течение приемлемого времени становится невозможным.

С явлениями этого типа связано возникновение кристаллов различных висмутовых сульфосолей на поверхности образцов при отжиге, установленное при изучении систем:  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Годовиков и др., 1967),  $\text{PbSe}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Годовиков, Ненашева, Лейбсон, 1967),  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Федорова, 1972),  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Годовиков, Федорова, 1969). От состава газовой фазы и ее давления зависит, и часто весьма существенно, состав твердых растворов и характер фазовых ассоциаций. Это хорошо показано, например, в работах Бартона и Тулмина (Barton, Toulmin, 1966) для системы  $\text{ZnS}-\text{FeS}$  и И.С.Бабашева (1971) для системы  $\text{Fe}-\text{S}$ .

В связи с этим, с одной стороны, экспериментаторы делают попытки определения упругости пара и его элементарного состава (Бабашев, 1971; Исакова, 1963; Веселовский, 1942; Господинов и др., 1970; Господинов, Пашинкин, 1973 и др.), с другой - стремятся вести опыты с максимальным сокращением свободного объема, когда паровой фазой можно пренебречь (Maske, Skinner, 1972; Moh, Taylor, 1971).

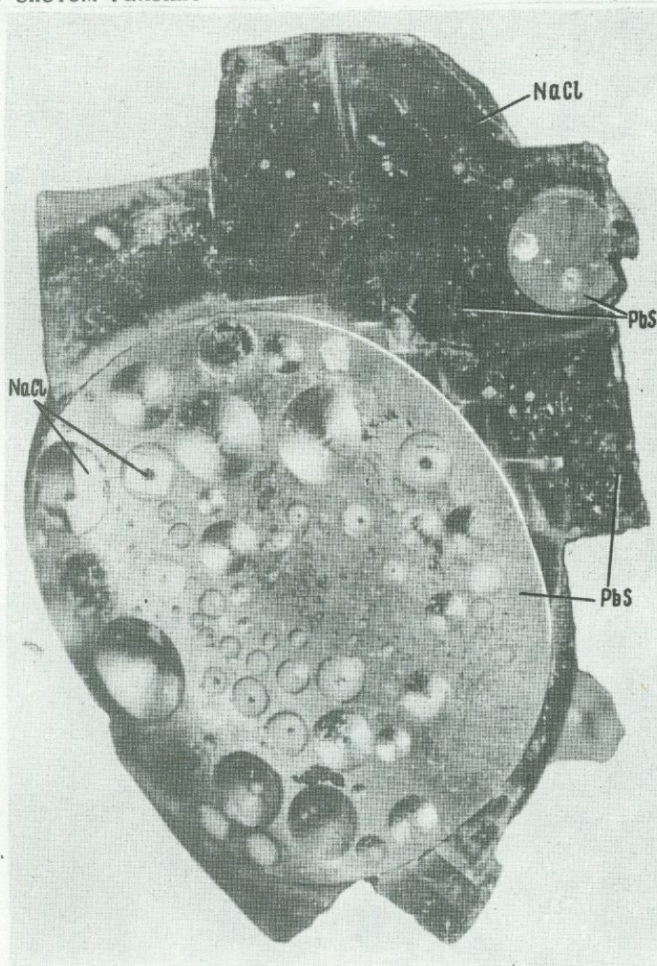
Для сокращения свободного объема в ампулы поверх пробы чаще всего помещают кварцевый или стеклянный стержень. Но и в этом случае вследствие уменьшения объема образца при сплавлении появляется свободный объем, которым обычно пренебрегают (Maske, Skinner, 1972). Однако он часто вполне достаточен, чтобы наблюдался массоперенос через газовую фазу, о чем и

свидетельствуют приведенные выше примеры появления кристаллов сурьмяных и висмутовых сульфосолей и различных сульфидов на поверхности образцов.

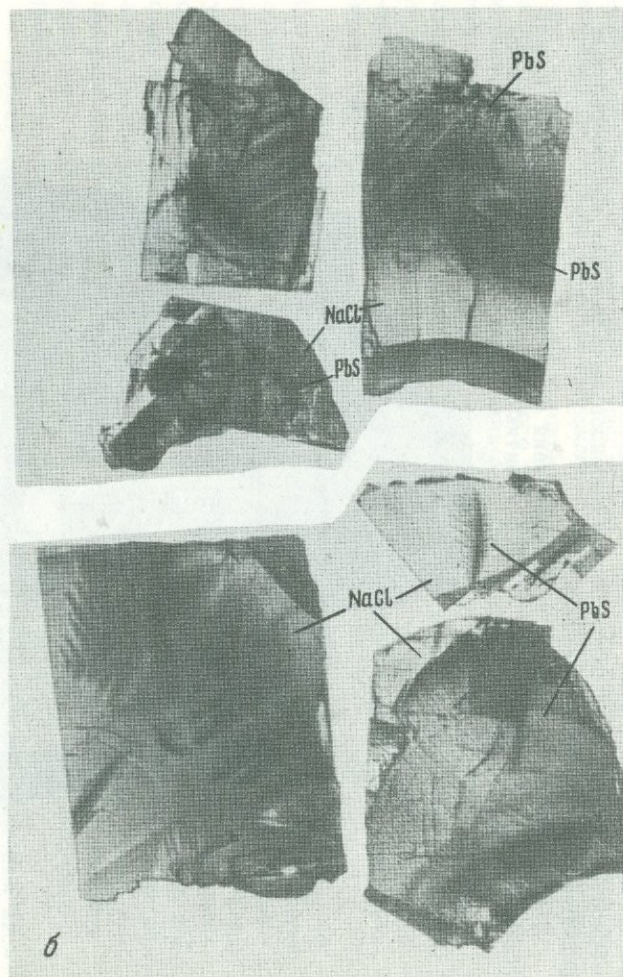
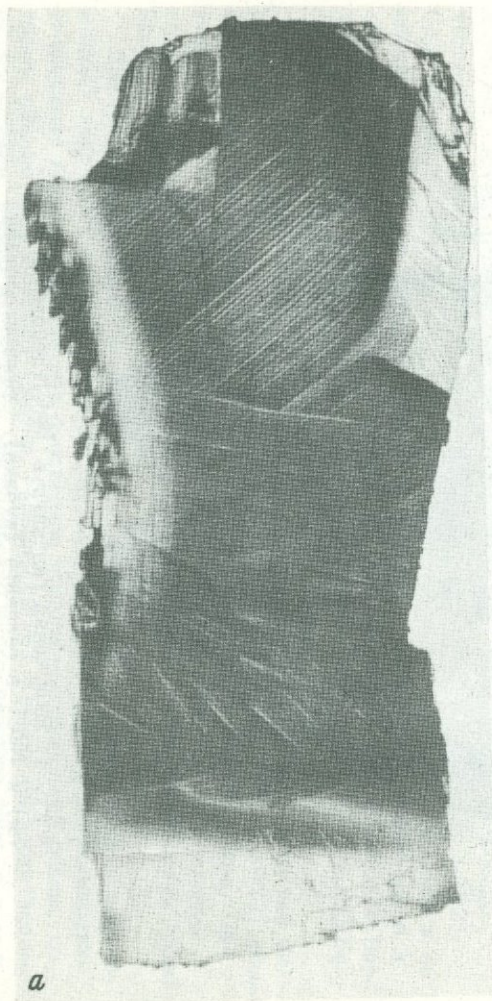
Из широко используемых с указанной целью методов надо отметить применение различных легкоплавких веществ, которые рассматриваются как индифферентные по отношению к сульфидам. Это окись бора, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, низкоплавкие эвтектические смеси хлоридов. Эти вещества образуют легкоплавкую пробку над образцом и практически сводят на нет свободный объем над ним.

Хлориды и особенно их смеси эвтектического состава впервые при исследовании сульфидных систем применил Скиннер (Skinner, 1965), а затем Бурман (Bourman, 1967) и Шпрингер (Springer, 1971). Наиболее обстоятельно применение их рассмотрено Мо и Тейлором (Moh, Taylor, 1971). При этом все авторы считали подобные вещества инертными по отношению к сульфидам, и лишь Шпрингер (Springer, 1971) отметил, что расплав хлоридов выщелачивает медь из образцов ряда айкинит - висмутин. Какие-либо иные подробности проведения этих опытов не сообщаются, нет и доказательств правомерности рассмотрения окиси бора и хлоридов металлов как индифферентных веществ по отношению к сульфидам.

Для выяснения характера взаимодействия солей с сульфидами было начато исследование систем галенит - NaCl и антимонит - NaCl. Получены образцы

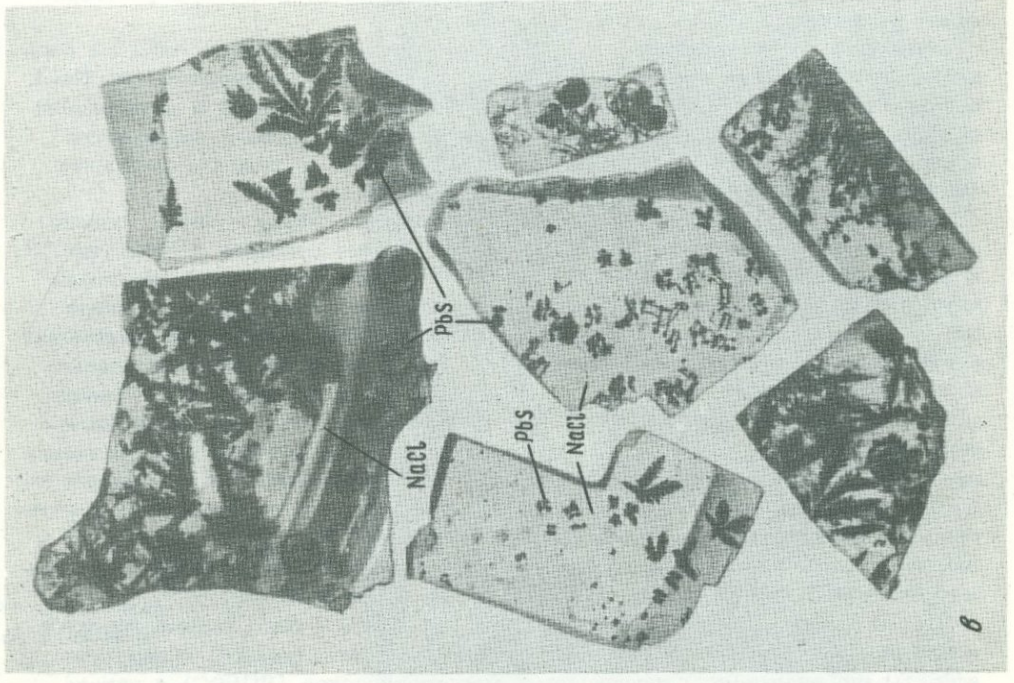
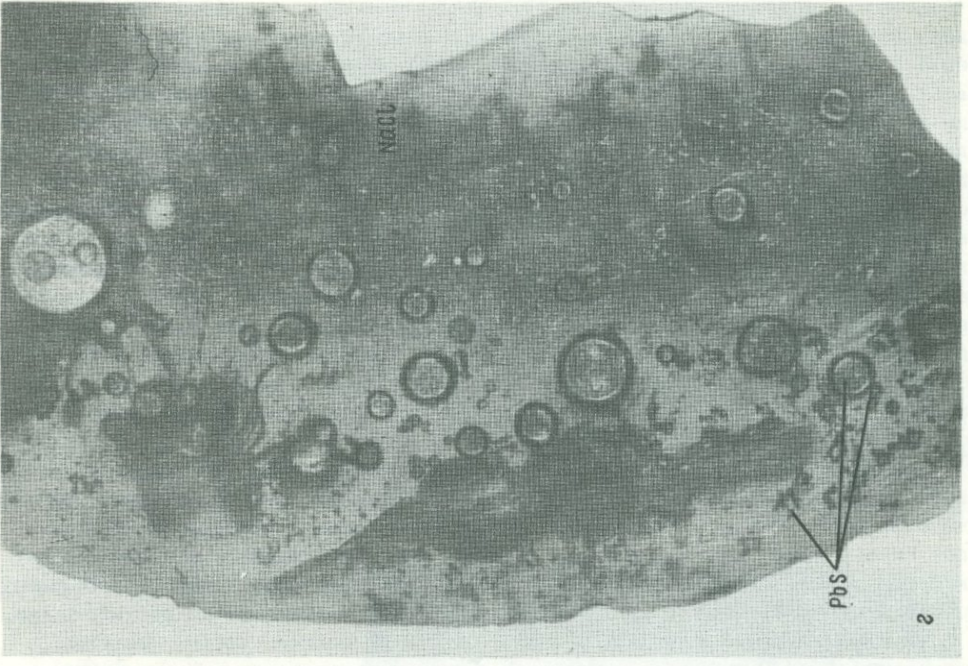


Фиг. 1. Включения галенита в NaCl (дендриты, капли) и NaCl в галените (кубики). Образец состава 50 мол.% PbS + 50 мол.% NaCl, увел. 20



Фиг. 2. Различные формы включений галенита в NaCl (в мол.%) при разных составах образцов

а - волосовидные включения PbS, состав: 0,25 PbS + 99,75 NaCl, увел. 12;  
 б - волосовидные включения и дендриты PbS, состав: 0,5 PbS + 99,5 NaCl, увел. 16;  
 в - дендриты и капли PbS, состав: 50 PbS + 50 NaCl, увел. 16;  
 г - усы PbS, состав: 10 PbS + 90 NaCl, увел. 10



с изменением составов через 10 мол.%; в областях, близких к крайним членам – через 1 мол.% и меньше.

В системе галенит – соль во всех образцах в жидком состоянии наблюдалось разделение галенита и соли. Оказалось, что это не простое расслаивание двух инертных жидкостей, так как в соли были обнаружены включения галенита (фиг. 1), а в галените из нижней части образца – включения  $\text{NaCl}$ . Во всех опытах закристаллизовавшийся  $\text{NaCl}$  имеет окраску от светло-желтой до почти черной. Интенсивность окраски зависит от количества галенита, входящего в  $\text{NaCl}$  либо изоморфно, либо в виде диспергированных механических примесей. Характер включений галенита в соли зависит от содержания его в образце. При 0,25 мол.%  $\text{PbS}$  он выделяется в виде тончайших волосовидных включений, часто параллельных друг другу (фиг. 2, а). С увеличением содержания галенита наряду с волосовидными включениями появляются тончайшие ажурные дендриты (см. фиг. 2, б). При содержании галенита больше 1 мол.% волосовидные включения галенита исчезают и появляются его более массивные дендриты и даже капли. Часто капли окружены венчиком дендритов  $\text{PbS}$  (см. фиг. 2, в). Дендриты галенита встречаются как внутри соли, так и на ее поверхности. На поверхности соли галенит часто выделяется в виде усов (см. фиг. 2, г).

В образцах с небольшим количеством галенита включения его находятся не во всех участках соли. Некоторые участки их не содержат, хотя окрашены в светло-желтый цвет. Примесь  $\text{PbS}$  в этих участках не обнаруживается не только под биноклем, но и рентгенографически. Это свидетельствует либо о тонкодисперсном характере включений, изменяющих цвет соли, либо о небольшой растворимости галенита, хотя рентгенографически последнее не подтверждено.

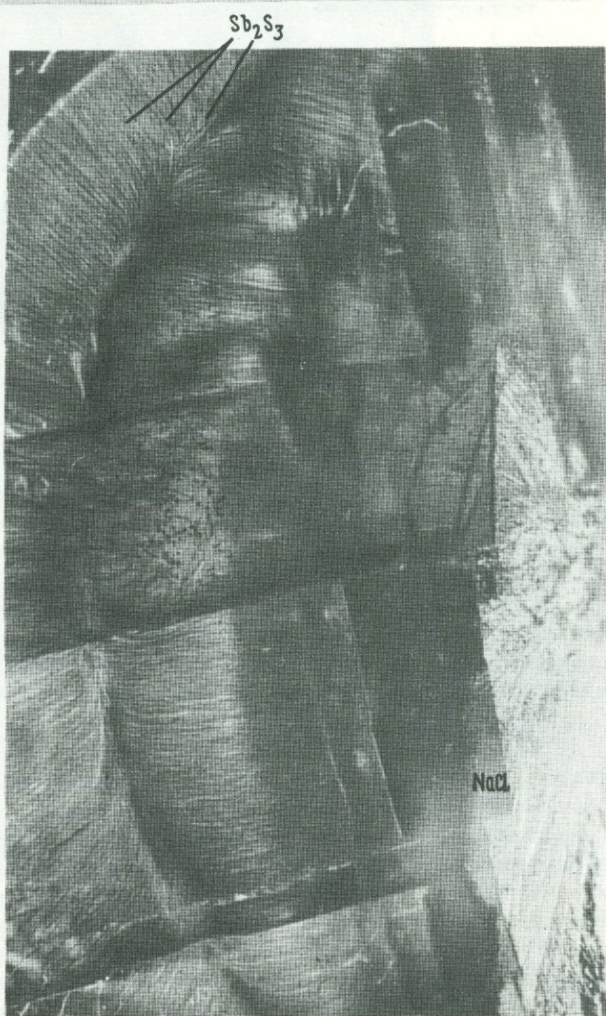
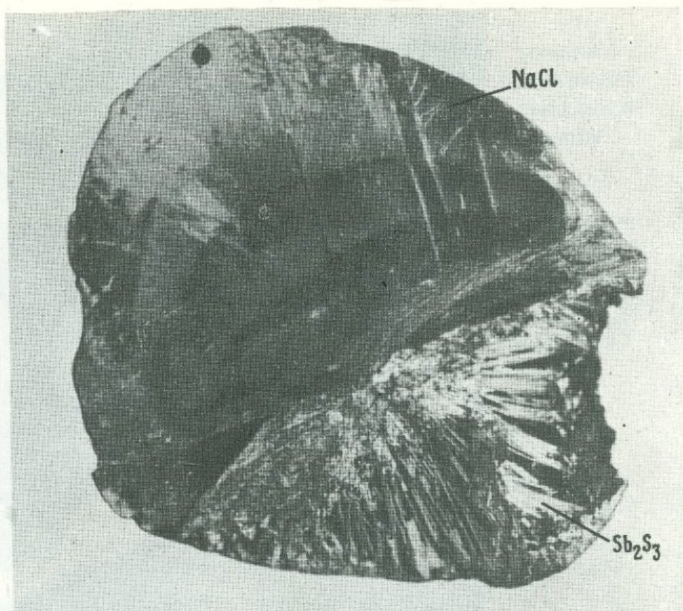
На термограммах галенита и соли, взятых из опытов, кроме эффектов плавления ( $1109$  и  $806^\circ\text{C}$  соответственно), присутствуют и более низкотемпературные эффекты ( $1098$  и  $798^\circ\text{C}$ ), соответствующие горизонталям: монотектической –  $1098^\circ\text{C}$  (в области, близкой к галениту) и эвтектической –  $798^\circ\text{C}$ . Температура плавления галенита снижается с  $1129$  до  $1109^\circ\text{C}$ , а  $\text{NaCl}$  – с  $816$  до  $806^\circ\text{C}$ , что может указывать на некоторую растворимость галенита в  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaCl}$  в галените.

Приведенные результаты показывают, что в системе  $\text{PbS} - \text{NaCl}$  в расплавленном состоянии происходит ликвация с заметной растворимостью  $\text{NaCl}$  в галените и галенита в  $\text{NaCl}$ . Это приводит при охлаждении и затвердении образца к рассеиванию галенита по объему  $\text{NaCl}$ . Кроме того, намечается ограниченная взаимная растворимость  $\text{PbS}$  и  $\text{NaCl}$  в твердом состоянии (менее 0,25 мол.%).

Аналогичные результаты получены для системы  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{NaCl}$ , однако в этом случае наблюдается более четкое разделение сульфида и соли (фиг. 3). В нижней части образца видны хорошо образованные игольчатые кристаллы антимонита, в верхней –  $\text{NaCl}$ , причем в соли почти параллельно границе  $\text{NaCl}$  с антимонитом расположены полосы включений антимонита. Антимонит в этих полосах (фиг. 4) выделяется в виде тончайших взаимопараллельных волосков, распадающихся часто на мельчайшие капельки (фиг. 5). С уменьшением содержания  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  в образце уменьшается плотность таких включений, характер же выделений не изменяется, что хорошо видно из сравнения фиг. 4 и 5. Рентгенографическое исследование антимонита и  $\text{NaCl}$  не позволило обнаружить заметных изменений величин  $d/n$ . В то же время на рентгенограмме участков соли без видимых включений  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , но окрашенных в лимонный цвет, имеются рефлексы  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Следовательно, окраска соли может быть обусловлена тонкодисперсными включениями  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Термическим анализом образцов системы  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{NaCl}$ , кроме эффектов плавления для  $\text{NaCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $816$  и  $546^\circ$  соответственно), обнаружены эффекты, по-видимому, относящиеся к монотектической ( $806^\circ\text{C}$ ) и эвтектической ( $509^\circ\text{C}$ ) горизонталям. Температура плавления соли, равномерно окрашенной без видимых включений  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , равна  $816^\circ\text{C}$ , т.е. такая же, как

Фиг. 3. Расслоение образца  $Sb_2S_3 + NaCl$  на  $Sb_2S_3$  (нижняя часть образца с раздельно-лунистой структурой) и  $NaCl$  (верхняя часть) и полосы включений антимонита в  $NaCl$ . Состав: 90 мол.%  $NaCl + 10$  мол.%  $Sb_2S_3$ , увел. 6



Фиг. 4. Строение полос включений  $Sb_2S_3$  в  $NaCl$ . Состав: 90 мол.%  $NaCl + 10$  мол.%  $Sb_2S_3$ , увел. 18



Фиг.5. Волосовидные и цепочечно-капельвидные включения  $Sb_2S_3$  в NaCl Состав: 99,5 мол.% NaCl+0,5 мол.%  $Sb_2S_3$ , увел. 18

для чистого NaCl, что также указывает на отсутствие заметной растворимости  $Sb_2S_3$  в NaCl в твердом состоянии. Рассеивание  $Sb_2S_3$  по объему NaCl является результатом их взаимной растворимости в жидком состоянии.

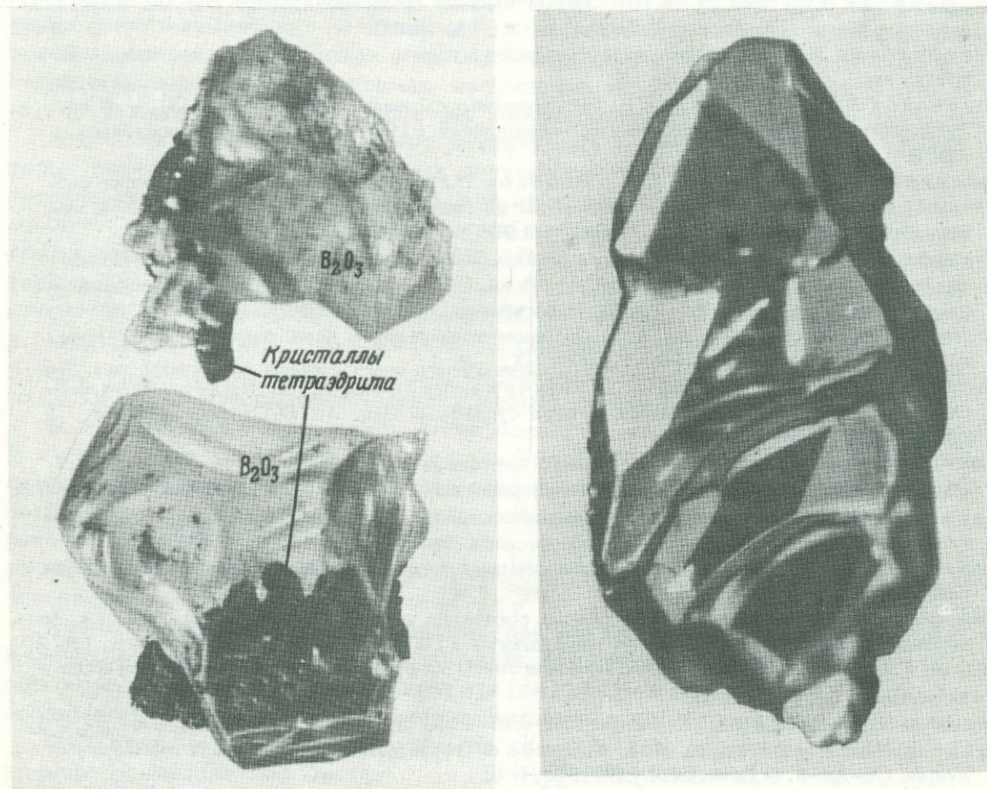
Из различных эвтектик, применяемых в настоящее время при исследовании сульфидных систем, мы остановились на эвтектике LiCl - KCl (температура плавления 358°C при 41 мол.% KCl). Работа с этой эвтектикой оказалась сложной из-за того, что LiCl сильно гигроскопичен. Поэтому пришлось специально отработать методику приготовления и загрузки сухой эвтектической смеси.

Исследовали поведение халькозина, висмутина и виттихенита в расплаве эвтектики LiCl - KCl при 500°C. После опыта застывшая эвтектика, покрывающая образец сверху, внешне почти не отличалась от исходной. Однако после растворения ее в дистиллированной воде обнаружен осадок черного мелкозернистого материала. Рентгенографическое его изучение показало, что в случае халькозина и висмутина это халькозин и висмутин соответственно. Количество их достигают 0,5 вес.%. Виттихенит же в эвтектике растворяется инконгруэнтно. В расплав переходит преимущественно сульфид меди (до 6 вес.%), который выделяется при охлаждении в виде джурлеита. Интересно, что в опытах с висмутином на стенках ампулы выше эвтектики выросли игольчатые кристаллы висмутина.

Применение окиси бора в качестве жидкой пробки также осложнено тем, что она легко поглощает влагу и, кроме того, легко сплавляется с кварцем. Последнее ведет к растрескиванию ампул при охлаждении и преждевременной разгерметизации образцов. Поэтому исходную окись бора предварительно обезвоживали путем нагревания до температур 850–900°C, а опыты проводили в ампулах с двойными стенками.

Наблюдения показали, что окись бора хорошо заполняет форму, начиная с температуры 400°C и выше. Не обнаружено никакой реакции между окисью бора и образцом до температуры 800°C. Выше этой температуры в ряде случаев внутри окиси бора вокруг образца возник оранжевый ореол окиси меди. Образцы не слипаются с окисью бора, хорошо отделяются, поверхность образцов чистая. Будучи переплавленными под окисью бора, образцы делаются более плотными без пор и поверхностных раковин, с зеркально блестящей поверхностью. Окись меди может появиться в результате либо присутствия небольшого количества влаги в окиси бора, либо растворения в окиси бора окисной пленки с поверхности образца.

Предварительные результаты изучения системы  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$  под окисью бора показали, что фазовые ассоциации, полученные в новых условиях эксперимента, отличаются от тех, которые получены по обычной ампульной методике (Ильяшева, 1971). Так, если при 550°C фазовые ассоциации, образовавшиеся под  $\text{V}_2\text{O}_3$ , соответствовали таковым, полученным без  $\text{V}_2\text{O}_3$ , то при 500°C вместо стибивиттихенита в образцах присутствует тетраэдрит, т.е. поле последнего расширяется. Кроме того, отжиг образцов ряда  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 - \text{Cu}_3\text{SbS}_4$  под слоем окиси бора при 530°C в течение месяца привел к росту на их поверхности кристалликов тетраэдрита (фиг. 6, 7).



Фиг. 6. Кристаллы тетраэдрита, появившиеся на границе окиси бора со слитком и внутри окиси бора, увел. 20

Фиг. 7. Один из кристаллов тетраэдрита, показанных на фиг. 6, увел. 200

Проведенная работа показывает, что ни одно из рассмотренных веществ не является индифферентным по отношению к сульфидам. В большинстве случаев сульфиды заметно растворяются в расплавах солей. Характер растворимости простых сульфидов, естественно, будет для каждого различен, большинство сложных сульфидов и сульфосолей должны растворяться инконгруэнтно. Последнее в приведенных выше примерах отмечено для виттихенита. Кроме того, сульфиды, очевидно, могут частично изоморфно входить в твердую соль. То же можно сказать и относительно изоморфного вхождения соли в сульфид. Использование соли или окиси бора изменяет состав всей системы, поэтому результаты по фазовым ассоциациям и полям устойчивости отдельных фаз в этих условиях нельзя считать идентичными тем, которые получены для систем без солей или окиси бора. На это особо следует обратить внимание, поскольку усложнение системы в общем случае обязательно должно вызвать изменение основных термодинамических характеристик. В первую очередь, это должно отразиться на составе твердых растворов, характере фазовых ассоциаций, термодинамических границах их устойчивости. Поэтому во всех случаях необходимо доказать инертность дополнительного компонента, добавляемого в систему, даже если он не входит в состав твердых фаз.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бабашев И.С. Исследование диаграмм состояния системы железо - сера в координатах состав - температура - давление. Автореф. канд. дисс. М., 1971.
- Борщевский А.С., Роенков Н.Д. Некоторые особенности поведения разлагающихся веществ в неизотермических условиях. - Докл. АН СССР, 1969, 188, № 3.
- Борщевский А.С., Роенков Н.Д. Новый вариант компенсационного способа измерения давления пара. - Заводская лаборатория, 1971, № 10.
- Веселовский Б.К. Упругость пара сульфидов сурьмы, свинца, кадмия и цинка. - Ж. прикл. хим., 1942, XV, вып. 6.
- Годовиков А.А., Федорова Ж.Н. Исследование системы  $Cu_2S-PbS-Bi_2S_3$ . - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969.
- Годовиков А.А., Ненашева С.Н., Лейбсон Р.М. Экспериментальное изучение системы  $PbSe-Bi_2S_3$ . - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. V. Новосибирск, "Наука", 1967.
- Годовиков А.А., Кляхин В.А., Федорова Ж.Н., Лейбсон Р.М. Экспериментальное изучение системы  $PbS-Bi_2S_3$ . - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. V. Новосибирск, "Наука", 1967.
- Господинов Г.Г., Пашинкин А.С. Давление насыщенного пара твердого  $AsS$ . - Изв. АН СССР, серия неорг. матер., 1973, IX, № 1.
- Господинов Г.Г., Пашинкин А.С., Бончева-Младенова З., Новоселова А.В. Определение давления насыщенного пара сурьмы. - Изв. АН СССР, серия неорг. матер., 1970, VI, № 7.
- Ильяшева Н.А. Исследование диаграммы состояния системы  $Cu_2S-Sb_2S_3$ . - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970 гг.). Новосибирск, 1971.
- Ильяшева Н.А. Исследование диаграммы состояния системы  $Cu_2S-Sb_2S_3-S$  и химический состав тетраэдритов. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1972.
- Исакова Р.А. Давление пара сульфидов цветных металлов. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1963.
- Федорова Ж.Н. Исследование диаграммы состояния системы  $Cu_2S-Bi_2S_3$ . - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970-1972 гг.). Новосибирск, 1972.
- Varton P.B., Toulmin P. III. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. - Econ. Geol., 1966, 61, N 5.
- Bourman R.S. Subsolidus studies in the  $ZnS-FeS-FeS_2$  system. - Econ. Geol., 1967, 62, N 5.
- Maske S., Skinner B. Studies of the sulfosalts of copper. I. Phases and phase relations in system Cu-As-S. - Econ. Geol., 1972, 66, N 6.
- Moh G., Taylor L. Laboratory techniques in experimental sulfide petrology. - Neues Jahrb. Mineral., 1971, N 10.
- Skinner B. The system arsenic-antimony. - Econ. Geol., 1965, 60, N 2.
- Springer G. The synthetic solid-solution series  $Bi_2S_3-BiCuPbS_3$  (Bismutinite-Aikinite). - Neues Jahrb. Mineral., 1971, N 1.

## ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ (на примере рудных систем)

Под рудными следует понимать такие системы, в которых в качестве одного или нескольких компонентов содержатся металлы и металлоиды. Многие фазы таких систем идентичны минералам, возникающим в эндогенных месторождениях из гидротермальных растворов или специальных "рудных расплавов". К рудным, следовательно, принадлежат не только сульфидные, но и металл-кислородные, металл-силикатные, фосфатные, арсенидные и боратные системы (например, TR и Sn-боратные). Фазовые соотношения в сухих рудных системах особенно интенсивно изучаются в последние 30 лет. Наиболее полный обзор изученности сухих сульфидных систем сделан Куллерудом (Kullerud, 1964, 1970), а сухих фосфатных, боратных, металл-кислородных и металл-силикатных систем — группой под руководством Н.А. Торопова (Торопов и др., 1965, 1970).

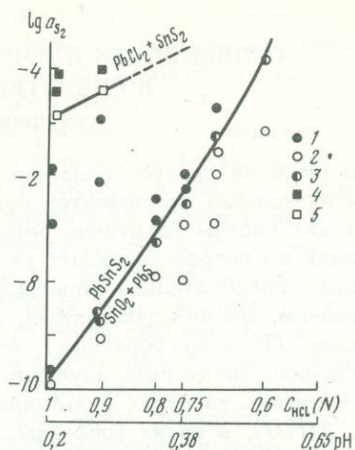
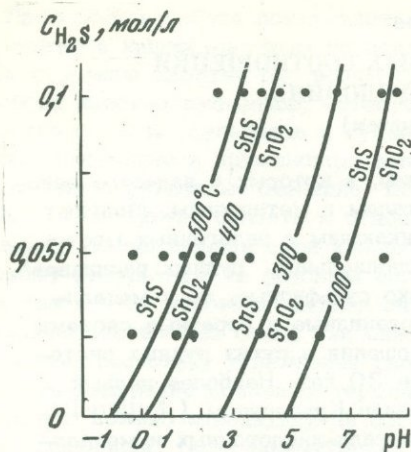
Число изученных рудных систем с  $H_2O$  или другими водными растворителями при повышенных  $T$  и  $P$  все еще невелико, хотя именно они дают самую ценную информацию о фазовых равновесиях в условиях, близких к природным, и позволяют наиболее полно использовать экспериментальные данные для минералогии и объяснения генезиса рудных месторождений. Изучение гидротермальных систем связано со значительными техническими и методическими трудностями: сложностью выбора жаропрочных и в то же время коррозионноустойчивых материалов для сосудов высокого давления, трудностью контроля и измерения таких физико-химических величин, как pH, Eh, концентрации (активности) компонентов при заданных  $T$  и  $P$  и др. Несмотря на это изучение равновесий в гидротермальных рудных системах, несомненно, оправданно, так как в отличие от большинства сухих систем они хорошо моделируют природные процессы.

Это особенно важно для низкотемпературных условий ( $< 500^\circ C$ ), при которых равновесие в сухих системах достигается чрезвычайно медленно — в течение многих месяцев. Например, для достижения равновесия в сухой системе Sn-S при  $300^\circ C$  необходимо около 6 месяцев, а при  $80^\circ C$  оно не было достигнуто даже через 1,5 года (Moh, 1969). В этой же системе с учетом водных растворов (10%  $NH_4Cl$  и 0,5–1 н. HCl) равновесие при  $300^\circ C$  достигается уже через 2 месяца (Некрасов, Сипавина, 1973). Точно так же в сухой системе ZnS-FeS при  $600^\circ C$  равновесие наступает только через 4,5–5 месяцев, а в присутствии растворов  $NH_4Cl$  (1M) и NaCl (2M) — лишь за 350 и 450 час соответственно (Сорокин, Безмен, 1973).

В гидротермальных системах легче осуществлять и контроль за равновесием. В сухих системах время достижения равновесия определяется по неизменности состава твердых фаз при разной экспозиции опыта, что часто методически затруднено. В гидротермальных рудных системах контроль за достижением равновесия можно осуществлять, кроме того, и по неизменности состава раствора (содержания в нем компонентов) при разной экспозиции опытов, что аналитически значительно проще.

Кроме увеличения скорости реакции, при изучении равновесий в гидротермальных рудных системах можно получить важную для рудообразования информацию о роли кислотности-щелочности (pH) среды в ходе реакции и в момент осаждения фазы из раствора и о влиянии на равновесие активности компонентов.

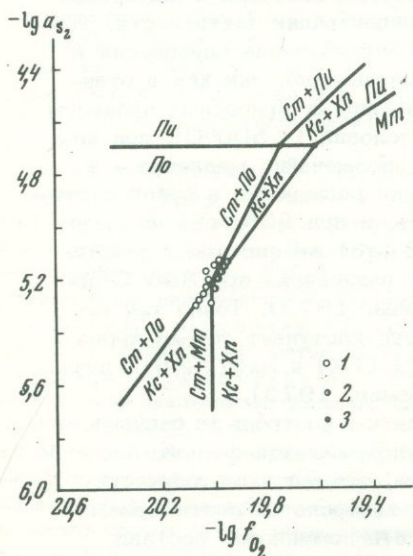
Так, влияние величины pH растворов на равновесия изучалось нами на примере Sn-содержащих систем Sn-S- $H_2O$ , PbS-SnS- $H_2O$  и Cu-Fe-Sn-S- $H_2O$ , в которых стабильны SnS,  $Sn_2S_3$ ,  $SnS_2$  и  $SnO_2$ ; PbS, SnS,  $PbSnS_2$  и  $SnO_2$ ;  $CuFeS_2$ ,  $Fe_{1-x}S$ ,  $FeS_2$ ,  $Cu_2FeSnS_4$ ,  $Fe_3O_4$  и  $SnO_2$  соответственно (фиг. 1–3). Как следует из фиг. 1–3, в гидротермальных условиях окисно-сульфидные равновесия в значительной мере определяются pH ра-



Фиг. 1. Зависимость положения линии равновесия  $\text{SnO}_2\text{--SnS}$  от pH растворов (при  $E_h = \text{const}$ )

Фиг. 2. Зависимость линии моновариантного равновесия касситерит + галенит = тиллит от pH и  $a_{\text{S}_2}$  для  $T = 400^\circ\text{C}$

1 - опыты, в которых устойчив тиллит ( $\text{PbSnO}_2$ ); 2 - опыты, в которых устойчивы касситерит ( $\text{SnO}_2$ ) и галенит ( $\text{PbS}$ ); 3 - опыты, в которых равновесна ассоциация  $\text{SnO}_2 + \text{PbS} + \text{PbSnS}_2$ ; 4 - опыты с хлоридом свинца ( $\text{PbCl}_2$ ) и берндтитом ( $\text{SnS}_2$ ); 5 - опыты, в которых равновесны  $\text{PbSnS}_2 + \text{PbCl}_2 + \text{SnS}_2$



Фиг. 3. Зависимость положения моновариантных реакций с участием станнина ( $\text{Cm}$ ), пирита ( $\text{Pu}$ ), пирротина ( $\text{Po}$ ), магнетита ( $\text{Mm}$ ), халькопирита ( $\text{Xn}$ ) и касситерита ( $\text{Kc}$ ) от концентрации  $\text{HCl}$  и  $a_{\text{S}_2}$  при  $T = 500^\circ\text{C}$

1 - опыты с ассоциацией  $\text{Cm} + \text{Po} + \text{Kc} + \text{Xn}$ ; 2 - опыты с ассоциацией  $\text{Mm} + \text{Kc} + \text{Xn} + \text{Cm}$ ; 3 - опыты с ассоциацией  $\text{Cm} + \text{Pu} + \text{Po} + \text{Xn}$  или  $\text{Cm} + \text{Pu} + \text{Po} + \text{Mm}$

створов. С возрастанием pH (при заданных  $T$  и  $P$ ) равновесия в общем случае смещаются в сторону образования окислов, т.е. во всех трех изученных системах при увеличении щелочности растворов расширяются поля стабильности фаз с участием касситерита ( $\text{SnO}_2$ ). В кислых растворах ( $\text{pH} < 3$ ) и восстановительной среде  $\text{SnO}_2$  не стабилен и вместо него отлагаются сульфиды олова (станнин, тиллит, герценберgit и др.). Только в умеренно кислых растворах  $\text{SnO}_2$  может ассоциировать с  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , халькопиритом и галенитом, что и имеет место в близких условиях при формировании руд месторождений касситерит-сульфидной формации.

Понижение температуры приводит в общем случае к смещению окисно-сульфидных равновесий в сторону расширения полей устойчивости сульфидов. Поэто-

му в Sn-содержащих системах касситерит при высокой температуре может отлагаться даже из кислых, богатых сероводородом растворов, в то время как в низкотемпературных условиях ( $T \leq 200^\circ\text{C}$ ) он вытесняется сульфидами олова даже в слабосернистых нейтральных растворах. Следовательно, на окисно-сульфидные равновесия в рассмотренном случае влияют в основном  $T$  и активность ионов  $\text{H}^+$

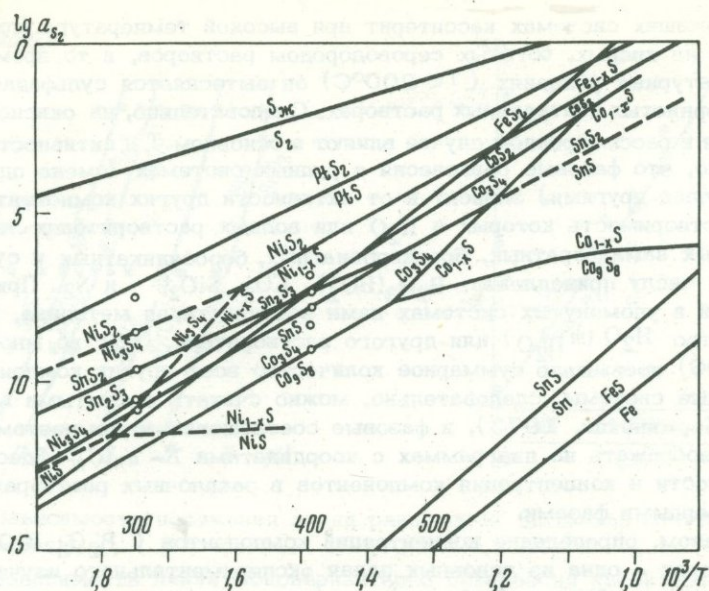
Естественно, что фазовые равновесия в рудных системах (смена одних сульфидов или окислов другими) зависят и от активности других компонентов, особенно тех, растворимость которых в  $\text{H}_2\text{O}$  или водных растворителях значительна. В изученных нами боратных, борокарбонатных, боросиликатных и сульфидных системах к их числу принадлежат  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{BO}_2^-)$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{S}_2$ . При изучении равновесий в упомянутых системах нами избрана такая методика, при которой количество  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ) или другого растворителя ( $m_{\text{P}}$ ) во много раз (от 30 до 100) превышало суммарное количество всех других компонентов ( $m_{\text{K}}$ ). Изученные системы, следовательно, можно считать открытыми в отношении  $\text{H}_2\text{O}$  (Коржинский, 1973), и фазовые соотношения в них поэтому целесообразно изображать на диаграммах с координатами  $T - a_{\text{K}}(C_{\text{K}})$ . Здесь  $a_{\text{K}}$  и  $C_{\text{K}}$  — активности и концентрации компонентов в закалочных растворах, равновесных с твердыми фазами.

Таким образом, определение концентраций компонентов ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{S}_2$  и др.) в растворах — одна из основных задач экспериментального изучения равновесий. Содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в растворах редкоземельных и кальцийсодержащих боратных и боросиликатных систем типа  $\text{MeO}$  (или  $\text{Me}_2\text{O}_3$ ) —  $\text{SiO}_2$  —  $\text{B}_2\text{O}_3$  —  $\text{H}_2\text{O}$  определяется прямыми аналитическими методами (Некрасов и др., 1970; Некрасова, Некрасов, 1973). Содержание  $\text{CO}_2$  в растворах систем типа  $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (в равновесии с сахаритом, курчатовитом, кальцийборитом, ссайбелитом, сибирскитом и др.) оценивалось нами расчетным путем (Некрасов, Малинко, 1973), исходя из баланса загружаемых в автоклав (или ампулу) веществ ( $\text{CaCO}_3$ , шавелевой кислоты или сухого льда) и получаемых после опытов продуктов.

Методически наиболее трудна оценка активности  $\text{S}_2$  в растворах, равновесных с сульфидами и окислами Fe, Sn, Cu и Pb в изученных сульфидных системах. Для количественного определения  $a_{\text{S}_2}$  в растворах сульфидных систем мы использовали пирротинный индикатор и сульфидные буферы. Буферы должны отвечать следующим требованиям: а) содержащие их металлы (например, Ni, Co, Pt и др.) не входят в решетку исследуемых соединений в количествах, влияющих на размеры параметров решетки образующихся фаз; б) термодинамика буферных пар должна быть хорошо изучена. При исследовании равновесий в Sn-содержащих сульфидных системах этим требованиям соответствовали такие буферные пары, как  $\text{Ni}_7\text{S}_6$  — миллерит,  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$  — миллерит,  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$  — полидимит,  $\text{Ni}_{1-x}\text{S}$  — ваэсит, полидимит — ваэсит,  $\text{Co}_9\text{S}_8$  — линнеит, Pt — куперит,  $\text{PtS}_2$  — куперит, халькопирит — борнит + пирит и галенит + магнетит — пирит + ангелит.

С их помощью в системах Fe — Sn — S — HCl, Fe — Cu — Sn — S — HCl и PbS — SnS — HCl нами определена  $a_{\text{S}_2}$  в растворах и построены количественные фазовые диаграммы в координатах  $a_{\text{S}_2} - \text{pH} \cdot (C_{\text{HCl}})$  и  $a_{\text{S}_2} - T$  (фиг. 4).

Еще более сложна и трудна методика одновременного определения  $a_{\text{S}_2}$  и  $f_{\text{O}_2}$  в рудных системах, т.е. оценка режима кислорода — серы в процессе рудообразования. Известный метод двойных (Pt—Au) ампул (ампула в ампуле) для этой цели малопригоден, так как введение в сульфидную систему нескольких кислородных и сульфидных буферов усложняет интерпретацию экспериментальных данных вследствие увеличения в ней числа компонентов. Целесообразно использование своеобразных пар окисно-сульфидных буферов, одной из которых является  $\text{Fe}_{1-x}\text{S} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ . Термодинамика равновесия магнетит — пирротин хорошо изучена. По составу  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (при заданных  $T$  и  $P$ ) легко оценить  $a_{\text{S}_2}$ , а постановкой опытов вдоль линии моновариантного рав-



Фиг. 4. Диаграмма фазовых равновесий в системе Fe-Sn-S-HCl при контролируемой величине  $a_{S_2}$

новесия  $Fe_{1-x}S - Fe_3O_4$  и затем расчетным методом можно определить сопряженную с ней величину  $f_{O_2}$ . Использование данного окисно-сульфидного буфера позволило нам изучить три важных для геологии моновариантных равновесия в системе Fe-Cu-Sn-S-HCl и определить фазовые соотношения станина с  $SnO_2$ ,  $CuFeS_2$ ,  $Fe_{1-x}S$ ,  $FeS_2$  и  $Fe_3O_4$  в координатах  $a_{S_2} - f_{O_2}$  (см. статью И.Я. Некрасова, Н.С. Горбачева в настоящем сборнике).

В качестве окисно-сульфидных буферов могут быть использованы, например, пары  $Ni_{1-x}S - NiO$ ,  $Ca_{1-x}S - CaO$ ,  $SnS - SnO_2$ ,  $FeS_2 - Fe_2O_3$  и др. У них имеется большое преимущество перед такими известными сульфидно-силикатными буферами, как, например, пирротин-кварц-фаялитовым, магнетит-андрадитовым и др. Дело в том, что при использовании Si-содержащих буферов в системах возникают силикаты Sn, Ni, Co, Fe, Zn и других металлов, т.е. по существу мы переходим в этом случае к исследованию сложных сульфидно-силикатных систем.

Для понимания процессов гидротермального рудообразования немаловажны данные и о концентрации металлов в растворах. Обычно геологи получают их при изучении состава газовой-жидких включений в минералах и растворов современных (уже отработанных) термальных источников, а также растворимости минералов при повышенных  $T$  и  $P$ . Вследствие трудоемкости последней методики число определений растворимости рудных минералов в растворах, близких к природным, все еще невелико (Барнс, Чаманский, 1970). Между тем, эти ценные для геологии данные о концентрации металлов в растворах можно получать попутно при изучении фазовых равновесий в системах. При этом имеется одно важное преимущество перед методом определения растворимости: возможность получения количественных данных о содержании металлов в растворе при разных соотношениях этого компонента с другими.

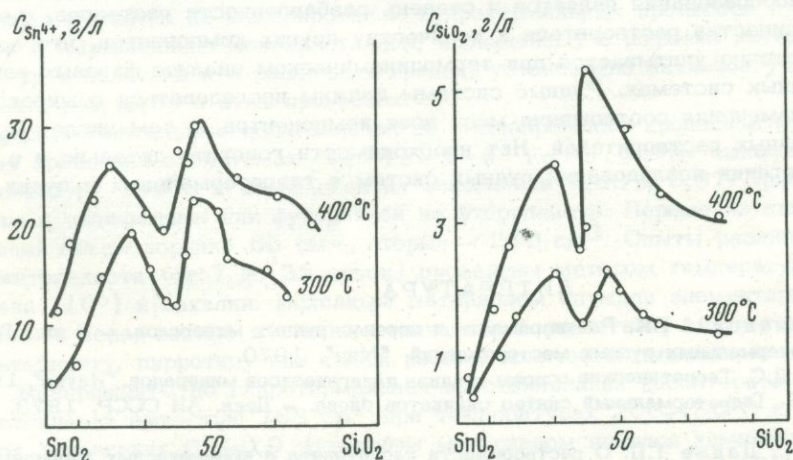
Обратимся к примеру, подтверждающему сказанное. Общеизвестно, что растворимость  $SnO_2$  в кислых и щелочных растворах низкая (нередко ниже предела чувствительности аналитических методов на Sn). Очевидно также, что в природе касситерит наиболее часто отлагается совместно с кварцем. Между тем до постановки наших исследований по фазовым равновесиям в Sn-силикатных системах данных о концентрации  $Sn^{4+}$  и растворимости  $SnO_2$  в кремне-

кислых растворах не было. Изучая равновесия в системах  $\text{CaO} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{NaOH}$  и  $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{HCl}$ , мы обнаружили высокое содержание  $\text{Sn}^{4+}$  в растворах, равновесных с  $\text{SnO}_2$  и силикатами олова (Некрасов, 1973; Некрасов, Дадзе, 1973). Установлено, что содержание  $\text{Sn}^{4+}$  в хлоридных растворах зависит как от pH, так и от соотношения  $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$  в системе (фиг. 5) и может достигать значительных величин (24 и 35 г/л при 300 и 400°C соответственно и соотношении  $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ , близком 6 : 4). Высокая растворимость  $\text{SnO}_2$  в кремнекислых растворах обусловлена возникновением Sn-силикатного комплексного соединения, стабильного лишь при  $T > 250^\circ\text{C}$ . Снижение  $T (< 250^\circ\text{C})$  приводит к его распаду и выпадению в осадок  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  (или  $\text{SnO}_2$ ) в смеси с  $\alpha - \text{SiO}_2$ . Полученные данные позволяют, на наш взгляд, удовлетворительно объяснить возможность переноса и отложения значительных количеств олова в кремнекислых растворах.

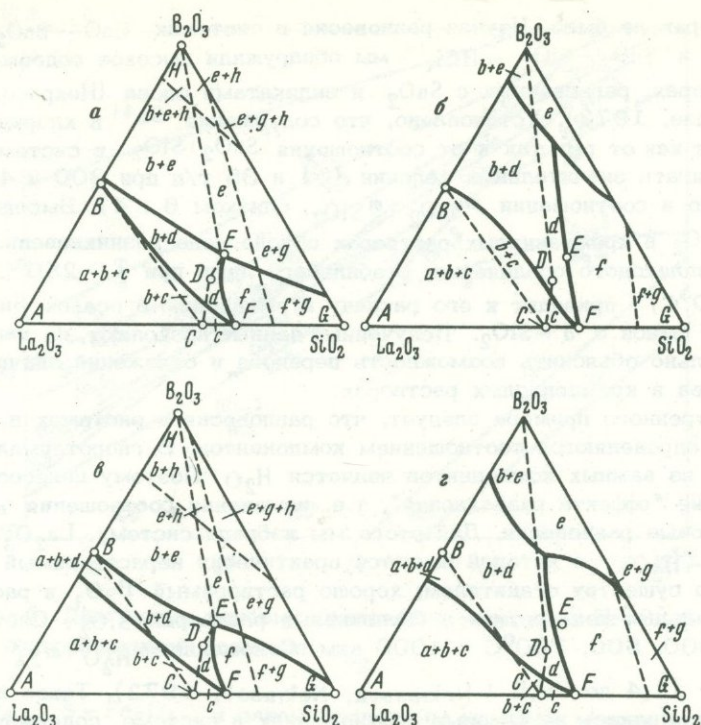
Из рассмотренного примера следует, что равновесия в системах в значительной мере определяются соотношением компонентов. В гидротермальных системах одним из важных компонентов является  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому целесообразно оценить влияние "эффекта разбавления", т.е. изменения соотношения  $m_{\text{H}_2\text{O}} : m_{\Sigma k}$ , на фазовые равновесия. Для этого мы избрали систему  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , в которой имеются практически нерастворимый  $\text{La}(\text{OH})_3$ , являющийся по существу осадителем; хорошо растворимый  $\text{B}_2\text{O}_3$  и растворимый в значительных количествах в борнокислых растворах  $\text{SiO}_2$ . Систему изучали при 300, 500, 700°C и 1000 атм. Отношение  $m_{\text{H}_2\text{O}} : m_{\Sigma k}$  в ней изменялось от 11,4 до 79,5 (Nekrasova, Nekrasov, 1972). Такое изменение сильно сказывалось на фазовых соотношениях в системе, содержащей борат  $\text{LaBO}_3$ , силикаты -  $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , сассолин  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\alpha - \text{SiO}_2$  и  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ .

Увеличение количества  $\text{H}_2\text{O}$  и уменьшение твердых фаз приводит в данном случае к расширению однофазных (мономинеральных) полей стабильности, а также к смещению границ полей устойчивости соединений, обогатенных  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , т.е. хорошо растворимыми компонентами. Эти границы смешаются в сторону увеличения содержания этих компонентов - к вершинам  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  треугольного сечения тетраэдра. По существу "эффект разбавления" аналогичен по направленности смещения равновесий снижению температуры (фиг. 6, а-1).

Таким образом, исследования рудных систем в гидротермальных условиях позволяют получить количественные данные о главнейших параметрах, контролирующих процессы минералообразования:  $T$ , pH, активности анионов ( $\text{BO}_2^-$ ,



Фиг. 5. Зависимость концентрации  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{SiO}_2$  в растворах от соотношения  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  в системе  $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{HCl}$  (при 1н. HCl)



Фиг. 6. Фазовые равновесия в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$   
 а -  $500^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{K}}=11,4$ ; б -  $500^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{K}}=79,5$ ; в -  $300^\circ\text{C}$ ,  
 $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{K}}=11,4$ ; г -  $300^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{K}}=79,5$ ; фазы А -  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; В -  
 $\text{LaBO}_3$ ; С -  $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ ; D -  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; E -  $\text{LaBOSiO}_4$ ; F -  
 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; G -  $\alpha\text{-SiO}_2$

Сплошными линиями показаны границы полей устойчивости (одно-, двух- и трехфазных). Пунктиром показаны границы полей устойчивости с избыточными фазами -  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\alpha\text{-SiO}_2$  и  $\text{La}(\text{OH})_3$

$\text{S}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) и концентрации металлов в растворах. Важным фактором при оценке условий рудообразования является и степень разбавленности растворов, т.е. отношение количества растворителя к количеству других компонентов, что все еще недостаточно учитывается при термодинамическом анализе фазовых равновесий в рудных системах. Рудные системы должны исследоваться в широком диапазоне изменения соотношения масс всех компонентов, в том числе  $\text{H}_2\text{O}$  и других водных растворителей. Нет необходимости говорить детально и о разумном сочетании исследований рудных систем в гидротермальных и сухих условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барнс Х., Чаманский Г.К. Растворимость и перенос рудных минералов. - В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. "Мир", 1970.  
 Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. "Наука", 1973.  
 Некрасов И.Я. Гидротермальный синтез силикатов олова. - Докл. АН СССР, 1973, 212, № 3.  
 Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. О растворимости касситерита в кремнекислых хлоридных растворах при 300 и 400°C. - Докл. АН СССР, 1973, 213, № 4.  
 Некрасов И.Я., Малинко С.В. Экспериментальное изучение условий образования сахараита. - Докл. АН СССР, 1973, 210, № 6.

- Некрасов И.Я., Сипавина Л.В. Фазовые соотношения сульфидов и окислов олова и железа при 300–500°C. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. "Наука", 1973.
- Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А., Бровкин М.А., Диман Е.П., Сукнев В.С. Изучение высокотемпературных боратов. "Наука", 1970.
- Некрасова Р.А., Некрасов И.Я. Фазовые соотношения в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 500°C и 1000 атм. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. III. "Наука", 1973.
- Сорокин В.Н., Безмен Н.А. Сульфиды системы  $\text{ZnS} - \text{FeS}$  в равновесии с растворами хлоридов при 600°C и 1000 кг/см<sup>2</sup>. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. III. "Наука", 1973.
- Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып. II. Металл-кислородные соединения. Л., "Наука", 1970.
- Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып. I. Двойные системы. М.-Л., "Наука", 1965.
- Kullerud G. Review and evaluation of recent research on geologically significant sulfide-type systems. – Fortschr. Min., 1964, 41, N 2.
- Kullerud G. Sulfide phase relations. – Min. Soc. Amer. Spec. Pap., 1970, 3.
- Moh G.H. The tin-sulfur systems and related minerals. – Neues Jahrb. Min., 1969, H. III.
- Nekrasova R.A., Nekrasov I.Ja. Phase equilibria and kinetics of reactions in the system  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . – 24 Session of Intern. Geol. Congress, Section 14, Ottawa, 1972.

*Г. Б. Жулинский, Л. Е. Филимонова, К. Н. Ткаченко,  
В. П. Кислицина, Ю. В. Новицкий*

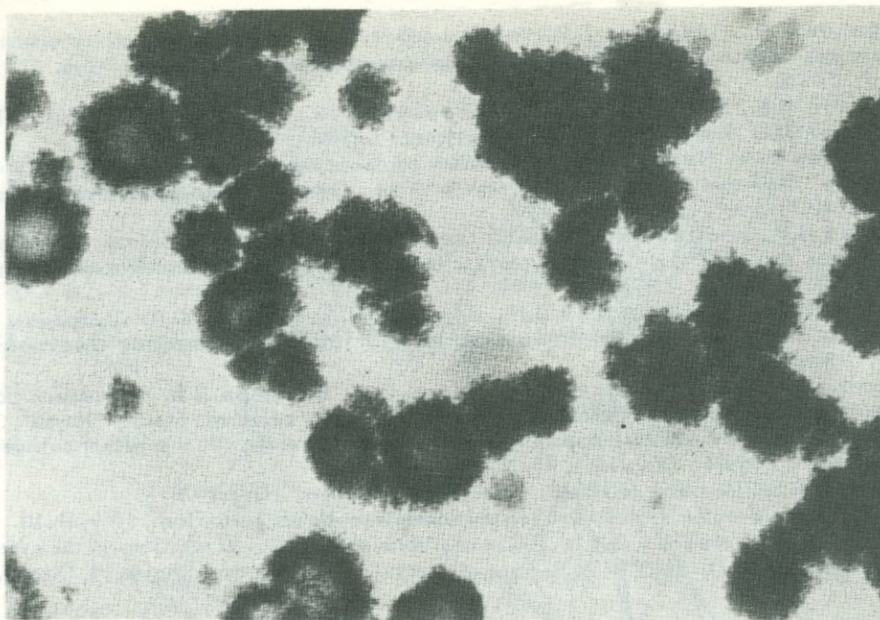
### **К ВОПРОСУ О РОЛИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РУДООБРАЗОВАНИИ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ**

Значительная роль коллоидных растворов в процессах эндогенного минералообразования признается в настоящее время многими исследователями. Различные стороны этого вопроса освещены в трудах Ф.В. Чухрова (1936, 1950, 1965), А.Г. Бетехтина (1953), О.Д. Левицкого (1953) и других авторов. Экспериментально доказана устойчивость при температурах 200–250°C зольей сульфидов свинца, меди, цинка, железа и молибдена (Лопатина и др., 1960; Терешина, 1971).

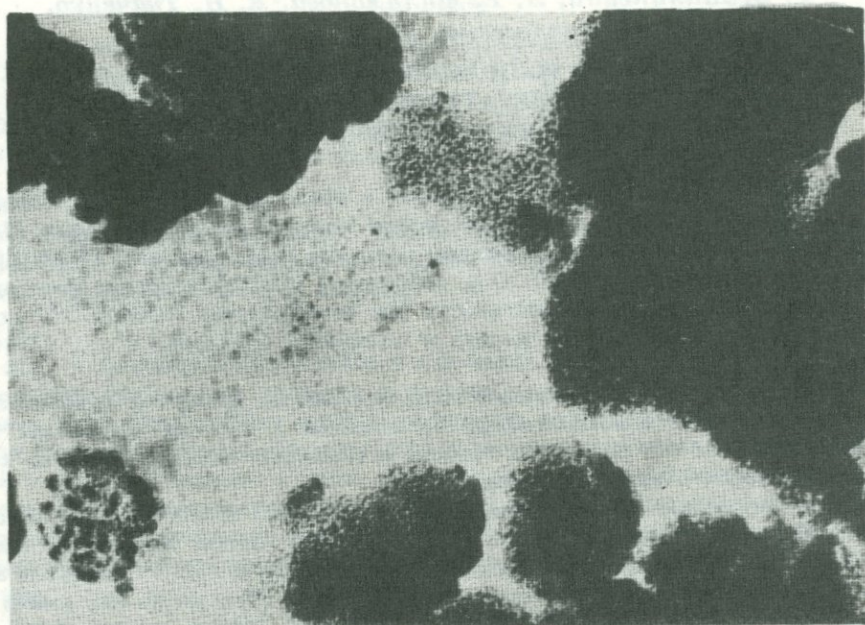
Нами в опытах по моделированию гидротермальных процессов рудообразования и выращиванию монокристаллов, проведенных в широких интервалах температур и давлений и в различных средах, установлено активное участие коллоидных растворов в этих процессах.

Экспериментальные исследования по моделированию процессов рудообразования проводили в системах  $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$  и  $\text{Fe} - \text{S}$ . Опыты выполнены при температуре 300°C и коэффициентах заполнения 0,86 и 0,87. Применяли автоклавы с вкладышами или футеровкой из фторопласта. Первые из них имели рабочий объем порядка 65 см<sup>3</sup>, вторые – 240 см<sup>3</sup>. Опыты различной продолжительности (от 7 до 35 суток) проведены методом температурного перепада (10°) и закалки. Исходным материалом служили элементарные медь, железо и сера, взятые в стехиометрических количествах, соответствующих халькопириту, пирротину или смеси равных количеств халькопирита и пирротина. Эксперименты по гидротермальной кристаллизации касситерита проводили в автоклавах емкостью 168 см<sup>3</sup> при температурах 200–450°C и коэффициентах заполнения 0,6–0,9. Исходным материалом являлся химически чистый препарат двуокиси олова. Продолжительность опытов от 1 до 10 суток.

В качестве растворителей использовали водные растворы различной концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaOH}$  (для сульфидных систем),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,



Фиг. 1. Глобулы и глобулиты сульфидов меди и железа, на поверхности которых отмечаются зубчатые кристаллические выступы. Метод суспензий, увел. 22 000



Фиг. 2. Стяжение глобуль сульфидов меди и железа в глобулиты. Метод суспензий, увел. 36000

$\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  (в опытах по кристаллизации касситерита) и дистиллированную воду (в обоих случаях).

Исследование шихты после опытов показало, что она преобразовывается в минеральные агрегаты, имеющие метаколлоидные и кристаллически-зернистые структуры. Метаколлоидные агрегаты, как правило, преобладают и по специфике морфологии и структур отвечают коллоидной природе вещества. В

опытах в системах  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$  и  $\text{Fe}-\text{S}$  метакolloиды сульфидов меди и железа наиболее развиты в тех случаях, когда растворителем служил четырехмолярный раствор хлористого аммония, и наименее — в щелочной среде. В минеральных агрегатах, отложенных в холодной зоне реактора, сульфиды обычно кристаллически-зернистые, однако в нескольких опытах с растворами хлористого аммония и дистиллированной водой здесь также отмечены метакolloидные агрегаты.

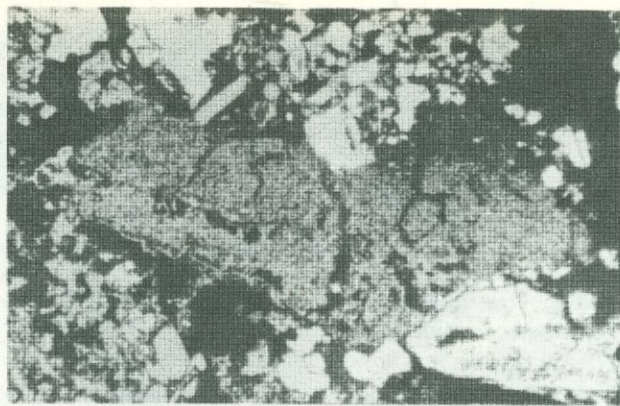
Коагуляция начинается с образования тончайших глобуль сульфидов, на поверхности которых отмечаются мелкие зубчатые кристаллические выступы, свидетельствующие о том, что окристаллизация метакolloидов происходит сразу же после глобулирования геля (фиг. 1).

Под влиянием сил поверхностного натяжения глобулы стягиваются в сферические агрегаты — глобулиты (фиг. 2). Последние формируют сгустковые структуры, преобладающие среди метакolloидных агрегатов. В результате диагенеза в сгустках возникают плоскости отслаивания, контракционные трещины и обильная пористость (фиг. 3). Сгустковые структуры часто переходят в почковидные и оолитовые (фиг. 4). Почки и оолиты представляют собой округлые образования размером от 0,008 до 0,1 мм в поперечнике. Обычно в них наблюдаются отклонения от правильной сферической формы, и они приобретают уплощенный или полиэдрический облик (фиг. 5). Эти особенности морфологии отражают широкое проявление пластических деформаций почковидных агрегатов и оолитов в результате уплотнения и свидетельствуют об образовании из вязкой среды. Оолиты разбиты на секторы трещинами усыхания; в результате неодинакового сокращения различных частей в них возникают плоскости отслаивания и внутренние полости (фиг. 5 и 6).

По составу отмечены простые и сложные оолиты. В зависимости от исходной шихты простые оолиты представлены мономинеральными агрегатами халькопирита, пирротина или борнита различной степени окристаллизации, создающей разную окраску зон в них (см. фиг. 7). Сложные — состоят из сростаний двух или нескольких минералов.

Для внутреннего строения оолита характерна полиструктурность. Большинство имеет колломорфно-зональную структуру, причем зоны нерезкие, границы между ними диффузионные, что, по Л.М. Лебедеву (1965), является одним из доказательств коллоидного происхождения вещества. При этом отмечается индивидуализация минералов к периферии оолитов (см. фиг. 7). В некоторых оолитах видны переходы колломорфно-зональных структур в шестоватые (см. фиг. 6); в других — центральная часть имеет глобулярную структуру, которая затем переходит в колломорфно-зональную и шестоватую (см. фиг. 5). Довольно часто оолиты окружены борнитовыми или халькопиритовыми агрегатами, имеющими каркасную структуру, что также характеризует их образование из вязкой среды (см. фиг. 6 и 7). Встречены переходы оолитообразных стяжений халькопирит-пирротинового состава колломорфно-зональной структуры в кристаллически-зернистый пирротин с пластинчатыми структурами распада твердого раствора халькопирита в нем. В почковидных образованиях борнитового состава изредка отмечаются сферолиты марказита (фиг. 8). Их возникновение, вероятно, связано с диффузионными явлениями в полужидком борнитовом геле, когда обладающий большей кристаллизационной способностью марказит стремится к образованию кристаллических дендритов, которые под влиянием сил поверхностного натяжения приняли форму сферолитов. Вслед за тем происходила перекристаллизация сферолитов марказита в агрегаты гипидиоморфных зерен.

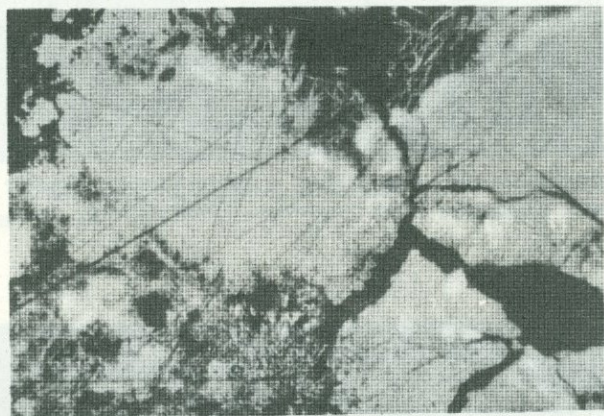
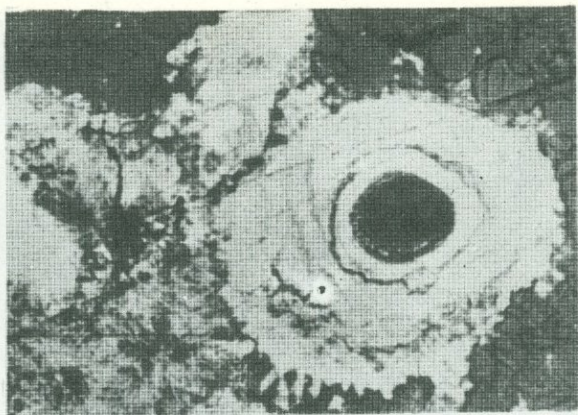
Интересно, что наблюдается зависимость степени окристаллизации метакolloидных агрегатов от продолжительности опытов. Если в семидневных опытах преобладают сгустковые, глобулярные, глобулитовые и оолитовые агрегаты, сложенные зачастую неиндивидуализированным материалом, то в тридцатипятидневных опытах обычно сохраняется только форма оолитов, тогда как внутренняя структура их почти полностью переходит в кристаллически-зернистую. Такая же высокая степень окристаллизации отмечается и в метакolloидных



Фиг. 3. Сгусток тонкодисперсного неиндивидуализированного материала (серое) среди агрегата кристаллических зерен пирротина (светло-серое) и пирита (белое), черное - цемент. Полир. шлиф, увел. 800

Фиг. 4. Полые оолиты пирротин(серое)-пиритового (белое) состава среди кристаллически-зернистых агрегатов этих минералов. Полир. шлиф, увел. 1000, масло

Фиг. 5. Полиструктурное строение оолитов борнит(серое)-халькопиритового (белое) состава. Переходы глобулярных и коллоидно-зональных структур оолитов в шестоватую. Хорошо видны внутренние полости и контракционные трещины усыхания оолитов. Полир. шлиф, увел. 100



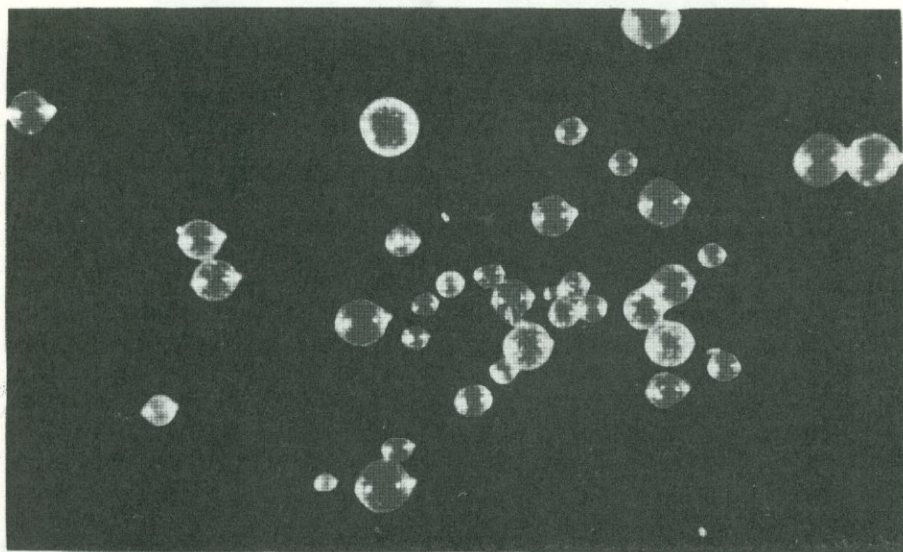
Фиг. 6. Оолит борнит-халькопиритового состава с полостью в центральной части и плоскостями отслаивания. Контакты между зонами борнита (серое) и халькопирита (белое) диффузионные, колломорфно-зональная структура оолита переходит в шестоватую. По периферии оолита наблюдается каркасно-войлочный агрегат борнита. Полир. шлиф, увел. 125

Фиг. 7. Оолиты колломорфно-зональной структуры, состоящие из тонкодисперсного неиндивидуализированного материала в центральной части (светло-серое), зернистого халькопирита по периферии (белое), переходящего в халькопирит каркасной структуры. Полир. шлиф, увел. 1000, масло

Фиг. 8. Сферолиты марказита (белое) и агрегаты гипидиоморфных зерен его в почке борнита (серое), черное - цемент. Полир. шлиф, увел. 630

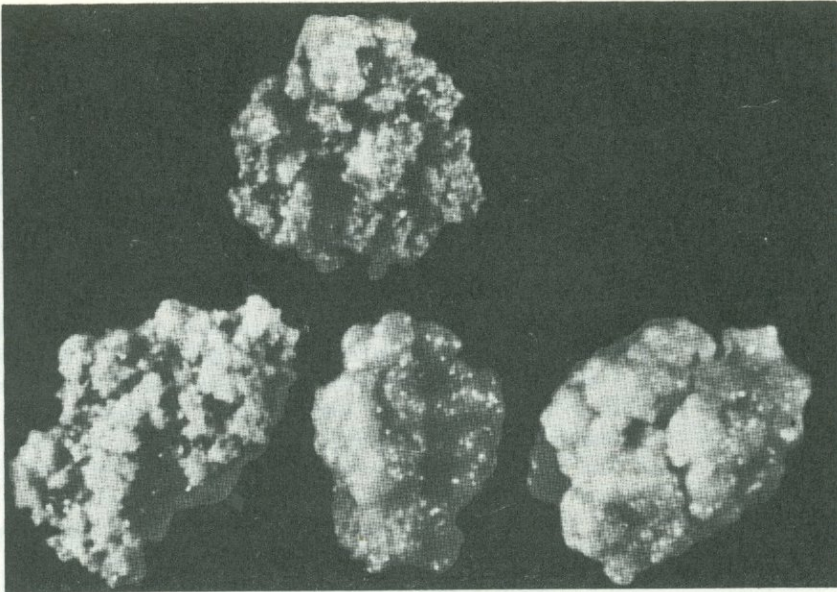


Фиг. 9. Окристаллизация минералов в сложных оолитах. Марказит (белое) наиболее окристаллизован; халькопирит – светло-серое, борнит – темно-серое, черное – цемент. Холодная зона реактора. Полир. шлиф, увел. 200

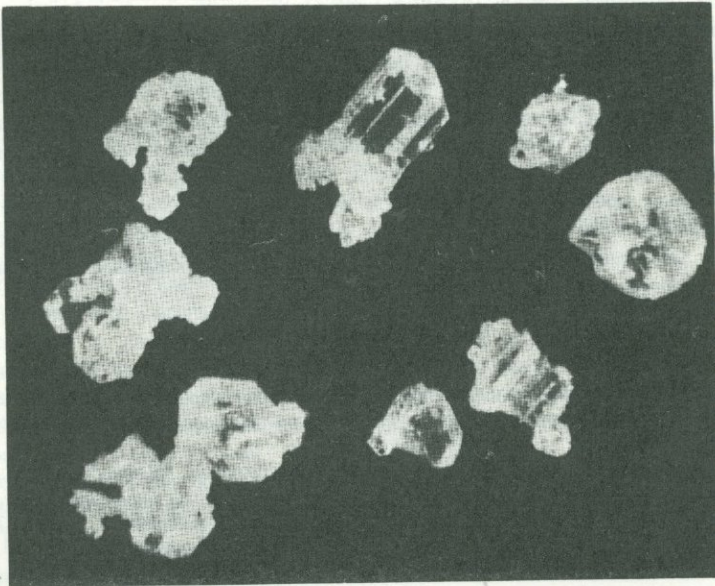


Фиг. 10. Глобулы касситерита, образованные в результате гидротермальной обработки исходного препарата  $\text{SnO}_2$ , увел. 100

образованиях, отложившихся в холодной зоне автоклава, независимо от продолжительности опытов. При этом первыми окристаллизовываются минералы, имеющие более простой тип кристаллической структуры, – пирит и марказит (см. фиг. 8). Наряду с метаколлоидами, в новообразованных фазах развиты и кристаллически-зернистые агрегаты, причем очевидно близкое одновременное образо-



Фиг. 11. Агрегация глобулитов двуокиси олова в почковидные образования, увел. 100



Фиг. 12. Зарождение кристаллов касситерита из глобулитов двуокиси олова, увел. 100

вание тех и других. Этот факт свидетельствует о том, что растворы имели сложный ионно-коллоидный характер; параллельно с коагуляцией золей в них происходила и нормальная кристаллизация компонентов.

Исходный препарат двуокиси олова после опытов также носил явные следы коллоидообразования — остеклование, развитие глобулей и глобулитов (фиг. 9),

агрегацию последних в почковидные образования (фиг. 10). Характерно, что зарождение мелких кристалликов касситерита происходило при этом в наиболее крупных глобулитах. По мере уменьшения объема таких глобулитов (дегидратация) постепенно увеличивался собственно кристалл. Размеры отдельных кристалликов касситерита, образовавшихся из глобулитов, достигали 0,1–0,2 мм (фиг. 11, 12).

Таким образом, интенсивное развитие метаколлоидных агрегатов в продуктах гидротермального синтеза свидетельствует о существовании коллоидных растворов при температурах до 300°C (для сульфидов) и 450°C (для касситерита) и давлениях порядка 500–2500 атм. Извлеченные из автоклавов растворы также имели коллоидный характер. Это видно по эффекту Тиндаля, старению растворов и данным химических анализов. Содержание железа и селены в таких растворах значительно превышали их истинную растворимость. Содержание олова в растворах варьировало в широких пределах: в дистиллированной воде – от 0,3 до 12 мг/л, в водных растворах солей и щелочей – от 3 до 40 г/л, причем во многих случаях наблюдалось расслоение растворов на две фазы – коллоидную и молекулярную. В коллоидной части растворов содержание олова, как правило, было значительно выше (иногда на два порядка) и в гелеобразной суспензии растворов фтористого аммония достигало максимума – 40 г/л. Отмечено, что чем активнее растворитель, тем коллоидная фаза выражена лучше и содержание олова в ней выше.

Особенно показательны опыты с дистиллированной водой и препаратом двуокиси олова. В этих опытах под действием высокой температуры и давления за счет диссоциации воды образуются гидратированные соединения олова. Последние, как правило, являются коллоидными модификациями двуокиси олова или ее гидратов. Они содержат переменное количество воды, которая при старении растворов теряется, при этом на стенках сосуда образуется тонкий налет кристаллической двуокиси олова (касситерита).

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Коллоидные растворы играют большую роль в гидротермальных процессах отложения рудного вещества при сравнительно высоких температурах и давлениях. Окристаллизация метаколлоидных агрегатов в процессе диагенеза идет быстро, поэтому часто следы коллоидного их происхождения полностью утрачиваются. Вопросы коллоидного переноса минерального вещества гидротермальными растворами требуют пристального внимания и заслуживают постановки экспериментальных работ по выявлению факторов, способствующих устойчивости золь при высоких температурах и давлениях, и механизма возникновения кристаллов из гелеобразных гетерогенных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А.Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. – В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1953.
- Лебедев Л.М. Метаколлоиды в эндогенных месторождениях. "Наука", 1965.
- Левцкий О.Д. К вопросу о значении коллоидных растворов при рудоотложении. – В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, Изд-во АН СССР, 1953.
- Лопатина Н.Л., Лосев Н.В., Смуров А.А. Экспериментальные данные по вопросу о поведении сульфидов свинца, цинка, меди и железа в коллоидных растворах при повышенных температурах. – Геол. рудн. месторожд., 1960, № 4.
- Терешина И.А. О переходе молибдена из молибденита в раствор сероводорода. – Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. "Наука", 1971.
- Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1936.
- Чухров Ф.В. О возможной роли аэрозоль, гидрозоль и гидрогелей в магматогенном рудообразовании. – Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 6.
- Чухров Ф.В. К состоянию вопроса о роли коллоидов в рудообразовании. – Сов. геология, 1965, № 2.

## РАСТВОРИМОСТЬ ПИРИТА В СИСТЕМЕ $\text{FeS}_2\text{—HCl—H}_2\text{O}$ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

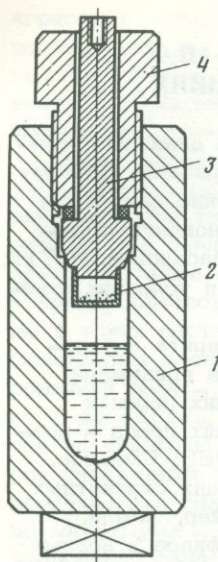
Пирит выделяется из гидротермальных растворов в широком диапазоне температур в ассоциации с различными рудными и жильными минералами, поэтому изучение условий его растворения, переноса и выделения особенно важно для понимания процессов гидротермального рудообразования. На основании имеющихся экспериментальных данных (Барнс, Чаманский, 1970; Масалович, 1971) трудно составить надежное представление о способах переноса и условиях осаждения пирита.

Нами выполнено систематическое изучение растворимости пирита в условиях, приближенных к гидротермальным. При постановке опытов принимали во внимание соотношение гидротермальных изменений вмещающих пород и колчеданного оруденения. Гидротермальные изменения вмещающих пород — процесс более длительный, чем рудообразование (Коржинский, 1965; Смирнов, 1968). Вместе с тем реакции кислотного разложения вмещающих силикатных пород тесно связаны с выделением сульфидных минералов (Мейер, Хемли, 1970). Поэтому изучение растворимости рудообразующих сульфидов в водных растворах сильных кислот является необходимым этапом моделирования процессов рудообразования, логическим продолжением экспериментального изучения метасоматической зональности.

В опытах по изучению растворимости нами использовался кристалл пирита из друзовой полости Березовского месторождения (Средний Урал), раздробленный до фракции 0,5–0,8 мм. Количество примесей в исходном материале, по данным спектрального анализа, не превышало 0,22. Растворимость пирита оценивали методом потери веса и контролировали прямыми химическими определениями железа в охлажденных растворах. Результаты, полученные двумя методами, сходились в пределах 5–10%. Опыты выполняли в автоклавах из титановых сплавов с внутренним объемом 18–20 см<sup>3</sup> (фиг. 1). При заполнении автоклавов раствором учитывали объем держателя и минерала, поправку на увеличение объема при нагревании не вводили. Большинство опытов проведено при коэффициенте заполнения автоклава 59–61%.

При изучении растворимости пирита в двух- и трехфазной областях применяли два различных методических приема. В первом случае зерна пирита помещали в держатель, укрепленный над раствором (см. фиг. 1). При повышении температуры раствор занимает весь внутренний объем автоклава и достигается его контакт с твердой фазой. В конце опыта этот контакт нарушается при охлаждении автоклава в проточной воде. Автоклавы помещали в стальной термостатный блок, который нагревали с помощью односекционной печи сопротивления. Напряжение стабилизировалось прибором С-3С, сила тока регулировалась вариатором РНО-250-5. Температуру измеряли хромель-алюмелевыми термопарами с точностью до 0,3°C. Термопары градуировали по точкам затвердевания чистых металлов: олова, свинца и цинка марки х.ч. по методике, детально описанной В. Розером и Х. Венселом (1954). Термопары помещали по краям и в центре термостатного блока. Слай свободных концов термопар с удлиняющими проводами находился в дьюаре с тающим льдом, приготовленным из дистиллированной воды. Показания фиксировали потенциометром ПП-63 (класс точности 0,05). В процессе опыта температуру поддерживали в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$  от заданной. Зерна пирита взвешивали на аналитических весах ВЛА-200-М.

При изучении растворимости пирита осуществлялся подход к равновесию со стороны низких температур. О достижении равновесия в каждом случае свидетельствовала воспроизводимость результатов, полученных при различной длительности контакта раствора с твердой фазой. Продолжительность опытов изменялась от 21 до 144 час и обычно значительно превышала необходимую для достижения равновесия. При длительном контакте пирита с раствором об-



Фиг. 1. Автоклав из титановых сплавов  
 1 - корпус; 2 - держатель; 3 - конусный затвор;  
 4 - нажимная гайка

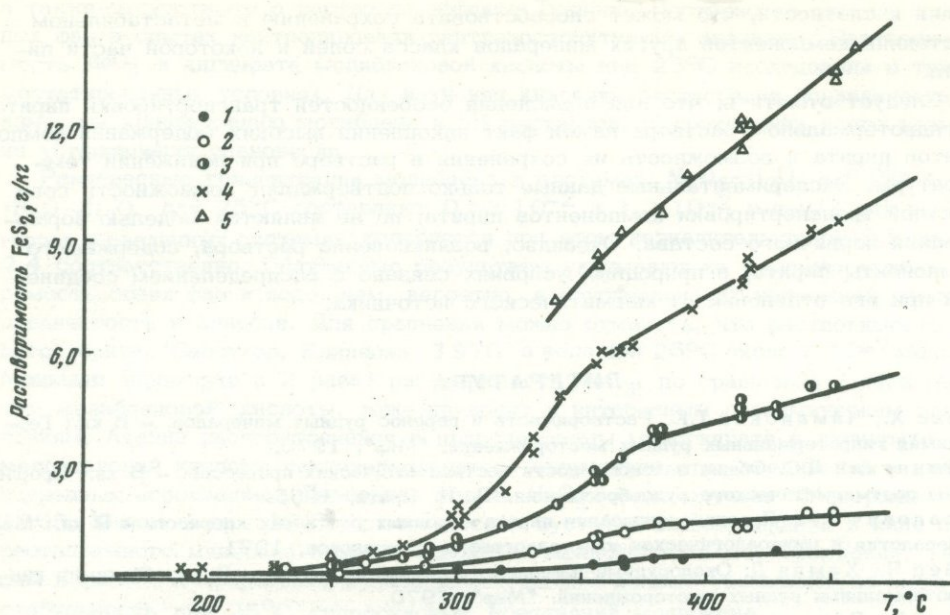
наружены следы регенерации: на исходном материале новые твердые фазы не образовались.

На основании экспериментальных данных построена зависимость растворимости пирита от температуры при различных исходных концентрациях  $\text{HCl}$  (фиг. 2). Повышение температуры от  $250$  до  $451^\circ\text{C}$  вызывает увеличение растворимости пирита в  $0,0338\text{M}$  растворе  $\text{HCl}$  в 7 раз, на этом же температурном отрезке в  $0,338\text{M}$  растворе растворимость увеличивается в 23 раза и составляет  $13,52\text{ г/кг}$  растворителя (см. фиг. 2). Достигнутая в опытах растворимость пирита не является предельной для данных растворов, о чем свидетельствует крутой наклон кривых растворимости к температурной оси в области  $360\text{--}451^\circ\text{C}$ . Очевидно, что дальнейшее повышение температуры приведет к увеличению растворимости вплоть до полного или почти полного взаимодействия  $\text{FeS}_2$  и  $\text{HCl}$ . В результате этого кислотность растворов,

определяемая присутствием сильной кислоты, существенно уменьшится.

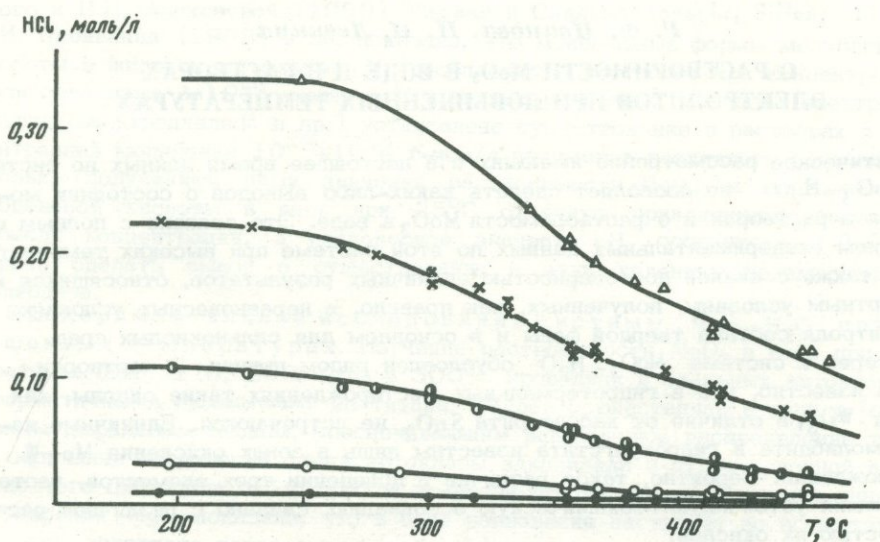
По измерениям  $\text{pH}$ , выполненным в стандартных условиях, для каждого опыта вычисляли концентрацию  $\text{HCl}$ , сохранившуюся в охлажденном растворе. Воспроизводимость результатов измерений в опытах различной длительности, а также сохранение первоначального значения при попытках подойти к равновесию со стороны высоких температур свидетельствуют о том, что концентрация  $\text{HCl}$  характеризует равновесную с пиритом при высоких температурах. На фиг. 3 представлена зависимость изменения равновесной концентрации  $\text{HCl}$  от температуры. Она резко понижается в области температур выше  $250^\circ\text{C}$ , достигая  $16\%$  исходной в  $0,0100\text{M}$  растворе  $\text{HCl}$  при  $428^\circ\text{C}$  и  $36\%$  в  $0,338\text{M}$  растворе  $\text{HCl}$  при  $451^\circ\text{C}$ . В этих опытах  $84$  и  $64\%$  кислоты соответственно ушло на реакцию с пиритом; в результате образовались различные комплексные соединения с железом и серой. Растворы обладают высокой потенциальной кислотностью, которая может реализоваться при взаимодействии хлоридов железа с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}$  или в результате окисления  $\text{H}_2\text{S}$ . Какой из способов будет преобладающим, зависит от окислительной обстановки развития системы.

Подход к равновесию со стороны высоких температур в изучаемой системе часто неосуществим, наблюдается явление метастабильного пересыщения, а полученные результаты характеризуют растворимость пирита при первоначальной температуре. Метастабильная устойчивость растворов, содержащих компоненты пирита, проявляется в результате как быстрого, так и медленного охлаждения. Например, в опытах достигалось равновесие при  $430^\circ\text{C}$ , затем температура понижалась до  $365^\circ\text{C}$ , и растворы, находящиеся в контакте с пиритом, выдерживали при этой температуре 48 час. Растворимость пирита, определенная после опыта, в пределах ошибки измерения совпадает со значением, характеризующим растворимость при  $430^\circ\text{C}$ . Равновесная концентрация  $\text{HCl}$  также соответствует значению, полученному для температуры  $430^\circ\text{C}$ . При понижении температуры не наблюдается осаждения значительных количеств пирита на затравку, тем более понижение температуры не приводит к спонтанной кристаллизации. Во всех опытах при охлаждении растворов до  $20^\circ\text{C}$ , после достижения равновесия с пиритом при высоких температурах, не происходило выпадение пирита. Растворы выдерживали два-три месяца в герметичных пробирках, но при этом  $\text{pH}$  и концентрация железа оставались постоянными и равными замерам, выполненным сразу после опыта. Из этого следует,



Фиг. 2. Зависимость растворимости пирита от температуры при различных исходных концентрациях HCl

1 - 0,0100 M; 2 - 0,0338 M; 3 - 0,112 M; 4 - 0,224 M; 5 - 0,338 M.



Фиг. 3. Равновесная концентрация HCl при различных температурах  
Условные обозначения те же, что и на фиг. 2

что понижение температуры не является достаточным условием для выделения пирита из кислых растворов.

Кристаллизация пирита наблюдается только при одновременном понижении температуры и кислотности. В лабораторных опытах такой процесс моделируется с применением растворов хлористого аммония (Масалович, 1971). В природных условиях понижение кислотности может достигаться при взаимодействии растворов с силикатами, карбонатами и при смешивании с морской водой. В результате кристаллизации пирита из компонентов происходит регене-

рация кислотности, что может способствовать сохранению в метастабильном состоянии компонентов других минералов класса солей и некоторой части пирита.

Следует отметить, что для объяснения особенностей транспортировки пирита в гидротермальном растворе важен факт накопления высоких содержаний компонентов пирита и возможность их сохранения в растворе при понижении температуры. Экспериментальные данные только подтверждают возможность совместной транспортировки компонентов пирита, но не являются моделью формирования первичного состава. Очевидно, возникновение раствора, содержащего компоненты пирита, в природных условиях связано с распределением соединений при его отделении от магматического источника.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барнс Х., Чаманский Г.К. Растворимость и перенос рудных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. "Мир", 1970.
- Коржинский Д.С. Общие закономерности постмагматических процессов. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Т. II. Прага, 1965.
- Масалович А.М. Перекристаллизация пирита в водных растворах хлоридов. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971.
- Чейер Ч., Хемли Д. Околорудные изменения вмещающих пород. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. "Мир", 1970.
- Розер В., Венсел Х. Метод испытания термопар и материалов для них. — В кн.: Методы измерения температуры. Ч. II. ИЛ, 1954.
- Смирнов В.И. Колчеданные месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. "Недра", 1968.

*Г. Ф. Иванова, Н. И. Левкина*

#### О РАСТВОРИМОСТИ $\text{MoO}_3$ В ВОДЕ И В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Критическое рассмотрение имеющихся в настоящее время данных по системе  $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$  не позволяет сделать каких-либо выводов о состоянии молибдена в растворах и о растворимости  $\text{MoO}_3$  в воде. Это связано с полным отсутствием экспериментальных данных по этой системе при высоких температурах, а также с низкой достоверностью единичных результатов, относящихся к стандартным условиям, полученных, как правило, в неравновесных условиях без контроля состава твердой фазы и в основном для сильноокислых сред.

Интерес к системе  $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$  обусловлен рядом причин. В частности, хорошо известно, что в гидротермальных месторождениях такие окислы, как  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ , в отличие от касситерита  $\text{SnO}_2$  не встречаются. Единичные находки молибдита и гидротунгстита известны лишь в зонах окисления  $\text{Mo-W}$  месторождений. Вероятно, такое различие в поведении трех элементов, часто образующих устойчивую геохимическую ассоциацию, связано с различной растворимостью их окислов.

Изучение растворимости твердых фаз в системе  $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$  может дать также ответ на другой вопрос: какова форма состояния молибдена в растворах при различных температурах.

Предпринятое нами экспериментальное изучение растворимости  $\text{MoO}_3$  относится к широкому температурному интервалу: от 25 до 300°C.

Экспериментальное исследование системы  $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при 25°C. При 25°C была определена, кроме  $\text{MoO}_3$ , растворимость другой твердой фазы — дигидрата молибденовой кислоты  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В этих случаях использовали синтезированные фазы (одна — сублимацией из расплава, другая — осаждением из раствора), которые в воде не образуют коллоидных растворов, что доказывается отсутствием зависимости растворимости от количества твердой фазы,

а также отсутствием в растворах эффекта Тиндаля. Постоянство состава твердых фаз в опытах контролировали рентгеноструктурным анализом. Растворимость  $\text{MoO}_3$  и дигидрата молибденовой кислоты при  $25^\circ\text{C}$  исследовали в термостатированных условиях. Для изучения кинетики растворения периодически измеряли концентрацию молибдена и pH растворов на протяжении всего времени установления равновесия.

Равновесные концентрации молибдена в системах  $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  для  $25^\circ\text{C}$  составляют  $0,63\cdot 10^{-2}$  и  $1,2\cdot 10^{-2}$  г-ион/л, pH растворов в различных системах колеблется при этом незначительно: от 2,8 до 2,4 соответственно. Полученные результаты указывают на высокую растворимость обеих фаз в воде, чем, вероятно, и обусловлена их ничтожная распространенность в природе. Для сравнения можно отметить, что растворимость касситерита (Барсуков, Клинова, 1970) в воде при  $25^\circ\text{C}$  около  $4\cdot 10^{-7}$  моль/л. Меньшая (примерно в 2 раза) растворимость  $\text{MoO}_3$ , по сравнению с дигидратом молибденовой кислоты, тоже приводит к интересным геохимическим следствиям. Анализ распространения в природе формы моногидрата и дигидрата молибденовой кислоты свидетельствует об отсутствии этих соединений в легких природных ассоциациях. Безводная форма  $\text{MoO}_3$  в ряде случаев (Минералы, 1965; Юшкин и др., 1972) отмечается в пустотах выщелачивания в виде преотложенного минерала в зонах окисления молибденовых месторождений. Таким образом, и природные, и экспериментальные данные указывают на метастабильность при  $25^\circ\text{C}$  гидроокисных соединений молибдена.

Полученные величины растворимости соединений  $\text{MoO}_3$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  позволяют также подойти к оценке формы состояния молибдена в воде при  $25^\circ\text{C}$ . Известно, что формы нахождения молибдена в растворах, вернее соотношение мономерных и полимерных форм, определяются рядом факторов, в первую очередь концентрацией молибдена и pH раствора. Исследованиями К.Б. Яцимирского и Н.И. Алексеевой (1959), Сасаки и Силлена (Sasaki, Sillen, 1968), Б.И. Набиванца (1968) и др. показано, что мономерные формы молибденовой кислоты в широком интервале pH преобладают в растворах при концентрации молибдена ниже  $1\cdot 10^{-4}$  г-ион/л. С помощью различных методов (электрофотографии, электродиализа и др.) установлено существование в растворах с концентрацией молибдена  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  г-ион/л полимеров различного состава. Поскольку полученные нами значения растворимости  $\text{MoO}_3$  и дигидрата молибденовой кислоты в воде при  $25^\circ\text{C}$  отвечают приведенному выше интервалу концентрации, а равновесное значение pH соответствует 2–3, мы вправе сделать вывод о существовании в этих условиях полимерных форм молибдена.

Экспериментальное исследование системы  $\text{MoO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при повышенных температурах. Изучение растворимости  $\text{MoO}_3$  в воде при температурах 150, 175, 200, 250 и  $300^\circ\text{C}$  проводили в стальных автоклавах с герметичными вкладышами из титана. Нагрев осуществляли в печи с массивным дюралевым блоком, обеспечивающим равномерное распределение тепла. По окончании экспозиции опыта автоклавы закаливали в струе холодной воды, после чего проводили отбор проб и измеряли pH растворов. Изучение кинетики растворения  $\text{MoO}_3$  показало, что в воде равновесие наступает во всем температурном интервале через сутки (табл. 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с ростом температуры от 150 до  $300^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{MoO}_3$  в воде увеличивается примерно в 2 раза. В целом растворимость  $\text{MoO}_3$  достигает значительных величин: так, при  $200^\circ\text{C}$  в воде растворяется  $\sim 1$  г/л молибдена (табл. 2).

Поскольку в настоящее время практически нет методов определения форм состояния молибдена при высоких температурах, нами для этого использован косвенный путь. При  $200^\circ\text{C}$  изучена растворимость  $\text{MoO}_3$  в растворах 0,01–0,5 М NaOH. Постоянство ионной силы  $\mu = 0,5$  создавалось электролитами NaCl или  $\text{NaNO}_3$ . Для каждой системы определяли время достижения равновесия. Рентгеноструктурным методом контролировали постоянство состава твердой фазы.

Таблица 1

Кинетика растворения  $\text{MoO}_3$  при  $200^\circ\text{C}$ 

Система	Время, сутки	$C_{\text{Mo}}$ , г-ион/л. $10^{-2}$
$\text{MoO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	1/4	$0,95 \pm 0,01$
	1	$0,99 \pm 0,05$
	3	$0,93 \pm 0,02$
$\text{MoO}_3 - 0,25\text{M NaOH}$ $\mu = 0,5$	1/2	$32,30 \pm 3,19$
	1	$39,70 \pm 2,08$
	3	$41,20 \pm 0,88$
	6	$41,10 \pm 1,58$

Таблица 2

Растворимость  $\text{MoO}_3$  в воде при повышенных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Число опытов	$C_{\text{Mo}}$ , г-ион/л. $10^{-2}$
150	10	$0,77 \pm 0,05$
175	9	$0,90 \pm 0,05$
200	15	$0,99 \pm 0,05$
250	5	$1,16 \pm 0,01$
300	3	$1,39 \pm 0,04$

Таблица 3

Зависимость растворимости  $\text{MoO}_3$  от концентрации  $\text{NaOH}$  при  $200^\circ\text{C}$  и  $\mu = 0,5$ 

$\text{NaOH}$ , моль/л	pH после опытов	Число опытов	$C_{\text{Mo}}$ , г-ион/л. $10^{-2}$
0,01	2,05	15	$4,3 \pm 0,43$
0,02	2,15	5	$4,82 \pm 0,15$
0,05	2,30	10	$11,14 \pm 1,29$
0,10	2,74	12	$17,55 \pm 0,64$
0,15	2,80	9	$25,79 \pm 1,54$
0,20	2,80	5	$35,01 \pm 1,77$
0,25	2,80	17	$42,21 \pm 1,67$
0,30	2,85	9	$50,36 \pm 5,09$
0,35	2,90	9	$54,89 \pm 4,94$
0,40	2,90	4	$57,46 \pm 2,16$
0,45	3,00	4	$67,23 \pm 4,95$
0,50	3,05	6	$74,53 \pm 5,47$

Согласно данным табл. 3, растворимость  $\text{MoO}_3$  значительно увеличивается в растворах  $\text{NaOH}$  при  $200^\circ\text{C}$  по сравнению с растворимостью в воде при такой же температуре. Интересно, что замена электролита  $\text{NaCl}$  на  $\text{NaNO}_3$  не приводит к существенно иным значениям растворимости  $\text{MoO}_3$  (различие находится в пределах ошибки аналитического определения молибдена). Полученная прямолинейная зависимость растворимости  $\text{MoO}_3$  от концентрации  $\text{NaOH}$  позволяет предположить присутствие в растворе комплексных соединений молибдена, скорее всего, представленных гидросокомплексами, однако последние могут быть в виде полимерной и мономерной форм. Образование мономеров, до-видимо, возможно при равных соотношениях в растворе молибдена и натрия либо преобладании натрия над молибденом. Анализ соотношения указанных элементов в исследуемых системах показывает, что в растворе молибден постоянно преобладает над натрием. Очевидно, в этих условиях концентрация мономерных соединений типа  $\text{Na}_2\text{MoO}_4, \text{NaHMoO}_4$  не может быть значительной. Поскольку pH в исследуемых системах лежат в кислой области (2-3), мы можем сделать вывод о преобладании полимерных форм молибдена при высоких температурах в кислых растворах, содержащих значительные количества молибдена (до 1 г/л и более).

Таким образом, во всем исследованном температурном интервале от  $25$  до  $200^\circ\text{C}$   $\text{MoO}_3$  растворяется с образованием полимерных форм. В отличие от таких окислов, как, например, касситерит, настуран, характеризующихся более низкой растворимостью, данная система из-за высокой растворимости  $\text{MoO}_3$  не позволяет подойти к оценке равновесия мономерных форм молибденовой кислоты.

Необходимо отметить, что уровень концентрации молибдена в гидротермальных растворах, вероятно, на несколько порядков ниже. Это, наряду с высокими температурами растворов и менее кислыми значениями pH, должно сдвигать равновесие в сторону мономерных форм молибдена.

Полученные результаты по растворимости  $\text{MoO}_3$  позволили объяснить исключительную редкость в природе соединений молибденовой кислоты, хорошо растворимых как в стандартных условиях, так и при повышенных температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барсуков В.А., Клишова А.П. О растворимости касситерита в воде и водных растворах  $\text{NaOH}$  при  $25^\circ\text{C}$ . - Геохимия, 1970, № 10.  
Минералы. Справочник. Т. 1, вып. 2, "Наука", 1965. [Čech F., Povondra P. Acta Univ. Carolina, Geol., 1963, 11].  
Набиванец Б.И. Константы кислотной и основной диссоциации гидратированной трехокиси молибдена. - Ж. неорг. хим., 1969, вып. 3.  
Юшкин Н.П., Фишман М.В. и др. Металлогенический очерк вольфрамовой минерализации севера Урала. "Наука", 1972.  
Яцимирский К.Б., Алексеева Н.И. О состоянии молибденовой кислоты в слабокислых растворах. - Ж. неорг. хим., 1959, вып. 2.  
Sasaki V., Sillen L.G. Equilibrium studies of polyanions. Equilibria of molybdates in  $3M \text{NaClO}_4$  medium at  $25^\circ\text{C}$ . - Arkiv für Kemi, 1968, N 3.

*Н. Ю. Икорникова, В. М. Егоров, И. А. Васильчикова*

#### ПРОЯВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОЙ СРЕДЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РАСТВОРИМОСТИ МИНЕРАЛОВ

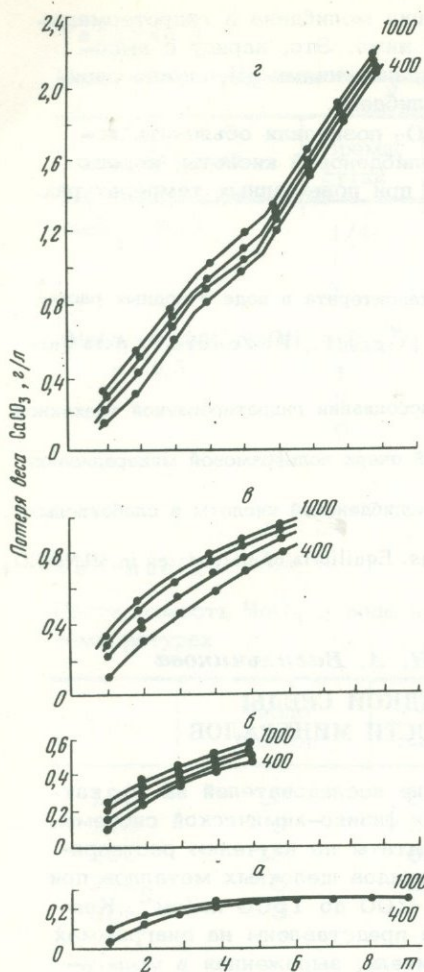
В этой работе мы надеемся обратить внимание исследователей на то, как проявляется структура жидкой среды в свойствах физико-химической системы. Мы использовали наши экспериментальные результаты по изучению растворимости разных минералов в водных растворах хлоридов щелочных металлов при температурах от  $200$  до  $450^\circ\text{C}$  и давлениях от  $200$  до  $1500 \text{ кг/см}^2$ . Концентрация растворителей от  $1$  до  $9$ . Результаты представлены на диаграммах  $S = f(C_m)$ , где  $C_m$  - концентрация соли растворителя, выраженная в моляльностях,  $S$  - растворимость минерала.

Вопрос о проявлении структуры жидкости в свойствах системы частично разобрали нами ранее (Икорникова и др., 1973), там же описана методика эксперимента. В настоящей работе мы использовали дополнительный материал. Все эти данные позволяют сформулировать закономерности, связывающие растворимость минерала и структуру жидкости.

В водных растворах хлоридов цезия, калия, натрия зависимость растворимости кальцита и галенита от концентрации соли растворителя, как правило, выражается кривыми, приближающимися по форме к параболе. Причем следует оговориться, что форма кривой  $S = f(C)$  для растворов хлорида цезия наиболее сложная. Участок этой кривой в области концентраций от  $1$  до  $4m$  приближается по форме к параболе, а часть кривой, относящаяся к более высоким концентрациям, представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс. Таким образом, в этом участке растворимость от концентрации практически, не зависит. Следовательно, в водных растворах хлоридов щелочей с ионами сравнительно больших размеров ( $\text{Cs}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ) растворимость возрастет пропорционально корню квадратному из концентрации (фиг. 1, а-в):

$$S = \sqrt{\rho C},$$

где  $\rho$  имеет разные значения для разных катионов. Так, например, при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$  и  $T = 400^\circ\text{C}$   $\rho_{\text{Cs}} = 0,009$ ,  $\rho_{\text{K}} = 0,60$ ,  $\rho_{\text{Na}} = 0,145$ . Такая зависимость характерна для случая, когда компоненты кристалла и среды или не взаимодействуют, или взаимодействуют слабо. В этом случае компоненты



Фиг. 1. Зависимость растворимости кальцита от концентрации соли растворителя (изобары 400–1000 кг/см<sup>2</sup>) в водных растворах а – CsCl; б – KCl; в – NaCl; г – LiCl

соли растворителя образуют ассоциаты, в основном с водой и в меньшей степени – с компонентами кристалла. Поэтому по мере возрастания концентрации соли в системе не связанных молекул воды становится все меньше, а число водно-солевых ассоциатов увеличивается. Последние создают как бы барьер, препятствующий переходу компонентов кристалла в раствор, а кривые  $S = f(C)$  становятся все более пологими.

Другая закономерность наблюдается при изучении растворимости кальцита в водных растворах хлорида лития. Зависимость  $S = f(C)$  линейна, растворимость возрастает пропорционально концентрации соли растворителя (см. фиг. 1,г):

$$S = a C.$$

В растворах средних и высоких концентраций хлорида лития растворимость кальцита в 2 раза выше его растворимости в растворах хлоридов натрия, а тем более калия и цезия. Установлено, что при растворении карбоната каль-

ция в водных растворах хлорида лития в области околорастительной жидкости образуются ассоциаты, в которых с радикал-ионом  $\text{CO}_3$  связан не только кальций, но и литий. При изучении систем  $\text{CaCO}_3 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$  переход лития в твердую фазу при закалке был доказан как химико-аналитическим методом, так и рентгеноскопически. В растворах как до опыта, так и после него концентрация хлора всегда постоянна. В то же время при резком охлаждении (закалка) концентрация лития в растворах, анализируемых после опыта, уменьшается. В твердых фазах, полученных после закалки, обнаружен литий в осадках. Реальное существование ассоциата в жидкой фазе доказывается косвенными признаками, а также тем, что его удается выделить, специально меняя для этого режимы снижения температуры и давления. При медленном охлаждении системы ассоциаты распадаются с выделением в твердую фазу только карбоната кальция, а литий переходит в раствор. Образующиеся в жидкой фазе ассоциаты представляют собой адсорбционные слои вдоль пинакоида, в результате чего форма кристаллов, выращиваемых в растворах хлористого лития, всегда пластинчата по (0001). При закалке путем быстрого снижения температуры ассоциат распадается с образованием двух фаз, причем карбонат кальция содержит тончайшие прослойки карбоната лития, так что гексагональная (у  $\text{CaCO}_3$ ) и псевдогексагональная (у  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) плоскости кислородных упаковок совпадают. При рентгеновской диагностике твердой фазы в этом случае на дифрактограмме карбоната кальция обнаруживается самая сильная линия карбоната лития (002) с двумя максимумами. Характерно также изменение интенсивностей, указывающее на текстурность исследуемой фазы. При одновременном резком снижении и температуры и давления (спуск вент-

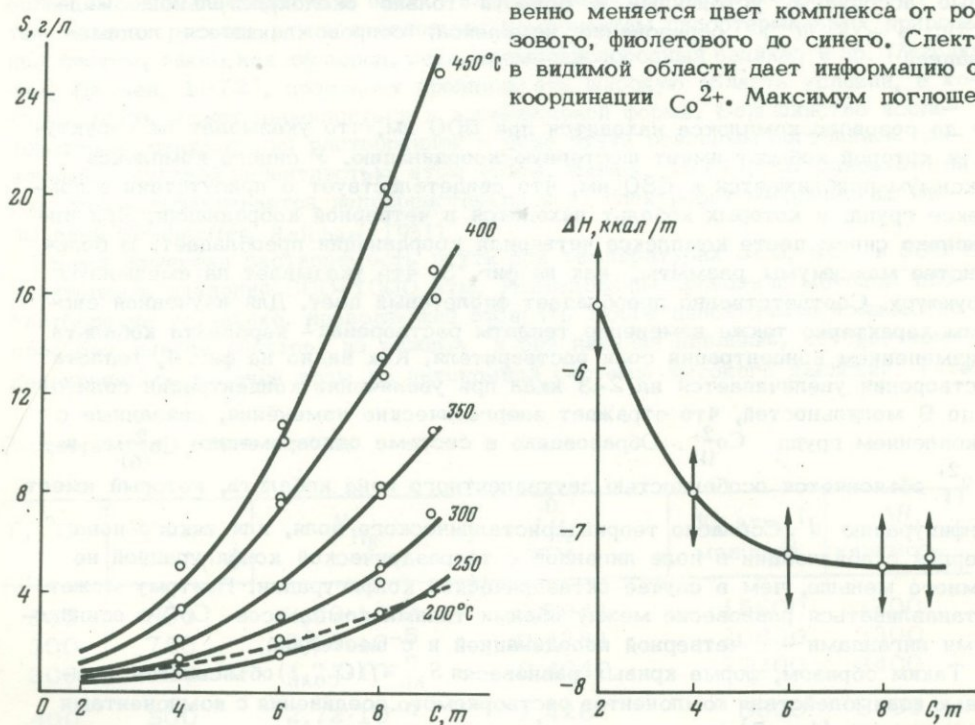
лем) в твердую фазу выделяется карбонат лития в виде кристаллов. В рассматриваемом примере образование ассоциатов, содержащих Li и Ca, приурочено к области околористальной жидкости. Модель структуры этого ассоциата можно представить как раздвинутую структуру твердого карбоната, в которую встраивается литий, располагаясь в тех участках пространства, которые согласно мотиву плотнейшей упаковки соответствуют незаполненным октаэдрам, т.е. вблизи радикал-иона  $\text{CO}_3$ .

Совершенно иная зависимость  $S=f(C)$  обнаружена при изучении растворимости карбоната кобальта в водных растворах хлорида лития ( $\text{CoCO}_3\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ ). Эта зависимость нелинейна (фиг. 2):

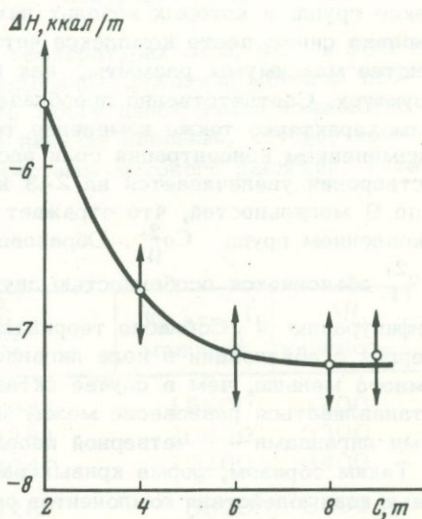
$$S = bC^2.$$

Особенность рассматриваемой системы состоит в том, что среди ее компонентов имеется комплексобразователь. Абсолютные величины растворимости кристаллов в подобных средах обычно довольно значительны. Как правило, они на порядок больше тех величин, которые характеризуют растворимость в бескомплексных системах. Аналогичный характер кривых был установлен при изучении растворимости силикатов (Демьянец и др., 1968) в щелочных средах, т.е. в системах, для которых обычна полимеризация комплексов. Растворение карбоната кобальта в водных растворах хлорида лития также сопровождается образованием комплекса, связывающего все компоненты системы.

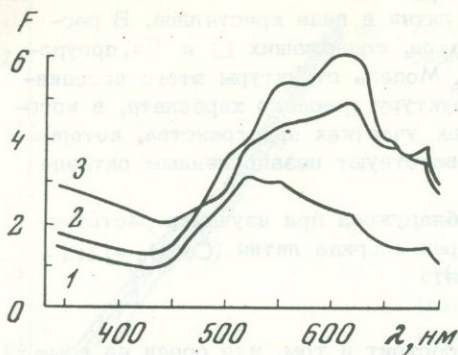
В результате полимеризации комплекса образуется тяжелая фаза. Состав и строение этой фазы были исследованы. Приводим некоторые результаты спектроскопического ее изучения в видимой области. По мере увеличения концентрации хлорида лития и изменения соотношения водных молекул и ионов солевого компонента строение аквакарбонатного комплекса изменяется. Соответственно меняется цвет комплекса от розового, фиолетового до синего. Спектр в видимой области дает информацию о координации  $\text{Co}^{2+}$ . Максимум поглощения



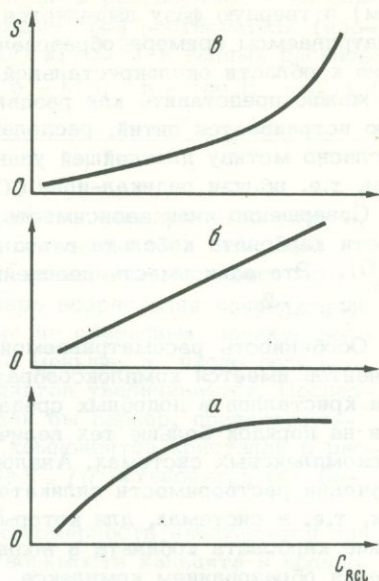
Фиг. 2. Зависимость растворимости сферокобальтита (карбоната кобальта) от концентрации LiCl (изобары, изотермы)



Фиг. 3. Изменение теплоты растворения кристаллов сферокобальтита в зависимости от концентрации соли растворителя (LiCl)



Фиг. 4. Спектральные кривые поглощения тяжелой фазы, образовавшейся при растворении сферокобальтита в водных растворах хлорида лития различной концентрации (в  $m$ )  
1 - 6  $m$ ; 2 - 8  $m$ ; 3 - 9  $m$



Фиг. 5. Типичные формы кривых  $S_{кр} = f(C_{соль})$  при разном взаимодействии между компонентами растворителя и растворяемого соединения

а - ( $S = \sqrt{\rho C}$ ) при взаимодействии компонентов растворителя и растворяемого не образуются устойчивые соединения; б - ( $S = aC$ ) образуются новые ассоциаты, устойчивые в области только околокристалльной жидкости; в - ( $S = bC^2$ ) образование комплекса, сопровождающееся полимеризацией

ния до розового комплекса находится при 500 нм, (что указывает на структуру, в которой кобальт имеет шестерную координацию. У синего комплекса максимум приближается к 680 нм, что свидетельствует о присутствии в комплексе групп, в которых кобальт находится в четверной координации. При интенсивно синем цвете комплекса четверная координация преобладает. В большинстве максимумы размыты, как на фиг. 3, что указывает на смешанную структуру. Соответственно преобладает фиолетовый цвет. Для изученной системы характерно также изменение теплоты растворения<sup>1</sup> карбоната кобальта с изменением концентрации соли растворителя. Как видно на фиг. 4, теплота растворения увеличивается на 2-3 ккал при увеличении концентрации соли от 2 до 9 моляльностей, что отражает энергетические изменения, связанные с накоплением групп  $Co_{(f)}^{2+}$ . Образование в системе одновременно  $Co_{(6)}^{2+}$  и  $Co_{(1)}^{2+}$  объясняется особенностью двухвалентного иона кобальта, который имеет

конфигурацию  $d^7$ . Согласно теории кристаллического поля, для такого иона энергия стабилизации в поле лигандов с тетраэдрической конфигурацией не намного меньше, чем в случае октаэдрической конфигурации. Поэтому может устанавливаться равновесие между обоими типами комплексов  $Co^{2+}$  с одинаковыми лигандами - с четверной координацией и с шестерной.

Таким образом, форма кривых равновесия  $S_{кр} = f(C_{соль})$  объясняется степенью взаимодействия компонентов растворяемого соединения с компонентами растворителя (фиг. 5).

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы,

<sup>1</sup> Теплота растворения рассчитывается из данных по растворимости при разных температурах:  $\lg S = \frac{\Delta H}{4,575 T}$ .

1. Компоненты растворяемого и растворителя или взаимодействуют слабо или образуют неустойчивые соединения. В этом случае кривая зависимости растворимости от концентрации соли растворителя имеет форму  $S = \sqrt{\rho C}$ .

2. Если в результате взаимодействия образуются ассоциаты в области околокристалльной жидкости (т.е. непосредственно вблизи поверхности кристалла), то эта зависимость выражается прямой  $S = aC$ .

3. Когда в результате взаимодействия образуется комплекс, связывающий все компоненты системы, растворимость возрастает пропорционально квадрату концентрации  $S = bC^2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Демьянец Л.Н., Емельянова Е.Н., Мельников О.К. Растворимость гидросодалита в водных растворах. - Кристаллография, 1968, № 5.  
Икорникова Н.Ю., Васильчикова И.А., Антошин А.В. Растворимость минералов в хлоридных гидротермах. - Геол. рудн. месторожд., 1973, № 5.

*В. И. Сорокин, В. С. Груздев*

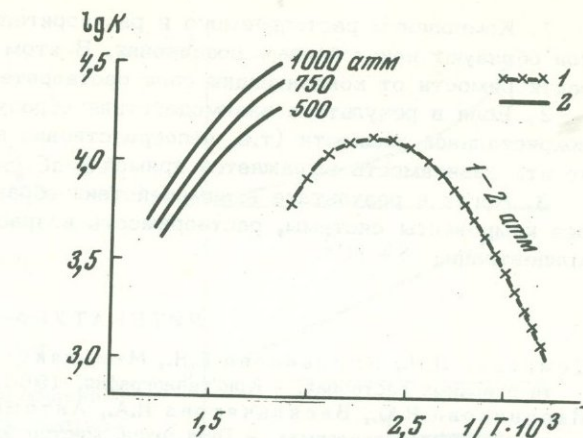
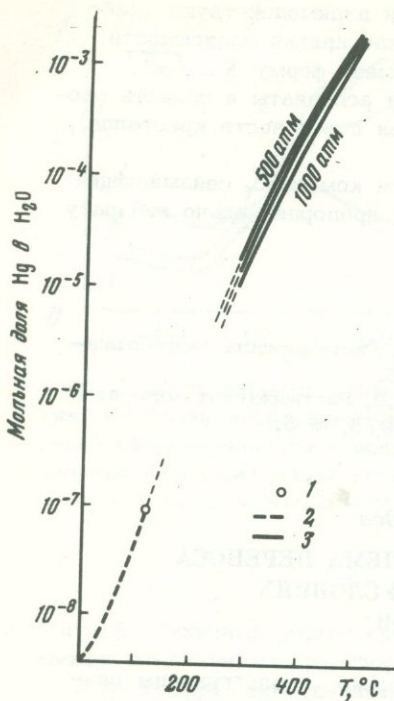
### РАСТВОРИМОСТЬ РТУТИ В ВОДЕ И ПРОБЛЕМА ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В ВИДЕ ПАРОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Растворимость ртути в воде измерялась ранее только вдоль границы раздела газ - жидкость для воды до 120°C (Glew, Names, 1971). Данные для более высоких температур и оценки влияния давления отсутствуют. Между тем низкое сродство ртути к основным компонентам гидротермальных природных систем, таким, как кислород, сера, кремнекислородный радикал и др. (Маракушев, Безмен, 1972), позволяет предполагать широкую область условий, в которых ртуть может переноситься в элементарной форме. Большинство исследователей считают для растворенной в воде ртути основным состоянием одиночный, с нулевой валентностью, атом (Glew, Names, 1971), т.е. одноатомный газ, что устанавливается непосредственно и из спектрофотометрических наблюдений (Bonhoeffer, Reichart, 1931).

Нами измерена растворимость ртути при температурах 300, 400 и 500°C в интервале давлений 500-1000 атм. Исследования проводили методом пробоотбора на установке, позволяющей отбирать любое необходимое количество проб без вывода реактора из режима и без падения давления, которое компенсировалось подачей воды из автономной системы высокого давления. Тита-

Растворимость ртути в воде

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$N_{\text{Hg}}$	$f_{\text{Hg}}^0, \text{ атм}$	$K, \text{ атм/мол.доля}$	$\Delta H, \text{ кал/моль}$
300	500	$2,53 \cdot 10^{-5}$	0,3941	15600	3200
300	750	$2,08 \cdot 10^{-5}$	0,4281	20600	3300
300	1000	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,4649	27200	3400
400	500	$2,72 \cdot 10^{-4}$	2,426	8990	5400
400	750	$2,23 \cdot 10^{-4}$	2,606	11780	5550
400	1000	$1,85 \cdot 10^{-4}$	2,803	15290	5700
500	500	$2,01 \cdot 10^{-3}$	9,321	4640	8300
500	750	$1,68 \cdot 10^{-3}$	9,936	5910	8450
500	1000	$1,40 \cdot 10^{-3}$	10,590	7560	8600



Ф и г. 1. Зависимость растворимости ртути в воде от температуры

1 - данные Бонхофера (Bonhoeffer, Reichart, 1931); 2 - данные Гло и Хеймса (Glew, Hames, 1971); 3 - наши данные

Фиг. 2. Изменение коэффициента Генри с температурой в системе Hg-H<sub>2</sub>O

1 - по данным Гло и Хеймса (Glew, Hames, 1971); 2 - наши данные

новые пробоотборник и реактор имели объем 5 см<sup>3</sup> и 50 см<sup>3</sup> соответственно. Реактор снабжен магнитной вращающейся мешалкой. Вода (бидистиллят) освобождалась от кислорода, ртуть дважды очищалась дистилляцией. В процессе работы не наблюдалось ни появления окисных соединений ртути, ни газовыделение, pH раствора до опыта и после него сохранялся постоянным (6,50). Анализ отобранных растворов проводили параллельно амальгамированием, методом золотой крышки, колориметрированием с дитизоном и объемным титрованием с роданидом аммония.

Мольная доля ртути в воде несколько уменьшается с ростом давления и возрастает с увеличением температуры, изменяясь от  $2,53 \cdot 10^{-5}$  -  $1,71 \cdot 10^{-5}$  (500-1000 атм) при 300°C до  $2,01 \cdot 10^{-3}$  -  $1,40 \cdot 10^{-3}$  (500-1000 атм) при 500°C (см. таблицу, фиг.1).

Коэффициент Генри  $K(P, T) = \frac{f_{\text{Hg}}^0(P)}{N_{\text{Hg}}}$  (где  $f_{\text{Hg}}^0(P)$  - летучесть ртути;  $N_{\text{Hg}}$  - мольная доля ртути в воде) несколько увеличивается с ростом давления и уменьшается с температурой от 15 600 - 27 200 (500-1000 атм) при 300°C до 4640-7560 (500-1000 атм) при 500°C (см. таблицу, фиг.2). Летучесть ртути при исследуемых давлениях рассчитывали по уравнению равновесия ртути в жидкой и газовой фазах с допущением, что мольный объем жидкости ртути остается постоянным:

$$RT \ln f_{\text{Hg}}^0(P) = RT \ln f_{\text{Hg}}^0(P_{\text{насыщ}}^0) + V_{\text{Hg}}^0 \cdot (P - P_{\text{насыщ}}^0),$$

где  $f_{\text{Hg}}^0(P)$  - летучесть ртути при исследуемом давлении  $P \gg P_{\text{насыщ}}^0$ ;  $P_{\text{насыщ}}^0$  - давление ртути на линии насыщения;  $f_{\text{Hg}}^0(P_{\text{насыщ}}^0)$  - летучесть жидкой ртути на линии насыщения;  $V_{\text{Hg}}^0$  - мольный объем жидкой ртути при  $P$  и  $T$ °К.

В системе Hg-H<sub>2</sub>O в исследуемом интервале температур установлено большое отрицательное отклонение от закона Рауля в отличие от низких температур, где оно положительно. Максимум коэффициента Генри, предполагав-

шийся при 158°C (Glew, Hames, 1971), по-видимому, расположен при более высокой температуре: 180–200°C (см. фиг. 2).

Теплота растворения ртути (см. таблицу), рассчитанная из уравнения

$\frac{\ln K}{T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ , обнаруживает весьма слабую зависимость от давления и имеет положительное значение, меняясь от 3200–3400 кал/моль (500–1000 атм) при 300°C до 8300–8600 кал/моль (500–1000 атм) при 500°C.

Проблема переноса халькофильных металлов в серусодержащих гидротермальных растворах не имеет универсального решения. На наш взгляд, попытки предлагать в качестве все объясняющего варианта перенос в виде или хлоридной, или гидросульфидной, или какой-либо другой формы, неоправданны даже в отношении одного элемента. Например, если в процессе гидротермального рудообразования создаются условия для существования металла в самородном виде, то, естественно, должна существовать атмосфера его паров, которые, будучи растворены в воде, могут представлять собой форму транспорта этого элемента.

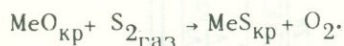
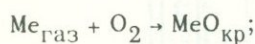
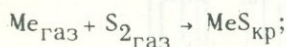
В природе в гидротермальных месторождениях в самородном виде обычны или достаточно широко распространены: Au, Ag, Cu, Pt, Bi, Sb, As, Hg. Относительно трех последних элементов распространено мнение, что они редко встречаются в гипогенных рудах и имеют в основном гипергенное происхождение. Однако все они образуют самостоятельные месторождения промышленного масштаба, где представлены гипогенными рудами: например, месторождение ртути Итомука в Японии с соотношением Hg : HgS = 7:3, месторождение сурьмы Сейнаоки в Швеции и др.

Роль элементарной, газовой формы переноса металла определяется, во-первых, широтой области устойчивости элемента и, во-вторых, величиной давления его паров. Величина области стабильности элемента обусловлена его средством к основным компонентам природных гидротермальных систем, в первую очередь, применительно к рассматриваемым металлам, к кислороду и сере.

Общий ряд индифферентности элементов в отношении к кислороду и сере, по А.А. Маракушеву и Н.И. Безмену (1972), в порядке ее уменьшения выглядит следующим образом (при 298°K): Au(I), Ag(I), Hg(II), Pt(II), Bi(III), Cu(I), As(III), Sb(III), Pb, Ni, Co, Sn(IV) и т.д. Как видим, первые члены ряда – перечисленные выше самородные металлы. При 800°K эти элементы сохраняют такое же положение в ряду, лишь серебро и ртуть меняются местами.

По величине давления паров (в атм) при 500°C халькофильные элементы располагаются в следующий ряд: Hg (8), As (0,9·10<sup>-1</sup>), Cd (1,5·10<sup>-2</sup>), Zn (2·10<sup>-3</sup>), Sb (5·10<sup>-6</sup>), Bi (10<sup>-7</sup>), Pb (10<sup>-8</sup>), In (3·10<sup>-11</sup>), Mn (10<sup>-11</sup>).

Чтобы количественно оценить миграционную способность металлов в газовой форме с учетом одновременно и их способности к сублимации, и их индифферентности, мы рассмотрели средство металлов к кислороду и сере в случае, когда металлы находятся в состоянии идеального газа, используя для этого три основных вида реакции:



На диаграммах фиг. 3 показаны относительные химические потенциалы кислорода и серы для этих реакций при 298 и 800°K:  $(\mu_{\text{O}_2})^P = \mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{O}}^0(T)$  и  $(\mu_{\text{S}_2})^P = \mu_{\text{S}_2}^0 - \mu_{\text{S}}^0(T)$ . Активности металлов для удобства расчета



приняты равными единице. За некоторыми исключениями рассматривались реакции с соединениями, где металл находится в низшей степени валентности, или с соединениями, широко распространенными в природе.

Из диаграмм фиг. 3, А и Б (последовательности реакций при 298 и 800°K мало отличаются) видно, что группа самородных металлов по миграционной способности в газовой форме отчетливо делится на две подгруппы — летучих и нелетучих. В первую входят элементы — представители сурьмяно-ртутной рудной формации, причем в том порядке, в каком обычно происходит их отложение в природе, что вряд ли случайно, и висмут. Относительно этой подгруппы в целом, а особенно ртути можно с большой долей уверенности говорить о транспорте в виде паров металлов, что трудно предположить для второй подгруппы, где такая форма переноса нереальна. Ряд миграционной способности металлов в элементарной газовой форме выглядит следующим образом: для 298°K — Hg (II), As (III), Bi (III), Sb (III), Cd (II), Pb (II), Sn (IV), Zn (II), Sn (II), Ag (I), Mo (IV), Co (II), Fe (II), Pt (II), Cu (I); для 800°K — Hg (II), As (III), Sb (III), Bi (III), Cd (II), Sn (IV), Zn (II), Ag (I), Sn (II), Co, Fe, Pt, Mo, W, Cu.

Рассчитанные из идеальных газовых соотношений возможные содержания металлов первой подгруппы в воде  $\frac{P_i}{P} = N_i$  при  $P_{H_2O} = 500$  атм, для 200 и 500°С соответственно следующие: для  $\overset{\text{общ}}{\text{Bi}}$   $0,9 \cdot 10^{-14}$  и  $0,2 \cdot 10^{-5}$ ; для Sb  $0,2 \cdot 10^{-13}$  и  $0,7 \cdot 10^{-4}$ ; для As  $0,7 \cdot 10^{-6}$  и  $0,8$ ; для Hg  $0,7$  и  $179$  г/кг  $H_2O$ . Экспериментальные данные для ртути для тех же условий соответственно:  $0,02$  и  $24,12$  г/кг  $H_2O$ .

Можно видеть, что расчетные цифры не так уж намного, примерно на порядок, отличаются от экспериментальных и могут приниматься для наших целей как ориентировочные.

Для температур 400–500°С и более в растворах возможны высокие концентрации паров всех металлов подгруппы летучих и соответственно активный транспорт в такой форме. При этом увеличение температуры при прочих равных условиях расширяет устойчивость элемента как фазы.

При снижении температуры ниже 200–300°С перенос реален, видимо, только для ртути и мышьяка, содержания которых в воде все еще высоки. Содержания сурьмы и висмута резко падают и, по-видимому, в этом интервале температур будет в основном их конденсация.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Маракушев А.А., Безмен Н.И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. "Наука", 1972.  
Bonhoeffer K.F., Reichart H. Über das Absorptionsspektrum von gelöstem Quecksilber. — Z. Physik, 1931, 67, N 11–12, 780–789.  
Glew D.N., Hames D.A. Aqueous Nonelectrolyte Solutions. Pt. X. Mercury Solubility in Water. — Canad. J. Chem., 1971, 49, N 19, 3114–3118.

С. Д. Скотт

#### СОСТАВ СФАЛЕРИТА В СИСТЕМЕ Zn—Fe—S

В последние годы фазовые отношения, включающие сфалерит, в системе Zn—Fe—S интенсивно изучались в СССР Л.В. Чернышевым, В.Н. Анфилоговым с сотрудниками (1968) и в Северной Америке Бартоном, Тулмином, Бурманом, Скоттом, Барнсом, Киссином и др. (Barton, Toulmin, 1966; Boorman, 1967; Boorman et al., 1971; Scott, 1973; Scott, Barnes, 1971; Scott, Kissin, 1973). Такой высокий уровень научной активности первоначаль-

льно был вызван предположением, что изменение железа в сфалерите может быть использовано при расшифровке условий формирования или последующего метаморфизма минеральных месторождений. Сфалерит, обычный минерал во многих месторождениях различного типа, очень устойчив; однажды образовавшись, он имеет тенденцию фиксировать свой состав, равновесный при высоких давлении и температуре. Не считая некоторых незначительных противоречий и неопределенностей, фазовые отношения в системе  $Zn - Fe - S$  представляются достаточно ясными для использования сфалерита в качестве геохимического инструмента.

Настоящая статья рассматривает соответствующие фазовые отношения, включающие сфалерит, в широком диапазоне температур и давлений. На этой теоретической основе интерпретируется значение составов сфалеритов из метаморфизованных сульфидных руд Брокен Хилла (Австралия) и района Флин-Флон - Сноу Лейк (Манитоба, Канада).

Методика эксперимента. Все опыты проводились путем гидротермальной перекристаллизации. Х.Л.Барнс и я разработали нашу методику в 1964 г., но раньше, чем мы ее реализовали, И.П.Кузьмина (1961), А.А.Годовиков и А.Б.Птицин (1966) уже развили этот метод в СССР.

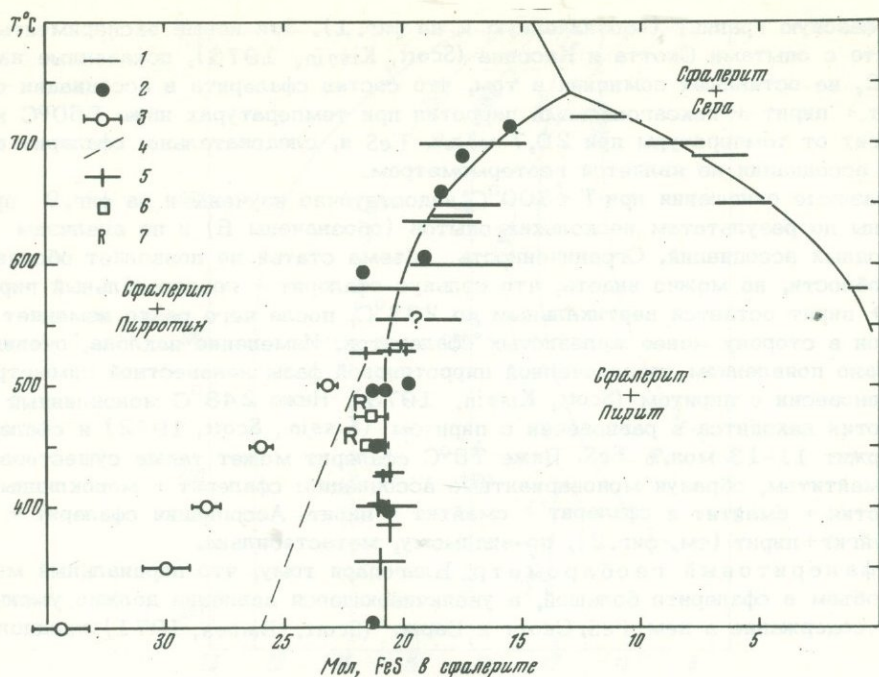
Применяли два подхода в технике эксперимента в зависимости от изучаемого диапазона давлений. Исходные сульфиды, такие как безжелезистый сфалерит, пирит и гексагональный пирротин, запечатывали в золотые ампулы с водным растворителем, обычно  $5 \text{ м NH}_4\text{I}$ . В экспериментах при давлении ниже 1 кбар ампулы нагревали в сосудах высокого давления, в которых поддерживали небольшой линейный температурный градиент, обычно  $10^\circ\text{C}$  на длине ампулы. В успешных экспериментах кристаллы сфалерита, пирита и пирротина отлагались в равновесии друг с другом в верхней части ампулы. Кристаллы сфалерита легко выделялись для анализа на электронном микроанализаторе. Этот метод дает возможность достигать равновесия между трудно растворимыми сульфидами за короткое время и при гораздо более низких температурах, чем при других методах.

Главным различием между нашей методикой при низком давлении и методикой Л.В.Чернышева и В.Н.Анфилогова (Чернышев и др., 1968) заключается в том, что нами в качестве исходных материалов взяты пирит и пирротин. Л.В.Чернышев и В.Н.Анфилогов использовали железо и серу в большинстве своих экспериментов, которые давали неомогенные продукты реакции. Это обсуждается ниже.

Методика экспериментов при давлениях выше 1 кбар аналогична, с тем исключением, что сульфиды перекристаллизовывались на месте при отсутствии термического градиента. Равновесие достигалось с двух сторон: реакцией безжелезистого сфалерита с пиритом и пирротинном и реакцией железистого сфалерита только с пиритом. В последних опытах сфалерит, выделив пирротин, создавал трехфазовую ассоциацию, и фазовая граница эффективно определялась с другой стороны.

Фазовые соотношения при давлении 1 бар. Интересующие нас минеральные фазы включали гексагональный пирротин, моноклинный пирротин, пирит, серу и, конечно, сфалерит; смайтит стабилен только при температуре ниже  $75^\circ\text{C}$  (Taylor, 1970), а грейгит, вероятно, метастабилен (Scott, Kising, 1973). Особый интерес представляют трехфазовые равновесия, так как в этой моновариантной ассоциации активность  $\text{FeS}$  фиксируется при каждой температуре и именно активность  $\text{FeS}$  контролирует состав сфалерита (Bar-ton, Toulmin, 1966; Scott, Barnes, 1971).

Для изображения этих равновесий построена диаграмма температура - состав для давления 1 бар (фиг. 1). На диаграмме имеются три моновариантные трехфазовые ассоциации, представленные линиями. Это сфалерит + гексагональный пирротин + сера при температуре выше  $743^\circ\text{C}$ , сфалерит + гексагональный пирротин + пирит и сфалерит + пирит + сера ниже  $743^\circ\text{C}$ . Внутри дивариантных двухфазовых полей (сфалерит + сера, сфалерит + пирит и сфалерит +



Фиг. 1. Сечение температура - состав части системы  $ZnS-FeS-S$  при 1 бар. Моновариантные границы - по Бартону и Тулмину (Barton, Toulmin, 1966), измененные Бурманом (Boorman, 1967).

1 - данные Бартона и Тулмина (Barton, Toulmin, 1966); 2 - данные Бурмана (Boorman, 1967); 3 - данные Чернышева и Анфилогова (1968); 4 - данные Эйноуди (Einaudi, 1968); 5 - данные Скотта и Барнса (Scott, Barnes, 1971); 6 - данные Бурмана (Boorman et al., 1971); 7 - равновесие достигалось с двух сторон

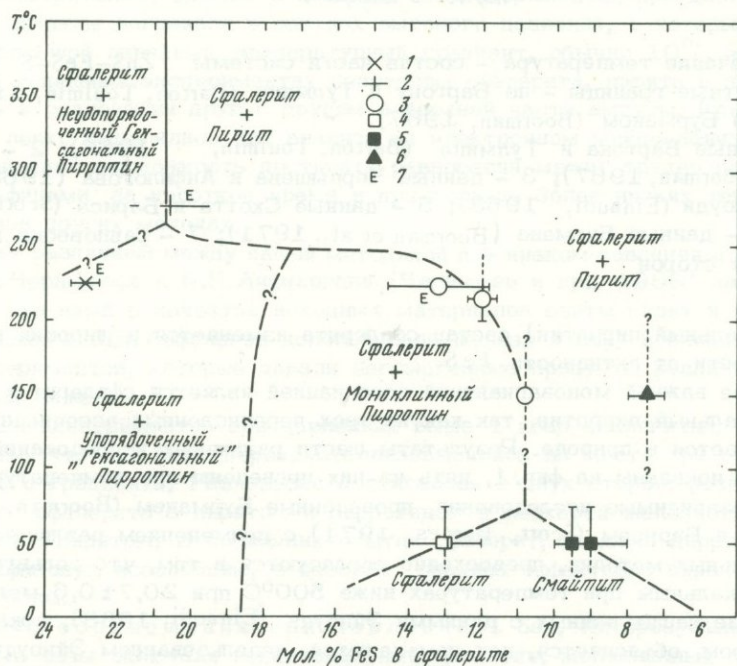
+ гексагональный пирротин) состав сфалерита изменяется в широких пределах в зависимости от активности  $FeS$ .

Наиболее важной моновариантной ассоциацией является сфалерит + пирит + гексагональный пирротин, так как из трех перечисленных ассоциаций только эта встречается в природе. Результаты шести различных исследований этой ассоциации показаны на фиг. 1, пять из них проведены при температуре ниже  $550^{\circ}C$ . Независимые исследования, проведенные Бурманом (Boorman, 1967) и Скоттом и Барнсом (Scott, Barnes, 1971) с применением различных экспериментальных методик, превосходно согласуются в том, что сольвус остается вертикальным при температурах ниже  $500^{\circ}C$  при  $20,7 \pm 0,6$  мол.%  $FeS$ . Расхождение наших данных с данными Эйноуди (Einaudi, 1968), показанными пунктиром, объясняется, как нам кажется, использованием Эйноуди ошибочных термодинамических данных. Левее этой линии расположена только кривая Л.В.Чернышева и В.Н.Анфилогова (Чернышев и др., 1968), которая также не соответствовала нашим данным. Однако Л.В.Чернышев в совместной с Бурманом и Сазерлендом статье (Boorman et al., 1971) показал, что кристаллы сфалерита были чрезвычайно гетерогенными. Скотт и Барнс (Scott, Barnes, 1971) ранее выдвигали другие соображения, отвергающие сольвус Л.В.Чернышева и В.Н.Анфилогова (Чернышев и др., 1968), в частности, указывали на его несовместимость с природными составами сфалерита. К тому же Бурман и Сазерленд (Boorman et al., 1971) повторили некоторые опыты, показанные квадратами на фиг. 1, и в экспериментах, исходным продуктом для которых был железистый сфалерит, они изучили с двух сторон вертикаль-

ную фазовую границу (обозначенную R на фиг. 1). Эти новые эксперименты вместе с опытами Скотта и Киссина (Scott, Kissin, 1973), показанные на фиг. 2, не оставляют сомнения в том, что состав сфалерита в ассоциации сфалерит + пирит + гексагональный пирротин при температурах ниже 550°C не зависит от температуры при 20,7 мол.% FeS и, следовательно, сфалерит в этой ассоциации не является геотермометром.

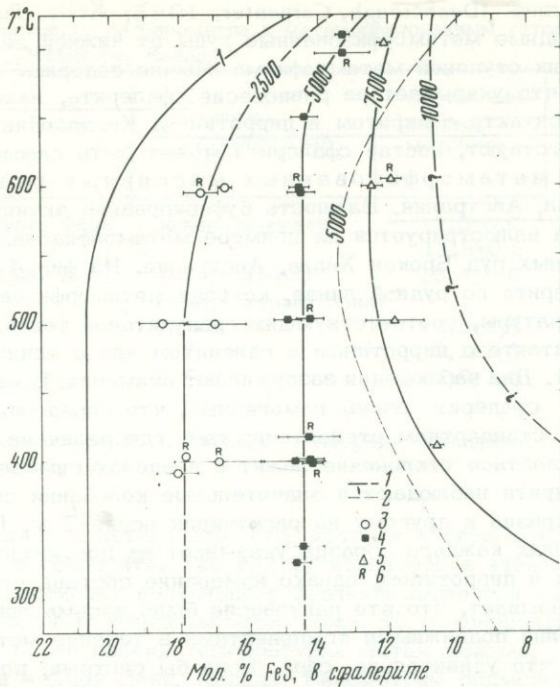
Фазовые отношения при  $T < 300^\circ\text{C}$  недостаточно изучены и на фиг. 2 проведены по результатам нескольких опытов (обозначены E) и по анализам природных ассоциаций. Ограниченность объема статьи не позволяет обсудить подробности, но можно видеть, что сольвус сфалерит + гексагональный пирротин + пирит остается вертикальным до 265°C, после чего резко изменяет наклон в сторону менее железистых сфалеритов. Изменение наклона, очевидно, вызвано появлением упорядоченной пирротиновой фазы неизвестной симметрии в равновесии с пиритом (Scott, Kissin, 1973). Ниже 248°C моноклинный пирротин находится в равновесии с пиритом (Kissin, Scott, 1972) и сфалерит содержит 11–13 мол.% FeS. Ниже 75°C сфалерит может также существовать со смайтитом, образуя моновариантные ассоциации: сфалерит + моноклинный пирротин + смайтит и сфалерит + смайтит + пирит. Ассоциация сфалерит + +грейгит+пирит (см. фиг. 2), по-видимому, метастабильна.

Сфалеритовый геобарометр. Благодаря тому, что парциальный мольный объем в сфалерите большой, а увеличивающееся давление должно уменьшать содержание в нем FeS, Скотт и Барнс (Scott, Barnes, 1971) предполо-



Фиг. 2. Сечение температура – состав низкотемпературной части системы ZnS – FeS – S. Сплошная линия – сфалерит + гексагональный пирротин + пирит – сольвус из фиг. 1. Пунктирные линии – моновариантные границы, оцененные из составов сфалерита в природных ассоциациях, из гидротермальных перекристаллизационных экспериментов и из положения моновариантных ассоциаций в системе Fe – S (Kissin, Scott, 1972)

1 – сфалерит + гексагональный пирротин; 2 – сфалерит + гексагональный пирротин + пирит; 3 – сфалерит + моноклинный пирротин + пирит; 4 – сфалерит + моноклинный пирротин + смайтит; 5 – сфалерит + смайтит + пирит; 6 – сфалерит + грейгит + пирит; 7 – экспериментальные данные



Фиг. 3. Проекция изобар сольвуса сфалерит + гексагональный пирит + пирит на диаграмму температура – состав. Давление – в бар, сольвус 1 бар из фиг. 1

1 – измеренные и экстраполированные изобары; 2 – рассчитанные (Scott, Barnes, 1971); 3 – опыты при 2,5 кбар; 4 – при 4 кбар; 5 – при 7,5 кбар; 6 – равновесие достигалось с двух сторон

жили, что сфалерит может быть использован как геобарометр. Мы рассчитали влияние давления на состав сфалерита до 6000 бар и показали, что приложение сфалеритового геобарометра к минеральным месторождениям дает результаты, которые сопоставимы с другими оценками давления. Затем нами был откалиброван сфалеритовый геобарометр в экспериментах с перекристаллизацией при 2500, 5000 и 7500 бар по ранее описанной методике (Scott, 1973).

Результаты экспериментов изображены на фиг. 3 и показывают положение сольвуса сфалерит + пирит + гексагональный пирротин при давлениях 1, 2500, 5000 и 7500 бар. Точки, обозначенные R, относятся к опытам, в которых равновесие достигалось с двух сторон описанным выше способом. Показанный тонкой пунктирной линией сольвус при давлении 5000 бар рассчитан Скоттом и Барнсом (Scott, Barnes, 1971). Фиг. 3 подтверждает, что сфалерит становится менее железистым с увеличением давления, но изменение в составе не так велико и не имеет того наклона, который рассчитан Скоттом и Барнсом.

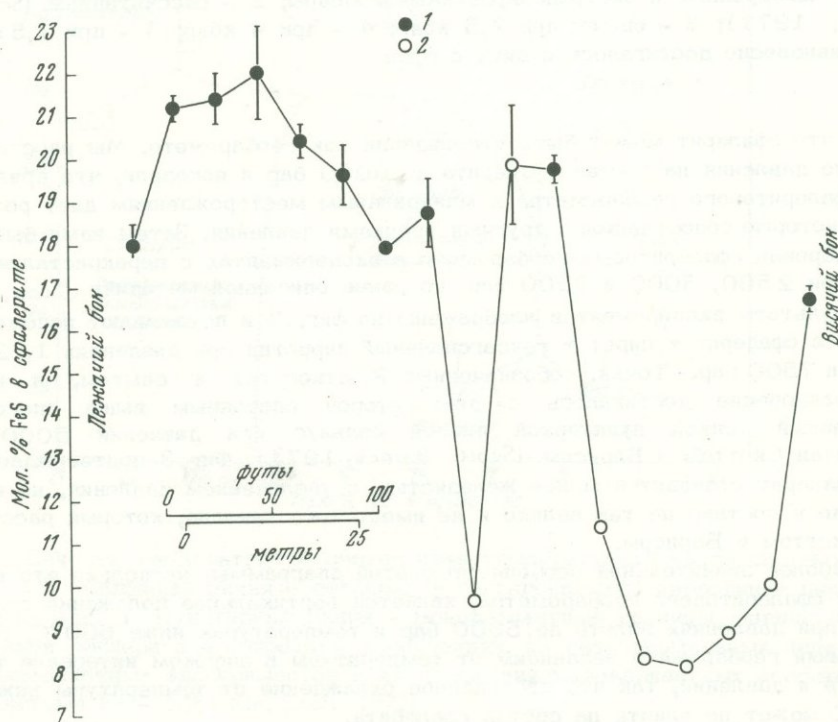
Наиболее значительной особенностью этой диаграммы, насколько это касается сфалеритового геобарометра, является вертикальное положение сольвусов при давлениях вплоть до 5000 бар и температурах ниже 600°C. Сфалеритовый геобарометр независим от температуры в широком интервале температур и давлений, так что постепенное охлаждение от температуры ниже 600°C может не влиять на состав сфалерита.

Для применения сфалеритового геобарометра необходимо, чтобы сфалерит, пирит и гексагональный пирротин находились в равновесии во время образования или метаморфизма, хотя известно, что равновесное состояние не сох-

раняется в пирротине (Desborough, Carpenter, 1965; Kelly, Turneaure, 1970). Массивные сульфидные метаморфизованные руды от нижней зеленосланцевой и до более высоких ступеней метаморфизма обычно содержат сфалерит гомогенного состава, что указывает на равновесие сфалерита, находящегося в непосредственном контакте с пирритом и пирротинном. Когда один или оба сульфида железа отсутствуют, состав сфалерита может быть самым различным.

Сфалерит в метаморфизованных массивных рудах.

1. Брокен Хилл, Австралия. Важность буферирования активности FeS для состава сфалерита иллюстрируется на примере метаморфизованных свинцово-цинковых сульфидных руд Брокен Хилла, Австралия. На фиг. 4 видны колебания состава сфалерита по рудной линзе, которая метаморфизована в условиях давления и температуры, соответствующих гранулитовой фации. Сфалерит встречается в контакте с пирротинном и галенитом или с одним галенитом; пирит отсутствует. Два наблюдения заслуживают внимания. Во-первых, в большинстве образцов сфалерит очень гомогенный, что определяется величиной ошибок при одном стандартном отклонении; там, где величина ошибки не показана, одно стандартное отклонение лежит в пределах символа. Во-вторых, при отсутствии пирита наблюдаются значительные колебания состава сфалерита от одного образца к другому на расстоянии всего 7 м. Гомогенность сфалерита в пределах каждого образца указывает на достижение равновесия между сфалеритом и пирротинном, однако изменение состава от одного образца к другому показывает, что это равновесие было весьма локальным. Это означает, что вполне подвижными компонентами в течение метаморфизма не были ни FeS, ни, что удивительно, сера. Если бы система, полностью включающая рудную линзу, была открыта в отношении серы, то сфалериты, сосуществующие с пирротинном, должны были бы иметь одинаковый состав вследствие того, что при данной температуре метаморфизма и фугитивности серы



Фиг. 4. Состав сфалерита в двух скважинах алмазного бурения от подошвы до кровли рудной линзы (№ 3, северный рудник) из Брокен Хилла, Австралия  
1 — сфалерит + пирротин + галенит; 2 — сфалерит + галенит

Применение сфалеритового геобарометра к метаморфизованным сульфидным рудам Флин Флон и Сноу Лейк, Манитоба, Канада

Месторождение	Район	Степень метаморфизма	Состав сфалерита, мол.% FeS	Число анализов	Анализ	Давление по фиг.3, кбар
Флин Флон	Флин Флон	Зеленосланцевая	12,5±0,6	14	1	6,3
Сентненьел	"	"	11,8±0,8	9	2	6,7
Шизл Лейк	Сноу Лейк	Амфиболитовая (ставролитовая зона)	13,4±0,6	19	1	5,7
Андерсон Лейк	"	То же	11,5±1,4	5	2	8,2
Стол Лейк	"	"	0,1±2,3	3	2	(9,7)
Литл Стол Лейк	"	"	11,5±1,5	50	1	8,2
Осборн Лейк	"	"	8	?	2	10?

Аналитики (микроанализатор): 1. Эльвира Гаспаррити, Университет Торонто. 2. Сангамешвар (Sangameshwar, 1972).

поддерживается данная активность FeS, которая в свою очередь фиксирует содержание FeS в сфалерите. Так как фугитивность в этой не сбуферированной системе не достигает постоянного значения даже при очень высоких температурах гранулитовых фаций метаморфизма, то маловероятно, чтобы это происходило при более низких температурах метаморфизма.

2. Флин Флон - Сноу Лейк, Канада. Рассмотрим применение сфалеритового геобарометра к поясу регионально метаморфизованного массива медно-цинковых сульфидных месторождений в районах Флин Флон и Сноу Лейк, на севере Манитобы, Канада. Эти месторождения расположены в докембрийском зеленокаменном поясе, имеющем длину примерно 200 км. Он ограничен с севера метаседиментационными гнейсами высокой степени метаморфизма, а с юга - палеозойским покровом.

Район прорван гранитами и подвергнут сильной деформации. У Флин Флон степень метаморфизма зеленосланцевая и возрастает по направлению к Сноу Лейк, который расположен в 120 км к востоку. Она возрастает также с юга на север в районе Сноу Лейк, в результате чего большинство месторождений вблизи Сноу Лейк находятся в ставролитовой зоне амфиболитовой фации, а месторождение Осборн Лейк в метаседиментационных гнейсах - в силлиманитовой зоне (Froese, 1973). Все месторождения содержат сфалерит в контакте с пиритом и пирротинном, и, таким образом, содержание FeS в сфалерите должно отражать пиковые давления в процессе метаморфизма. Определенные по сфалеритовому геобарометру давления приведены в таблице, они показывают увеличение давлений от Флин Флон на западе до Сноу Лейк на востоке, а также увеличение их с юга на север в районе Сноу Лейк, что совпадает с тенденцией в изменении степени метаморфизма. Некоторые величины давлений, полученные по сфалеритовому геобарометру в районе Сноу Лейк, аномально высокие, приближающиеся к эквиваленту литостатической нагрузки на глубине 20 км. Кажется маловероятным, что они являются реальными литостатическими давлениями. Сфалерит мог, кроме того, реагировать на стрессовые давления, или температура метаморфизма могла быть больше, чем 700°C, что является верхним пределом практического применения сфалеритового геобарометра.

Я хочу поблагодарить Д.С. Коржинского и И.Я. Некрасова за приглашение принять участие в IX Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, а также Университет Торонто и Национальный исследовательский комитет Канады, оказавших мне финансовую поддержку. Большинство анализов на микрозонде в этой работе были выполнены Эльвирой Гаспаррити из Университета Торонто. Доктор Р.А. Бос из Университета Аделаиды (Австралия) любезно предоставил образцы из Брокен Хилла.

## ЛИТЕРАТУРА

- Годовиков А.А., Птицин А.Б. Вхождение железа в сфалерит при гидротермальной перекристаллизации. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
- Кузьмина И.П. Экспериментальное изучение образования PbS и ZnS в водных растворах хлористых солей. — Геол. рудн. месторожд., 1961, № 1.
- Чернышев Л.В., Анфилогов В.Н., Пастушкова Т.М., Шатурина Т.А. Исследование системы ZnS—FeS—FeS<sub>2</sub> в гидротермальных условиях. — Геол. рудн. месторожд., 1968, № 3.
- Barton P.B., jr., Toulmin P. III. Phase relations involving sphalerite in the Fe—Zn—S system. — Econ. Geol., 1966, 61, 815—849.
- Boorman R.S. Subsolidus studies in the ZnS—FeS—FeS<sub>2</sub> system. — Econ. Geol., 1967, 62, 614—631.
- Boorman R.S., Sutherland J.K., Chernyshev L.V. New date on the sphalerite—pyrrhotite—pyrite solvus. — Econ. Geol., 1971, 66, 670—673.
- Desborough G.A., Carpenter R.H. Phase relations of pyrrhotite. — Econ. Geol., 1965, 60, 1431—1450.
- Einaudi M.T. Sphalerite—pyrrhotite—pyrite equilibria — a reevaluation. — Econ. Geol., 1968, 63, 832—834.
- Froese E. Metamorphism in the Snow Lake area, Manitoba (Program and Abstracts). — Annual Meet. Geol. Assoc. Canada, Saskatchewan (abstract), 1973.
- Kelly W.C., Turneure F.S. Mineralogy, paragenesis and geothermometry tin and tungsten deposits of the Eastern Andes, Bolivia. — Econ. Geol., 1970, 65, 609—680.
- Kissin S.A., Scott S.D. Phase relations of the intermediate pyrrhotites. — Econ. Geol., 1972, 67, 1007 (abstract).
- Sangameswar S.R.R. Trace elements and sulphur isotope geochemistry of sulphide deposits from the Flin Flon and Snow Lake areas of Saskatchewan and Manitoba. Unpublished Ph. D. Thesis. Univ. Saskatchewan, Saskatoon, 1972.
- Scott S.D. Experimental calibration of the sphalerite geobarometer. — Econ. Geol., 1973, 68, 466—474.
- Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite geothermometry and geobarometry. — Econ. Geol., 1971, 66, 653—669.
- Scott S.D., Kissin S.A. Sphalerite composition in the Zn—Fe—S system below 300°C. — Econ. Geol., 1973, 68, 475—479.
- Taylor L.A. Smythite, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> and associated minerals from the Silverfields mine, Cobalt, Ontario. — Amer. Mineralogist, 1970, 55, 1650—1658.

*В. Б. Коваль, В. А. Самсонов, И. Н. Годованная*

### РАСТВОРИМОСТЬ УРАНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНАТ-ФОСФАТ-ФТОРИДНОГО СОСТАВА

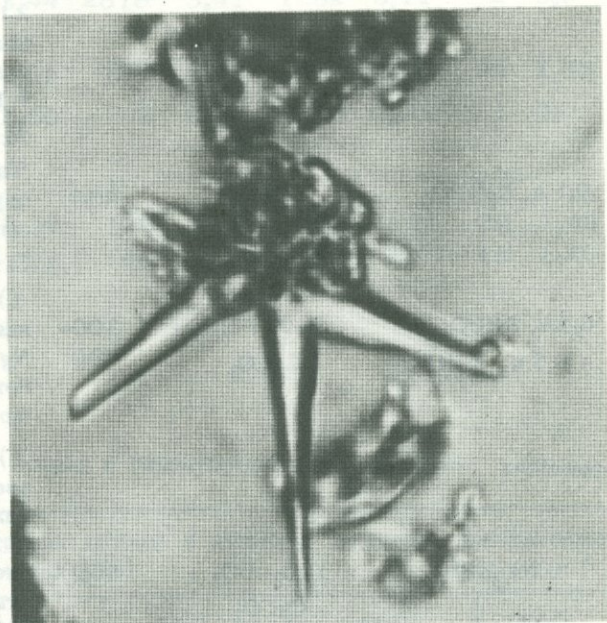
Исследование состава газовой-жидких включений минералов щелочно-карбонатных метасоматитов докембрия показало, что характерными составляющими минералообразующего флюида являются ионы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и др.

В зависимости от физико-химических условий минералообразования, определяемых такими геологическими факторами, как развитие дизъюнктивных нарушений с различной глубиной заложения, степень метаморфизма, химический и минеральный состав пород, соотношения компонентов и их активность во флюиде меняются. Это приводит к развитию различных генераций широко распространенных аксессуарных минералов — апатита, монацита, ксенотима и флюорита. Имеется обширная литература, посвященная кристаллографическим и химическим особенностям этих минералов, содержащих, как правило, примеси урана и редких земель. Обычно такие данные носят эмпирический характер, и представляется целесообразным провести экспериментальное изучение растворимости урана и редких земель в сложных карбонат-фосфат-фторидных растворах для более достоверной интерпретации известных геологических данных.

Учитывая петрохимические особенности щелочного метасоматиза, а также данные по химическому составу флюида, полученные при изучении газовой-жидких включений, нами взяты для опытов карбонатные, фторидные и фосфатные растворы солей щелочных металлов.

Известно (Александров и др., 1965; Белевцев и др., 1969; Наумов, Миронова, 1965; Основные черты геохимии урана, 1963), что в карбонатных растворах щелочных металлов уран образует уранил-карбонатные комплексы типа  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)]_3^{4-}$  и  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ , а редкие земли - комплексные катионы типа  $\text{TR}(\text{CO}_3)_3$ . При этом комплексообразование цериевых земель возрастает по мере увеличения в растворе содержания щелочного карбоната, и лишь при очень большом избытке последнего редкие земли этой группы могут полностью перейти в растворимую комплексную форму.

Фиг. 1. Звездчатый агрегат метаотенита, иммерсионный препарат, увел. 60



Фиг. 2. Призматические кристаллы гидроксил-апатита, иммерсионный препарат, увел. 60



Таблица 1  
 Минеральные образования, полученные в процессе опытов

Раствор	Материал	Температура	Образованные соединения
0,5 н. $\text{NaHCO}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	300-400	Две кристаллические фазы: 1) иголки с прямым погасанием, положительным удлинением, двусосные, положительные: $N_p = 1,628$ ; $N_g = 1,685$ - двойной карбонат иттрия типа $\text{NaY}(\text{CO}_3)_2$ ; 2) такой же формы фаза, но с более высоким показателем преломления; $N_p = 1,710$ ; $N_g = 1,765$ - карбонат иттрия типа $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_2$
0,5 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	400	Таблички, пластинки, сферолиты, двусосные, отрицательные, с малым $2V$ ; $N_g = 1,645$ ; $N_p = 1,600$ - вейншенкит
0,5 н. $\text{KHCO}_3$ + + 0,5 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{UO}_3 +$ $+ \text{CaCO}_3$	300-400	1) Сферолитоподобные образования с низким двупреломлением; $N_g = 1,630$ ; $N_p = 1,619$ - карбонатапатит; 2) $N_g = 1,570$ ; $N_p = 1,549$ - метаотенит
1 н. $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{UO}_3 +$ $+ \text{CaCO}_3$	400	1) Кристаллические двойники, звездчатые агрегаты с отрицательным удлинением; $N_g = 1,594$ ; $N_p = 1,517$ - метаотенит; 2) призматические кристаллы одноосные, отрицательные; $N_o = 1,650$ ; $N_e = 1,644$ - гидроксилатапатит
0,5 н. $\text{KHCO}_3$ + + 0,1 н. $\text{H}_2\text{HPO}_4$ + + 0,1 н. $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{UO}_3 +$ $+ \text{CaCO}_3$	300-400	1) Сферолитоподобные агрегаты со средним двупреломлением; $N_g = 1,628$ ; $N_p = 1,619$ - карбонатапатит; 2) пластинчатые кристаллы; $N_p = 1,680$ ; $N_g = 1,706$ - фосфуранилит

Не менее сильное воздействие на устойчивость в растворе редких земель оказывает его щелочность. В связи с тем, что в щелочной среде наблюдается большая активность катионов цериевых, а не иттриевых земель, снижение щелочности приведет к выпадению первых из раствора. Для фосфора и фтора предполагается перенос в виде комплексных соединений типа  $\text{K}_{3-n}\text{Na}_{3-n}(\text{PO}_4)_n\text{F}_n$ . В свою очередь уран и редкие земли с фосфором и фтором могут образовывать комплексные соединения типа  $[\text{UO}_2(\text{PO}_4)]^-$ ,  $(\text{UO}_2\text{F}_3)^-$ ,  $[\text{TR}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ .

Экспериментальные исследования условий растворения урана, лантана и иттрия при повышенных температурах и давлениях были выполнены на аппаратуре, описанной нами ранее (Белевцев и др., 1969). В качестве исходного материала применяли трехокись урана, окись лантана и иттрия, которые вводили в холодный реактор экзоклава, а затем последний нагревали до заданной температуры и в него закачивали раствор. Началом опыта считали мо-

Таблица 2

Растворимость урана в гидротермальных растворах

Раствор	Концентрация урана в растворах при различных температурах (°C)							
	200		300		400		500	
	C, мг/л	lg C	C, мг/л	lg C	C, мг/л	lg C	C, мг/л	lg C
0,5 н. $\text{KHCO}_3$	2728	3,44	2578	3,41	1282	3,11	2	0,3
0,5 н. $\text{KHCO}_3$ + + 0,5 н. $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1065	3,03	107	2,03	58	1,76	38	1,58
0,5 н. $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	320	2,50	7	0,84	3	0,48	1	0,0
0,5 н. $\text{KHCO}_3$ + + 0,5 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$ + + 0,5 н. $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	152	2,18	122	2,09	61	1,78	28	1,45
0,5 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$	53	1,72	46	1,46	46	1,46	16	1,20

Таблица 3

Растворимость окиси лантана и иттрия в гидротермальных условиях карбонат-фосфатфторидного состава

Раствор	Материал	Концентрация лантана и иттрия в растворах при различных температурах (°C)							
		200		300		400		500	
		C, мг/л	lg C	C, мг/л	lg C	C, мг/л	lg C	C, мг/л	lg C
0,5 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$	$\text{La}_2\text{O}_3$	0,73	-1,86	0,79	-1,89	1,1	0,043	4,26	0,63
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	Сл.	-	Сл.	-	Сл.	-	Сл.	-
0,5 н. $\text{KHCO}_3$ + + 0,5 н. $\text{K}_2\text{HPO}_4$	$\text{La}_2\text{O}_3$	34	1,53	18	1,25	12	1,08	23	1,36
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	136	2,13	84,6	1,93	41,6	1,62	2,5	0,3
0,5 н. $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2\text{O}_3$	25,6	1,41	17,1	1,23	53	1,72	52	1,72
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	38,9	1,59	17,9	1,25	9,6	0,98	7,9	0,89
0,5 н. $\text{NaHCO}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	116,6	2,07	50,7	1,7	10,6	1,02	3,2	0,5
	$\text{La}_2\text{O}_3$	46	1,66	34	1,53	26	1,41	28	1,45
0,5 н. $\text{NaHCO}_3$ + + 0,5 н. $\text{NaOH}$	$\text{La}_2\text{O}_3$	6	0,78	5	0,7	2	0,3	3	0,48
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0	-	0	-	0	-	0	-
0,5 н. $\text{NaHCO}_3$ + + $\text{CO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	20	1,3	1,6	0,2	0	-	0	-
	$\text{La}_2\text{O}_3$	0	-	0	-	0	-	0	-
0,5 н. $\text{KHCO}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	161	2,21	96	1,98	53	1,72	18	1,25
	$\text{La}_2\text{O}_3$	130	2,12	58	1,76	41	1,61	62	1,79

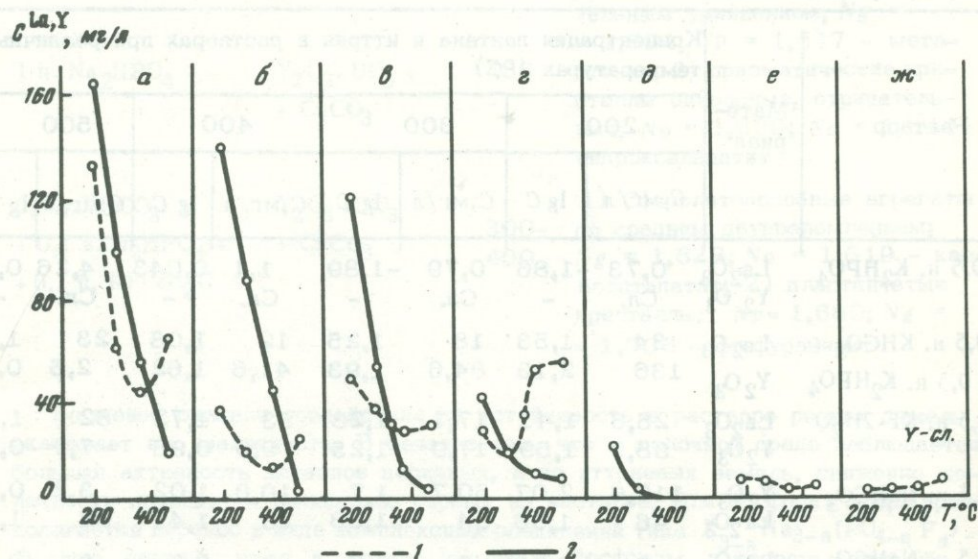
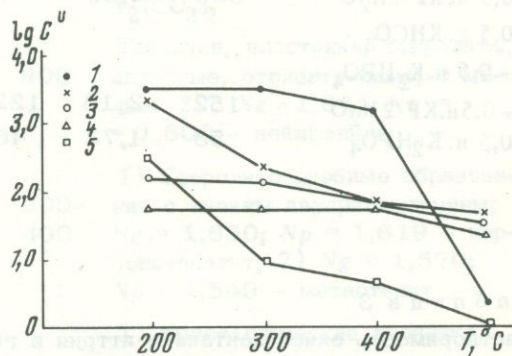
мент закачки в реактор раствора до заданного давления. Продолжительность одного опыта составляла 6 час для урана и 10 час для лантана и иттрия, так как экспериментально было установлено, что уже через 4-5 час в опытах с ураном и 6-8 час в опытах с лантаном и иттрием устанавливалась постоянная (для данного режима работа эксоклава) концентрация исследуемых элементов в растворе. Опыты проводили в закрытой системе в интервале температур 200-500°C при постоянном давлении 500 кг/см<sup>2</sup>.

Навеска трехокси урана, окиси лантана и иттрия была постоянной для всех серий опытов и составляла 0,4 г.

Содержание урана определяли колориметрическим методом с арсеназо III, а редких земель - с арсеназо I на приборе СФ-16. Кроме того, для определения содержания редких земель применяли весовой оксалатный метод. Для диагностики вновь образованных минеральных фаз (фиг. 1, 2, табл. 1) применяли петрографический и рентгеновский методы анализа. Результаты опытов отображены в табл. 2, 3 и на фиг. 3, 4.

Фиг. 3. Растворимость урана в гидротермальных растворах карбонат-фосфат-фторидного состава при различной температуре и постоянном давлении 500 атм

- 1 - 0,5 н.  $\text{KHCO}_3$ ; 2 - 0,5 н.  $\text{KHCO}_3 + 0,5$  н.  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
3 - 0,5 н.  $\text{KHCO}_3 + 0,5$  н.  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,5$  н.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 4 - 0,5 н.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  5 - 0,5 н.  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Фиг. 4. Растворимость лантана (1) и иттрия (2) в гидротермальных растворах карбонат-фосфат-фторидного состава при различных температурах и постоянном давлении 500 атм

- а - 0,5 н.  $\text{KHCO}_3$ ; б - 0,5 н.  $\text{KHCO}_3 + 0,5$  н.  $\text{K}_3\text{HPO}_4$ ; в - 0,5 н.  $\text{NaHCO}_3$   
г - 0,5 н.  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; д - 0,5 н.  $\text{NaHCO}_3 + \text{CO}_2$ ; е - 0,5 н.  $\text{NaHCO}_3 + 0,5$  н.  $\text{NaOH}$ ; ж - 0,5 н.  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

Полученные данные позволяют сделать вывод, что в сложных растворах карбонат-фосфат-фторидного состава комплексобразование отмечается во всем исследуемом диапазоне температур. Для простых растворов наиболее устойчив уранил-фосфатный комплекс, что можно связать с процессами хелатообразования между соседними тетраэдрами ортофосфата  $PO_4^{3-}$  и ионами уранила.

Во фторидных растворах исследуемые элементы ведут себя по-разному. В опытах с ураном процессы комплексобразования прекращаются в температурном интервале 200–300°C. Для иттрия же с ростом температуры наблюдается постепенное уменьшение его содержания в растворе. Так, при повышении температуры от 200 до 500°C концентрация этого элемента понижается всего в 4 раза.

У лантана характер кривой более сложный. При 300°C зафиксирована минимальная концентрация его в растворе, а с повышением температуры до 500°C концентрация лантана возрастает втрое.

В карбонатных растворах процессы комплексобразования для урана прекращаются для данных условий в температурном интервале 400–500°C.

В 0,5 н. растворе  $NaHCO_3$  значительные концентрации иттрия зафиксированы даже при температуре 300°C. Для этого же раствора в интервале 200–300°C концентрация лантана в растворе более низкая, но сам лантановый комплекс более устойчивый, поэтому с ростом температуры концентрация лантана в растворе уменьшается незначительно. С вводом в систему углекислоты растворимость лантана резко падает практически до нуля в исследуемом интервале температур, а концентрация иттрия в растворе при 200°C составляет первые десятки миллиграммов в литре и постепенно уменьшается при повышении температуры до 400°C.

С увеличением щелочности карбонатного раствора, при смешении его с 0,5 н. раствором  $NaOH$  в соотношении 1:1, в исследуемом интервале температур концентрация иттрия в растворе падает до нуля, а для лантана не превышает единиц миллиграммов в литре.

Приведенные результаты опытов дают основание утверждать, что акцессорные минералы, такие как монацит, ксенотим и апатит, содержащие в качестве примеси элементы цериевой группы, фиксируют наиболее высокотемпературные стадии щелочного метасоматоза. С понижением температуры метасоматических процессов развиваются минеральные ассоциации акцессорных минералов, содержащих примеси урана и иттрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Александров И.В., Синькова Л.А., Иванов В.И. Экспериментальное изучение поведения редкоземельных элементов и иттрия в приложении к гидротермальному синтезу. – В кн.: Проблемы геохимии. "Наука", 1965.
- Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Самсонов В.А. Экспериментальное изучение активизации, переноса и осаждения урана в гидротермальных карбонатных растворах. – Геол. ж., 1969, 29, вып. 4.
- Наумов Г.Б., Миронова О.Р. О миграции урана в карбонатных гидротермальных растворах (по физико-химическим данным). – В кн.: Проблемы геохимии. "Наука", 1965.
- Основные черты геохимии урана. Под ред. А.П.Виноградова. Изд-во АН СССР, 1963.

**В. Л. Таусон, Л. В. Чернышев**

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СФАЛЕРИТ-ВЮРТЦИТОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Известно, что вюртцит – гексагональная модификация сульфида цинка – способен образовываться в природных условиях при температурах, значительно более низких, чем температура фазового превращения (1020°C). В настоящей работе рассматриваются две возможные причины низкотемпературного образования вюртцита: 1) метастабильная кристаллизация; 2) нестехиометрия

фаз в системе Zn-S и, как следствие, влияние летучести серы на фазовые отношения.

Вывод о метастабильности вюртцитовой структуры при низких температурах вытекает из общепринятого до последнего времени взгляда на сфалерит-вюртцитовый переход как на истинное полиморфное превращение, осложненное существованием в интервале 800-1020°C политипных структур, промежуточных между чисто кубической (3С) и чисто гексагональной (2Н) структурами (Smith, 1955; Бартон, Тулмин, 1968).

К иному выводу пришли недавно Скотт и Барнс (Scott, Barnes, 1972). Согласно их данным, сфалерит и вюртцит не являются истинно полиморфными веществами. На основании двух серий экспериментов - в гидротермальных и сухих условиях - Скотт и Барнс заключают, что переход сфалерит - вюртцит зависит не только от температуры, но и очень существенно от летучести серы. В соответствии с диаграммой Скотта и Барнса, вюртцит может стабильно существовать при любой температуре ниже 1020°C, но при более низких значениях  $f_{S_2}$ , чем сфалерит.

Выводы Скотта и Барнса находятся в противоречии с некоторыми более ранними работами. Во-первых, значительная часть поля  $f_{S_2} - T$ , отвечающая, по Скотту и Барнсу, устойчивости вюртцита, была исследована в системе Fe-Zn-S (Бартон, Тулмин, 1968; Чернышев и др., 1968), однако появление вюртцита не было зафиксировано (наличие железа в системе не снимает противоречия, так как примесь железа в ZnS не уменьшает, а увеличивает стабильность вюртцитовой структуры; Kullerud, 1953; Бартон, Тулмин, 1968). Во-вторых, Скиннер и Бартон (Skinner, Barton, 1960), нагревая сфалерит с избытком металлического цинка при 850°C в течение 90 час, не обнаружили превращения его в вюртцит. Между тем, согласно диаграмме Скотта и Барнса, в равновесии с металлическим цинком при любой температуре должен быть устойчив вюртцит, а не сфалерит, так как избыток цинка буферует минимальную для ZnS летучесть серы. Скотт и Барнс объясняют это противоречие тем, что в опытах Скиннера и Бартона не было достигнуто равновесие из-за малых скоростей диффузии Zn и S в твердом ZnS. Можно отметить также несоответствие выводов Скотта и Барнса другим экспериментальным данным, указывающим на метастабильность вюртцита при низких температурах (Kiyosu, Nakai, 1971; Штернберг, 1973).

В связи с изложенными противоречиями нами предпринято дополнительное исследование вопроса. В настоящем сообщении изложены результаты трех серий экспериментов: 1) исследование структурных превращений ZnS с избытком цинка; 2) изучение взаимодействия ZnS с растворами NaOH (по методике Скотта и Барнса); 3) изучение кинетики структурных превращений в ZnS.

Реагенты и метод анализа. В качестве исходных материалов взяты: сфалерит, полученный гидротермальной перекристаллизацией в водных растворах хлорида аммония при 500°C; сфалерит, приготовленный из реактивного ZnS марки "для люминофоров" отжигом в инертной атмосфере при 600°C и содержащий аморфный ZnS (около 50% по рентгеновским данным); вюртцит, полученный пиросинтезом при 1120°C. Продукты исследовали на дифрактометре ДРОН-1. Использовали метод определения степени гексагональности ZnS по дифрактограммам порошка (Smith, 1955), а также усовершенствованную методику, основанную на применении самого вюртцита 2Н в качестве внутреннего стандарта (Таусон, 1973).

Результаты и обсуждение. 1. Опыты по исследованию превращений Zn в присутствии избытка Zn проводили в системах Zn-ZnS и Zn-ZnS-I<sub>2</sub>.

Эксперименты в системе Zn-ZnS состояли в отжиге исходных навесок ZnS (сфалерит, либо сфалерит + аморфный ZnS, либо вюртцит) и Zn, взятых в отношении 1:1, в вакуумированных кварцевых ампулах при различных температурах. Результаты приведены в таблице. Значения летучести серы, задаваемые буфером Zn+ZnS при температурах опытов, приведены по Бартону и Скиннеру (1970). Из таблицы видно, что и в опытах Скиннера и Бартона

Результаты опытов по исследованию превращений вюрцитита ( $B\zeta$ ) и сфалерита ( $C\phi$ ) в системе  $Zn-ZnS$

Фазовый состав шихты	Продолжительность, сутки	Степень гексагональности $ZnS$ после опыта	Наиболее близкий структурный тип
$900^{\circ}C$ ( $lgf_{S_2} = -12,8$ )			
$C\phi + Zn$	2	0,00	3C
$C\phi + Zn$	6,5	0,00	3C
$C\phi + Zn$	10	0,00	3C
$B\zeta + Zn$	3,7	0,50	4H
$B\zeta + Zn$	7	0,48	4H
$B\zeta + Zn$	16	0,53	4H
$B\zeta + Zn$	28	0,51	4H
$750^{\circ}C$ ( $lgf_{S_2} = -15,4$ )			
$B\zeta + Zn$	7	0,69	9R
$B\zeta + Zn$	7	0,58	
$B\zeta + Zn$	16	0,63	9R
$B\zeta + Zn$	16	0,68	9R
$720^{\circ}C$ ( $lgf_{S_2} = -16,0$ )			
$B\zeta + Zn$	6,5	0,66	9R
$650^{\circ}C$ ( $lgf_{S_2} = -17,8$ )			
$C\phi + \text{аморфн. } ZnS + Zn$	12	0,00	3C
$B\zeta + \text{аморфн. } ZnS + Zn$	16	0,00	3C
$B\zeta + Zn$	16	0,66	9R

(Skinner, Barton, 1960) сфалерит остается без изменений. Исходный же вюрцит испытывает превращение в сторону уменьшения степени гексагональности, которое, однако, за время эксперимента не доходит до чисто кубической структуры. На рентгенограммах полученных некубических фаз нет каких-либо усложнений в интервале  $d_a(100) - d_a(111)$  межплоскостных расстояний, что указывает на отсутствие политипизма. Положение первого дифракционного максимума  $d_a(100) = 3,308 \pm 0,001 \text{ \AA}$  соответствует его положению для вюрцита 2H ( $3,309 \text{ \AA}$ ; Smith, 1955). Поскольку имеют место значительные уширения и диффузные профили рефлексов с  $h - k \neq 3n$ , мы по аналогии с выводом других исследователей (Шалимова и др., 1963) заключаем, что в данном случае образуются структуры с беспорядочным чередованием слоев, упакованных по гексагональному и кубическому законам.

Таким образом, в системе  $Zn-ZnS$  переход от двух противоположных исходных состояний не приводит к одинаковому результату. Для снятия возможных кинетических препятствий поставлены опыты по перекристаллизации  $ZnS$  в парах иода в присутствии избытка цинка (система  $Zn-ZnS-I_2$ ). Эксперименты проводили в вакуумированных кварцевых ампулах двумя различными методами - перекристаллизацией в температурном градиенте при температуре холодной (верхней) зоны  $800^{\circ}C$  ( $\Delta T$  до  $30^{\circ}$  продолжительность 6 суток) и отжигом без градиента при  $900^{\circ}C$  (продолжительность 24 час).

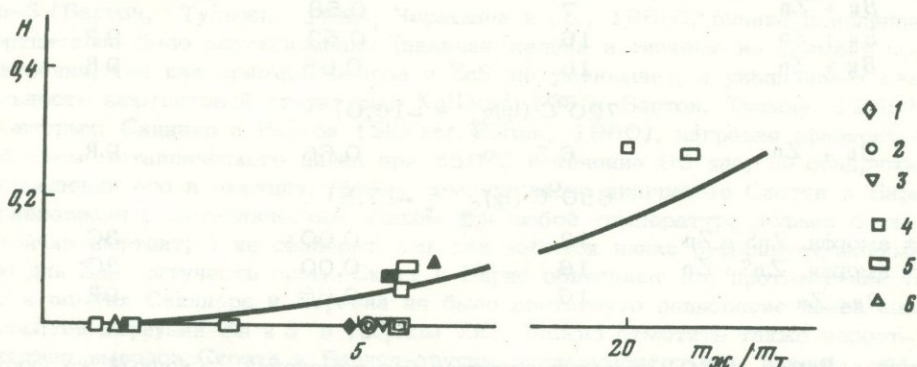
В первом случае наблюдался газовый перенос материала и отложение в верхней зоне кристалликов  $ZnS$  размером до 0,1 мм и капелек металлического цинка. При этом порошок  $ZnS$  в шихте испытывал заметную раскристаллизацию на месте. Во втором случае ни переноса, ни перекристаллизации шихты не наблюдалось. Использовали три варианта исходного  $ZnS$  - сфалерит,

вюртцит и фазу промежуточной структуры, полученную ранее в системе  $Zn - ZnS$ . Все опыты дали одинаковый результат - образовалась чисто кубическая модификация ЗС как в продукте переноса, так и в шихте, независимо от структуры исходного материала.

Таким образом, в противоположность выводам Скотта и Барнса, можно заключить, что при минимальной для  $ZnS$  летучести серы, определяемой буфером  $Zn + ZnS$ , при температурах  $800-900^{\circ}C$  устойчива не гексагональная, а чисто кубическая структура.

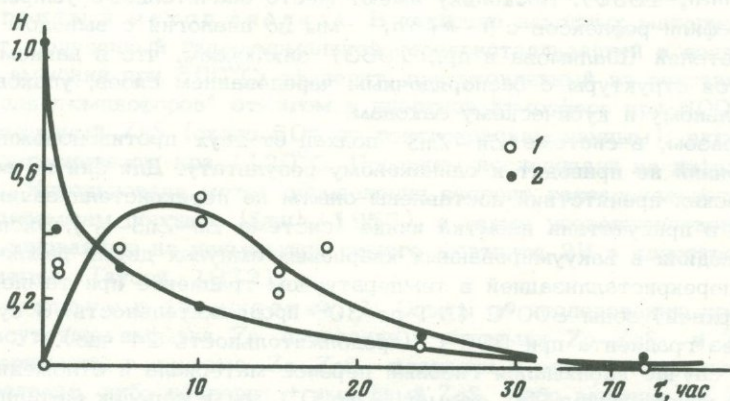
2. Изучение взаимодействия  $ZnS$  с растворами  $NaOH$  различных концентраций проводили методом перекристаллизации на месте в золотых ампулах при температуре  $550^{\circ}C$  и давлении 500 атм на установке с внешней поддержкой давления. Продолжительность опытов 6 либо 30 суток. Варьировали концентрацию  $NaOH$  и отношение исходных масс раствора и твердой фазы ( $m_{ж}/m_{т}$ ). Результаты представлены на фиг. 1.

Согласно опытам Скотта и Барнса, при  $550^{\circ}C$  при низких концентрациях  $NaOH$  устойчив сфалерит, а при высоких, начиная с  $6m$  - вюртцит (далее авторы однозначно связывают с концентрацией  $NaOH$  летучесть серы). Продолжительность опытов Скотта и Барнса от 1 до 13 дней, но обычно 4-5 дней (Scott, Barnes, 1972).



Фиг. 1. Зависимость степени гексагональности  $ZnS$  ( $H$ ) от соотношения масс жидкой и твердой фаз (система  $ZnS-NaOH-H_2O$ ) при  $550^{\circ}$ , давлении 500 атм  $NaOH$ : 1 - 2  $m$ ; 2 - 4  $m$ ; 3 - 6  $m$ ; 4 - 8  $m$ ; 5 - 10  $m$ ; 6 - 14  $m$ .

Залитые значки соответствуют опытам, где в качестве исходного материала использовался вюртцит; двойные - экспериментам продолжительностью 30 суток, одинарные - 6 суток



Фиг. 2. Кинетика фазовых превращений в  $ZnS$  при  $900^{\circ}C$

$H$  - степень гексагональности  $ZnS$ ; исходные материалы: 1 - сфалерит + аморфный  $ZnS$ ; 2 - вюртцит

Независимо от концентрации раствора при низких значениях  $m_{\text{ж}}/m_{\text{т}}$  образуются кубические формы. В то же время обнаруживается не исследованное в работе Скотта и Барнса влияние  $m_{\text{ж}}/m_{\text{т}}$  на превращение: при большем избытке раствора образуются твердые фазы с большей степенью гексагональности. Выдержка в течение 30 суток, в отличие от 6 суток, во всех случаях приводила к образованию кубической структуры ЗС. Это определенно указывает на метастабильность некубических фаз в условиях опытов.

3. Изучение кинетики структурных превращений в ZnS проводили методом отжига в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900°C. Отжигу подвергали вюртцит и сфалерит, содержащий около 500% аморфного сульфида. Кинетические кривые приведены на фиг. 2. Опыты проходили в условиях устойчивости кубической модификации, в которую за 30–70 час переходят оба исходных вещества – и вюртцит, и аморфный ZnS. Характер превращения вюртцита хорошо согласуется с опубликованными данными (Sirota, Sapelkina, 1971). Кривая превращения аморфного ZnS фиксирует его прохождение через промежуточное метастабильное состояние некубической структуры в соответствии с правилом Оствальда.

Таким образом, изложенные выше результаты не подтверждают вывода о стабильности вюртцита при низких значениях летучести серы и не воспроизводят эффект влияния летучести серы на превращение посредством изменения концентраций NaOH в гидротермальных условиях. Вместе с тем наши опыты подтверждают возможность осуществления метастабильного образования некубических структур в поле устойчивости сфалерита.

С учетом очень небольших различий величин свободных энергий сфалерита и вюртцита наиболее вероятной причиной образования некубического ZnS в природных условиях представляется метастабильная кристаллизация.

#### ЛИТЕРАТУРА

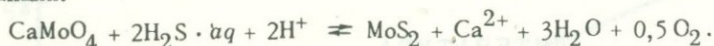
- Бартон П.Б., Скиннер Б. Дж. Устойчивость сульфидных минералов. – В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. "Мир", 1970.
- Бартон П.Б., Тулмин П. Фазовые отношения в системе Fe–Zn–S. – В кн.: Термодинамика постагматических процессов. "Мир", 1968.
- Таусон В.Л. О рентгенографическом определении степени гексагональности сульфида цинка. Ежегодник–1972 СибГЕОХИ. Иркутск, 1973.
- Чернышев Л.В., Анфилогов В.Н., Пастушкова Т.М., Сутурина Т.А. Экспериментальное исследование системы Fe–Zn–S в гидротермальных условиях. – Геол. рудн. месторожд., 1968, № 3.
- Шалимова К.В., Морозова П.И., Солдатов В.С. Кристаллическая структура пленок сульфида цинка. – Кристаллография, 1963, 8, № 3.
- Штернберг А.А. Парадокс фазообразования в паре сфалерит – вюртцит и его значение для минералогии. – Тезисы докл. на IX Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Иркутск, 1973.
- Kiyosu Yasuhiro, Nakai Nobuyuki. Hydrothermal syntheses of sphalerite and wurtzite. – J. Japan Assoc. Mineral., Petrol., Econ. Geol., 1971, 66, N 6.
- Kullerud G. The FeS–ZnS system, a geological thermometer. – Norsk geol. tidsskr., 1953, 32, N 1.
- Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite–wurtzite equilibria and stoichiometry. – Geochim. et cosmochim. acta, 1972, 36, N 11.
- Sirota N.N., Sapelkina V.P. Investigation of the kinetics of the inversion of modifications sphalerite–wurtzite in zinc sulphide. – Kristallogr. und Techn., 1971, 6, N 3.
- Skinner B.J., Barton P.B. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite. – Amer. Mineralogist, 1960, 45, N 5–6.
- Smith F.G. Structure of zinc sulphide minerals. – Amer. Mineralogist, 1955, 40, N 7–8.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИРРОТИНА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЛЕТУЧЕСТИ СЕРЫ И КИСЛОРОДА ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В настоящее время при экспериментах в гидротермальных условиях весьма актуальную задачу представляет контроль за всеми параметрами растворов. Особенно трудно регулировать их окислительные свойства. Разработанная в свое время двухампульная методика, хотя и оказалась весьма эффективной, но помимо сложности и трудоемкости имеет ограниченные возможности в области температур ниже 400°C (из-за резкого замедления достижения равновесия) и при работе с сульфидными системами (из-за взаимодействия серы с платиной).

Более простой и лишенный указанных недостатков способ — введение буферных смесей непосредственно в зону изучаемой реакции, что недавно было использовано И.Я. Некрасовым (1972). Однако для бузукоризненной интерпретации результатов опытов, по нашему мнению, данные, полученные для сухих систем, нельзя автоматически переносить на гидротермальные растворы. Например, в указанной работе принято, что активность<sup>1</sup> сульфидной серы  $a_{S_2}$  буферных смесей  $FeS_2/Fe_{1-x}S$  и  $PtS_2/PtS$  не зависит от pH, что по крайней мере не очевидно.

Авторы столкнулись с необходимостью контролировать окислительно-восстановительные свойства раствора при изучении условий замещения повеллита  $CaMoO_4$  молибденитом  $MoS_2$ . Этот процесс может быть представлен в виде реакции:

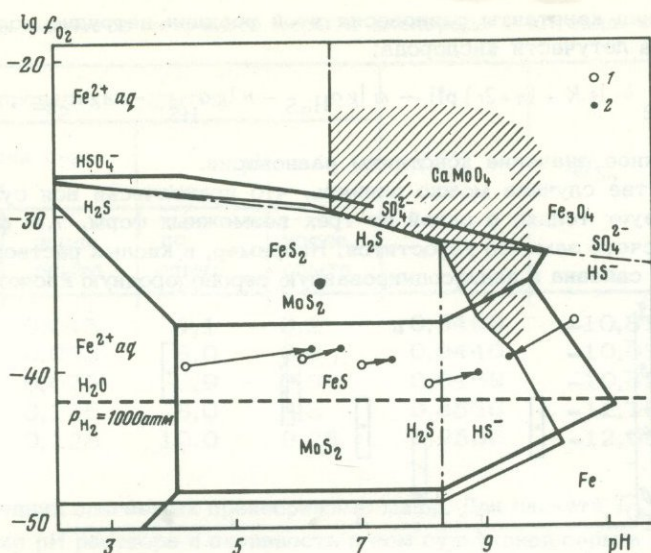


Условия равновесия ее зависят от летучести кислорода в системе. Результаты опытов изложены в работе Г.Р. Колонина и др. (1973). Здесь же укажем только, что появление  $MoS_2$  при 300°C в автоклавах, футерованных фторопластом, наблюдалось при исходном  $pH < 7$ , а в титановых автоклавах — и при более высоких значениях pH. Это было объяснено более восстановительной обстановкой при работе в титане в щелочных условиях (Колонин, 1969). При 400°C в титановых автоклавах молибденит образовывался при  $pH \leq 6$ .

Для оценки летучести серы  $f_{S_2}$  и кислорода  $f_{O_2}$  в условиях эксперимента мы попытались использовать пирротин, зависимость состава которого от  $f_{S_2}$  изучена П. Тулмином и П. Бартоном (1968). Для этого поставлены новые опыты при 300°C, когда отдельно от повеллита в автоклав с фторопластовой футеровкой помещали узкую фторопластовую пробирку с пирротинном. Автоклавы заполняли растворами 0,05–0,10 М  $H_2S$ , оттитрованными NaOH до различных значений pH. Как концентрацию в них сульфидной серы, так и pH контролировали до эксперимента и после него. Одна серия опытов проведена под давлением насыщенного пара (для воды — 88 атм), другая — при заполнении 77% (~ 500 атм). Их длительность 13 суток. Поскольку есть основания полагать, что соотношение количеств шихты и раствора может влиять на результаты экспериментов (Годовиков и др., 1967), отметим также, что навески пирротина были равны 200 мг, а объем раствора — около 5 мл. Кроме того, проведены эксперименты при 400°C, для которых использовали золотые вкладыши объемом 12 мл, заполнявшиеся на 57% (давление 500 атм).

Пирротин для этих опытов синтезирован по методике, описанной Ю.Н. Удовым (1969). Для определения состава пирротина (исходного и после опытов)

<sup>1</sup> Более строго эта величина представляет летучесть серы в системе  $f_{S_2}$ .



Фиг. 1. Диаграмма в координатах  $\lg f_{O_2}$  - pH, показывающая области устойчивости минералов молибдена и железа при 300°C и суммарной активности серы в растворе 0,1 м

1 - значения  $f_{O_2}$ , рассчитанные по характеристикам раствора до опыта;  
2 - после опыта

использовали зависимость величины межплоскостного расстояния рефлекса (102) от содержания железа (Арнольд, 1966; Тулмин, Бартон, 1968). Рентгенограммы снимали на дифрактометре УРС-50ИМ на неотфильтрованном Fe-излучении с внутренним эталоном NaCl (марки х.ч.). Точность определения железистости пирротина  $\pm 0,1$  атомн. %. Железистость исходного гексагонального пирротина 47,9 атомн. %.

В результате экспериментов установлено, что присутствие пирротина не отражается на условиях замещения повеллита молибденитом, т.е. оно по-прежнему происходит при  $pH \leq 7$  при 300°C и при  $pH \leq 6$  - при 400°C. Пирротин, хотя и остался гексагональным (раздвоение пика (102) не наблюдается), однако существенно изменил свой состав - стал менее железистым (фиг. 1). Этот эффект более заметен при низких значениях pH. Судя по дифрактограмме, небольшие количества пирита возникали только в одном случае - при pH 6 и  $\sim 500$  атм, т.е. при наименьшей железистости пирротина.

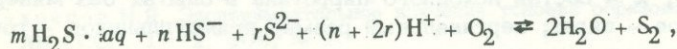
Оценка магнитности полученных пирротинов показала, что при pH 8 и 10 они, как и исходный, немагнитные, но при меньших значениях pH обнаруживают магнитные свойства. Таким образом, резкое изменение этих свойств происходит при железистости  $\sim 47,5\%$ , что подтверждает данные Л.В. Чернышева и др. (1968).

Зная состав пирротина и полагая, что при изотермических условиях в гидротермальном растворе, как и в сухой системе, он целиком определяется летучестью серы,  $f_{S_2}$  можно вычислить по уравнению П. Тулмина и П. Бартона

$$(1968): \lg f_{S_2} = (70,03 - 85,83N) (1000/T - 1) + 39,30 \sqrt{1 - 0,9981N} - 11,91,$$

где  $N$  - мольная доля FeS в пирротине;  $T$  - абсолютная температура.

Далее можно оценить летучесть кислорода в растворе, поскольку взаимоотношения между сульфидной серой и ее паром выражаются суммарной реакцией:



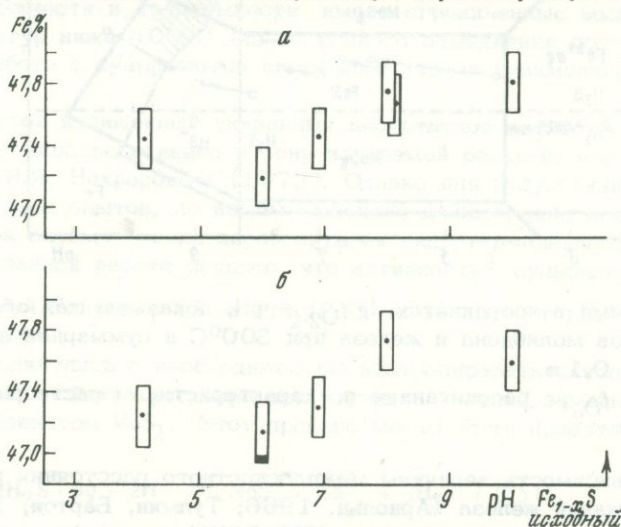
где  $m + n + r = 2$ .

Из выражения константы равновесия этой реакции нетрудно получить формулу для расчета летучести кислорода:

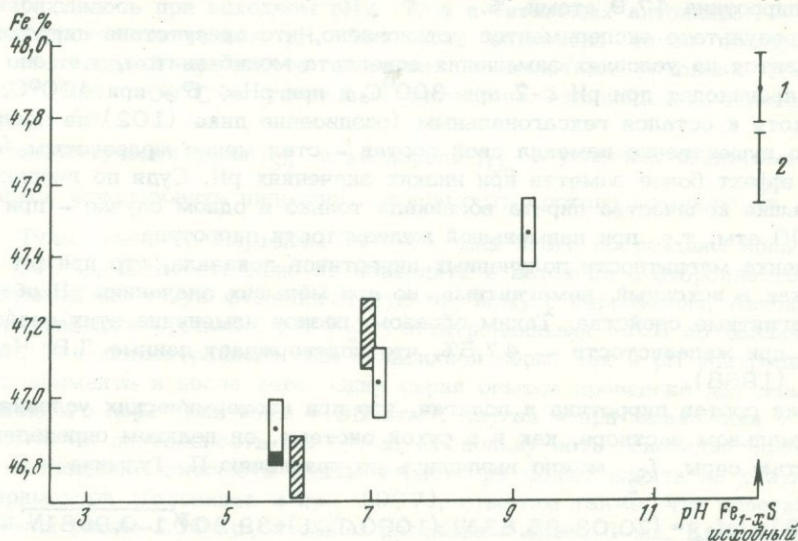
$$\lg f_{O_2} = \lg f_{S_2} - \lg K + (n+2r) \text{pH} - m \lg a_{H_2S} - n \lg a_{HS^-} - r \lg a_{S_2^{2-}},$$

где  $K$  — численное значение константы равновесия.

В большинстве случаев можно принять, что практически вся сульфидная сера присутствует только в одной из трех возможных форм, т.е. формула при конкретном расчете заметно упростится. Например, в кислых растворах практически вся сера связана в недиссоциированную сероводородную кислоту  $H_2S \cdot aq$ ,



Фиг. 2. Зависимость железистости пирротина от pH исходного раствора при температуре 300°C и давлении 88 атм (а), ~500 атм (б). Вертикальный размер прямоугольников обозначает интервал точности определения состава пирротина



Фиг. 3. Железистость пирротина в зависимости от pH исходного раствора при температуре 400°C и давлении ~500 атм

1 — состав исходного пирротина в опытах в присутствии минералов молибдена (заштрихованы); 2 — состав исходного пирротина в опытах без минералов молибдена; черное — пирит; вертикальный размер прямоугольников — точность определения состава пирротина

Условия проведения опытов				$N_{\text{FeS}}$	$\lg f_{\text{S}_2}$	$\lg f_{\text{O}_2}$
концентрация серы в растворе		рН				
до опыта	после опыта	до опыта	после опыта			
0,108	0,045	4,1	6,2	0,9460	-10,81	-38,86
0,105	0,053	6,0	6,6	0,9440	-10,65	-38,90
0,098	0,072	6,9	7,5	0,9469	-10,82	-39,33
0,124	0,116	8,0	8,8	0,8556	-12,16	-39,94
0,130	0,128	10,0	9,25	0,9536	-12,08	-39,04

а два последних слагаемых пренебрежимо малы. Для расчета  $f_{\text{O}_2}$  необходимо знать только рН раствора и активность в нем сульфидной серы в условиях эксперимента. В случае приближенной оценки эти величины могут быть заменены на рН раствора до опыта и после него и концентрацию в нем сульфидной серы.

Результаты проведенных расчетов приведены в таблице и показаны на фиг. 2, представляющей термодинамическую диаграмму условий устойчивости минералов молибдена и железа в координатах  $\lg f_{\text{O}_2}$  - рН. На ней наглядно видно, что использованный метод летучести кислорода в экспериментах указывает на сильно восстановительную обстановку. Хотя значения  $\lg f_{\text{O}_2}$  ложатся гораздо ниже линии равновесия пирита с моносульфидом железа, вполне понятно, что положение границы полей пирита с реально существующим нестехиометрическим пирротинном может быть несколько иным.

Намечающаяся, судя по полученным данным, зависимость состава пирротина при зафиксированной температуре от рН раствора требует, с нашей точки зрения, специального изучения характера воздействия на летучесть серы различных параметров гидротермального раствора.

Данные, полученные при  $400^{\circ}\text{C}$  (фиг. 3), также показывают, что повышение щелочности приводит к образованию более железистого пирротина, причем и в присутствии пирита. "Аномальность" пирротинном при высоких значениях рН проявляется также в отсутствии у них магнитных свойств.

Мы полагаем, что после дополнительных специальных исследований не только буферная пара пирит - пирротин, но и пирротин как фаза переменного состава может оказаться эффективным индикатором летучести серы и кислорода в гидротермальном растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Арнольд Р. Равновесные отношения между пирротинном и пиритом при температурах от  $325$  до  $743^{\circ}\text{C}$ . - В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 3. "Мир", 1966.
- Годовиков А.А., Ильяшева Н.А., Федорова Ж.Н. Некоторые аспекты гидротермального эксперимента с позиций диаграмм состояния. - Геол. рудн. месторожд., 1967, № 3.
- Колонин Г.Р. Об окислительно-восстановительных условиях при экспериментах в титановых автоклавах. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969.
- Колонин Г.Р., Лаптев Ю.В., Широнослова Г.П. Экспериментальное исследование условий образования молибденита. - В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Изд-во ЛГУ, 1973.
- Некрасов И.Я. Экспериментальное изучение условий образования станина. - Докл. АН СССР, 1972, 206, № 1.

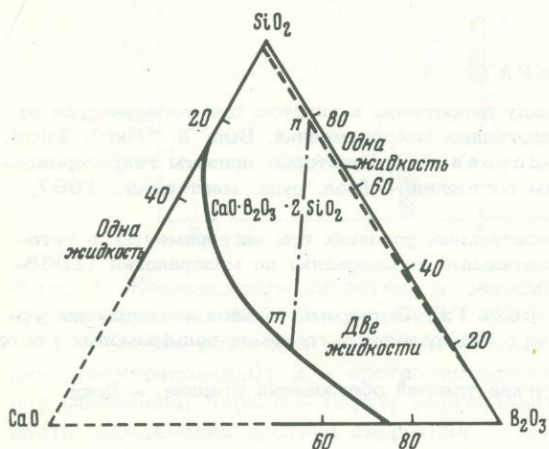
- Тулмин П., Бартон П. мл. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. "Мир", 1968.
- Удодов Ю.Н. Экспериментальное исследование системы Fe-S в гидротермальных условиях. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1969.
- Чернышев Л.В., Анфилогов В.А., Пастушкова Т.Н., Сутурина Т.А. Исследование системы Zn-Fe-S в гидротермальных условиях. — Геол. рудн. месторожд., 1968, № 3.

*Н. А. Дурасова, В. Л. Барсуков*

### ПОВЕДЕНИЕ ОЛОВА ПРИ РАССЛАИВАНИИ СИСТЕМЫ CaO — V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>

Как уже не раз подчеркивалось (Барсуков, 1972; Барсуков, Дурасова, 1966), во всех районах развития сульфидно-касситеритового оруденения оно во времени и пространстве тесно связано с гранитоидами повышенной основности диоритового ряда (трахиандезитовой формации), которые характеризуются повышенными содержаниями олова и бора. Более того, в последовательном ряду дифференциатов трахиандезитовых расплавов в этих районах содержания олова и бора соответственно растут с 4,6 и 30-40 г/т в габбро-диоритах до 11,6 и 130-150 г/т в гранодиорит- и диорит-порфирах, резко снижаясь в последующих гранит-порфирах до 4-5 и 12-15 г/т. Создается впечатление, что олово и бор сбрасываются трахиандезитовым расплавом где-то на уровне формирования гранодиорит- и диорит-порфиров. В кварцевых диорит-монцонитах и более древних гранитах в зонах наложения интенсивного калиевого метасоматоза наряду с пегматоидными калишпат-турмалиновыми образованиями встречаются округлые кварц-турмалиновые эвтектического характера выделения. Турмалин является основным минералом жильного выполнения на сульфидно-касситеритовых месторождениях турмалинового типа, где оловянная минерализация накладывается на непосредственно предшествующие ей кварц-турмалиновые породы. Турмалинизация вмещающих пород также очень часто наблюдается и на сульфидно-касситеритовых месторождениях хлоритового типа, особенно в их корневых частях.

В то же время из химии силикатных стекол (Белянкин и др., 1954; Аппен, 1970) известно, что при некоторых соотношениях содержаний бора и других петрогенных элементов наблюдается ликвация этих расплавов с образованием двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых обогащена бором. Так, по данным А.А. Аппена (1970), ликвационные явления в малощелочной области системы Na<sub>2</sub>O — V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> объясняются невозможностью полного перехода бора в четверную координацию. Как видно на диаграмме (см. фигуру),



при относительно небольших содержаниях V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO и значимых количествах SiO<sub>2</sub> (что характерно для изверженных пород) имеется широкая область ликвации. Конечно, большую роль при этом будут играть и другие компоненты пород: щелочи, алюминий и пр. По тем же данным, ликвационные явления в системах с

Диаграмма состояния системы CaO — V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>

Содержания олова в боросиликатных стеклах разного состава при раслаивании

№ опыта	Содержание Sn (в г/т) в прозрачном стекле, обогащенном $B_2O_3$	Содержание Sn (в г/т) в стекле, обогащенном $SiO_2^*$	Коэффициент распределения K
1	6	0,3	20
2	19	0,5	38
3	19	1,5	13

\* Соотношение стекол в смеси: 30% стекла, обогащенного  $B_2O_3$ , и 70% - обедненного  $B_2O_3$ .

$Al_2O_3$  и  $Me_2O$  возникают при соотношении  $\frac{(Me_2O - Al_2O_3)}{B_2O_3} = \phi$ , где  $\phi < 1$ . В этом случае часть бора находится в координации 3. В породах нормального ряда, по классификации А.Н.Заварицкого (Четвериков, 1956),  $Al > Na + K$ , т.е. бор должен иметь координационное число 3, поскольку кислороды, связанные с Na и K, в первую очередь координируются алюминием. В этом случае бор не может замещать Si в четверной координации, и при его достаточных содержаниях должно наступать раслаивание. Вопрос о влиянии давления в магматической камере на раслаивание в системах с бором в литературе не рассматривается. В работе Костера ван Гросса (Koster van Gross, 1967), изучавшего несмесимость в сульфидно-силикатных расплавах, показано, что в присутствии воды давление 1 кбар расширяет поле несмесимости.

Все это позволяет предполагать возможность ликвационного механизма отделения обогащенного бором магматического расплава на определенной стадии дифференциации при достаточном накоплении бора в расплаве в процессе этой дифференциации. Так как существует тесная парагенетическая связь с бором олова как в магматических породах, так и в сульфидно-касситеритовых месторождениях, естественно, возникает вопрос о поведении олова в процессе ликвационного отделения обогащенного бором силикатного расплава.

Для принципиальной экспериментальной проверки этих предположений более всего подходит изученная Флинтом и Уэллсом (Flint, Wells, 1936) достаточно простая система  $CaO - B_2O_3 - SiO_2$ , в которой установлена большая область несмесимости (макроликвация). Наиболее контрастно ликвирующий состав -  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (как видно на диаграмме), отвечающий составу данбурита, который был взят нами для исследований. Опыты проводили в алундовых и платиновых тиглях в силитовой печи марки КО-14. Готовили порошки данбурита, в которые вводили окись олова в микроколичествах  $< 0,0n\%$ . После проведения плавки при температуре  $1200^\circ$  в течение 3 час образующиеся слои анализировали на содержание олова количественным спектральным методом по линии  $2850,6 \text{ \AA}$ . Воспроизводимость определений 20%. Точность измерения температуры 0,5%. Время экспериментов (3 час) было достаточно для достижения равновесия (Flint, Wells, 1936). После закалки образцов образовывались два слоя: прозрачный, расположенный по краям тигля и внизу, и молочно-белый, находящийся в центре. Кусочки прозрачного стекла, обогащенного  $B_2O_3$ , представляли собой однородную массу с показателем преломления  $1,587 \pm 0,001$ , а молочно-белый слой состоял из более вязкого стекла, обогащенного  $SiO_2$ , с показателем преломления  $1,42 \pm 0,001$ , с многочисленными включениями первого. На диаграмме дается процентное соотношение образующихся стекол. Используя данные наших определений (см. таблицу) содержания Sn в разных фазах, а также подсчет под микроскопом на интеграционном столике процентного соотношения различных стекол в смеси,

мы вычислили коэффициент распределения  $K_{ср} = 25 \pm 13$ . Олово сосредоточено в стекле, обогащенном бором, не образуя видимых под микроскопом самостоятельных минеральных фаз.

Таким образом, экспериментальное изучение при 1200°C распределения олова между ликвирующими расплавами в системе  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  показало, что 96% олова находится в обогащенном бором силикатном расплаве. Конечно, столь простая система не может моделировать явления, происходящие в сложных силикатных расплавах, но в то же время эти данные указывают на принципиальную возможность ликвационной экстракции олова боросиликатными расплавами и на необходимость дальнейших исследований этого явления как возможного механизма отделения рудного вещества от обогащенных оловом и бором магматических расплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аппен А.А. Химия стекла. "Химия", 1970.  
 Барсуков В.Л. О проблеме источника рудного вещества. — В кн.: Очерки современной геохимии. "Наука", 1972.  
 Барсуков В.Л., Дурасова Н.А. Металлоносность и металлогеническая специализация интрузивных пород районов развития сульфидно-касситеритовых месторождений (Мяо-Чана и Сихоте-Алиня). — Геохимия, 1966, № 2.  
 Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1954.  
 Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определение их химических типов. Госгеолтехиздат, 1956.  
 Flint E.P., Wells L.S. The melting of danburite. — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1936, 17.  
 Kostervan Gross A.F. The origin of sulfide melts. — Econ. Geol., 1967, 62, N 4.

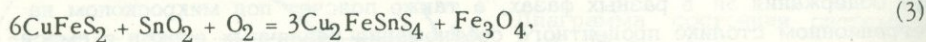
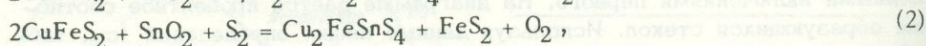
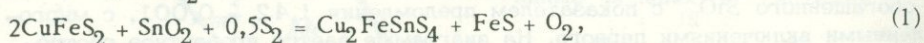
*И. Я. Некрасов, Н. С. Горбачев*

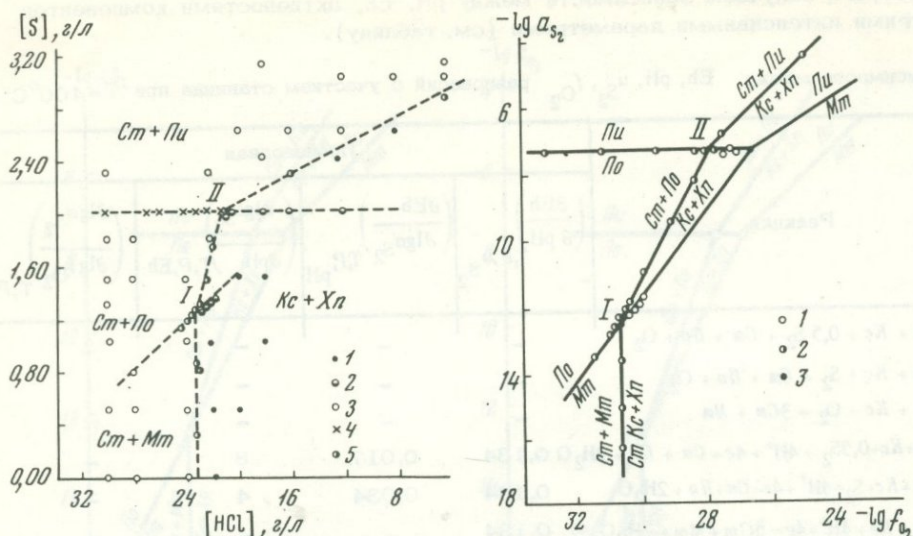
### ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ СТАННИНА С КАССИТЕРИТОМ, МАГНЕТИТОМ И СУЛЬФИДАМИ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ПРИ 400°C

Станнин — второй по распространенности после касситерита минерал олова. Определение полей его устойчивости и соотношения с другими минералами в зависимости от  $T, P, \mu_{\text{S}_2}$ , кислотности-щелочности растворов имеет важное значение для понимания генезиса оловорудных месторождений.

Экспериментальному изучению равновесий с участием станнина предшествовали работы по определению условий его синтеза (Некрасов, 1972), в результате которых установлено, что для его образования наиболее благоприятны кислые хлоридные растворы ( $\text{HCl}, \text{NH}_4\text{Cl}$ ), умеренно восстановительная среда, температуры 300–500°C. Очевидно, что такие условия близки к природным.

Для выяснения условий образования станнина и его соотношений с другими минералами наибольший интерес представляет изучение трех моновариантных реакций ( $Kc + Xn = Ct + Po$ ,  $Kc + Xn = Ct + Pu$ ,  $Kc + Xn = Ct + Mm$ ), линии равновесия которых разделяют области, соответствующие двум формациям оловорудных месторождений — касситерит-кварцевой и касситерит-сульфидной (фиг. 1,2). Первая область, в которой устойчив  $Kc$  и нет  $Ct$ , соответствует более окислительным условиям, чем вторая, в которой стабилен  $Ct$ . Зависимость этих равновесий от  $a_{\text{S}_2}$  и  $f_{\text{O}_2}$  определяется реакциями:





Фиг. 1. Схема фазовых соотношений станнина (Ст) с пиритом (Пи), пирротинном (По), касситеритом (Кс) и халькопиритом (Хп) в зависимости от концентрации серы в системе Cu - Fe - Sn - S и концентрации HCl в растворе,  $T = 400^{\circ}\text{C}$

1,2 - опыты с касситеритом + халькопиритом; 3,4 - опыты со станнином и сульфидами железа; 5 - опыты, в которых стабильны касситерит и станнин, халькопирит и сульфиды или окислы железа

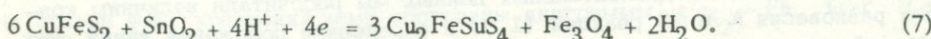
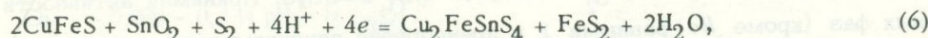
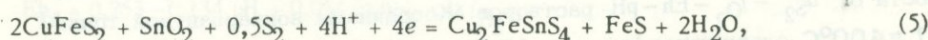
Фиг. 2. Диаграмма фазовых соотношений станнина с касситеритом, магнетитом и сульфидами Fe и Cu в зависимости от  $a_{S_2}$  и  $f_{O_2}$ ,  $T = 400^{\circ}\text{C}$

1 - опыты, в которых стабилен касситерит с халькопиритом; 2 - опыты, в которых стабильны касситерит и станнин; 3 - моновариантные точки

Суммируя их с реакцией диссоциации воды



получим зависимость рассматриваемых равновесий от  $a_{S_2}$  - pH и Eh в водных растворах:



Равновесия (1-7) описываются термодинамическим потенциалом Д.С. Коржинского (1957):

$$G_m = f\left(TP \sum_i n_i \sum_m \mu_m\right), \quad (8)$$

$$dG_m = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i - \sum_m n_m d\mu_m. \quad (9)$$

Связь между изменениями интенсивных параметров, которые необходимы для сохранения равновесия, определяется уравнением смещенного равновесия:

$$-\Delta SdT + \Delta VdP - \sum_m \Delta n_m d\mu_m = 0, \quad (10)$$

из которого получаем зависимости между pH, Eh, активностями компонентов и другими интенсивными параметрами (см. таблицу).

Зависимость между Eh, pH,  $a_{S_2}$ ,  $f_{O_2}$  равновесий с участием станнина при  $T=400^\circ\text{C}$

Реакция	Производная			
	$\left(\frac{\partial \text{Eh}}{\partial \text{pH}}\right)_{T,P,a_{S_2}}$	$\left(\frac{\partial \text{Eh}}{\partial \lg a_{S_2}}\right)_{T,P,\text{pH}}$	$\left(\frac{\partial \lg a_{S_2}}{\partial \text{pH}}\right)_{T,P,\text{Eh}}$	$\left(\frac{\partial \lg a_{S_2}}{\partial \lg f_{O_2}}\right)_{T,P}$
$2Xn + Kc + 0,5 S_2 = Cm + Po + O_2$	-	-	-	2
$2Xn + Kc + S_2 = Cm + Po + O_2$	-	-	-	1
$6Xn + Kc + O_2 = 3Cm + Mm$	-	-	-	$\infty$
$2Xn + Kc + 0,5 S_2 + 4H^+ + 4e = Cm + Po + 2H_2O$	0,134	0,017	8	-
$2Xn + Kc + S_2 + 4H^+ + 4e = Cm + Po + 2H_2O$	0,134	0,034	4	-
$6Xn + Kc + 4H^+ + 4e = 3Cm + Mm + 2H_2O$	0,134	-	-	-

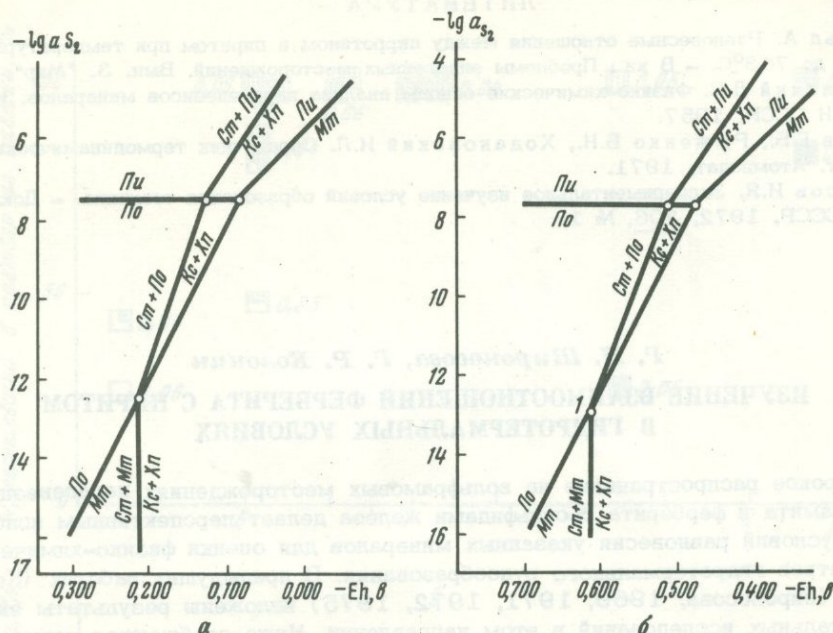
Как видно из таблицы, при данной температуре наибольшее влияние на равновесные  $a_{S_2}$  оказывает pH растворов. Эксперименты по определению количественных параметров этих равновесий проводили в автоклавах из титана марки ВТ-8 и в золотых ампулах на установке УВД-1000 при  $T=400 \pm 5^\circ\text{C}$  и  $P=1000 \pm 50$  атм. Продукты реакций изучали рентгеновским и минераграфическим методами. Время установления равновесия (23 суток) определяли специальными кинетическими опытами. Активности серы оценивали с помощью сульфидных буферных смесей и индикаторов по ранее описанной методике (Некрасов, 1972). Большие преимущества дает применение сульфидно-кислородного буфера в виде смеси пирротин - магнетит, термодинамика которых хорошо изучена. Проводя серию опытов вдоль линии равновесия пирротин - магнетит, можно одновременно определить  $a_{S_2}$  и  $f_{O_2}$ , соответствующие неинвариантной точке I, в которой равновесны пять фаз: Cm, Kc, Xn, Po, Mm (фиг. 1,2).

Результаты опорных опытов приведены на фиг. 1, где показано положение линий равновесия с участием этих минералов в зависимости от валового содержания серы и концентрации HCl в растворах, а на фиг. 2 и 3 - в зависимости от  $a_{S_2} - f_{O_2} - \text{Eh} - \text{pH}$  растворов. Координаты неинвариантной точки I при  $T=400^\circ\text{C}$  следующие:  $\lg a_{S_2} = -12,6$ ;  $\lg f_{O_2} = -30,5$ . Принимая активности твердых фаз (кроме Po) равными 1 и пренебрегая влиянием давления, на основании полученных экспериментальных данных мы рассчитали величины константы равновесия K и  $\Delta G$  реакций (1,3) и определили положения линий этих равновесий на диаграмме  $\lg a_{S_2} - \lg f_{O_2}$  (см. фиг. 2):

$$K_1 = \frac{0,5 a_{S_2}}{f_{O_2} a_{\text{FeS}}^{\text{Po}}}; \lg K_1 = 0,5 \lg a_{S_2} - \lg f_{O_2} - \lg a_{\text{FeS}}^{\text{Po}} = 24,1; \Delta G_1 = -74,23 \text{ ккал};$$

$$K_3 = f_{O_2}^{-1}; \lg K_3 = -\lg f_{O_2} = 30,5; \Delta G = 93,94 \text{ ккал}.$$

Пересечение линий равновесия реакции (1) и пирротин-пиритового равновесия (Арнольд, 1966) определяет координаты неинвариантной точки II (см. фиг. 2), зная которые, можно рассчитать K и  $\Delta G$  реакции (2) и ее положение



Фиг. 3. Диаграммы фазовых соотношений станнина с касситеритом, магнетитом и сульфидами Fe и Cu в зависимости от  $a_{S_2}$  и Eh

а - pH 1; б - pH 4

на диаграмме  $\lg a_{S_2} - \lg f_{O_2}$  ( $\lg K_2 = 20,2$ ;  $\Delta G = -62,2$  ккал). Определив предварительно величину  $\Delta G$  реакций (1-3) и зная  $\Delta G$  реакции диссоциации воды (Наумов и др., 1971), можно найти  $\Delta G$  реакций (5-7), они соответственно равны 12,3; 24,3 и 7,4 ккал. Из этих данных получим Eh, определяемые реакциями (5-7):

$$Eh_5 = 0,133 - 0,134 \text{ pH} + 0,017 \lg a_{S_2} - \lg a_{FeS} - \lg f_{H_2O}^2,$$

$$Eh_6 = 0,263 - 0,134 \text{ pH} + 0,034 \lg a_{S_2} - \lg f_{H_2O}^2,$$

$$Eh_7 = -0,080 - 0,134 \text{ pH} - \lg f_{H_2O}^2.$$

На основе этих уравнений нами построены диаграммы  $\lg a_{S_2} - Eh$  (фиг. 3, а, б) для кислой и умеренно кислой среды, что позволяет оценить условия образования станнина в зависимости от активности серы и окислительно-восстановительного потенциала.

Таким образом, в системе Cu-Fe-Sn-S-H<sub>2</sub>O для изотермического сечения  $T = 400^\circ\text{C}$  экспериментально изучены фазовые соотношения станнина с касситеритом, магнетитом и главнейшими сульфидами в зависимости от активности серы и окислительно-восстановительных условий. Это в свою очередь позволило определить значения  $\Delta G$  трех реакций с участием станнина. В настоящее время аналогичные исследования проводятся нами еще для двух изотермических сечений (300 и 500 $^\circ\text{C}$ ). При этом выявляется отчетливая тенденция к смещению пятиминеральной инвариантной точки (Cm, Po, Xn, Kc и Mn) при повышении температуры в сторону высокой активности  $a_{S_2}$  и  $f_{O_2}$ . Обратная тенденция наблюдается при снижении температуры.

## ЛИТЕРАТУРА

- Арнольд А. Равновесные отношения между пирротином и пиритом при температурах от 325 до 743°C. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 3. "Мир", 1966.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических констант. Атомиздат, 1971.
- Некрасов И.Я. Экспериментальное изучение условий образования станнина. — Докл. АН СССР, 1972, 206, № 1.

*Г. П. Широнова, Г. Р. Колонин*

### ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ ФЕРБЕРИТА С ПИРИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

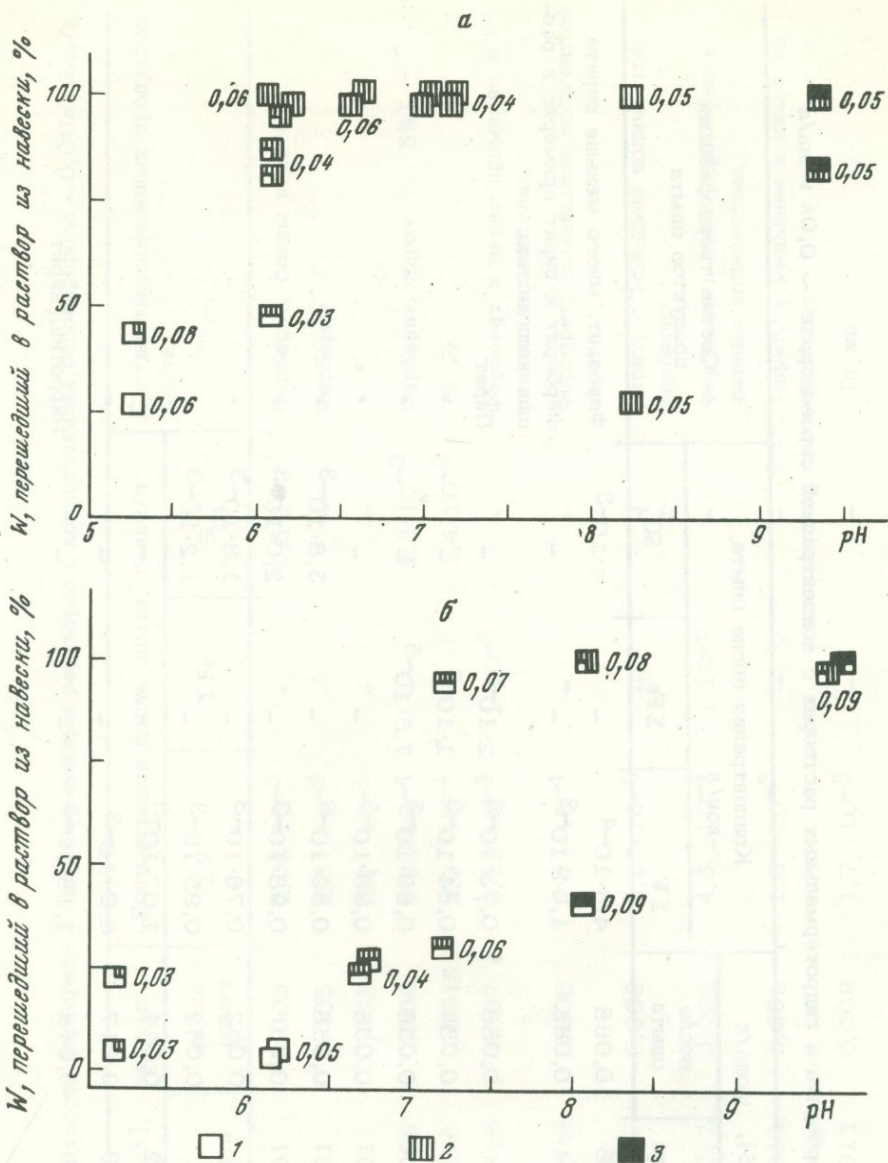
Широкое распространение на вольфрамовых месторождениях парагенезисов вольфрамита и ферберита с сульфидами железа делает перспективным использование условий равновесия указанных минералов для оценки физико-химических параметров гидротермального рудообразования. В предыдущих работах (Колонин, Широнова, 1969, 1971, 1972, 1975) изложены результаты экспериментальных исследований в этом направлении. Ниже сообщаются новые данные, касающиеся не только взаимоотношений между изучавшимися минералами, но и состава существующих с ними растворов.

Эксперименты проводили в автоклавах, футерованных фторопластом, при 300°C и давлениях  $\sim 500$  атм (коэффициент заполнения 0,78). Значительный объем рабочих растворов (до 30–50 мл), с одной стороны, позволял проводить больше химико-аналитических определений (рН, концентрации сульфидной серы и вольфрама, во многих случаях — сульфат-иона и железа), а с другой — ставить опыты с весьма низкими концентрациями исходных компонентов. Поскольку навески твердого вещества были минимальны (5–20 мг), даже в разбавленных растворах обеспечивался значительный избыток участвующих в реакции компонентов, а в случае более концентрированных растворов система приближалась к открытой.

На фиг. 1, а и в табл. 1 представлены результаты экспериментов по воздействию сероводородных растворов на синтетический ферберит. Из них следует, что при концентрации сульфидной серы  $n \cdot 10^{-2}$  М начиная с рН  $\approx 6,2$  исходный ферберит почти нацело замещается пиритом. С повышением щелочности до рН около 9,5 в продуктах опытов помимо пирита появляется пирротин. Понижение концентрации  $H_2S$  на порядок (см. фиг. 1, б, табл. 2) приводит к уменьшению количества новообразованного пирита, так что исходный ферберит частично сохраняется во всем исследуемом интервале рН. Повышение щелочности до рН  $\approx 8+9$  здесь, так же как и в предыдущем случае, приводит к появлению пирротина.

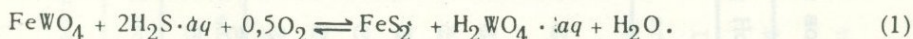
Анализ растворов после опытов позволил проследить зависимость концентрации в них вольфрама от рН и концентрации сульфидной серы. В частности, из фиг. 2 видно, что минимальная концентрация вольфрама устанавливается в слабокислых условиях, а начиная с рН  $\approx 6,2$  наблюдается резкое возрастание ее с повышением щелочности исходного раствора. Кроме того, оказывается, что концентрация вольфрама при постоянном рН ( $\approx 6,6$ ) находится в прямой зависимости от концентрации сероводорода (фиг. 3).

Эти явления становятся понятными, если проанализировать вероятные реакции, по которым происходит переход ферберита в пирит. Так, согласно данным Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского (1968), в слабокислых — близнеутральных растворах (для 300°C — рН  $< 6,2$ ) из растворенных форм вольфрама преобладает недиссоциированная вольфрамовая кислота. Следовательно, в



Фиг. 1. Схематическая диаграмма результатов опытов по устойчивости ферберита в растворах с концентрацией сероводорода - цифры около опытов:  $(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$  М (а) и  $(6 \pm 3) \cdot 10^{-3}$  М (б) при  $300^\circ\text{C}$   
 1 - ферберит; 2 - пирит; 3 - пирротин

этом случае можно полагать, что имеет место реакция:



Ее константа и концентрация  $\text{H}_2\text{WO}_4$  не зависят от кислотности-щелочности раствора.

Начиная же с  $\text{pH} \approx 6,2$  (при  $300^\circ\text{C}$ ) преобладающей формой вольфрама должен стать бивольфрамат-ион, и рассматриваемое равновесие приобретает вид:

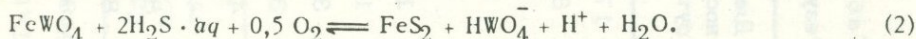


Таблица 1

Результаты опытов по устойчивости ферберита в гидротермальных растворах с концентрацией сероводорода  $\sim 0,01$  моль/л

Длительность, сутки	рН раствора		[H <sub>2</sub> S], моль/л		Концентрация после опыта, г-ион/л			Состав твердофазовых продуктов опыта
	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	$\Sigma W$	$\Sigma Fe$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
175	5,3	3,07	0,096	0,068	$4,5 \cdot 10^{-4}$	-	$1 \cdot 10^{-3}$	Ферберит, много меньше пирита
84	6,15	6,00	0,064	0,065	$1,04 \cdot 10^{-3}$	-	-	Ферберит и пирит примерно в равных количествах
1,5	6,65	6,65	0,07	0,056	$0,73 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-	Пирит
5	6,65	6,73	0,07	0,054	$0,84 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	"
12	6,65	6,75	0,07	0,056	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-	"
19	6,65	6,60	0,07	0,058	$0,89 \cdot 10^{-3}$	-	-	"
34	6,65	6,60	0,07	0,058	$0,89 \cdot 10^{-3}$	-	$3,8 \cdot 10^{-3}$	"
34	6,65	6,63	0,07	0,06	$0,98 \cdot 10^{-3}$	-	$2,0 \cdot 10^{-3}$	"
40	6,65	6,6	0,07	0,062	$0,76 \cdot 10^{-3}$	-	$1,8 \cdot 10^{-3}$	"
40	6,65	6,75	0,07	0,062	$0,95 \cdot 10^{-3}$	-	$1,2 \cdot 10^{-3}$	"
83	7,2	6,7	0,042	0,044	$1,07 \cdot 10^{-3}$	-	-	"
83	8,3	7,94	0,049	0,047	$3,0 \cdot 10^{-3}$	-	-	"
83	9,3	8,25	0,049	0,048	$1,13 \cdot 10^{-3}$	-	-	Пирротин, пирит

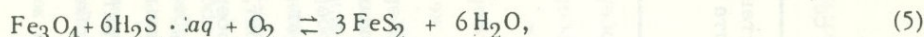
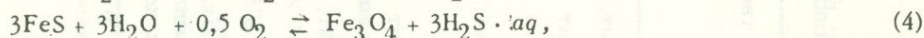
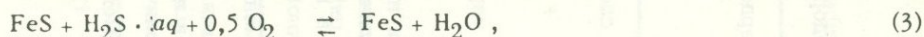
Таблица 2

Условия и результаты опытов по устойчивости ферберита в гидротермальных растворах с концентрацией сероводорода  $\sim 0,00n$  моль/л

Длительность, сутки	рН раствора		[H <sub>2</sub> S], моль/л		Концентрация после опыта, г-ион/л			Состав твердофазовых продуктов опыта
	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	$\Sigma W$	$\Sigma Fe$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
175	5,2	3,5	0,01	0,003	$2,05 \cdot 10^{-5}$	-	$0,5 \cdot 10^{-3}$	Ферберит, следы пирита
84	6,2	2,94	0,01	0,005	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-	-	Ферберит
84	6,2	2,69	0,01	0,005	$2,9 \cdot 10^{-5}$	-	-	"
33	6,7	3,4	0,006	0,004	$1,85 \cdot 10^{-4}$	-	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Ферберит, пирит ( $\geq 5\%$ )
33	6,7	3,3	0,006	0,0045	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-	$1,4 \cdot 10^{-3}$	То же
84	7,2	6,0	0,008	0,007	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	Ферберит и пирит примерно в равных количествах
84	7,2	6,77	0,008	0,006	$3,4 \cdot 10^{-4}$	-	-	Ферберит, в меньшем количестве пирит
82	8,1	7,45	0,011	0,008	$1,27 \cdot 10^{-3}$	-	-	Пирит, в меньшем количестве ферберит
82	8,1	7,34	0,011	0,009	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	Ферберит и пирит примерно в равных количествах
82	9,4	7,55	0,011	0,009	$1,6 \cdot 10^{-3}$	-	-	Пирит, в меньшем количестве ферберит
82	9,4	7,6	0,011	0,009	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-	-	То же

В выражение для константы этой реакции входит pH, поэтому равновесная активность вольфрама в растворе зависит и от его кислотности-щелочности. При постоянстве активности  $H_2S$  и  $P_{O_2}$  с повышением pH она должна возрастать, что и наблюдалось в экспериментах.

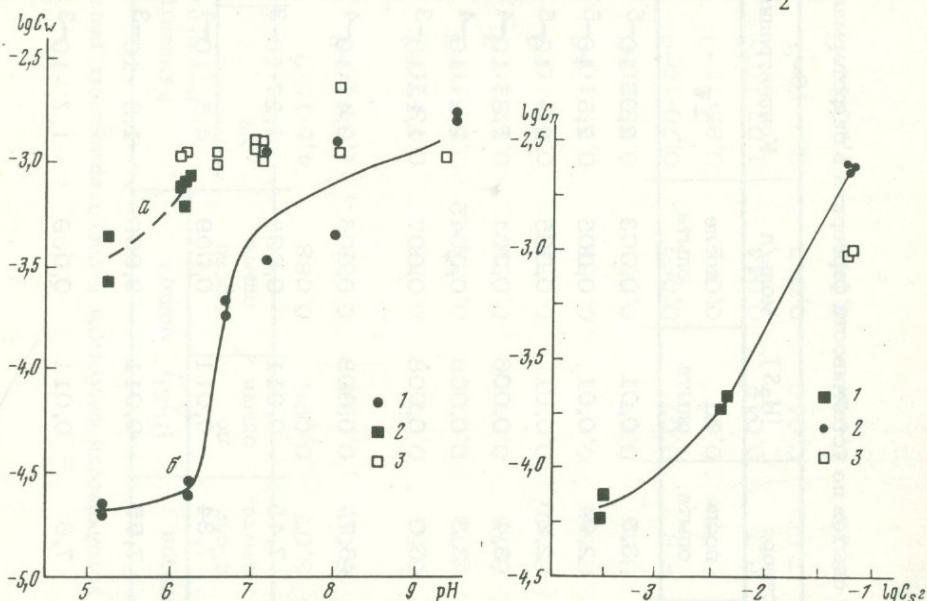
В слабокислых же растворах, где концентрация вольфрама не зависит от pH, эта величина целиком определяется концентрацией сероводорода и значением  $P_{O_2}$ . Совместное решение термодинамических уравнений, отражающих условия равновесия (при  $300^\circ C$ ) реакции (1) и реакций:



позволяет вычислить минимальную активность вольфрама в растворе, сосуществующего с ферберитом и сульфидами Fe, как функцию активности сульфидной серы.

Такие расчеты выполнены с использованием термодинамических характеристик твердых фаз, имеющихся в справочнике Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968), и компонентов раствора, взятых из справочника Г.М. Наумова и др. (1971). Результаты приведены в табл. 3, где сравниваются с экспериментальными данными.

Следует оговориться, что подобное сравнение весьма условно, поскольку: 1) концентрации сульфидной серы и вольфрама после опытов не тождественны активностям этих компонентов, задаваемым термодинамически; 2) в термодинамическом расчете использовано минимальное значение  $P_{O_2}$ , при кото-



Фиг. 2. Зависимость от pH концентрации вольфрама в растворах после опытов с ферберитом при  $300^\circ C$  и содержании сульфидной серы  $n \cdot 10^{-3}$  М (а) и  $n \cdot 10^{-2}$  М (б)

1, 2 - исходный ферберит частично сохранился; 3 - ферберит полностью переработан в пирит

Фиг. 3. Зависимость концентрации вольфрама в растворах после опытов с ферберитом (1, 3) и со смесью ферберита и пирита (2) от концентрации в них сероводорода при  $pH \approx 6,6$  и  $T = 300^\circ C$

Таблица 3

Концентрации вольфрама в растворах после опытов и его термодинамически рассчитанные активности

pH	Концентрация $H_2S$ после опыта, моль/л	Концентрация вольфрама в растворе после опыта, г-ион/л	Рассчитанная активность вольфрама, г-ион/кг $H_2O$
5,3	0,7	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
5,3	0,06	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
5,2	$0,48 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
5,2	$0,53 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

ром возможно сосуществование ферберита и пирита. Если учесть эти обстоятельства, то тем более удивительно хорошее совпадение термодинамических и экспериментальных данных.

Термодинамический анализ позволяет оценить и минимальные значения активностей серы и вольфрама, а также  $\lg P_{O_2}$ , при которых еще возможно образование ферберита с сульфидами железа. Полученные значения составляют  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  и  $-34,2$  соответственно. Отметим, что Г.Ф. Ивановой (1972) близкое значение концентрации вольфрама в рудообразующих растворах ( $\sim 10^{-5}$  м) получено, исходя из анализа произведений активности минералов вольфрама, кальция и железа.

## ЛИТЕРАТУРА

- Иванова Г.Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. "Наука", 1972.
- Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л. Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1968, № 8.
- Колонин Г.Р., Широносова Г.П. Изучение условий замещения ферберита пиритом в гидротермальных условиях. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.). Новосибирск, 1969.
- Колонин Г.Р., Широносова Г.П. Замещение вольфрамита пирротинном, алабадинном и магнетитом в щелочных гидротермальных растворах. — В кн.: Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. "Наука", 1971.
- Колонин Г.Р., Широносова Г.П. Кислотность, концентрация серы и окислительный потенциал растворов при равновесии ферберита с пиритом и повеллита с молибденитом. — В кн.: Доклады сов. геологов на XXV сессии МГК, Проблема 10. Геохимия. "Наука", 1972.
- Колонин Г.Р., Широносова Г.П. Об условиях образования ферберита и сульфидов железа (по экспериментальным данным). — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Т. III. Изд-во ЛГУ, 1975.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). Атомиздат, 1971.
- Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K and one atmosphere pressure and at higher temperatures. — Geol. Surv. Bull., 1968, N 1259.

СИСТЕМА ЗОЛОТО — ВОДА — КРЕМНЕЗЕМ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Имеется весьма ограниченное число экспериментальных работ, касающихся поведения золота в гидротермальном процессе, хотя важность этих исследований несомненна. Весьма интересна проблема подвижности золота в гетерогенных полях температур и давлений. Для изучения этого процесса выбрана система золото — раствор в диапазоне температур 200–400°C при давлении воды до 1 кбар.

Золото характеризуется минимальным химическим сродством к кислороду, сере, хлору вследствие особенностей атомной структуры. Имея большую рефракцию, оно является наилучшим комплексообразованием среди *d*-элементов. Важность его хлоридных комплексов при гидротермальном рудообразовании подчеркнута Краускопфом (Krauskopf, 1951), Хельгесоном (Helgeson, Gargels, 1968) и другими исследователями. Свойства комплекса с одновалентным центральным ионом — дихлораураата — изучены слабо. Комплекс трехвалентного золота исследован полнее. На диаграммах Eh–pH (Гаррелс, Крайст, 1968) он расположен вблизи верхней границы устойчивости воды в кислых окислительных условиях и склонен к гидролизу, углубляющемуся при росте температуры.

Тетрахлорауриат восстанавливается сульфидами, сероводородом, углеродом, сернистым газом, двухвалентным железом. В очень сильно разбавленных растворах возможен его переход в дихлораураат. Комплекс одновалентного золота диспропорционирует.

Растворимость золота в хлоридных растворах даже при повышенных температурах, по данным Огрызло (Ogryzlo, 1935), характеризуется очень небольшими концентрациями, которые несколько увеличиваются в присутствии трехвалентного железа и двухвалентной меди, играющих роль переносчиков заряда от металла к кислороду. В 12-моляльной соляной кислоте золото растворяется лишь при участии чистого кислорода или хлора, когда температура больше 200°C (Rabenau, Rau, 1968).

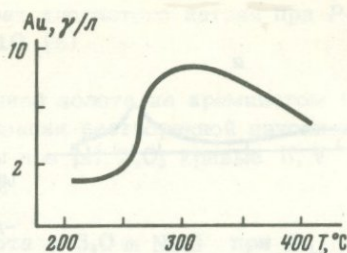
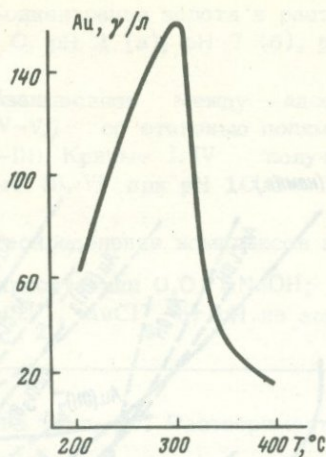
Нами проведен термодинамический расчет реакций образования хлорауратов, выполнены экспериментальные исследования и численное моделирование системы золото — раствор на ЭВМ по методу И.К. Карпова (Карпов и др., 1971).

Расчеты химических равновесий в системах вода — золото и вода — раствор хлористого натрия — золото сделаны для температур 200–400°C и давления насыщенных паров воды, 500 и 1000 атм H<sub>2</sub>O. Предварительно методом сравнительного анализа определены энтальпия иона трехвалентного золота, энтальпии и изобарные потенциалы ряда гидроксокомплексов золота.

В результате получены новые данные, характеризующие высшую степень окисления золота в воде при высоких *P* и *T* и доминирующую форму переноса Au в виде дважды гидратированного аурата Au(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>. В хлоридно-натриевом растворе преобладает дихлораураат AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, а отношение  $\frac{a_{Au^+}}{a_{Au^{3+}}}$  увеличивается

с ростом щелочности и уменьшается с ростом активности Cl<sup>-</sup>-иона. Гидролиз хлорауратов подавляется с ростом концентрации хлорида, увеличением кислотности и давления воды. Факторы осаждения золота — уменьшение температуры, давления, концентрации раствора и ошелачивание.

Эксперименты в системе золото — вода — кремнезем, золото — раствор NaCl — кремнезем выполнены в автоклавах системы СКБ Института кристаллографии АН СССР с плавающими вкладышами из сплава ВТ-6, пассивированного в кипящей HNO<sub>3</sub>. Исходный материал — кварцевое стекло фракции –0,25 +0,16 мм, содержащее свежесаженное тонкодисперсное золото. Температура 200–400°C, давление 500–1000 атм H<sub>2</sub>O.



Фиг. 1. Концентрация золота в воде при  $P_{H_2O} = 1000$  атм

Фиг. 2. Концентрация золота в 5%-ном растворе хлористого натрия при  $P_{H_2O} = 1000$  атм

Получены кривые распределения золота в воде (фиг. 1), в 5%-ном растворе NaCl (фиг. 2), а также в 0,001–7,3 *m* растворе NaCl с исходным pH 2,0; 7,0; 10,0 при  $T = 300^\circ\text{C}$  и  $P_{H_2O} = 1$  кбар (фиг. 3). Растворимость двуокиси кремния в хлоридно-натриевых растворах повышается с ростом  $P$  и  $T$ , но снижается при увеличении концентрации соли. В щелочной среде установлено фазовое расслоение силикатного раствора.

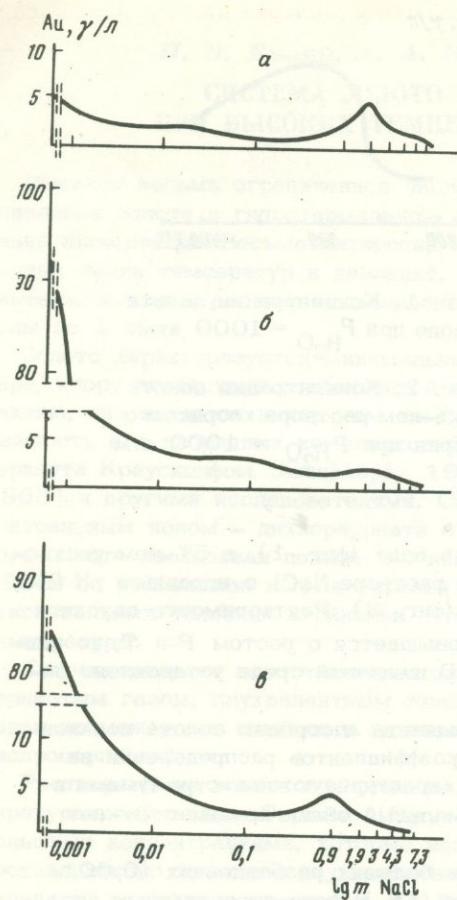
Применение ионообменников позволило выявить адсорбцию золота поликонденсированными  $\text{SiO}_2$ . Полученные кривые коэффициентов распределения на ионите и адсорбции на поликремнекислотах характеризуются экстремумами в 20%-ном растворе хлористого натрия. Аномальный облик кривых отражает коллоидную природу частиц металла.

В изобарно-изотермических условиях при больших разбавлениях (0,001–0,01 *m* NaCl) образуются отрицательные золи Au. В концентрированных растворах (более 0,1 *m* NaCl) существуют положительные золи золота. В присутствии 0,1 *m* хлористого натрия имеет место скрытая коагуляция, обусловленная стабилизирующим влиянием растворенного кремнезема. Концентрации соли более 1,0–3,0 *m* разрушают коллоидную систему Au– $\text{SiO}_2$  (см. фиг. 3).

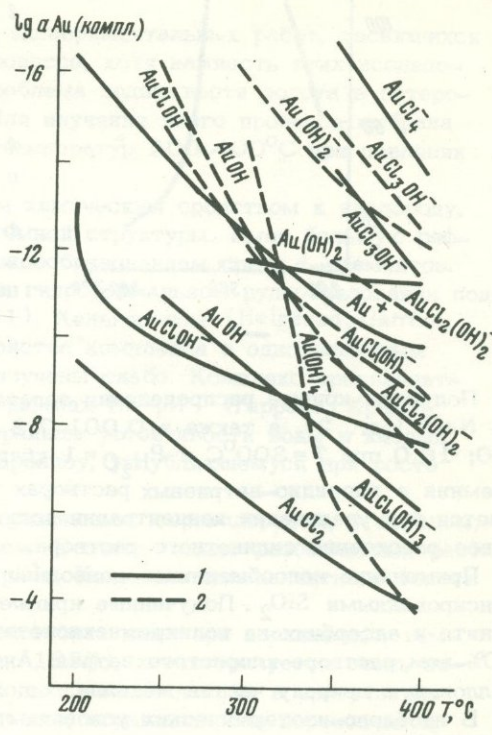
Аналогичную картину распределения коллоидального золота при стандартных условиях установил Фрондель (Frondel, 1939). Изменение термодинамических свойств дисперсионной среды в близ- и надкритических областях отражается на величине электрокинетического потенциала частиц золота и является причиной максимумов на кривых распределения (см. фиг. 1,2) при  $300^\circ\text{C}$ . Это температура пептизации гидрозоля Au.

Полученные данные свидетельствуют о наилучших условиях стабилизации золота поликремнекислотами при температуре менее  $300^\circ\text{C}$ , когда большая часть растворенного  $\text{SiO}_2$  поликонденсирована. Стабилизация золота кремнистым золем наиболее эффективна в щелочной и нейтральной среде при содержании электролита менее 3,0 *m*. В концентрированных растворах коллоидная система разрушается. В воде адсорбционные связи Au– $\text{SiO}_2$  более жесткие, чем в присутствии NaCl. Уровень адсорбции Au прямо пропорционален относительной степени полимеризации  $\text{SiO}_2$  (фиг. 4). Сопряженные экстремумы кривых адсорбции золота на ионообменнике и на гидрозоле кремнезема обусловлены взаимной коагуляцией Au и  $\text{SiO}_2$  в 20%-ном растворе NaCl. Полученные золи образуются при самовосстановлении хлорауратов, так как с увеличением концентрации электролита и кислотности раствора степень их дисперсности увеличивается.

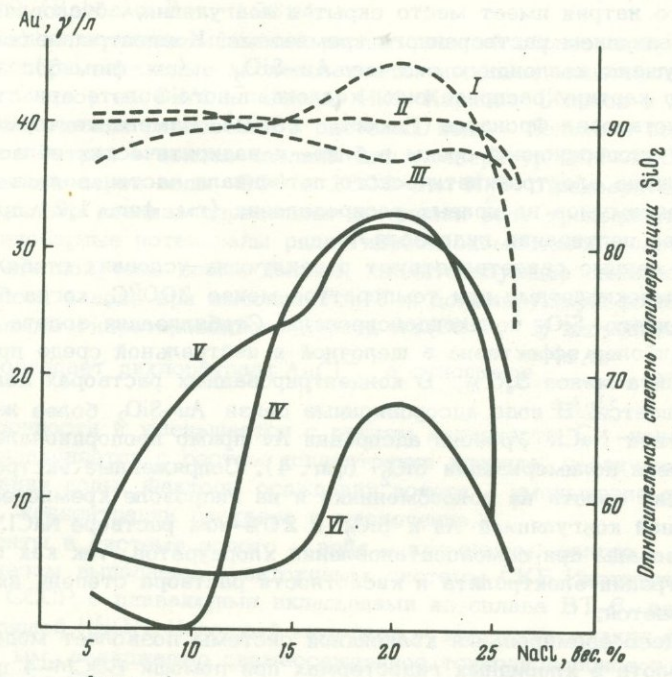
Понять процесс формирования коллоидной системы позволяет моделирование растворения золота в хлоридных гидротермах при помощи БЭСМ-4 по методу



Фиг. 3.



Фиг. 5.



Фиг. 4.

Фиг. 3. Концентрация золота в растворах хлористого натрия при  $P_{H_2O} = 1$  кбар,  $T = 300^\circ C$ , pH 2 (а), pH 7 (б), pH 10 (в)

Фиг. 4. Взаимосвязь между адсорбцией золота на кремнистом гидрозоле (кривые IV–VI) со степенью полимеризации растворенной двуокиси кремния (кривые I–III). Кривые I, IV получены при pH 2,0; кривые II, V при pH 7,0; кривые III, VI при pH 10,0

Фиг. 5. Распределение комплексов золота в 3,0 м NaCl при  $P_{H_2O} = 1$  кбар  
1 – в присутствии 0,01 м NaOH; 2 – в присутствии 0,01 м HCl. Активности  $Au^+$ ,  $AuCl_2^-$ ,  $AuCl_4^-$  от pH не зависят

И.К. Карпова (фиг. 5). Растворимость Au при  $P_{H_2O} = 1$  кбар не зависит от pH до  $300^\circ C$ . С повышением температуры она растет в случае ошелочения гидротермальной среды. Концентрация ионных форм в хлоридной системе при  $200^\circ C$  ниже уровня чувствительности современных химико-аналитических методов, т.е. практически все золото находится в твердой фазе. Повышение растворимости Au при температурах более  $300^\circ C$  соответствует наименьшей устойчивости коллоидной фазы. Температура  $300^\circ C$  является барьером, отделяющим область устойчивости растворимых соединений золота при высоких  $T$  и  $P$  от низкотемпературной области существования коллоидального золота и седиментации. Как показано на фиг. 5, до  $350-400^\circ C$  в растворах преобладает дихлораурат. При больших температурах наряду с ним присутствуют аураны и смешанные комплексы. Увеличение растворимости золота с повышением температуры обусловлено ростом химического потенциала кислорода в растворе. Очевидно, мобилизация металла сопровождается природные процессы, идущие в том же направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. "Мир," 1968.  
Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971.  
Fron del K. Stability of colloidal gold under hydrothermal conditions. – Econ. Geol., 1939, 33, N 1.  
Helgeson H.C., Garrels R.M. Hydrothermal transport and deposition of gold. – Econ. Geol., 1968, 63, N 6.  
Krauskopf K.B. Solubility of gold. – Econ. Geol., 1951, 46.  
Ogrysló S. Hydrothermal experiments with gold. – Econ. Geol., 1935, 30, N 4.  
Rabenau A., Rau H. Hydrothermal Zuchtung von Goldkristallen. – Naturwissenschaften, 1968, N. 7.

*С. Н. Ненашева, А. А. Годовиков, Е. Ф. Тенищева*

#### МЕХАНИЗМ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ИХ МЕТОДОМ ЗОММЕРЛАДА

Сульфиды As и Sb широко распространены в природе. Они либо образуют самостоятельные скопления, либо тесно ассоциируют с сульфосолями различных металлов. Последнее особенно характерно для антимонита, установленно почти на каждом месторождении с большим количеством сурьмяных сульфосолей. Эти месторождения отличаются не только обилием различных сульфосолей, но часто неравновесными реакционными их взаимоотношениями (Шерби-

на, 1967; Nowacki, 1966; Nowacki et al., 1967). Касаясь условий генезиса подобных ассоциаций, В.В. Шербина особое значение придавал взаимодействию сульфидов полуметаллов с сульфидами металлов и образованию сульфосолей с постепенным возрастанием относительной роли металла.

Сульфосоли могут возникать также при взаимодействии сульфидов полуметаллов с хлоридами металлов.

Подобные реакции представляют особый интерес для понимания возможных путей образования сульфосолей в природе, поскольку современная теория рудообразования предполагает, что основная масса тяжелых металлов переносится в виде подвижных хлоридов и хлоридных комплексов.

О большой роли хлоридов в рудообразовании свидетельствуют результаты изучения состава включений в минералах (Ходаковский, 1965), гидротермальных растворов (Лебедев, Бугельский, 1967; Лебедев, Никитина, 1968; Казаков, Жданов, 1973). Существенное повышение растворимости тяжелых металлов, первоначально находившихся даже в виде сульфидов, в хлоридных растворах подтверждено многочисленными экспериментальными работами (Икорникова, 1962; Кузьмина, 1961; Годовиков, Птицын, 1969; Кляхин и др., 1969; Кляхин, 1967; Helgeson, 1969).

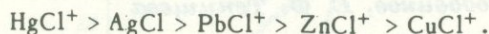
В качестве первого шага исследования хлоридов металлов с сульфидами полуметаллов было решено изучить реакции, протекающие между  $\text{AgCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Такой подход оправдывается большой ролью сульфосолей серебра среди природных минералов серебра. Из 53 минералов серебра 23 относятся к его сульфосолям (Strunz, 1970), причем на некоторых месторождениях они наряду с аргентитом (акантитом) и самородным серебром являются главными источниками серебра (Парк, Мак-Дормид, 1966; Шнейдерхен, 1958). Часто сульфосоли серебра служат основными носителями серебра многих полиметаллических руд, находясь в них в виде мелких вкрапленников в галените, халькопирите, сфалерите и других сульфидах (Рамдор, 1962). Кроме того, в последнее время появились работы (Taylor, Radtke, 1969; Парильов, Наталиева, 1973), в которых выявляется положительная корреляция между содержанием серебра в рудных минералах и содержанием в них хлора.

Многочисленными исследователями растворимости  $\text{AgCl}$  в хлоридных растворах (Forbes, 1911; Forbes, Cole, 1921; Миронов, 1962; Гавриш, Галинкер, 1964; Шляпников, 1967) установлено, что  $\text{AgCl}$  при растворении образует комплексы  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_3^{2-}$ ,  $\text{AgCl}_4^{3-}$  и, возможно, даже  $\text{AgCl}_5^{4-}$ , причем их устойчивость с повышением температуры возрастает. Так, по данным М.Л. Гавриш и И.С. Галинкера (1964), константа равновесия  $K_2$ , отражающая реакцию взаимодействия твердой галлоидной соли с водным галлоидным анио-

ном  $\text{AgCl}_{sol} + \text{Cl}^-_{aq} = [\text{AgCl}_2^-]_{aq}$ ,  $K_2 = \frac{[\text{AgCl}_2^-]_{aq}}{[\text{Cl}^-]_{aq}}$ , возрастает от  $10^{-4,14}$

при  $25^\circ\text{C}$  до  $10^{-1}$  при  $300^\circ\text{C}$ , т.е. на три порядка.

По данным Д.С. Шляпникова, хлорид серебра относится к наиболее устойчивым хлоридным комплексам. Ряд устойчивости их выглядит так:



Синтез сульфосолей за счет реакции взаимодействия хлоридов с сульфидами полуметаллов привлекает еще и тем, что позволяет вести исследования при относительно низких температурах ( $250\text{--}350^\circ\text{C}$ ), наиболее обычных для гидротермальных процессов. В то же время синтез сульфосолей из элементов при этих температурах затруднен или совершенно невозможен.

Методика получения и исследования образцов. В качестве исходных продуктов использовали антимонит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , а позже миаргирит  $\text{AgSbS}_2$ , полученные пиросинтезом из элементарных  $\text{Ag}$  ( $Cp-999,9$ ),  $\text{Sb}$  ( $Cy-0000$ ), серы марки ос.ч. - 16-5, дополнительно обезвоженной переплавлением в вакууме, а также хлористое серебро марки х.ч.

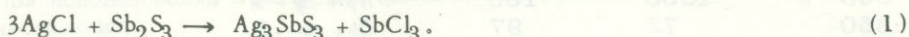
Исходные продукты перетирали отдельно до взвешивания и совместно после взвешивания. Взвешивание проводили на затемненных аналитических весах АДВ-200 с точностью  $(2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ . Потери в результате совместного перетирания исходных продуктов и переноса их в реактор не более 0,02 г.

Прибор для синтеза состоит из трех, соединенных шлифами частей: 1) реактора-колбы, в которую помещают исходные смеси; 2) приемника-колбы, в которой собирается отлетевший в результате реакции хлорид сурьмы и мышьяка; 3) переходника, позволяющего вывести колбу-приемник из горячей зоны печи. Перед синтезом этот прибор в разобранном состоянии помещали в ампулу и вместе с ней эвакуировали до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. После этого ампулу отпаявали, все три части прибора соединяли один с другим и помещали в печь так, чтобы конец ампулы с приемником выходил наружу.

Температуру определяли хромель-алюмелевой термопарой, горячий спай которой помещали на уровне колбы с исходными веществами. Точность поддержания температуры  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

Продукты синтеза изучали рентгенографически, оптически и термографически.

Результаты экспериментов. Исходные  $\text{AgCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  брали в количествах, обеспечивающих образование пираргирита по реакции



Взаимодействие  $\text{AgCl}$  с  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  при  $300^\circ\text{C}$  протекает быстро. Уже через 24 час в реакторе остается лишь небольшое количество  $\text{AgCl}$ , полностью исчезающее через 4 суток (см. таблицу).

Исследование продуктов реакции показало, однако, что среди них имеется не только пираргирит, но также полибазит, аргентит<sup>1</sup>, миаргирит, составляющие с пираргиритом сложные смеси. Фазовый состав смесей и количественные соотношения отдельных соединений в них зависят от длительности опыта (см. таблицу). Так, первоначально появляются полибазит  $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  и аргентит  $\text{Ag}_2\text{S}$ , сосуществующие с большим количеством непрореагировавших  $\text{AgCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Затем образуются пираргирит  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  и миаргирит  $\text{AgSbS}_2$ . Через 72 час полибазит исчезает. К этому времени практически не остается исходных  $\text{AgCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Количество образовавшейся треххлористой сурьмы отвечает уравнению (1), хотя пираргирит составляет лишь часть новообразований, которые представлены ассоциацией пираргирит + миаргирит + аргентит. Даже после двухмесячной выдержки чистый пираргирит получить не удалось, хотя количество миаргирита и аргентита уменьшилось.

Последовательная смена одних фаз другими хорошо наблюдается под микроскопом, особенно в образцах, в которых еще сохранились исходные  $\text{AgCl}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . В этом случае вокруг зерен  $\text{AgCl}$  в аншлифах отчетливо видна кайма, состоящая из полибазита и акантита, находящихся в очень тесных срастаниях. Акантит и полибазит выделяются и внутри  $\text{AgCl}$ . Вокруг зерен  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  наблюдается миаргирит. Зерна  $\text{AgCl}$  с образовавшимися по нему  $\text{Ag}_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также зерна  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  сцементированы пираргиритом и миаргиритом.

Учитывая, что при  $300^\circ\text{C}$  однородный пираргирит получить не удалось, были проделаны опыты при  $350$  и  $400^\circ\text{C}$  (см. таблицу), подтвердившие в основном наметившуюся при  $300^\circ\text{C}$  последовательность образования отдельных сульфосолей и аргентита. Такая же последовательность наблюдалась при длительных опытах при разной температуре.

Поскольку в проведенных реакциях в качестве одного из промежуточных продуктов возникал миаргирит  $\text{AgSbS}_2$ , были поставлены опыты, в которых

<sup>1</sup> При исследованиях вместо аргентита, возникающего при температурах опытов, диагностировался акантит.

Результаты опытов по взаимодействию смесей  $3\text{AgCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3$   
и  $3\text{AgCl} + 3\text{AgSbS}_2$

$T, ^\circ\text{C}$	Время синте- за, час	Полнота протекания реакции*, %	Фазовый состав продуктов реакции**
Смеси $3\text{AgCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3$			
100	1368	0	$K + A$
150	1368	30	$K + A + \text{Пр} + \text{П} + \text{Ар}^{***}$
200	1368	70	$\text{Пр} + M + \text{Ар} + A + K$
300	1	40	$K + A + \text{П} + \text{Ар}$
300	3	62	$K + A + \text{П} + \text{Ар} + \text{Пр}$
300	24	96	$\text{Пр} + \text{П} + \text{Ар} + K + A$
300	48	97	$\text{Пр} + \text{Ар} + M + \text{П} + K + A$
300	72	97	$\text{Пр} + \text{Ар} + M + K + A$
300	96	98	$\text{Пр} + \text{Ар} + M$
300	1368	100	$\text{Пр} + \text{Ар} + M$
350	72	97	$\text{Пр} + \text{Ар} + M$
350	144	100	$\text{Пр} + \text{сл.} + M \text{ и } \text{Ар}$
350	288	100	$\text{Пр} + \text{сл.} \text{ Ар}$
350	420	100	$\text{Пр} + \text{сл.} \text{ Ар}$
400	144	100	$\text{Пр} + \text{сл.} \text{ Ар}$
400	288	100	$\text{Пр} + \text{сл.} \text{ Ар}$
Смеси $3\text{AgCl} + 3\text{AgSbS}_2$			
300	48	89	$M + \text{Пр} + \text{Ар} + K + A$
300	96	100	$\text{Пр} + M + \text{Ар}$
300	192	100	$\text{Пр} + M + \text{Ар}$

$A$  - антимонит,  $\text{Ар}$  - аргентит,  $K$  - кераргирит,  $M$  - миаргирит,  $\text{Пр}$  - пираргирит,  $\text{П}$  - полибазит.

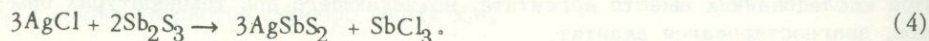
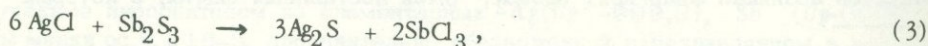
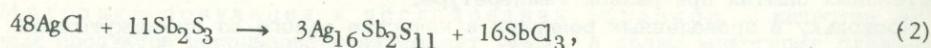
\* Определяемая по количеству.

\*\* Последовательность перечисления фаз отвечает уменьшению их количественной роли.

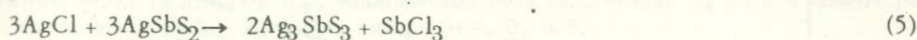
\*\*\* При исследовании в комнатных условиях фиксируется низкотемпературная модификация  $\text{Ag}_2\text{S}$  - акантит.

вместо  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  за исходный компонент брали  $\text{AgSbS}_2$ . Фазовый состав образующихся в этом случае продуктов при  $300^\circ\text{C}$  (см. таблицу) был проще, чем в предыдущих опытах, хотя чистый пираргирит не получался и в этом случае. Особо следует отметить, что во всех полученных этим путем смесях наряду с пираргиритом появляется аргентит.

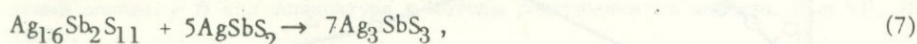
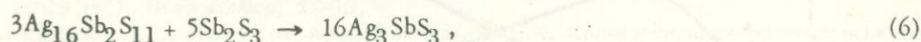
Оптическое исследование продуктов реакций образования пираргирита показало, что наряду с основной реакцией (1) идут реакции:



В дальнейшем пираргирит может образоваться в результате взаимодействия миаргирита с  $\text{AgCl}$ :



и сульфосолей между собой или с  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :



Возможна также реакция:



Одним из первых образуется полибазит, переходящий впоследствии в пираргирит, возможно, также через стадию миаргирита:



При использовании в качестве исходного продукта миаргирита  $\text{Ag}_2\text{S}$  возможна реакция:



Полибазит в этом случае не образовывался.

Итак, при взаимодействии  $\text{AgCl}$  с  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  одними из первых продуктов реакции являются  $\text{Ag}_2\text{S}$  и полибазит – наиболее богатые серебром соединения из всех, возникающих этим путем. Затем они уступают свое место миаргириту и пираргириту, и, наконец, в продуктах реакции преобладает последний. Подобное явление скорее всего связано с высоким сродством серебра к сере, значительно более сильным, чем сродство сурьмы к сере (Strunz, 1970).

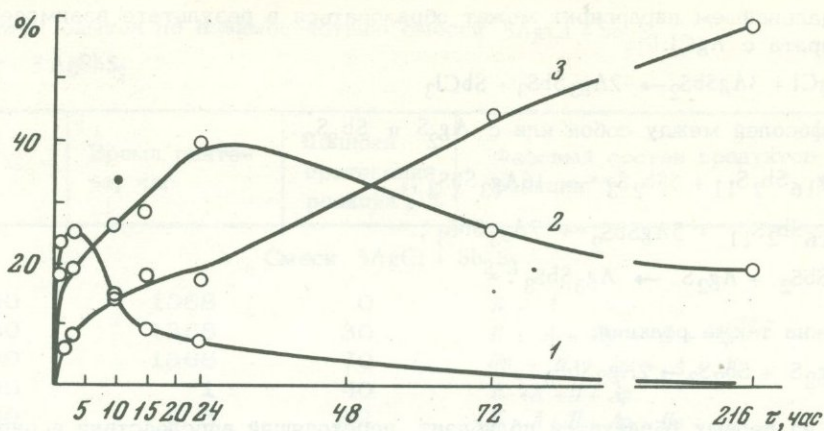
Для подтверждения установленной последовательности возникновения отдельных соединений и выяснения скоростей их образования и изменения применяли дифракционно-абсорбционный способ количественного рентгенографического анализа (Завьялова и др., 1970) с использованием дифрактометра ДРОН-1. Исследовали состав продуктов синтеза, выполненного при  $300^\circ\text{C}$  с выдержкой 1, 3, 10, 15, 24, 72 и 216 час.

В смеси, состоящей из шести компонентов – пираргирита, миаргирита, аргентита, антимонита, полибазита и кераргирита – рентгеновским анализом определяли четыре первых компонента. Количество кераргирита устанавливали пересчетом по количеству отлетевшего  $\text{SbCl}_3$ , которое непосредственно взвешивали. Количество полибазита определяли по разности. Относительная ошибка определения количества вещества в смеси различна для разных фаз. Для пираргирита и миаргирита она составляет в среднем 10%, для антимонита ошибка несколько меньше – около 8%. Наибольшая относительная ошибка характерна для аргентита (30%), что объясняется склонностью аргентита к текстурированию.

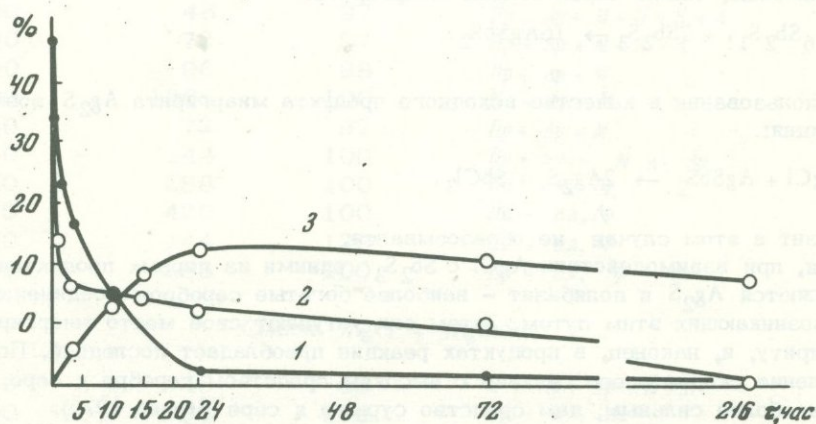
На фиг. 1 и 2 приведены результаты количественного определения состава продуктов синтеза в зависимости от времени синтеза.

**Заключение. 1.** Процессы взаимодействия хлоридов металлов с сульфидами полуметаллов значительно сложнее, чем представлял Зоммерлад (Zommerlad, 1897). Одинаковое количество хлорида полуметалла может получиться в результате одновременного протекания разных реакций и будет определяться не составом конечных продуктов, а количеством исходного  $\text{AgCl}$  (при достаточном количестве сульфида полуметалла).

**2.** Взаимодействие хлоридов металлов с сульфидами полуметаллов может приводить к образованию смесей нескольких сульфосолей и их последователь-



Фиг. 1. Зависимость количества (в %) полибазита (1), аргентита (2), пираргирита (3) в продуктах синтеза от времени синтеза



Фиг. 2. Зависимость количества (в %) кераргирита (1), антимонита (2), миаргирита (3) в продуктах синтеза от времени синтеза

юй смене. Поэтому в качестве исходных могут выступать наряду с хлоридами металлов и сульфидами полуметаллов сульфосоли промежуточного состава.

3. В результате проведенных реакций получен чисто серебряный полибазит, который иным путем синтезировать не удавалось, хотя в продуктах реакции наряду с полибазитом всегда присутствовали другие соединения.

4. Изучение продуктов реакции и сопоставление скоростей образования каждого из них показывают, что первоначально максимальными скоростями обладают аргентит и полибазит. Их количества быстро достигают максимума, а затем начинают уменьшаться. Образование пираргирита происходит за счет нескольких различных реакций, но с постоянной скоростью, и через 216 час его количество доходит до 60%. Миаргирит в этом отношении напоминает полибазит и аргентит, хотя образуется он медленнее последних и количество его ниже. Резкое уменьшение количества кераргирита и антимонита в начале процесса объясняется их интенсивным взаимодействием друг с другом с образованием не только пираргирита, но также полибазита, аргентита, частично миаргирита. Дальнейшее увеличение количества пираргирита объясняется в основном развитием реакций между промежуточными соединениями.

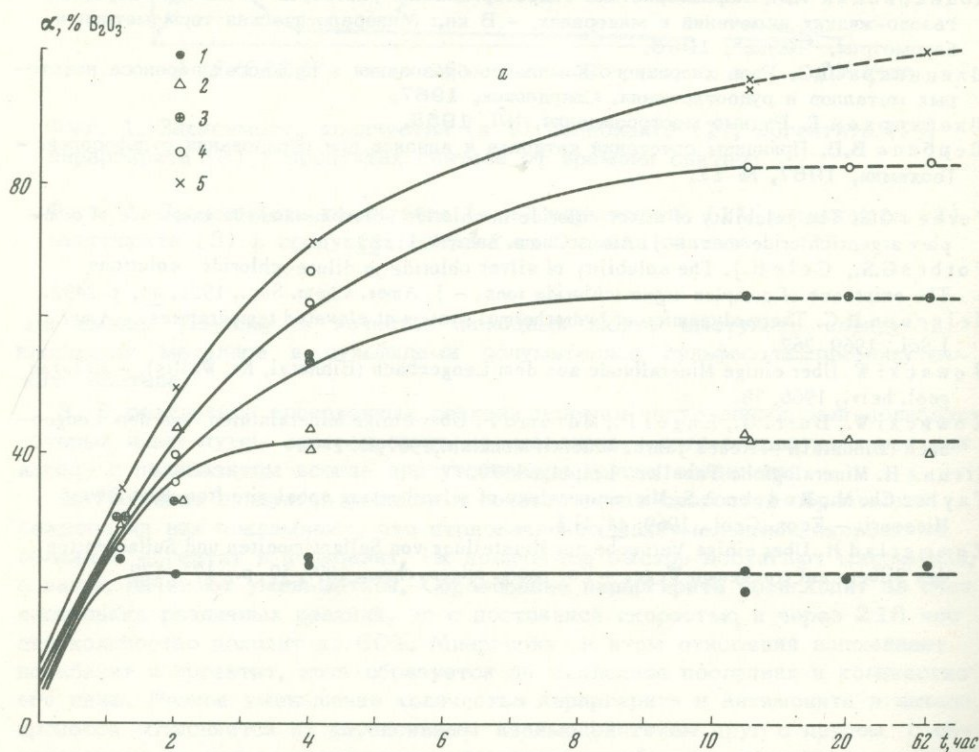
## ЛИТЕРАТУРА

- Гавриш М.Л., Галинкер И.С. Комплексные соли галогенидов Ag и Cu в водных растворах при 300°C. - Ж. неорг. хим., 1964, 9, № 5.
- Годовиков А.А., Птицын А.Б. Синтез медно-висмутовых сульфосолей в гидротермальных условиях. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969.
- Завьялова Л.Л., Ивойлов А.С., Васильев Е.К. Количественный рентгеновский фазовый анализ. - В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. VII. Л., 1970.
- Икорникова Н.Ю. Роль хлоридов в гидротермальном переносе металлов при рудообразовании. - Геол. рудн. месторожд., 1962, № 5.
- Казаков В.Ф., Жданов Б.П. Новое проявление металлоносных растворов на территории Туркменской ССР. - Геохимия, 1973, № 3.
- Кляхин В.А. Растворимость галенита в растворе  $NH_4Cl$  при гидротермальных условиях. - Докл. АН СССР, 1967, 176, № 3.
- Кляхин В.А., Годовиков А.А., Ягофарова Е. Гидротермальный синтез свинцово-сурьмяных сульфосолей. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 гг.). Новосибирск, 1969.
- Кузьмина И.П. Экспериментальное изучение образования  $PbS$  и  $ZnS$  в водных растворах хлористых солей. - Геол. рудн. месторожд., 1961, № 1.
- Лебедев Л.М., Бугельский Ю.Ю. О металлоносности высокоминерализованных термальных вод Челекена. - Геол. рудн. месторожд., 1967, № 3.
- Лебедев Л.М., Никитина И.Б. Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена. - Докл. АН СССР, 1968, 183, № 2.
- Миринов В.Е. Радиохимические данные по растворимости хлорида серебра. - Радиохимия, 1962, № 4.
- Парильов Ю.С., Наталиева Т.Д. Вхождение серебра в сфалерит свинцово-цинковых месторождений в форме галоидных соединений. - Геохимия, 1973, № 3.
- Парк И.Ф., Мак-Дормид Р.А. Рудные месторождения. "Мир", 1966.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Ходаковский И.Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. "Наука", 1965.
- Шляпников Д.С. Роль хлоридного комплексообразования в процессах переноса некоторых металлов и рудоотложения. Свердловск, 1967.
- Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. ИЛ, 1958.
- Шербина В.В. Принципы сочетаний катионов и анионов при образовании сульфосолей. - Геохимия, 1967, № 11.
- Forbes G.S. The solubility of silver chloride in chloride solutions and the existence of complex argentichloride ions. - J. Amer. Chem. Soc., 1911, 33.
- Forbes G.S., Cole H.J. The solubility of silver chloride in dilute chloride solutions. The existence of complex argentichloride ions. - J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43, p. 2492.
- Helgeson H.C. Thermodynamics of hydrothermal system at elevated temperatures. - Amer. J. Sci., 1969, 267.
- Nowacki W. Über einige Mineralfunde aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis). - Eclogae geol. helv., 1966, 58.
- Nowacki W., Burri G., Engel P., Marumo F. Über einige Mineralstufen aus dem Lengenbach (Binnatal). - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1967, H. 2-3.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1970.
- Taylor Ch. M., Radtke A.S. Micromineralogy of silverbearing sphalerite from Flat River, Missouri. - Econ. Geol., 1969, 44, N 3.
- Zommerlad H. Über einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege. - Zs. anorg. allgem. chem., 1897, 50, p. 173-179.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ  
В СИСТЕМЕ  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$   
И МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА  
НА АНАЛОГОВОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ

При экспериментальном изучении кинетики гетерогенных реакций главную трудность представляет выделение чисто химической области, т.е. устранение влияния диффузии на скорость химической реакции. Методы, помогающие избежать лимитирующей роли диффузии, широко применяющиеся в химической технологии: различные виды перемешивания и использование реакторов проточного типа, малоприменимы в практике гидротермальных исследований из-за технических сложностей. Однако использование тонкодисперсных реагентов позволяет проследить химическую стадию процесса и в реакторах закрытого типа (автоклавах).

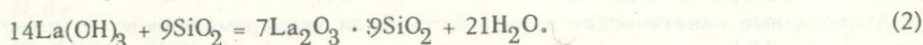
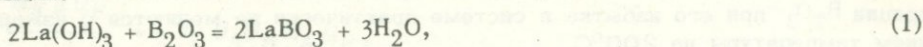
В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ , изученной при температурах 300–700°C и давлении 1000 атм, главный компонент  $\text{La}_2\text{O}_3$  вступает в реакцию в гидратированной форме, кинетика образования которой изучена (Рыбаков и др., 1969). Продукт гидратации  $\text{La}(\text{OH})_3$  представляет собой тонковолокнистый агрегат кристаллов длиной менее 3 мкм и диаметром в среднем на два порядка меньше. Это вещество обладает большой поверхностной активностью, и его реакция с надкритическим раствором практически не зависит от диффузии. Специальными опытами установлена надежная стехиометричность этого соединения. По-видимому, формой поверхности гидрата окиси лантана определяется и большая скорость зародышеобразования, которое заканчивается уже к моменту выхода температуры реактора на изотерму, поэтому мы не наблюдаем связанный с появлением зародышей участок классической сигмоиды и



Фиг. 1. Экспериментальные кинетические кривые образования бората лантана при различных начальных концентрациях  $\text{La}_2\text{O}_3$  (в мол.%)

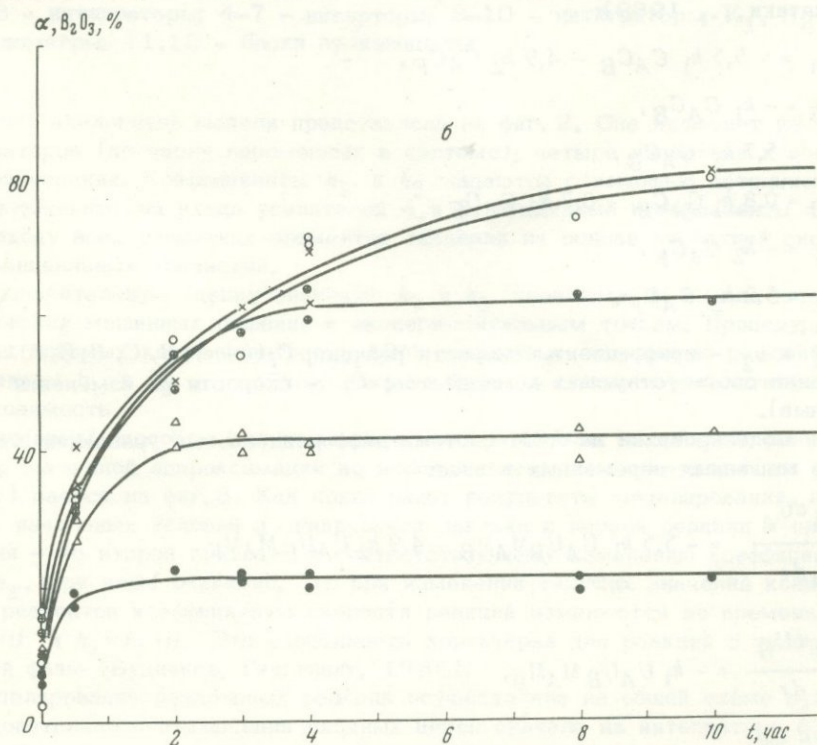
можем говорить о практически мгновенном зародышеобразовании (Дельмон, 1972),

Для исследования кинетики в системе выбраны две сравнительно простые реакции:



Эксперименты проводили в автоклавах методом подвешенной шихты (Некрасова, Некрасов, 1973; Nekrasova, Nekrasov, 1972). Температуру поддерживали с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Время выхода в режим 10–20 мин, отсчет времени протекания реакции вели с момента достижения заданной температуры. Степень протекания реакции (1) оценивали двумя сопряженными методами: по концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  в растворах после опыта и взвешиванием твердого продукта реакции; степень протекания реакции (2) фиксировали только по изменению веса шихты после опыта. В случае образования бората лантана гравиметрический эффект реакции положителен (разность между количеством  $\text{B}_2\text{O}_3$ , переходящим в твердую фазу, и потерей воды шихтой). В случае образования силиката изменение веса шихты имеет знак минус и количественно соответствует весу выделенной воды по реакции (2).

На фиг. 1 представлены экспериментальные результаты в виде дискретных значений изменения содержания окиси бора в растворе по реакции (1) при температуре 300 и 500°C. Они отражают изменение доли прореагировавшего  $\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ) по мере протекания реакции в зависимости от различного начального содержания  $\text{La}(\text{OH})_3$  при постоянной концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  (6,25 мг/мл) в исходном растворе. Несмотря на небольшую величину изменения веса шихты сопряженные точки, полученные двумя способами, имеют близкую сходимость, что свидетельствует о достаточной надежности гравиметрического метода.

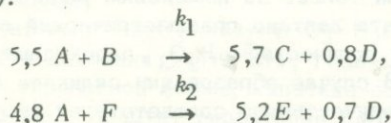


а - при 300°C; б - при 500°C; 1 - 17,61; 2 - 29,94; 3 - 39,06; 4 - 47,08; 5 - 52,65

Сопоставление экспериментальных данных по двум изотермам позволяет сделать следующий вывод: скорость реакции увеличивается с уменьшением  $\text{La}(\text{OH})_3$  и с ростом температуры. Равновесие в системе при  $500^\circ\text{C}$  достигается примерно в 2 раза быстрее, чем при  $300^\circ\text{C}$ . Равновесные же концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  при его избытке в системе практически не меняются с изменением температуры на  $200^\circ\text{C}$ .

Аналогичные кинетические зависимости были экспериментально изучены и для реакции (2) при постоянном начальном содержании  $\text{La}(\text{OH})_3$  (233,2 мг) и переменном количестве  $\text{SiO}_2$  на изотерме  $500^\circ\text{C}$ .

Математический анализ экспериментальных данных при изучении кинетики гетерогенных реакций весьма сложен ввиду отсутствия строгих теоретических моделей этих процессов. В качестве приближения здесь может быть использован метод аналогового моделирования, описанный ниже. Для машинного решения взяты весовые варианты стехиометрических уравнений реакций (1) и (2):



где  $A$  - гидроксид лантана;  $B$  - окись бора;  $C$  - борат лантана;  $D$  - вода (как продукт реакции);  $F$  - окись кремния;  $E$  - силикат лантана.

Моделирование кинетики этих реакций осуществляли на аналоговой вычислительной машине с использованием аппарата дифференциальных уравнений. При составлении исходной системы формально предполагали, что каждая реакция имеет второй порядок, поэтому кинетика процесса параллельного протекания реакций может быть описана системой из шести дифференциальных уравнений, составленных по известным принципам (Применение вычислительной математики..., 1969):

$$\begin{aligned} \dot{C}_A &= -5,5 k_1 C_A C_B - 4,9 k_2 C_A C_F, \\ \dot{C}_B &= -k_1 C_A C_B, \\ \dot{C}_C &= 5,7 k_1 C_A C_B, \\ \dot{C}_D &= 0,8 k_1 C_A C_B + 0,7 k_2 C_A C_F, \\ \dot{C}_F &= -k_2 C_A C_F, \\ \dot{C}_E &= 5,2 k_2 C_A C_F, \end{aligned}$$

где  $k_1$  и  $k_2$  - коэффициенты скорости реакций;  $C_i$  ( $i = A, B, C, D, E, F$ ) - концентрации соответствующих компонентов;  $\dot{C}_i$  - скорости их изменения (производные).

При моделировании на АВМ система дифференциальных уравнений записывается в машинных переменных в виде:

$$\frac{M_A dU_A}{M_i d\tau} = -5,5 k_1 U_A U_B M_A M_B - 4,9 k_2 U_A U_F M_A M_F,$$

$$\frac{M_B dU_B}{M_i d\tau} = -k_1 U_A U_B M_A M_B,$$

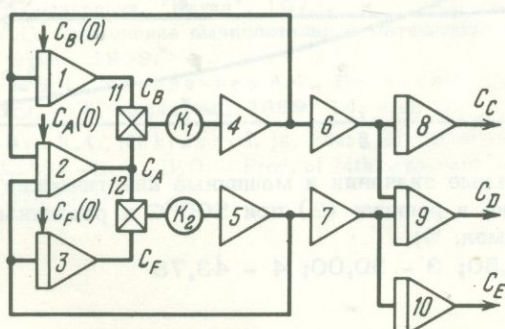
$$\frac{M_C dU_C}{M_i d\tau} = 5,7 k_1 U_A U_B M_A M_B,$$

$$\frac{M_D dU_D}{M_t d\tau} = 0,8 k_1 U_A U_B M_A M_B + 0,7 k_2 U_A U_F M_A M_F,$$

$$\frac{M_F dU_F}{M_t d\tau} = -k_1 U_A U_B M_A M_B,$$

$$\frac{M_E dU_E}{M_t d\tau} = 5,2 k_2 U_A U_F M_A M_F,$$

где  $\tau$  - машинное время;  $U_i$  - машинные переменные;  $M_i$  - масштабы. При моделировании масштабы всех переменных выбирали одинаковыми и равными:  $M_i = 0,01 \cdot 0,3 = 0,003$  г/в, масштаб времени  $M_t = t/\tau = 3600$ , т.е. 1 сек на модели соответствует 1 час реального времени.



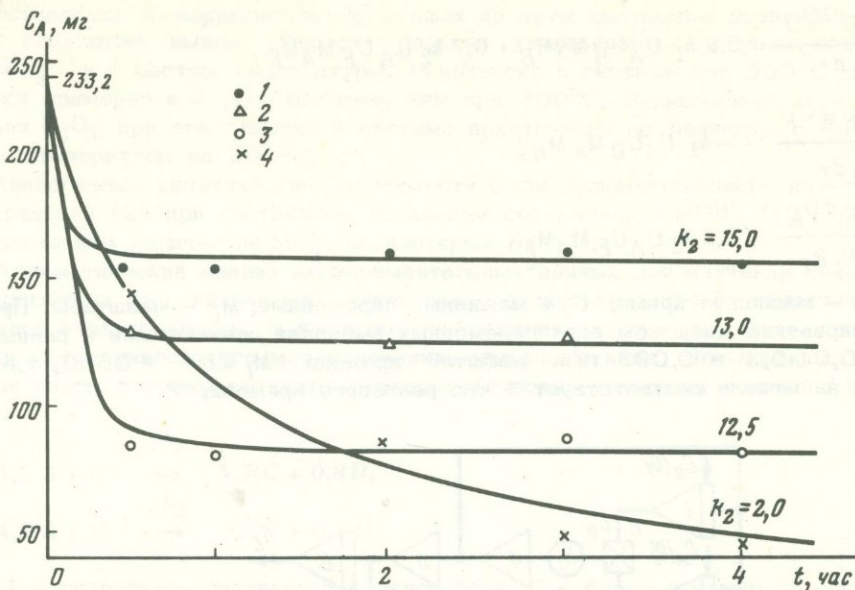
Фиг. 2. Схема моделирования процесса параллельного протекания реакций 1-3 - интеграторы; 4-7 - инверторы; 8-10 - интеграторы;  $K_1, K_2$  - потенциометры; 11, 12 - блоки произведения

Схема аналоговой модели представлена на фиг. 2. Она включает шесть интеграторов (по числу переменных в системе), четыре инвертора и два блока произведения. Коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  задаются с помощью потенциометров, включенных на входе усилителей 4 и 5. Машинные коэффициенты по каждому входу всех решающих элементов задавали на основе последней системы дифференциальных уравнений.

Предварительную оценку значений  $k_1$  и  $k_2$  проводили на основе наилучших приближений машинных решений к экспериментальным точкам. Процедура определения искомым коэффициентов на АВМ сводится к повторению решений с изменением  $k_1$  и  $k_2$  до тех пор, пока не будет достигнута удовлетворительная сходимость.

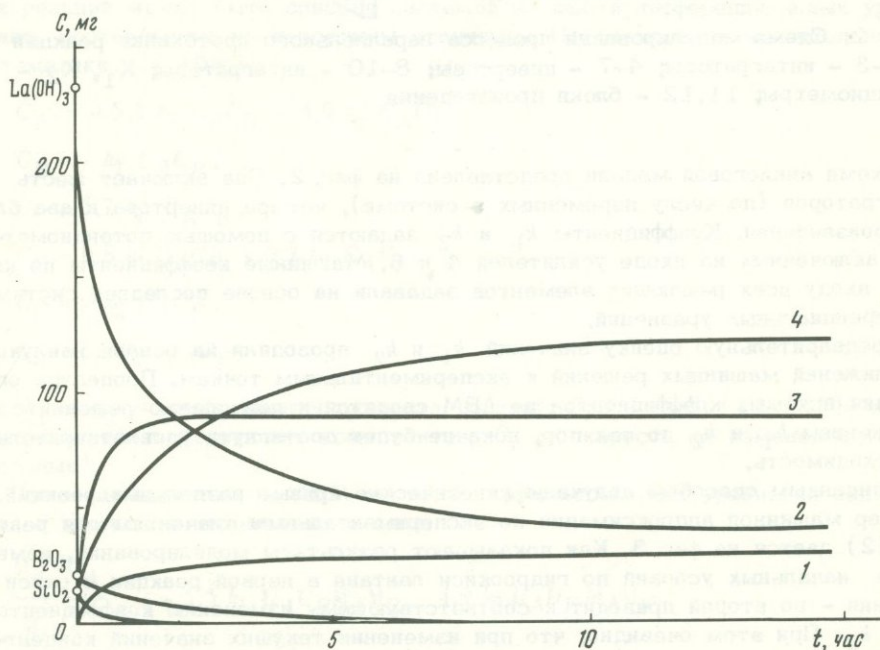
Описанным способом получены кинетические кривые отдельных реакций. Пример машинной аппроксимации по экспериментальным значениям для реакции (2) дается на фиг. 3. Как показывают результаты моделирования, изменение начальных условий по гидроокиси лантана в первой реакции и окиси кремния - во второй приводит к соответствующему изменению коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$ . При этом очевидно, что при изменении текущих значений концентрации реагентов коэффициенты скорости реакций изменяются во времени, т.е.:  $k_1 = k_1(t)$  и  $k_2 = k_2(t)$ . Эта особенность характерна для реакций с участием твердой фазы (Будников, Гинстлинг, 1965).

Моделирование отдельных реакций осуществляли на общей схеме путем последовательного отключения входных цепей сначала на интеграторе 3, а затем на интеграторе 1. При моделировании процесса параллельного протекания реакций в работу включены все решающие элементы схемы. Кинетические кривые, полученные при моделировании параллельных реакций, представлены на



Фиг. 3. Экспериментальные значения и машинные кинетические кривые изменения гидроокиси лантана в реакции (2) при  $500^\circ\text{C}$  и различных начальных концентрациях  $\text{SiO}_2$  (в мол. %)

1 - 30,00; 2 - 37,50; 3 - 50,00; 4 - 43,75



Фиг. 4. Машинные кинетические кривые, полученные при моделировании параллельных реакций (1) + (2) при  $500^\circ\text{C}$

1 -  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 -  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; 3 -  $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ ; 4 -  $\text{LaBO}_3$

фиг. 4. Для получения устойчивого машинного решения при заданных начальных условиях коэффициенты скорости уменьшены до значений, указанных на осциллограммах. Это означает, что временные функции  $k_1(t)$  и  $k_2(t)$  имеют монотонно убывающий характер.

Приведенный пример указывает на возможность раскрытия формального механизма гетерогенных реакций с помощью АВМ не только при моделировании отдельных стадий сложного процесса, но и при наличии экспериментальных значений всего процесса в целом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат, 1965.
- Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. "Мир", 1972.
- Некрасова Р.А., Некрасов И.Я. Фазовые соотношения в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 500°C и 1000 атм. - В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. "Наука", 1973.
- Полак Л.С. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. "Наука", 1969.
- Рыбаков Б.Н., Москвичева А.Ф., Береговая Г.Д. Взаимодействие  $\text{La}_2\text{O}_3$  с парами воды. - Ж. неорг.хим., 1969, 14, вып. 11.
- Nekrasova R.A., Nekrasov I. Ja. Phase Equilibria and Kinetics of Reactions in the System  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . - Proc. of 24th Session of Intern. Geol. Congress, Section 14. Montreal, 1972.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
А.А. Маракушев. Магматическая эволюция и связи оруденения с интрузиями . . . . .	5
Н.И. Хитаров, Е.Б. Лебедев. Влияние летучих компонентов на вязкость и электропроводность силикатных расплавов . . . . .	16
Ф.А. Летников, В.Я. Медведев, Н.С. Жатнуев. Моделирование процесса миграции воды через гранитный расплав . . . . .	20
Л.Н. Когарко. Явления несмесимости в щелочных магмах . . . . .	22
Н.И. Коваленко, В.И. Коваленко, Л.А. Белых, В.А. Писарская. Экспериментальные исследования генезиса редкометаллических гранитов (эволюция химического состава онгонитов при их плавлении) . . . . .	26
М.Б. Эпельбаум, Т.П. Салова. Изучение координации иона $Al^{3+}$ в водосодержащих алюмосиликатных стеклах, синтезированных при высоких давлениях . . . . .	30
К.У. Бернэм. Система $NaAlSi_3O_8-H_2O$ - термодинамическая модель водных магм . . . . .	35
П.Г. Новгородов. Плавление гранита в смеси $H_2O-CO_2$ при давлениях 1-5 кбар . . . . .	41
Г.П. Орлова, А.С. Ефимов. К методике исследования равновесий в ликвидусной области силикатных систем с $H_2O$ и $CO_2$ . . . . .	46
А.И. Альмухамедов, А.Я. Медведев, Л.А. Перфильева, В.К. Тароев. Экспериментальное исследование растворимости серы в базальтовых расплавах . . . . .	52
Д.С. Глюк, В.Н. Анфилогов. Экспериментальные исследования взаимодействия гранита с фторидами в присутствии воды . . . . .	55
В.Н. Анфилогов. Природа ликвации в силикатных расплавах . . . . .	58
В.А. Киркинский. Изоморфизм минералов при сверхвысоких давлениях	
В.К. Марков, В.В. Наседкин, Ю.Н. Рябинин. Возможные пути эволюции магмы в свете экспериментальных исследований плавления типичных пород ультраосновных - щелочных комплексов при высоких давлениях . . . . .	68
Л.Н. Коломейцева. Синтез оливинов в режимах различных температур и давлений . . . . .	73
С.С. Бокша. Использование сверхвысоких газовых давлений для синтеза и изучения минеральных равновесий . . . . .	78
М.Д. Бондаренко. Газовые источники давления для экспериментальных исследований материалов при высоких давлениях и температурах . . . . .	87
Ю.А. Литвин, Р.А. Ишбулатов. Техника и методика исследования фазовых равновесий в силикатных системах в условиях сверхвысоких твердофазовых давлений (аппарат типа НЛ) . . . . .	91
Б.А. Фурсенко, В.А. Киркинский. Рентгеновский анализ при сверхвысоких давлениях и его применение в экспериментальной минералогии . . . . .	96
Ю.Н. Удодов, И.Б. Талалаева. Ячейка для одновременного определения плотности и электропроводности растворов при повышенных температурах и давлениях . . . . .	100
Е.П. Ступаков. Аналоговое моделирование тепловых процессов в аппаратах сверхвысокого давления . . . . .	104
И.Л. Лапидес, В.И. Коваленко. Кинетика кристаллизации геологических образований. Опыт анализа на примере дайки онгонитов . . . . .	109
Л.Н. Хетчиков, Л.А. Самойлович. Экспериментальные данные о $P-F-T-X$ соотношениях в водно-солевых и газо-водно-солевых системах . . . . .	112
С.Д. Малинин. Растворимость кальцита в растворах $H_2O-CO_2(NaCl)$ при температурах 100-600°C и давлениях до 1000 кг/см <sup>2</sup> . . . . .	121

В.М.Валяшко. Фазовые равновесия в водно-солевых системах и некоторые проблемы растворимости при повышенных параметрах. . . . .	127
Т.П.Аксенова, Г.Р.Колонин. Исследование хлорокомплексов свинца (II) при повышенных температурах спектроскометрическим методом . . . . .	135
Л.Л.Перчук, В.Н.Зырянов, Н.В.Котов, В.В.Федькин. Некоторые экспериментальные задачи в теории фазового соответствия . . . . .	139
В.К.Булатов, Н.Н.Перцев, З.Ю.Котова. Высокотемпературные равновесия магнезиально-кальциевых силикатов во флюидных смесях $H_2O-CO_2$ . . . . .	148
А.М.Батанова, И.И.Плюснина, В.И.Фельдман. Изучение состава и степени упорядоченности синтетических плагиоклазов. . . . .	152
Н.Ф.Челищев, В.Л.Боруцкая. О влиянии структурного состояния на фазовые соотношения в тройной системе Rb-K-Na полевых шпатов . . . . .	157
В.А.Франк-Каменецкий, Н.В.Котов, А.Н.Томашенко. Координационное положение Al при гидротермальных преобразованиях слоистых силикатов . . . . .	161
А.А.Годовиков, Н.А.Ильяшева, С.Н.Ненашева, Ж.Н.Федорова. Новое в методике исследования сухих сульфидных систем . . . . .	166
И.Я.Некрасов. Особенности изучения фазовых соотношений в гидротермальных условиях (на примере рудных систем) . . . . .	175
Г.Б.Жилинский, Л.Е.Филимонова, К.Н.Ткаченко, В.П.Кислицина, Ю.В.Новицкий. К вопросу о роли коллоидных растворов при высокотемпературном рудообразовании по экспериментальным данным . . . . .	181
А.М.Масалович, А.А.Тараканов. Растворимость пирита в системе $FeS_2-HCl-H_2O$ при повышенных температурах и давлениях . . . . .	189
Г.Ф.Иванова, Н.И.Левкина. О растворимости $MoO_3$ в воде и в растворах электролитов при повышенных температурах . . . . .	192
Н.Ю.Икорникова, В.М.Егоров, И.А.Васильчикова. Проявление структуры жидкой среды при исследовании растворимости минералов . . . . .	195
В.И.Сорокин, В.С.Груздев. Растворимость ртути в воде и проблема переноса металлов в гидротермальных условиях в виде паров элементов . . . . .	199
С.Д.Скотт. Состав сфалерита в системе $Zn-Fe-S$ . . . . .	203
В.Б.Коваль, В.А.Самсонов, И.Н.Годованная. Растворимость урана и редкоземельных элементов в гидротермальных растворах карбонат-фосфат-фторидного состава . . . . .	210
В.Л.Таусон, Л.В.Чернышев. Исследование сфалерит-вюрцитового превращения . . . . .	215
Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев. О возможности использования пирротина для оценки летучести серы и кислорода при гидротермальных исследованиях . . . . .	220
Н.А.Дурасова, В.Л.Барсуков. Поведение олова при расщеплении системы $CaO-V_2O_5-SiO_2$ . . . . .	224
И.Я.Некрасов, Н.С.Горбачев. Фазовые соотношения станнина с касситеритом, магнетитом и сульфидами железа и меди при $400^\circ C$ . . . . .	226
Г.П.Широнова, Г.Р.Колонин. Изучение взаимоотношений ферберита с пиритом в гидротермальных условиях . . . . .	230
Н.В.Вилор; Л.А.Казьмин, Т.А.Шкарупа. Система золото-вода-кремнезем при высоких температурах и давлениях . . . . .	236
С.Н.Ненашева, А.А.Годовиков, Е.Ф.Тенишева. Механизм и скорость реакций образования серебряных сульфосолей при синтезе их методом Зоммерлада . . . . .	239
Р.А.Некрасова, Е.П.Ступаков. Исследование кинетики реакций в системе $La_2O_3-SiO_2-V_2O_5-H_2O$ и моделирование механизма процесса на аналоговой вычислительной машине . . . . .	246

УДК 552.23 + 551.24

Магматическая эволюция и связи оруднения с интрузиями. Маракушев А.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Рассмотрено влияние на эвтектические составы магматических расплавов парциального давления  $H_2O$  и общего давления на твердые фазы ( $P_S$ ). Анализируются равновесия расплавов с фторидными и хлоридными флюидами, сделаны выводы об особенностях отделения от магматических расплавов рудных металлов различного состава.

Библ. 14 назв. Илл. 9.

УДК 550.89; 552.1

Влияние летучих компонентов на вязкость и электропроводность силикатных расплавов. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Получены экспериментальные данные по вязкости водно-силикатных расплавов (гранит - вода, базальт - вода, альбит - вода,  $SiO_2 - H_2O$ ) и электропроводности гранитного и базальтового расплавов показали, что при 3-6 вес.% растворенной воды, по-видимому, происходят структурные изменения в расплавах.

Библ. 6 назв. Илл. 6.

УДК 550.89

Моделирование процесса миграции воды через гранитный расплав. Летников Ф.А., Медведев В.Я., Жатгуев Н.С. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Предложена методика для изучения процесса миграции воды через силикатные расплавы под давлением. Моделировался "сквозьмагматический" поток растворов из гранитного расплава в карбонат при условии  $P_{CO_2} > P_{H_2O}$ . Показана возможность эффективной миграции воды через гранитный расплав, которая осуществляет дифференциальный вынос компонентов.

Илл. 2.

УДК 552.1

Явления несмесимости в щелочных магмах. Когарко Л.Н. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Приведены экспериментальные и расчетные данные, показывающие, что, хотя накопление летучих в расплаве к концу кристаллизации щелочных нефелин-сиенитовых магм должно привести к обособлению несмешивающихся солевых жидкостей, участие которых в минералообразовании вызывает формирование содалитовых сиенитов и богатых виллимитом пород, генезис промышленных апатитовых месторождений, связанных с нефелиновыми сиенитами (типа хибинских), не может быть обусловлен расслоением исходной магмы на силикатную и фосфатную жидкости. Апатитовые тела формируются в результате кристаллизации апатита из силикатного расплава, происходящей на фоне интенсивных конвективных течений в остывающей магме.

Библ. 5 назв. Илл. 5.

УДК 550.89

Экспериментальные исследования генезиса редкометалльных литий-фтористых гранитов (эволюция химического состава онгонитов при их плавлении), Коваленко Н.И., Коваленко В.И., Белых Л.А., Писарская В.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Приведены экспериментальные данные по эволюции химического состава онгонитов при их плавлении и кристаллизации (при температурах 550-800°C и давлении флюида 1000 атм в присутствии воды и 1%-ного раствора HF). Сделан вывод, что онгонитовые расплавы являются остаточными, они образуются при дифференциации гранитной магмы в процессе накопления в ней фтора.

Библ. 7 назв. Илл. 5.

УДК 539.2

Изучение координации иона  $Al^{3+}$  в водосодержащих алюмосиликатных стеклах, синтезированных при высоких давлениях, Эпельбаум М.Б., Салова Т.П. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

На основании изучения зависимости от содержания воды мольных объемов и показателей преломления стекол системы  $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ , синтезированных при 1000 атм и 1000°C, сделан вывод, что ионы алюминия по мере растворения воды переходят из четверной в шестерную координацию (из анионного в катионное состояние). Этим объясняется экстремальное изменение основности алюмосиликатных расплавов при растворении в них воды.

Табл. 1. Библ. 8 назв. Илл. 4.

УДК 552.112

Система  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$  - термодинамическая модель водных магм, Бернем К.У. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Расчет термодинамических свойств воды в водно-силикатных расплавах на основе использования данных по растворимости и парциальным мольным объемам  $H_2O$  показывает, что до значений мольной доли воды 0,5 рост летучести воды пропорционален квадрату мольной доли, а далее  $f_w^m$  растет экспоненциально. На основании этих данных предложены структурные модели механизма растворения воды в магмах и правила, позволяющие рассчитать эффективные молекулярные веса силикатных компонентов.

Библ. 13 назв. Илл. 5.

УДК 550.89; 552.1

Плавление гранита в смеси  $H_2O - CO_2$  при давлении 1-5 кбар, Новгородов П.Г. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Исследовано плавление гранита при  $P_{H_2O} \leq P_{общ}$ . Условие  $P_{H_2O} < P_{общ}$  достигалось использованием  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  и смеси  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  и  $H_2C_2O_4$ . Работы проводили ампульным методом в автоклаве и на установке с внутренним нагревом. Приведены результаты опытов при 1, 3 и 4,85 кбар с флюидами состава 1,0; 0,5; 0,3; 0,2 и 0,1 мол. долей  $H_2O$ . При  $P_{общ} = 4,85$  кбар температура плавления гранита изменяется от 680 ( $X_{H_2O} = 1,0$ ) до 1010°C ( $X_{H_2O} = 0$ ,  $X_{CO_2} = 1,0$ ). Кривые солидуса гранита, включая флюид состава  $X_{H_2O} = 0,1$ , имеют отрицательный наклон. При  $X_{CO_2} = 1,0$  знак зависимости температуры солидуса становится положительным. Построены  $P_{общ} - T$  проекции системы гранит -  $H_2O - CO_2$  при  $X_{H_2O} = const$  и  $P_{H_2O} = const$ .

Табл. 2. Библ. 13 назв. Илл. 4.

УДК 550.89; 552.112

К методике исследования равновесий в ликвидусной области силикатных систем с  $H_2O$  и  $CO_2$ , Орлова Г.П., Ефимов А.С. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Концентрационные соотношения в ликвидусной области системы упрощенный гранит -  $H_2O - CO_2$  и для одного состава в системе диопсид - анортит -  $H_2O - CO_2$  определены закалочным ампульным методом. Выявлен оптимальный режим насыщения силикатных расплавов водой и углекислотой. Состав газовой фазы в ампуле контролировали хроматографическим анализом. По ИК-спектрам получена информация о наличии молекул  $CO_2$  в структуре закаленного гранитного стекла (расплава).

Табл. 2. Библ. 15 назв. Илл. 3.

УДК 550.89

Экспериментальное исследование растворимости серы в базальтовых расплавах, Альмухамедов А.И., Медведев А.Я., Перфильева Л.А., Тароев В.К. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Изучена растворимость серы в базальтовых расплавах в зависимости от температуры и состава. Установлено линейное увеличение растворимости серы с температурой (от 900 до 1500°C) и наличие минимума растворимости при составах, несколько более основных, чем средний трапп.

Библ. 10 назв. Илл. 3.

УДК 550.89

Экспериментальные исследования взаимодействия гранита с фторидами в присутствии воды. Глюк Д.С., Анфилогов В.Н. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Изучена система гранит –  $H_2O$  с добавками  $NaF$ ,  $KF$ ,  $CaF_2$ ,  $HF$  при  $1000 \text{ кг/см}^2$ . Сравнение фазовых отношений показывает существенно различное поведение фтора в зависимости от катиона вводимого в систему фторида. Все изученные системы характеризуются наличием широких областей ликвации и ограниченной растворимостью  $F$  в кислых силикатных расплавах.

Библ. 9 назв. Илл. 4.

УДК 550.89

Природа ликвации в силикатных расплавах. Анфилогов В.Н. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Рассмотрена теория строения силикатных расплавов, построенная на принципах равновесной поликонденсации. В соответствии с этой теорией расщепление бинарных силикатных расплавов происходит в результате ограниченной растворимости линейных и трехмерных квазимолекулярных форм. Природа ликвации в тех же расплавах с летучими компонентами аналогична эффекту высаливания в водно-солевых растворах.

Библ. 13 назв. Илл. 3.

УДК 549.07:550.89:552.11

Изоморфизм минералов при сверхвысоких давлениях. Киркинский В.А. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Обсуждаются физико-химические и кристаллохимические критерии, контролирующие изменение смесимости веществ и поведение изоморфных примесей с ростом давления. Показана возможность теоретического расчета предельной концентрации примесного компонента в растворе в зависимости от давления, в особенности для бинарных систем. Рассмотрены возможные типы отклонений от правила аддитивности молекулярных объемов для изоморфных смесей изоструктурных соединений. Экспериментально изучено влияние давления на предельную изоморфную смесимость в системе  $Zn-Fe-S$  и показано удовлетворительное совпадение полученных результатов с расчетными. Сделан вывод, что повышение давления при постоянной температуре должно приводить к уменьшению изоморфной емкости минералов по отношению к большей части редких элементов. Рассмотрен вопрос о поведении изоморфных смесей в глубинах Земли.

Табл. 1. Библ. 15 назв. Илл. 3.

УДК 550.4

Возможные пути эволюции магмы в свете экспериментальных исследований плавления типичных пород ультраосновных – щелочных комплексов при высоких давлениях. Марков В.К., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Изучен характер плавления и кристаллизации нефелинового сиенита, уррита, ийолита, кудгита, меланократового нефелинита и оливинита при содержании воды в системе 3,5 и 9% в диапазоне 3 – 20 кбар и  $700 - 1250^\circ C$  в аппарате цилиндр – поршень. В расплавах меланократового нефелинита и ийолита при давлении выше 7 кбар обнаружено расслоение на две жидкости. Намечены три основных способа эволюции состава магмы: кристаллизационная дифференциация, расслоение на две жидкости, отделение минерализованного пара.

Табл. 2. Илл. 6.

УДК 549.07:550.89:552.11

Синтез оливинов в режимах различных температур и давлений. Коломейцева Л.Н. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Статья посвящена исследованию причин резкого увеличения количества никеля в оливинах перидотитов мантии в сравнении с метеоритными оливинами. Приведены данные по синтезу оливина из окислов с последующим добавлением к нему  $Ni$  или  $NiO$  в виде порошка. Рассмотрен механизм протекания обменных реакций металл  $\rightleftharpoons$  ион. При этом подчеркнуты три главных аспекта: факторы ионизации, пути проникновения ионов или атомов

примесей в решетку силиката и движущие силы миграции примесей в кристаллических решетках. Предложена модель вхождения примесей в структуру силиката, действующая в широком диапазоне температур: от твердофазовых реакций до реакций в расплавах.

Табл. 3. Библ. 4 назв. Илл. 4.

УДК 621.658.2 621.51

Использование сверхвысоких газовых давлений для синтеза и изучения минеральных равновесий. Бокша С.С. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Описаны оригинальное оборудование, методы синтеза и выращивания кристаллов некоторых веществ, а также методы термографического изучения свойств веществ при сверхвысоких газовых давлениях (с.в.г.д.) и высоких температурах, а также методы и аппаратура применяющиеся для предварительной очистки газов от примесей.

Библ. 15 назв. Илл. 8.

УДК 621.658.2 621.51

Газовые источники давления для экспериментальных исследований материалов при высоких давлениях и температурах. Бондаренко М.Д. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Рассмотрен метод ступенчатого сжатия и медленного стравливания газов. Описана конструкция двухступенчатой установки для сжатия газов, которая состоит из первой ступени - мембранного разделителя с эластичной мембраной для сжатия газов до 2-3 кбар и второй ступени - многоходового мультипликатора для дожатия газа до 20 кбар. Плавное стравливание газа достигается перепуском сжатого газа в обратном порядке небольшими порциями через мультипликатор и мембранный разделитель в баллон.

Библ. 13 назв. Илл. 4.

УДК 539.893 + 621.22

Техника и методика исследования фазовых равновесий в силикатных системах в условиях сверхвысоких твердофазовых давлений (аппарат типа НД). Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Изложены результаты разработки аппаратуры и методики для изучения фазовых равновесий в силикатных системах при сверхвысоких давлениях и высоких температурах. Описаны блок-схема установки, ее основные узлы, методика измерения давления и температуры, распределение давления и температуры в районе образца, одно- и двухстадийная процедура создания заданных параметров и др. Приведены результаты изучения перехода кварц - коэсит как эталонного. Точность эксперимента при исследовании равновесий  $\pm 1$  кбар и  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Библ. 18 назв. Илл. 4.

УДК 549.621.9:541.12.034:539.58:548:33

Рентгеновский анализ при сверхвысоких давлениях и его применение в экспериментальной минералогии. Фурсенко Б.А., Киркинский В.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Приведен краткий обзор исследований обратимого полиморфизма некоторых минералов ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ ) и сжимаемости природных гранатов до давления 150-200 кбар, проведенных в рентгеновской камере высокого давления с твердосплавными наковальнями. Большое внимание уделено методическим вопросам и, в частности, измерению давления в образце с помощью внутреннего стандарта. Экспериментально показано, что вещество стандарта может влиять на результаты по сжимаемости, и обсуждены пути получения наиболее достоверных данных.

Библ. 17 назв. Илл. 2.

УДК 550.4:550.89

Ячейка для одновременного определения плотности и электропроводности растворов при повышенных температурах и давлениях. Удодов Ю.Н., Талалаева И.Б. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Особенностью описанной кондуктометрической ячейки является возможность ее использования в условиях повышенных давлений и температур. Параметры работы ячейки лимитируются практически термическими и химическими свойствами среды, передающей давление.

Ячейка оснащена реохордным датчиком, позволяющим судить об изменении объема сильфона, который зависит от плотности раствора. Подробно описана конструкция ячейки и особенности работы реохордного датчика. Обращается внимание на необходимость термостагирования ячейки.

Библ. 13 назв. Илл. 4.

УДК 681.332/.333:62-533.66

Аналоговое моделирование тепловых процессов в аппаратах сверхвысокого давления.  
Ступаков Е.П. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Методом электронного моделирования исследован тепловой процесс в аппарате с.в.д. с теплообменником совместно с системой управления. Выведен ряд нелинейных дифференциальных уравнений отдельных звеньев и пояснена возможность аппроксимации тепловой системы цепью инерционных элементов, охваченных отрицательными и перекрестными положительными обратными связями. Приведены динамическая структура процесса и схема моделирования на АВМ. Обсуждается вопрос выбора параметров изменяемой части реальной системы с желаемыми переходными характеристиками и дается сравнение с экспериментом.

Библ. 3 назв. Илл. 4.

УДК 552.1

Кинетика кристаллизации геологических образований. Опыт анализа на примере дайки онгонитов. Лапидес И.Л., Коваленко В.И. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Сообщается об одном из возможных подходов к анализу роста минералов на примере дайки микрозернистых онгонитов из Монголии. Предполагается, что порода дайки образована при кристаллизации внедрившейся в трещину магмы гранитного состава, обогащенной фтором в процессе ее остывания. Сравниваются решения уравнений теплопроводности и приближенное решение задачи Стефана. Подчеркнуто, что кинетика кристаллизации природного расплава, а следовательно, и структура образовавшихся пород регулируется скоростью отвода тепла. Модель задачи Стефана признана пригодной только для даек и приконтактных участков интрузий. Для крупных интрузий более реален механизм объемной квазиизотермической кристаллизации с постепенным "размыванием" границы фазового перехода от контакта к центру.

Библ. 7 назв. Илл. 3.

УДК 550.426

Экспериментальные данные о P-F-T-X соотношениях в водно-солевых и газо-водно-солевых системах. Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Приведены экспериментальные данные о соотношениях между температурой, давлением, степенью заполнения и составом для ряда бинарных водно-солевых систем, а также флюидных растворов с участием  $\text{CO}_2$ . Этот материал использован для расчета парциальных объемов компонентов флюидных смесей.

Табл. 2. Библ. 10 назв. Илл. 5.

УДК 550.89

Растворимость кальцита в растворах  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2(\text{NaCl})$  при температурах 100-600°C и давлениях до 1000 кг/см<sup>2</sup>. Малинин С.Д. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Систематическими исследованиями растворимости  $\text{CaCO}_3$  в углекислых водных и водно-солевых растворах в широком диапазоне концентраций углекислоты установлено, что изотермы-изобары растворимости (100-350° и 600-1000 кг/см<sup>2</sup>) имеют сложный характер и состоят из трех участков. При температурах выше 400° растворение  $\text{CaCO}_3$  сопровождается также гидролизом. На основе этих результатов высказаны соображения о механизме формирования высокотемпературных карбонатов.

Библ. 5 назв. Илл. 5.

УДК 550.89

Фазовые равновесия в водно-солевых системах и некоторые проблемы растворимости при повышенных параметрах. Валяшко В.М. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Анализ строения фазовых диаграмм двойных водно-солевых систем позволяет выделить две группы солей, отличающихся знаком температурного коэффициента растворимости при повышенных параметрах. На основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям установлена корреляция изменения знака температурного коэффициента растворимости солей с общей концентрацией гидротермальных растворов. Показано, что концентрация растворов, соответствующая смене знака температурного коэффициента растворимости, связана с молекулярными перестройками, происходящими в растворе, и не зависит от типа моновариантной реакции.

Библ. 27 назв. Илл. 4.

УДК 550.41 + 541.49:546.817

Исследование хлорокомплексов свинца (II) при повышенных температурах спектрофотометрическим методом. Аксенова Т.П., Колонин Г.Р. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Изучение комплексобразования Pb (II) в хлоридных растворах в интервале температур 21–200°C и при давлении насыщенного пара проведено на специальной установке, собранной на основе спектрофотометра VSU -1 ("Карл Цейсс"). Установлено, что увеличение концентрации хлор-иона при постоянной температуре и повышение последней при неизменной концентрации хлор-иона ведет к смещению равновесий:  $Pb^{2+} + Cl^{-} = PbCl^{+}$  (1) и  $PbCl^{+} + Cl^{-} + PbCl_2$  (2) вправо. Рассчитаны концентрационные константы реакции (1) при ионной силе 0,1; термодинамические константы; средние значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  реакции образования  $PbCl^{+}$  для различных температур, интервалов.

Библ. 14 назв. Илл. 2.

УДК 541.549

Некоторые экспериментальные задачи в теории фазового соответствия. Перчук Л.Л., Зырянов В.Н., Котов Н.В., Федькин В.В. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Формулируется общий принцип фазового соответствия, который иллюстрируется на примере обменных равновесий K–Na и Fe–Mg минералов. Приведены экспериментальные данные по равновесиям нефелин – щелочной полевой шпат и гранат – биотит. Коротко рассмотрены техника и методика эксперимента. В качестве перспективного для экспериментальных исследований анализируется биотит–роговообманковый парагенезис в гранитоидах как показатель T–P условий их кристаллизации, а также как возможный индикатор количественной оценки парциальных давлений летучих компонентов ( $P_{H_2O}$ ,  $P_{O_2}$ , содержание  $H_2O$  в расплаве).

Табл. 4. Библ. 7 назв. Илл. 8.

УДК 549.07:549.62

Высокотемпературные равновесия магнезиально-кальциевых силикатов во флюидных смесях  $H_2O$ – $CO_2$ . Булатов В.К., Перцев Н.Н., Котова З.Ю. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Экспериментально ампульным методом изучены реакции карбонатизации акерманита, монтичеллита и монтичеллит–периклазовой ассоциации в присутствии  $H_2O$ – $CO_2$  флюида. Обсуждаются расхождения полученных результатов с данными предшествующих исследований по упомянутой реакции карбонатизации под давлением чистого  $CO_2$ . Рассмотрено петрологическое приложение результатов эксперимента.

Библ. 7 назв. Илл. 2.

УДК 549.07

Изучение состава и степени упорядоченности синтетических плаггиоклазов. Батанова А.М., Плюснина И.И., Фельдман В.И. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Проведен синтез плаггиоклазов в широком интервале составов при разных температурных режимах, приближенно имитирующих процессы кристаллизации природных магмати-

ческих расплавов. Прослежена зависимость числа генераций и степени индивидуализации кристаллов от состава и режима остывания расплавов. Сравнительное изучение синтезированных и природных плагиоклазов оптическими, рентгенографическими и ИКС методами выявило полную неупорядоченность искусственных минералов. Показана принципиальная возможность одновременного определения методом ИКС состава и степени упорядоченности плагиоклазов. Построена соответствующая диаграмма.

Табл. 2. Библ. 7 назв. Илл. 3.

УДК 549.0:552.113

О влиянии структурного состояния на фазовые соотношения в тройной системе Rb-K-Na полевых шпатов, Челишев Н.Ф., Боруцкая В.Л. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Экспериментальное изучение ионообменных свойств щелочных полевых шпатов различного структурного состояния при температурах 500, 600°C и давлении 1000 атм показывает, что максимальная обменная емкость K-полевых шпатов по отношению к натрию и рубидию возрастает от микроклина к санидину. С ростом температуры эта зависимость становится более резкой. В тройной системе K-Na-Rb полевых шпатов при 500°C будут иметь место широкие однофазные области каждого из этих полевых шпатов, насыщенные другими щелочами. С уменьшением степени упорядочения будет происходить расширение этих областей. При 600°C в ряду K-Rb полевых шпатов будет наблюдаться полная смесимость и образование одной однофазной области K-Rb полевых шпатов, при 700°C эта смесимость захватит и K-Na полевой шпат, останется лишь одна двухфазная область Na-Rb полевого шпата.

Библ. 7 назв. Илл. 5.

УДК 541.121/123

Координационное положение Al при гидротермальных преобразованиях слоистых силикатов, Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Томашенко А.Н. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Изложены результаты экспериментального изучения процессов преобразования глин в зависимости от состава и свойств минерализованных растворов. Изучено влияние катионного и анионного состава растворов, температуры, давления, кислотности растворов на минералообразование в опытах с каолинитом и Al-Si гелями. Показано, что минералообразование регулируется в основном кислотностью раствора, а влияние других изученных факторов также обусловлено изменением кислотности раствора. Наблюдается закономерное изменение координации иона  $Al^{3+}$  в новообразованиях. Координация  $Al^{3+}$  может служить индикатором для оценки палеогидрохимических условий.

Табл. 1. Библ. 7 назв. Илл. 5.

УДК 550.89

Новое в методике исследования сухих сульфидных систем, Годовиков А.А., Ильяшева Н.А., Неиашева С.Н., Федорова Ж.Н. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

На примере изучения систем NaCl-PbS и NaCl-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> показано, что соли, добавляемые в сульфидные системы, не индифферентны по отношению к сульфидам. Они заметно растворяются в сульфидах. Точно так же простые сульфиды растворимы в солях. Использование этих солей и окиси бора, следовательно, изменяет состав всей системы и фазовые соотношения изученных систем.

Библ. 19 назв. Илл. 7.

УДК 550.41

Особенности изучения фазовых соотношений в гидротермальных условиях (на примере рудных систем), Некрасов И.Я. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

На примере оловосодержащих и редкоземельно-боросиликатных систем рассмотрены некоторые важные аспекты экспериментального изучения фазовых соотношений в гидротермальных условиях. Основное внимание уделено следующим вопросам, важным для рудообразования: а) скорости достижения равновесия в системах; б) оценке влияния параметров pH, T,  $a_{S_2}$  и  $f_{O_2}$  на окисно-сульфидные равновесия в системах типа Sn-S-H<sub>2</sub>O,

Fe-Sn-S-H<sub>2</sub>O, Cu-Fe-Sn-S-H<sub>2</sub>O, PbS-SnS-H<sub>2</sub>O и методикам их контроля; в) влиянию количества H<sub>2</sub>O на фазовые соотношения в системах, содержащих редкие земли; г) значению соотношения масс компонентов в системе для оценки растворимости соединений в растворах.

Библ. 15 назв. Илл. 6.

УДК 550.4.02:549.32/33 + 549.513.71

К вопросу о роли коллоидных растворов при высокотемпературном рудообразовании по экспериментальным данным. Жилинский Г.Б., Филимонова Л.Е., Ткаченко К.Н., Кислицина В.П., Новицкий Ю.В. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

В экспериментальных исследованиях по моделированию процессов рудообразования в системах Cu-Fe-S и Fe-S и выращиванию монокристаллов касситерита установлено активное участие коллоидных растворов в процессах отложения рудного вещества при температурах до 300°C (для сульфидов) и 450°C (для касситерита) и давлениях порядка 500-2500 атм.

Библ. 8 назв. Илл. 12.

УДК 54-154.2

Растворимость пирита в системе FeS<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O при повышенных температурах и давлениях. Масалович А.М., Тараканов А.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Раздробленный кристалл пирита Березовского месторождения подвергали растворению в водных растворах в автоклаве при 250-451°C. Равновесия достигались снизу. Повышение температуры резко увеличивает растворимость пирита. При понижении температуры пересыщенные растворы пирита сохраняются метастабильно в течение длительного времени. Экспериментальные данные подтверждают возможность совместной транспортировки компонентов пирита.

Библ. 6 назв. Илл. 3.

УДК 541.45.2

О растворимости MoO<sub>3</sub> в воде и в растворах электролитов при повышенных температурах. Иванова Г.Ф., Левкина Н.И. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Определена растворимость MoO<sub>3</sub> в воде при температурах 25 - 300°C и в растворах NaOH ( $\mu = 0,5$ ) при 200°C. Показано, что в температурном интервале 25 - 200°C MoO<sub>3</sub> растворяется с образованием полимерных форм. Полученные результаты позволяют объяснить исключительную редкость в природе соединений молибденовой кислоты, высоко растворимых как в стандартных условиях, так и при повышенных температурах.

Табл. 3. Библ. 6 назв.

УДК 54-145.2

Проявление структуры жидкой среды при исследовании растворимости минералов. Икорникова Н.Ю., Егоров В.М., Васильчикова И.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Изучение растворимости кальцита и галенита в водных растворах хлоридов цезия, калия, натрия и лития показало, что если компоненты растворимого и растворителя взаимодействуют слабо, то растворимость пропорциональна корню квадратному из концентрации соли растворителя. Если при взаимодействии образуются ассоциаты в области окологристальной жидкости, то зависимость растворимости от концентрации соли растворителя прямолинейна. При взаимодействии с образованием комплекса, связывающего все компоненты системы, растворимость пропорциональна квадрату концентрации соли растворителя.

Библ. 2 назв. Илл. 5.

УДК 550.461

Растворимость ртути в воде и проблема переноса металлов в гидротермальных условиях в виде паров элементов. Сорокин В.И., Груздев В.С. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Измерена растворимость ртути в воде при 300–500°C и 500–1000 атм. Выведен ряд миграционной способности металлов в элементарной форме, определенный с учетом одновременно сродства к кислороду и сере, а также энергии сублимации металлов для 298°K, за небольшими изменениями сохраняющийся при более высоких температурах. Для Hg, As, Bi, Sb в водных растворах возможны высокие концентрации паров металлов и соответственно активный транспорт в этой форме, роль которого резко увеличивается с температурой при относительно небольшом влиянии давления.

Табл. 1. Библ. 3 назв. Илл. 3.

УДК 550.41

Состав сфалерита в системе Zn-Fe-S. Скотт С.Д. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Содержание FeS в сфалерите в буферной ассоциации сфалерит + гексагональный пирротин + пирит изучалось путем гидротермальной перекристаллизации в широком диапазоне температур и давлений. Исследования при 1 бар, находящиеся в соответствии с результатами Бурмана (1967), а так же Бурмана, Сазерленда и Чернышова (1971), показывают, что между 550 и 265°C в этой ассоциации сфалерит сохраняет постоянный состав  $20,7 \pm 0,6$  мол.% FeS и не может быть использован как геотермометр. Однако с увеличением давления сфалерит прогрессивно обедняется FeS, что делает эту ассоциацию полезным геобарометром. Принципы калибровки сфалеритового геобарометра использованы при исследовании массивных, метаморфизованных сульфидных руд месторождения Брокен Хилл (Австралия) и рудного района Флин Флон – Сноу Лейк (штат Манитоба, Канада).

Табл. 1. Библ. 16 назв. Илл. 4.

УДК 54-145.2:546.65

Растворимость урана и редкоземельных элементов в гидротермальных растворах карбонат-фосфат-фторидного состава. Коваль В.Б., Самсонов В.А., Годованная И.Н. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Экспериментально исследована растворимость урана и редкоземельных элементов в сложных растворах карбонат-фосфат-фторидного состава в области температур 200–500°C и постоянном давлении 500 кг/см<sup>2</sup>. В этих растворах комплексообразование отмечается во всем исследуемом диапазоне температур. Синтез отдельных минеральных разновидностей позволяет утверждать, что акцессорные минералы (монацит, ксенотим и апатит), содержащие в качестве примеси элементы цериевой группы, фиксируют наиболее высокотемпературные стадии щелочного метасоматоза. Понижение температуры метасоматических процессов приводит к накоплению в акцессорных минералах урана и иттрия.

Табл. 3. Библ. 4 назв. Илл. 4.

УДК 550.89

Исследование сфалерит-вюрцитового превращения. Таусон В.Л., Чернышев Л.В. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Показано, что вюрцит метастабилен во всей области гидротермального процесса. Установлено, что примесь марганца способствует образованию вюрцита в условиях низких температур.

Табл. 1. Библ. 12 назв. Илл. 2.

УДК 550.41:549.322.21

О возможности использования пирротина для оценки летучести серы и кислорода при гидротермальных исследованиях. Колонин Г.Р., Лаптев Ю.В. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

При исследовании условий замещения повеллита молибденитом в 0,1 М растворах H<sub>2</sub>S при 300 и 400°C в качестве индикатора летучести серы и кислорода использован синтетический пирротин. Летучесть серы рассчитана по мольной доле FeS в пирротине на основе уравнения П. Тулмина и П. Бартона. Летучесть кислорода оценена на основе функциональной зависимости  $f_{O_2}$  от  $f_{S_2}$  при известных значениях pH и суммарной активности серы в растворе. Установлен интервал колебания фугитивности серы и кислорода в зависимости от pH растворов при 300°C.

Табл. 1. Библ. 8 назв. Илл. 3.

УДК 550.41

Поведение олова при расплаивании системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Дурасова Н.А., Барсуков В.Л. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Экспериментальное изучение распределения олова между ликвирующими расплавами в системе  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  показало возможность ликвационной экстракции олова боросиликатными расплавами.

Табл. 1. Библ. 7 назв. Илл. 1.

УДК 550.41

Фазовые соотношения станнина с касситеритом, магнетитом и сульфидами железа и меди при  $400^\circ\text{C}$ . Некрасов И.Я., Горбачев Н.С. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Для выяснения генезиса оловорудных месторождений в системе  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Sn}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 400^\circ\text{C}$  экспериментально изучены фазовые соотношения станнина с касситеритом, магнетитом, халькопиритом и сульфидами железа в зависимости от активности серы и окислительно-восстановительных условий ( $\text{pH}-\text{Eh}$ ,  $f_{\text{O}_2}$ ). Активности серы и летучесть кислорода оценивали с помощью сульфидных и сульфидно-кислородных буферных смесей и индикаторов. Определены положения линий равновесия реакций  $Kc+Xn = Ct+Ho$ ,  $Kc+Xn = Ct+Pi$ ,  $Kc+Xn = Ct+Mt$  на диаграммах  $\lg a_{\text{S}_2}-\lg f_{\text{O}_2}$ ,  $\lg a_{\text{S}_a}-\text{Eh}$ , рассчитаны величины  $\lg K$  и  $\Delta G$ . Повышение температуры смещает равновесия в сторону высоких активностей  $\text{S}_2$  и  $\text{O}_2$ . Обратная тенденция имеет место при ее снижении.

Табл. 1. Библ. 4 назв. Илл. 3.

УДК 550.41:533,463:546,78

Изучение взаимоотношений ферберита с пиритом в гидротермальных условиях. Широнова Г.П., Колонин Г.Р. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Приведены результаты опытов по воздействию на ферберит при  $300^\circ\text{C}$  и  $\sim 500$  атм сульфидных растворов с различными исходными значениями  $\text{pH}$ . Наряду с изменениями в твердой фазе описан состав сосуществующих растворов (их  $\text{pH}$ , концентрация серы и вольфрама после опыта). Обнаружена прямая зависимость между концентрациями вольфрама и сероводорода в растворе. Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными величинами. Термодинамически оценены минимальные значения активностей сульфидной серы, вольфрама и  $\lg P_{\text{O}_2}$  гидротермального рудообразования раствора, сосуществующего с ферберитом и сульфидами железа при  $300^\circ\text{C}$ .

Табл. 3. Библ. 8 назв. Илл. 3.

УДК 550.89

Система золото - вода - кремнезем при высоких температурах и давлениях. Вилор Н.В., Казьмин Л.А., Шкарупа Т.А. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Сделан обзор экспериментальных исследований растворимости золота в водных растворах. Определены растворимости золота в воде и в растворах  $\text{NaCl}$  в присутствии  $\text{SiO}_2$  при  $T$  до  $400^\circ\text{C}$ . Показано, что растворимость  $\text{Au}$  при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  кбар не зависит от  $\text{pH}$  до  $300^\circ\text{C}$ . С увеличением  $T$  она возрастает вследствие снижения устойчивости коллоидной формы и увеличения содержания аурадного комплекса  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ .

Библ. 7 назв. Илл. 5.

УДК 542.91

Механизм и скорость реакций образования серебряных сульфосолей при синтезе их методом Зоммерлада. Ненашева С.Н., Годовиков А.А., Тенищева Е.Ф. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

На примере взаимодействия хлорида серебра с  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  показана последовательность многоступенчатого процесса образования сульфосолей  $\text{Ag}$  и аргентита. Максимальными скоростями образования обладают аргентит и полибазит. Установлено, что пираргирит является продуктом нескольких реакций. Процесс взаимодействия хлоридов металлов с сульфидами полуметаллов оказался значительно сложнее, чем представлял Г.Зоммерлад.

Табл. 1. Библ. 26 назв. Илл. 2.

Исследование кинетики реакций в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  и моделирование механизма процесса на аналоговой вычислительной машине. Некрасова Р.А., Ступаков Е.П. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. "Наука", 1975.

Экспериментально изучена кинетика образования боратов и силикатов лантана в присутствии воды при температурах 300 и 500°C и различных начальных содержаниях компонентов. Дано приближенное математическое описание процесса при параллельном протекании реакций в виде системы дифференциальных уравнений и построена аналоговая модель системы. Исследована кинетика процесса на АВМ и получены решения системы уравнений, близкие к экспериментальным значениям при различных начальных условиях. Определены значения коэффициентов скорости реакций и выяснен характер их зависимости от времени.

Библ. 6 назв. Илл. 4.

2. р. 46 к.

1607