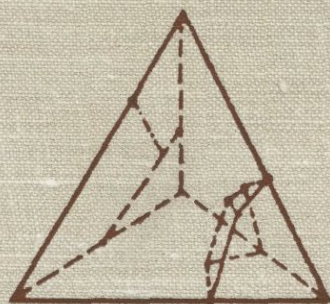

**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск VI

18457



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1977



Приведены результаты экспериментального исследования равновесий минералов переменного состава, плавления пород в условиях сверхвысоких давлений, метасоматических процессов, строения и свойств воды, растворов электролитов и водосодержащих расплавов при высоких температурах и давлениях, равновесий в рудных системах и устойчивости минералов. Рассмотрены вопросы применения новой техники и методики эксперимента.

Ответственные редакторы
В.А. ЖАРИКОВ, В.Н. ЗЫРЯНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В VI выпуске "Очерков физико-химической петрологии" изложены новые результаты исследований многих актуальных физико-химических проблем геологии. Экспериментальному исследованию равновесий с минералами переменного состава, представляющему наиболее сложную и почти неразработанную область экспериментальной петрологии, посвящены статьи Л.Я. Арановича, Н.И. Безмена, Л.Б. Грановского, Л.В. Сипавиной, В.И. Фонарева, Г.Я. Королькова и Т.Н. Докиной. В статье Н.И. Безмена, Л.Б. Грановского и Л.В. Сипавиной показано использование пары пирротин - магнетит как индикатора фугтивности кислорода в гидротермальном эксперименте. Л.Я. Арановичу удалось экспериментально изучить распределение компонентов между гранатом и эпидотом (400-600°C). В.И. Фонарев, Г.Я. Корольков и Т.Н. Докина излагают результаты экспериментального изучения равновесий с железистым куммингтонитом (560-730°C). Во всех этих статьях авторы уделяют достаточное внимание методическим вопросам экспериментов с минералами переменного состава.

И.П. Иванов и Л.П. Гуревич сообщают результаты экспериментального изучения поля стабильности пренита в зависимости от температуры, давления и соотношения $H_2O + CO_2$ в растворе.

Результаты исследования минеральных равновесий в рудных системах изложены в статье И.Я. Некрасова и Н.С. Горбачева, посвященной экспериментальному изучению равновесий со стanniном (в системе $Cu - Fe - Sn - S - H_2O$ при $t = 300-500^\circ C$), и в статье И.Я. Некрасова, В.И. Сорокина, В.Г. Осадчего и В.И. Тихомировой, где рассмотрена растворимость олова в сфалеритах.

Для понимания природы гидротермальных растворов важны результаты, приведенные в статье Г.В. Бондаренко и Ю.Е. Горбатого, посвященной экспериментальному изучению структуры воды при высоких параметрах, и в статье Ю.В. Алехина, А.В. Зотова и Н.Н. Колпаковой, определивших с помощью сульфид-серебряного электрода вторую константу диссоциации сероводорода.

Методические вопросы исследований на твердофазовых аппаратах высоких давлений и результаты изучения плавления пород известково-щелочной серии при давлениях 25-45 кбар детально рассмотрены в большой статье Р.А. Ишбулатова.

В серии статей освещены различные стороны изучения силикатных расплавов. В статье М.Б. Эпельбаума и Т.П. Саловой охарактеризовано понижение поверхностного натяжения при введении воды в расплав. В статье М.Б. Эпельбаума и А.Д. Кузнецова показано влияние кислотности флюида на температуру и состав эвтектики кварц+тортоклад.

Статья Г.П. Зарайского и Ю.Б. Шаповалова посвящена экспериментальному изучению влияния соотношения KCl/HCl на состав и строение апогранитоидных метасоматических колонок.

Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий и процессов минералообразования, которая разработана и применяется в Институте, рассмотрена в статье И.П. Иванова и др. Аппаратура для измерения $P - V - T$ газов описана в статье В.М. Шмонова.

Методическим вопросам микроанализа гидротермальных растворов и графического анализа растворимости посвящены статьи В.И. Тихомировой и Р.А. Некрасовой.

Изложенные в сборнике материалы представляют интерес для всех специалистов, интересующихся физико-химическими и экспериментальными проблемами геологии. Приведенные в работах экспериментальные данные, как правило, рассматриваются авторами в приложениях к оценке природных условий минералообразования и могут быть использованы широким кругом геологов, петрологов, минералогов и специалистов по рудным месторождениям.

В.А. Жариков, В.Н. Зырянов

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ H_2S С ПОМОЩЬЮ СУЛЬФИД-СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

Как известно, расхождения в величинах K_2^0 сероводородной кислоты, приводимых различными авторами, достигли в настоящее время примерно 5 ед. рН и интервал неопределенности рК от 12,8 до ≈ 17 (Заводнов, Крюков, 1960; Dickson, 1966; Ellis, Milestone, 1967; Ellis, Gigenbach, 1971; Крюков и др., 1974). Решение этого вопроса имеет принципиальное значение для геохимии, так как делает возможным термодинамический обсчет многих экспериментальных исследований, проводимых в сульфидных щелочных системах.

При определении константы нами в сочетании со спектрофотометрическими измерениями применен потенциометрический метод с использованием сульфид-серебряного электрода.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОБРАТИМОСТЬ СУЛЬФИД-СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА

Анализ противоречивого литературного материала (Goats et al., 1951; Freyberger, Briyn, 1957; Golding, 1959; Ives, Jans, 1961; Berner, 1963) и собственные экспериментальные исследования убедили нас в том, что Ag_2S -электрод термодинамически обратим к сульфидной сере (S^{2-}) в исследованном интервале температур 20–95°C при концентрации H_2S 10^{-1} – 10^{-5} М в широком диапазоне рН – от 0 до 15.

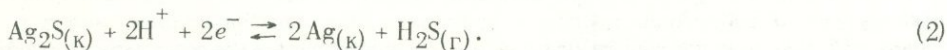
Согласно реакции на электроде



его потенциал является мерой активности ионов S^{2-} в растворе:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln [S^{2-}] = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln m_{S^{2-}} \gamma_{S^{2-}}$$

Однако в кислых растворах электродную реакцию иногда удобнее представить в другом виде:



Для нее $E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2S}}{[H^+]^2}$. Ниже подробнее остановимся на технике потенциометрических измерений и доказательствах обратимости Ag_2S -электрода.

При измерениях в кислой области использовали стандартные буферные растворы и их смеси в интервале рН 0,6–6,3. Через растворы в процессе измерений пропускали сероводород при атмосферном давлении. Парциальное давление H_2S вычисляли как разность между барометрическим и давлением насыщенного водяного пара при данной температуре ($P_{H_2S} = P_{баром} - P_{H_2O}$). Измерения рН проводили рН-метром рН-262 и электрометром ЭД-05, а измерения в цепи $Ag, Ag_2S | \text{раствор } H_2S || KCl_{нас} | AgCl, Ag$ – электрометром ЭД-05, калиброванным по потенциометру ППТВ1. Электродом сравнения во

Таблица 1

Данные рентгеноструктурного анализа акантита

Образец		Эталон (Михеев, 1957)		Образец		Эталон (Михеев, 1957)	
d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	l
3,39	2	3,40	7	1,73	8	1,72	7
3,07	4	3,07	8	1,58	4	1,58	5
2,82	10	2,81	8	1,54	2	1,54	4
2,65	3	2,66	6	1,51	3	1,51	4
2,59	10	2,58	10	1,47	2	1,47	3
2,43	9	2,44	10	1,458	4	1,46	5
2,37	10	2,37	10	1,33	3	1,35	2
2,20	5	2,20	7	1,30	2	1,30	1
2,07	7	2,08	8	1,261	2	1,26	1
2,03	2	2,05	4	1,216	2	1,23	3
1,98	3	1,99	4	1,185	2	1,18	1
1,96	3	1,96	5	1,121	2	1,13	<1
1,90	4	1,905	4	1,085	2	1,09	<1
1,86	4	1,865	4				

всех случаях служил стандартный хлор-серебряный электрод ЭВЛ-1МЗ, который периодически проверяли по галамидному электроду ЭВЛ-5М2. Электрод сравнения постоянно находился при температуре 25°C , так что величина E_{AgCl} поддерживалась на уровне $198,1 \pm 0,3$ мв при всех температурах измерений. Для определения рН использовали стеклянные электроды ЭСЛ-11Г, периодически калибруемые по буферным растворам. В этой серии измерений, так же как и при последующих потенциометрических определениях второй константы, изменения диффузионного потенциала не могли оказывать влияние на наклон линий, полученных по экспериментальным точкам в координатах $E - \text{pH}$, так как э.д.с. обеих цепей измеряли с помощью одного и того же электрода сравнения и солевого моста.

Ag_2S -электроды готовили электролитическим способом путем нанесения слоя губчатого серебра на серебряную подложку (99,9% Ag). Раствор цианида серебра готовили на трижды перегнанной воде ($\kappa = (1-3) \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}$) растворением в 150-200 мл H_2O 8,75 г AgNO_3 и последующим прибавлением 10 г KCN, пока не растворится весь вначале выпадающий осадок AgCN . После этого объем доводили до 250 мл. Полученный слегка опалесцирующий раствор использовали для приготовления 10 пластинчатых серебряных электродов с поверхностью около 1 см^2 каждый. Катодом служила серебряная подложка будущего электрода, анодом - пластинка серебра. Электролиз велся в течение 24 час при плотности тока 2 ма/см^2 . Затем электроды несколько суток промывали дистиллированной водой и вымачивали в тридистилляте. Полученные таким образом электроды имели ровную губчатую поверхность, а нанесенный слой прочно удерживался на подложке, предварительно протравленной в азотной кислоте. Последующее сульфидирование электродов вели из 0,1 М раствора Na_2S в течение 30 мин при плотности тока 5 ма/см^2 . В качестве катода использовали пластинку платиновой жести. Все операции вели при перемешивании растворов магнитной мешалкой.

Поверхность изготовленных электродов была темной, слегка красно-коричневой. Как показали рентгенометрические исследования (табл. 1), образующийся сульфид серебра представляет собой акантит - низкотемпературную $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ модификацию, устойчивую до 180°C . Перед употреблением все электроды электрически закорачивали и помещали на несколько суток в 0,1 М раствор Na_2S . Разброс показаний электродов, приготовленных по этой методике, даже без отбраковки составляет не более ± 5 мв.

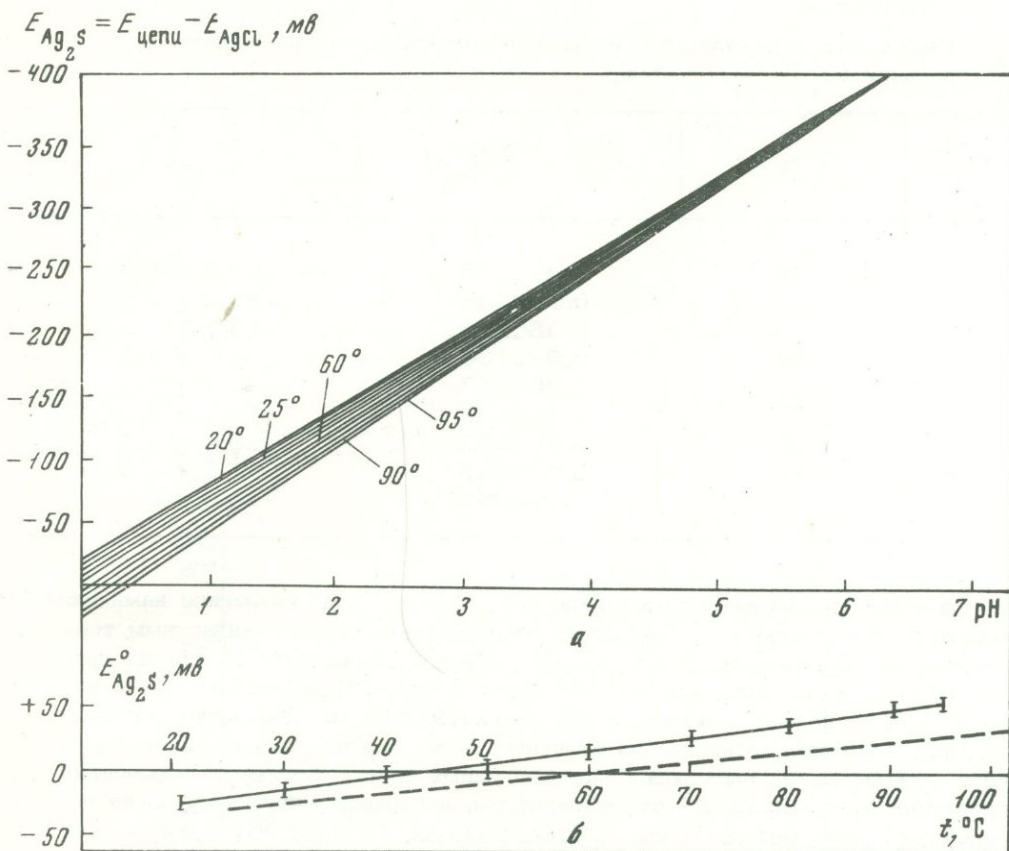


Рис. 1. Температурные зависимости потенциала сульфид-серебряного электрода
 а - величина потенциала электрода в зависимости от рН для различных температур; б - зависимость E^0 электродной реакции (2) от температуры (см. табл. 1)

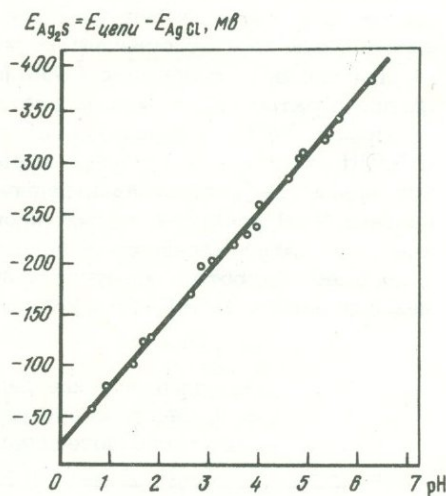


Рис. 2. Положение экспериментальных точек зависимости потенциала сульфид-серебряного электрода от рН в кислых и слабокислых растворах при $25^\circ C$

Результаты измерений в кислых растворах, проведенные с несколькими сульфидными электродами при $20-95^\circ C$, представлены на рис. 1, а. Во всех сериях опытов (более 1500 замеров по 10-12 электродам) экспериментальные точки на диаграммах $E - pH$ ложатся с точностью ± 5 мВ на прямые (рис. 2), наклон которых отвечает теоретическим значениям фактора $b^0 = 2,3026 RT/F$ для соответствующих температур. Посредством экстраполяции измеренных E к рН 0 для всех температур могут быть найдены стандартные значения электродного потенциала E^0 реакции (2) (табл. 2). Зависимость E^0 от температуры показана на рис. 1, б.

Таблица 2

Результаты определения стандартного электродного потенциала реакции (2)

№ пп	$t, ^\circ\text{C}$	$b_{\text{теор}}^0 = \frac{2,303RT}{F}$	$E^0, \text{мВ}$
1	20	0,058165	$-26,7 \pm 1,0$
2	25	0,059158	$-21,9 \pm 1,0$
3	30	0,060149	$-16,7 \pm 1,0$
4	40	0,062133	$-6,1 \pm 2,0$
5	50	0,064117	$+4,7 \pm 2,0$
6	60	0,066102	$+15,4 \pm 1,5$
7	70	0,068085	$+26,4 \pm 2,0$
8	80	0,070069	$+37,5 \pm 2,5$
9	90	0,072053	$+49,0 \pm 2,0$

Значение стандартного потенциала E^0 при 25°C , определенное нами экспериментально, несколько отличается от рассчитанного по стандартным термодинамическим данным (табл. 3). По расчету ΔG^0 реакции (2) составляет $1,70 \pm 0,256$ ккал/моль, что соответствует $E^0 = -(36,85 \pm 5,55)$ мВ, в то время как по нашим измерениям $E^0 = -(21,9 \pm 1,0)$ мВ. Указанное несоответствие, возможно, объясняется отличием термодинамических свойств сульфида серебра наших электродов, изготовленных электрохимически. Сравнение характера зависимости E^0 от температуры, найденной экспериментально и рассчитанной по методу Крисса и Коббла (Criss, Cobble, 1964), показывает удовлетворительную сходимость (см. рис. 1, б). Все эти факты позволяют утверждать, что в кислых растворах электрод термодинамически обратим и электродный процесс отвечает реакциям (1) и (2).

Для проверки сообщения (Golding, 1959) о необратимости сульфид-серебряного электрода в щелочных растворах нами проведены измерения в серии растворов NaOH с моляльностью от 1 до 22, а также в смесях NaOH+NH₄OH и NaOH+NaCl при постоянной ионной силе в интервале 3–20. В обоих случаях применяли как метод концентрационных серий, так и потенциометрическое титрование. При всех измерениях, проведенных только при 25°C , значения потенциала Ag₂S-электрода в зависимости от потенциала стеклянного электрода с хорошей точностью ложатся на линию, отвечающую теоретическому фактору наклона вплоть до pH $\approx 13,5$, т.е. пока возможен контроль pH стеклянным

Таблица 3

Термодинамические данные (Наумов и др., 1971), использованные при расчете стандартного термодинамического потенциала E_{298}^0 реакции (2)

Компонент	$\Delta G_{f, 298}^0, \text{ккал/моль}$	Компонент	$\Delta G_{f, 298}^0, \text{ккал/моль}$
Ag ₂ S _(к)	-9,72	Ag _(к)	0,0
H ₂ S _(г)	-8,02	H ⁺	0,0
HS ⁻	2,88		

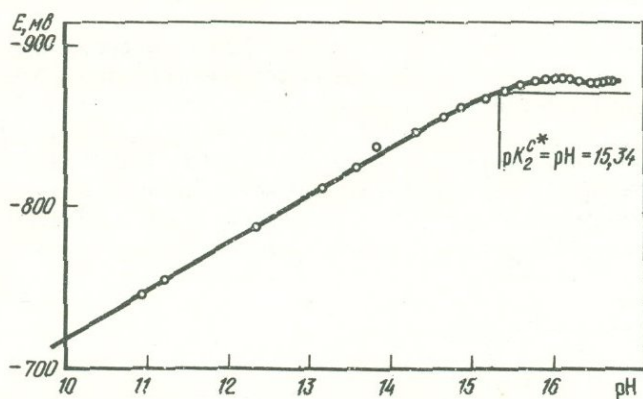


Рис. 3. Зависимость э.д.с. цепи $\text{Ag, AgCl} | \text{KCl}_{\text{нас}} |$ исследованный раствор $\text{Ag}_2\text{S, Ag}$ от pH в щелочной области при переменной ионной силе в интервале $0,002\text{--}20\text{mNaOH}$, $10^{-3}\text{m H}_2\text{S}$ (25°C)

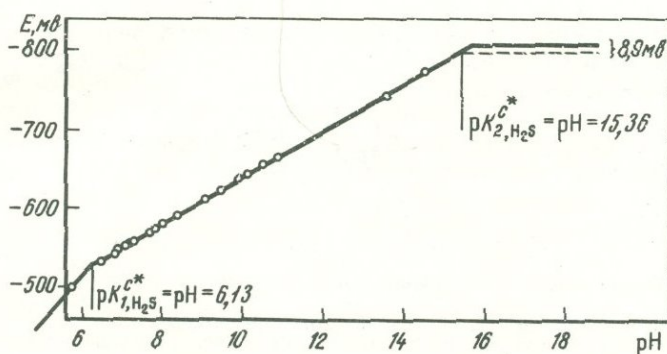


Рис. 4. Зависимость э.д.с. цепи $\text{Ag, AgCl} | \text{KCl}_{3,5\text{m}} |$ исследованный раствор $\text{Ag}_2\text{S, Ag}$ от pH при постоянной ионной силе ($I = 15$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaOH}$) и $10^{-3}\text{m H}_2\text{S}$ (25°C)

электродом (рис. 3,4). В области более высоких концентраций NaOH (см. рис. 4) теоретический наклон сохраняется до значений pH 14,5–15, оцененных по средним коэффициентам активности NaOH при допущении равенства коэффициентов активности ионов Na^+ и OH^- и с учетом изменения активности воды в растворах NaOH. Это позволяет предполагать обратимость сульфид-серебряного электрода и в крайне щелочной области.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРОЙ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ H_2S

Константу определяли двумя независимыми методами. При этом принимали специальные меры против окисления сероводорода.

Первый метод представляет собой сочетание потенциометрии со спектрофотометрическим определением концентрации HS^- и S^{2-} .

Ультрафиолетовые спектры растворов сероводорода в щелочи имеют характерную форму (рис. 5), причем иону HS^- отвечает полоса при $43\,600\text{ см}^{-1}$, а полоса иона S^{2-} при $40\,000\text{ см}^{-1}$ заметно проявляется лишь при моляльности щелочи $> 5\text{--}7$ как плечо на полосе иона HS^- . Такой характер спектра сохраняется даже в сильнощелочных растворах, где ион S^{2-} преобладает. Концентрации HS^- и S^{2-} определяли методом калибровочных кривых, построенных для обеих полос.

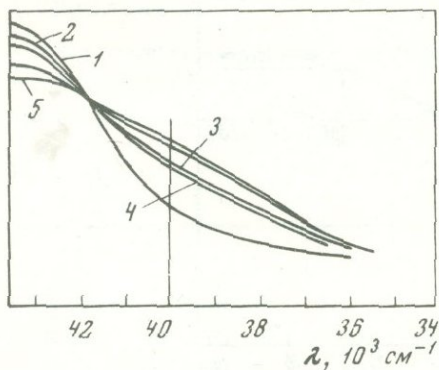
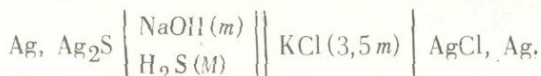


Рис. 5. Ультрафиолетовые спектры растворов сероводорода при 25°C

- 1 - 10m NaOH, $0,937 \cdot 10^{-4}$ M H₂S;
 2 - 15m NaOH, $0,878 \cdot 10^{-4}$ M H₂S;
 3 - 16m NaOH, $0,866 \cdot 10^{-4}$ M H₂S;
 4 - 20m NaOH, $0,818 \cdot 10^{-4}$ M H₂S;
 5 - 21,76m NaOH, $0,797 \cdot 10^{-4}$ M H₂S

Одновременно со спектрофотометрическими определениями в тех же растворах проводили потенциометрические измерения в цепи



Исходные спектрофотометрические данные и измеренные значения э.д.с. цепи ($E_{\text{цепи}}$) приведены в табл. 4.

Согласно электродной реакции (1)

$$E_{\text{цепи}} = E_{\text{Ag}_2\text{S}} + E_{\text{AgCl}} + E'_{\text{диф}} = E_{\text{Ag}_2\text{S}}^0 - \frac{RT}{2F} 2,3026 \lg m_{\text{S}^{2-}} - \\ - \frac{RT}{2F} 2,3026 \lg \gamma_{\text{S}^{2-}} + E_{\text{AgCl}} + E'_{\text{диф}}$$

Отсюда, пренебрегая значением диффузионного потенциала и обозначив величину $E_{\text{Ag}_2\text{S}}^0 - \frac{RT}{2F} 2,3026 \lg \gamma_{\text{S}^{2-}}$ как E' , рассчитываем:

$$E' = E_{\text{цепи}} - E_{\text{AgCl}} + \frac{RT}{2F} 2,3026 \lg m_{\text{S}^{2-}}$$

Дальнейшая экстраполяция полученных значений E' на нулевую ионную силу, т.е. к E^0 , проводится по способу В.П. Васильева (Васильев, Главина, 1969):

$$E^0 = E' - \frac{RT}{2F} 2,3026 \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{I}}{1 + 1,6 \sqrt{I}} + \frac{RT}{2F} 2,3026 b I.$$

Таблица 4

Исходные данные, результаты измерений и расчет $E^0_{\text{каж}}$

$I = m \text{ NaOH}$	M_{NaOH}	$M_{\text{S}^{2-}} \cdot 10^{-4}$	$m_{\text{S}^{2-}} \cdot 10^{-4}$	$\lg m_{\text{S}^{2-}}$	$-29,58 \lg m_{\text{S}^{2-}}$
20,0	16,35	0,800	0,980	-4,0088	118,6
18,0	15,18	0,800	0,950	-4,0223	119,0
16,0	13,85	0,570	0,658	-4,1818	123,7
14,0	12,48	0,492	0,552	-4,2581	125,9
12,0	11,00	0,178	0,194	-4,7122	139,4
10,0	9,38	0,129	0,137	-4,8633	143,8
5,07	5,0	0,020	0,020	-5,6990	168,6
3,00	3,0	0,011	0,011	-5,9686	176,3
2,00	2,0	0,007	0,007	-6,1549	188,1

ΔZ^2 в нашем случае равно 4, так как $Z_{S^{2-}} = -2$. Обозначив $E' - \frac{RT}{2F} 2,3026 \times \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{T}}{1+1,6\sqrt{T}}$ как $E_{\text{каж}}^0$, проводим линейную экстраполяцию в координатах $E_{\text{каж}}^0 - I$

(рис. 6). Все точки с удовлетворительной точностью ложатся на прямую, а нулевой ионной силе соответствует значение $E^0 = -762 \pm 3$ мв.

Теперь остается от E^0 перейти к ΔG^0 электродной реакции ($\Delta G_{\text{реак}}^0 = -nFE^0$) и, используя стандартные термодинамические данные для акантита, определить ΔG_f^0 иона S^{2-} , так как

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = \Delta G_{f, S^{2-}}^0 - \Delta G_{f, Ag_2S(\kappa)}^0$$

Однако в связи с указанным ранее расхождением в величинах E^0 электродной реакции (2), найденных экспериментально и рассчитанных по стандартным термодинамическим данным (15 мв при 25°C), необходимо ввести поправку. Чтобы согласовать полученное путем экстраполяции значение E^0 с табличным значением $\Delta G_{f, Ag_2S}^0$, для расчета второй константы окончательно принимаем

$$E^0 = -777 \pm 3 \text{ мв.}$$

Тогда

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = 2 \cdot 23,061 \cdot 0,777 = 35,84 \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta G_{f, S^{2-}}^0 = 35,84 - 9,72 = 26,12 \text{ ккал/моль.}$$

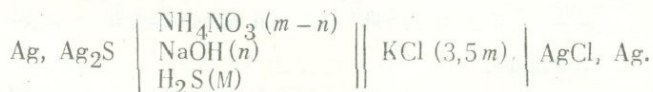
Отсюда находим величину второй константы диссоциации сероводородной кислоты $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$:

$$\Delta G_{\text{реак}}^0 = 26,12 - 2,88 = 23,24 \text{ ккал/моль} = 1,364 \lg K_{2, H_2S}^0$$

$$\text{Окончательно } pK_{2, H_2S}^0, 298,15 = 17,0 \pm 0,25.$$

При оценке ошибки учтены погрешности определения E^0 и погрешности в стандартных значениях $\Delta G_{f, Ag_2S(\kappa)}^0$ и HS^- .

Второй метод определения константы чисто потенциометрический. Он состоит в потенциометрическом титровании раствора NH_4NO_3 раствором $NaOH$ при сохранении неизменной ионной силы и постоянном общем содержании сульфидной серы. Измерения проводили в цепи



$-E_{\text{цепи}}$	$-E_{Ag_2S}$	$-E'$	\sqrt{T}	$29,58 \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{T}}{1+1,6\sqrt{T}}$	$-E_{\text{каж}}^0$
781,9	580,9	699,5	4,472	39,92	739,4
781,1	580,1	699,1	4,243	39,7	738,8
780,6	579,6	703,3	4,000	39,3	742,6
779,8	578,8	704,7	3,742	39,0	743,7
776,0	575,0	714,4	3,464	38,5	752,9
773,1	572,1	715,9	3,162	37,9	753,8
756,0	555,0	723,6	2,252	35,6	759,2
746,8	545,8	722,1	1,733	33,4	755,5
737,5	536,5	724,6	1,414	31,7	756,3

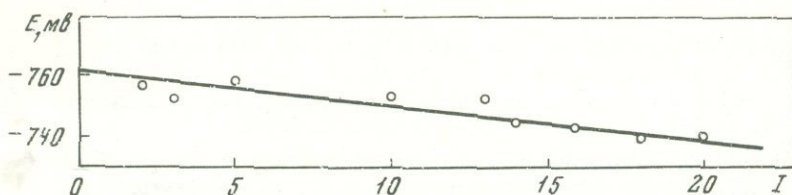


Рис. 6. Экстраполяция значений $E_{\text{каж}}^0$ на бесконечное разведение

До значений pH около 13,5 одновременно проводили измерения в цепи со стеклянным электродом и с тем же электродом сравнения и солевым мостом. Вследствие близости подвижностей K^+ и Cl^- , а также NH_4^+ и NO_3^- диффузионный потенциал на начальных стадиях титрования, по-видимому, невелик. При дальнейшем же титровании его изменение не влияет на наклон кривых титрования, так как в обеих цепях измерения проводят с одним электродом сравнения.

Сущность метода заключается в нахождении плато на кривых титрования, т.е. в титровании до постоянства величины э.д.с. первой цепи при условии, что еще заметна доля NH_4NO_3 (вернее, NH_4OH) в растворе. Появление плато на кривой согласно реакции (1) должно означать, что сульфидная сера присутствует практически целиком в виде S^{2-} . Эксперименты показывают, что плато появляется лишь начиная с ионной силы $I = 14$, т.е. при очень высоких моляльностях NaOH (см. рис. 3 и 4). В таких условиях привязка экспериментальных точек в координатах $E - pH$ была возможна по оси абсцисс только до pH 13,5-14, что определялось областью использования стеклянного электрода. Однако по величине $E_{\text{цепи}}$ на плато (E_{const}) легко путем экстраполяции найти значение pH, отвечающее точке перегиба. Зная же координаты точки перегиба, можно определить концентрационную вторую константу диссоциации K_{2,H_2S}^C .

$$\text{Поскольку } K_{2,H_2S}^C = \frac{m_{S^{2-}} [H^+]}{m_{HS^-}}, \text{ то } pK_{2,H_2S}^C = pH \text{ в точке, где } m_{S^{2-}} = m_{HS^-} \text{ или } m_{S^{2-}} = 1/2 \Sigma S = 1/2 m_{S^{2-}} \text{ (плато)}$$

С другой стороны, из выражения $E = E^0 - \frac{RT}{2F} 2,3026 \lg 2 m_{S^{2-}} \gamma_{S^{2-}}$ следует, что в этой точке $E = E_{\text{const}} + \frac{RT}{2F} 2,3026 \lg 2$, так как при постоянной ионной силе $\gamma_{S^{2-}}$ можно считать постоянным.

Следовательно, в точке, где $pK_{2,H_2S}^C = pH$, $E = E_{\text{const}} + 8,9$ мВ для $25^\circ C$. Отсюда по измеренному значению $E_{\text{цепи}}$ на плато графически находим значение pH, отвечающее этой точке. В результате определяем концентрационную константу $pK_{2,H_2S}^C = 15,36$ при $I = 15$.

Чтобы перейти к термодинамической константе, оценим коэффициенты активности ионов S^{2-} и HS^- . Из данных табл. 4 можно ориентировочно определить $\gamma_{S^{2-}}$ при $I = 14-16$:

$$\lg \gamma_{S^{2-}} = \frac{E^0 - E'}{29,58} = \frac{-762 + 704}{29,58} = -1,96 \approx -2,0.$$

По точке перегиба на графике $E - pH$ (см. рис. 3) при pH 6,13, отвечающем значению концентрационной первой константы диссоциации H_2S , принимая $pK_{1,H_2S}^0 = 6,98$ (Наумов и др., 1971) и допуская, что $\gamma_{H_2S} = 1$, можно рассчитать коэффициент активности иона HS^- при $I = 15$:

$$\lg \gamma_{HS^-} = 6,13 - 6,98 = -0,85.$$

Термодинамическая константа $K_{2, H_2S}^0 = K_{2, H_2S}^c \frac{y_{S^{2-}}}{y_{HS^-}}$, $pK_{2, H_2S}^0 = 15,36 + 1,96 - 0,85 = 16,47 \approx 16,5$.

Таким образом, расхождения между значениями второй константы диссоциации сероводородной кислоты, полученными двумя разными методами, составляют 0,5 ед. рК. В обоих случаях остаются неучтенные возможности ошибок. При первом способе, в частности, совсем не учитывался диффузионный потенциал, при втором — были сделаны допущения при расчете коэффициента активности. Поэтому, не отдавая предпочтения ни одному из методов, мы усредняем результаты и принимаем $pK_{2, H_2S}^0 = 16,7 \pm 0,5$.

Столь малая величина K_{2, H_2S}^0 означает, что ион S^{2-} более сильное основание, чем ион OH^- , так как для воды при $25^\circ C$ константа кислотной диссоциации:

$$K_{H_2O} = \frac{K_w \cdot M.в.}{1000} = \frac{K_w}{55,5} = 1,80 \cdot 10^{-16} = 10^{-15,75}$$

Поэтому реакция S^{2-} (осн. 1) + H_2O (кисл. 1) \rightleftharpoons HS^- (кисл. 2) + OH^- (осн. 2) в результате гидролиза практически нацело сдвинута вправо. Вследствие нивелирующего действия избытка воды, выступающей в качестве более сильной кислоты (Гуляницкий, 1975), возможность использования расчетных методов определения количества иона S^{2-} из данных по гидролизу сомнительна. С этим связаны основные причины экспериментальных трудностей определения второй константы диссоциации сероводородной кислоты и близость большинства приводимых в литературе ее значений к величине K_w .

ЛИТЕРАТУРА

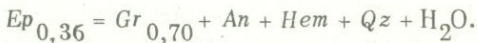
- Васильев В.П., Главина С.Р. Термодинамические характеристики иона Bi^{3+} в водном растворе. — Электрохимия, 1969, 5, вып. 4.
- Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. "Мир", 1975.
- Заводнов С.С., Крюков П.А. О величине второй константы диссоциации сероводородной кислоты. — Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1960, № 9.
- Крюков П.А., Старостина Л.И., Тарасенко С.Я., Приманчук М.П. Вторая константа ионизации сероводородной кислоты при температурах до $150^\circ C$. — Геохимия, 1974, № 7.
- Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
- Berner R. A. Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, 27, N 6.
- Criss C.M., Cobble J.W. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 24.
- Dickson F.W. Solubilities of metallic sulfides and quartz in hydrothermal sulfide solution. — Bull. Volcanol., 1966, 24, p.605–628.
- Ellis A.J., Giggenbach W. Hydrogen sulfide ionization and sulfur hydrolysis in high temperature solution. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1971, 35, p.247–260.
- Ellis A.J., Milestone N.B. The ionization constants of hydrogen sulfide from 20° to $90^\circ C$. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, 31, p.615–620.
- Freyberger W.L., Briyn P.L. The electrochemical double layer on silver sulfide. — J. Phys. Chem., 1957, 61, N 5.
- Goats J.R., Cole A.G., Gray E.L., Faux N.D. Thermodynamic properties of silver sulfide. — J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, p.707–708.
- Golding R.M. Silver — silver sulfide electrodes in alkaline solutions. — J. Chem. Soc., 1959, N 5, p.1838–1839.
- Ives D.J.G., Jans G.J. Reference Electrodes. N.Y.—London, 1961.

ФАЗОВОЕ СООТВЕТСТВИЕ В СИСТЕМЕ ЭПИДОТ—ГРАНАТ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

ВВЕДЕНИЕ

Парагенезис эпидота с кальциевым гранатом широко распространен в известково-силикатных породах различного происхождения. Равновесия с участием этих минералов весьма чувствительны к изменениям таких важных физико-химических параметров, как давление, температура, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO_2} , P_{O_2} , поэтому не удивительно, что они давно привлекают внимание экспериментаторов. Наиболее детально изучены реакции с клиноцоизитом, цоизитом и гроссуляром в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Newton, 1965, 1966; Hays, 1967; Voetcher, 1970). Следует отметить хорошее совпадение данных Ньютона и Бэтчера, которые показали, что предварительные результаты Писториуса и Кеннеди (Pistorius, Kennedy, 1960; Pistorius et al., 1962) и Винклера и Ницша (Winkler, Nitsch, 1962) являются неточными.

Система, содержащая окисное железо, изучена гораздо менее подробно, и результаты различных авторов (Fyfe, 1960; Merrin, 1960; Winkler, Nitsch, 1963) существенно расходятся. Холдуэй (Holdaway, 1972) детально исследовал верхний температурный предел устойчивости эпидота в зависимости от фугитивности кислорода (f_{O_2}) и содержания Fe. Им установлено, что при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ кбар и значении f_{O_2} , соответствующем куприт-теноритовому ($\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$) буферу, наиболее железистый эпидот¹ с $X_{\text{Fe}}^{\text{Ep}} = 0,36$ устойчив до температуры 710°C , выше которой он разлагается в соответствии с реакцией:



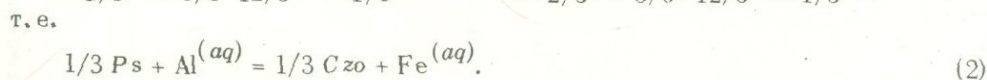
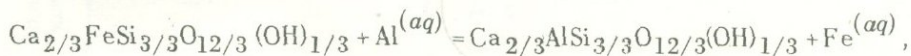
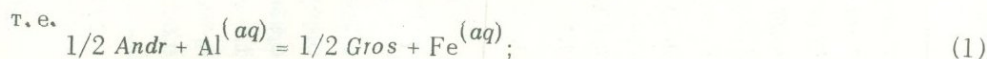
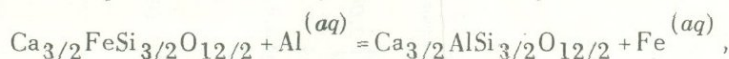
С переходом ко все более восстановительным буферам предельное содержание Fe в эпидоте снижается, так же как и температура его разложения (при буфере Ni-NiO $X_{\text{Fe}}^{\text{Ep}} = 0,11$; $X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}} = 0,18$; $t = 650^\circ\text{C}$; Holdaway, 1972, стр. 314). При изучении моновариантных равновесий в температурном интервале $600-710^\circ\text{C}$ Холдуэй использовал данные по распределению Al и Fe^{3+} между Ep и Gr, полученные им при единственном значении $t = 640^\circ\text{C}$, считая, видимо, что распределение слабо зависит от температуры, хотя, как он сам отмечает (там же, стр. 328), это маловероятно. Приводимая Холдуэем (стр. 313) кривая распределения должна отвечать значительному отклонению от идеальности твердого раствора гроссуляр-андрадита, что также противоречит его собственным результатам (стр. 324). Все это заставляет сделать вывод, что распределение Al и Fe между эпидотом и гранатом изучено им недостаточно.

¹Приняты следующие условные обозначения: Andr - андрадит; Gros - гроссуляр; Gr - гранат; Czo - клиноцоизит; Ps - пистацит, гипотетическая молекула $\text{Ca}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$; Ep - эпидот; An - анортит; And - андалузит; Qz - кварц; Cor - корунд; Hem - гематит; Mt - магнетит; aq - водный раствор; железистость минералов соответствует отношению $X_{\text{Fe}} =$

$$= \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{\text{VI}}}; \text{Ep}_{0,36} - \text{минерал и его железистость}.$$

Опыты Холдуэя по существу повторил Лью (Liou, 1973), с той лишь разницей, что в качестве исходных веществ он использовал не природные, а синтетические минералы и проводил эксперименты при более высоком давлении (до 5 кбар). Распределение Al и Fe между *Ep* и *Gr* он не изучал. Положение моновариантных равновесий в координатах $T - P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $T - \lg f_{\text{O}_2}$ по данным Лью (Liou, 1973) и Холдуэя (Holdaway, 1972) практически совпадает, однако Лью приводит значительно более железистые составы сосуществующих фаз. Такое расхождение он объясняет потерей железа через платину ампулы в очень длительных (до 60 дней) опытах Холдуэя. В соответствии с результатами Лью (стр. 401) изменение f_{O_2} очень слабо влияет на предельную железистость эпидота ($f_{\text{O}_2} = 10^{-12}$; $X_{\text{Fe}}^{\text{Ep}} = 0,33$; $f_{\text{O}_2} = 10^{-20}$; $X_{\text{Fe}}^{\text{Ep}} = 0,25$), что также заметно отличается от данных Холдуэя.

Таким образом, при анализе эпидот-гранатовых равновесий ключевой является проблема распределения Al и Fe^{3+} между этими минералами. Ее исследованию и посвящена предлагаемая работа, в которой представлены результаты экспериментального изучения обменных равновесий:



ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

В опытах использовали природные эпидоты и гранаты, отделенные от сосуществующих минералов в тяжелых жидкостях и с помощью магнитного сепаратора. Чистоту отборок контролировали визуально, она составляла не менее 99%. Результаты анализов, оптические и рентгеновские свойства эпидотов и гранатов приведены в табл. 1 и 2. Эпидоты очень близки по составу к идеальной серии клиноцоизит - пистацит, а гранаты являются твердыми растворами гроссуляр-андрадита с примесью других компонентов не более 5 мол. %.

Для приготовления исходных растворов использовали сухие реактивы CaCl_2 , AlCl_3 и FeCl_3 марки с.ч., а также децинормальные растворы NaOH , HCl и 30%-ный раствор CH_3COONa марки ч.д.а.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Навеску $30 \pm 0,5$ мг, предварительно тщательно растертую в агатовой ступке, и постоянное количество раствора ($0,5 \pm 0,01$ мл) помещали в Au или Pt ампулу размером $6 \times 0,2 \times 60$ мм. Одновременно 6-8 запаянных ампул загрузжали в автоклав из сплава ЭИ-437Б объемом 70 мл. Чтобы избежать восстановления железа, большинство опытов проводили с использованием магнетит-гематитового буфера (Eugster, Wones, 1962), 5 г которого в открытой серебряной чашечке также помещали в автоклав. Давление создавали путем заполнения автоклавов водой в соответствии с $P-V-T$ данными (Kennedy, 1950) с точностью $\pm 5\%$. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой и регулировали с помощью потенциометра ЭПВ-09 с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$. После опытов автоклавы закачивали в холодной воде до комнатной температуры.

Фазовый состав продуктов экспериментов устанавливали в иммерсии и при помощи рентгенофазового анализа (все рентгеновские определения выполнены Т. Докиной, ИЭМ). Состав твердого раствора эпидота определяли по показателю преломления N_m с помощью диаграммы, опубликованной Холдуэем (Hol-

Таблица 1. Результаты химических анализов, рентгеновские и оптические свойства эпидотов

Компоненты	Месторождение неизвестно	Марун-Кеу, Полярный Урал	Зеленовск, Южный Урал	Дашкесан, Армения	Лянгар, Средняя Азия	Месторождение неизвестно
X_{Fe}^{Ep}	0,072	0,142	0,220	0,235	0,333	0,360
SiO ₂	39,05	38,72	37,42	37,90	33,36	32,58
TiO ₂	-	0,38	0,22	0,53	0,07	0,13
Al ₂ O ₃	29,98	27,94	25,01	24,53	24,68	23,21
Fe ₂ O ₃	4,13	7,92	11,51	11,79	19,34	20,53
FeO	0,43	He опр.	0,94	He опр.	1,11	0,27
MgO	0,11	0,59	0,04	0,29	0,21	0,12
MnO	0,01	0,39	0,12	0,35	1,05	0,05
CaO	23,32	22,26	23,33	22,53	19,17	20,19
П.п.п.	1,87	1,92	1,66	2,10	1,84	2,07
Сумма	99,90	100,12	100,25	100,02	100,82	99,15

Структурные формулы, рассчитанные на 8 катионов

Si	3,003	} 3,00	3,011	} 3,01	2,938	} 3,00	2,982	} 3,00	3,014	} 3,01	3,002	} 3,0
Al ^{IV}	-		-		-		0,062		0,018		-	
Al ^{VI}	2,784	} 3,00	2,512	} 2,95	2,301	} 2,96	2,296	} 3,02	1,943	} 2,92	1,890	} 2,97
Fe ³⁺	0,216		0,416		0,648		0,695		0,972		1,067	
Ti	-	} 2,00	0,021	} 2,04	0,012	} 2,04	0,030	} 1,98	0,005	} 2,07	0,009	} 2,03
Ca	1,953		1,894		1,951		1,905		1,876		1,992	
Mg	0,021	} 2,00	0,107	} 2,04	0,008	} 2,04	0,044	} 1,98	0,028	} 2,07	0,017	} 2,03
Mn	0,001		0,039		0,019		0,032		0,079		0,004	
Fe ²⁺	0,027	} 2,00	-	} 2,04	0,061	} 2,04	-	} 1,98	0,083	} 2,07	0,021	} 2,03
Nm	1,708		1,722		1,736		1,741		1,767		1,803	
$b_0, \text{ \AA}$	5,592	} 2,00	5,607	} 2,04	5,622	} 2,04	5,628	} 1,98	5,647	} 2,07	5,652	} 2,03

Примечание. Аналитик Т.Волкова (ИЭМ). Параметр b_0 определен по положению пика (020), дифрактометр TUR-M62 (CuK α -излучение; Si - внутренний стандарт).

18459

Таблица 2. Результаты химических анализов, рентгеновские и оптические свойства гранатов

Компоненты	Виллой, Якутия	Тырныауз, Северный Кавказ	Месторождение не известно	Дашкесан, Армения	Тырныауз, Северный Кавказ	Месторождение не известно
X_{Fe}^{Gr}	0,149	0,310	0,443	0,534	0,741	0,837
SiO ₂	39,33	35,19	35,06	34,75	33,42	32,49
TiO ₂	0,73	0,11	Не обн.	0,17	Сл.	1,16
Al ₂ O ₃	17,64	18,46	14,61	12,08	6,60	3,71
Fe ₂ O ₃	4,80	13,04	18,06	21,03	29,65	30,01
FeO	-	0,17	1,48	0,60	1,12	1,32
MgO	0,62	0,10	0,16	0,18	0,28	0,51
MnO	0,10	0,29	0,14	1,53	0,55	0,45
CaO	35,22	32,35	30,97	29,03	29,25	27,77
Сумма	98,44	99,70	100,51	99,37	100,87	97,40

Структурные формулы, рассчитанные на 8 катионов

Si	3,035	2,988	3,021	3,045	3,002	3,051
Al ^{IV}	-	0,012	-	-	-	-
Al ^{VI}	1,604	1,370	1,118	0,936	0,524	0,308
Fe ³⁺	0,278	0,623	0,882	1,043	1,503	1,590
Ti	0,042	0,007	-	0,012	-	0,082
Ca	2,958	2,954	2,860	2,782	2,815	2,763
Mg	0,081	0,013	0,021	0,023	0,037	0,071
Mn	0,006	0,021	0,010	0,116	0,042	0,102
Fe ²⁺	-	0,012	0,107	0,044	0,084	0,033
N	1,756	1,784	1,808	1,820	Не опр.	Не опр.
$a_0, \text{ \AA}$	11,858	11,906	11,915	11,950	12,004	12,013

Примечание. Аналитик Т.Волкова (ИЭМ). Параметр a_0 определен по отражениям (640) и (642), дифрактометр TUR-M62 (CoK_{α1}-излучение, Si - внешний стандарт).



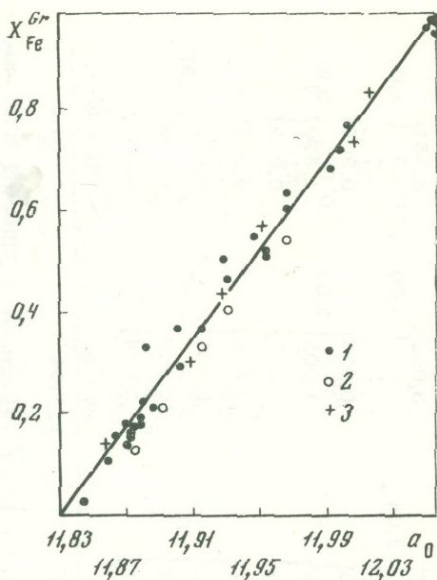


Рис. 1. Диаграмма для определения состава природных гранатов гроссуляр-андрадитового ряда по параметру элементарной ячейки

1 - литературные данные (см. текст);
2 - данные Холдуэя (Holdaway, 1972);
3 - данные автора (см. табл. 2)

daway, 1972), и по угловому положению рентгеновского пика (020) относительно пика (111) металлического Si в соответствии с уравнением (Myer, 1966): $X_{Fe}^{Ep} = 2,985 - 0,827 2 \theta \text{CuK}_{\alpha} (020_{Ep} - 111_{Si})$. Во всех случаях наблюдается хорошее совпадение двух методов, и в работе приводятся средние значения полученных по ним составов. Точность определения железистости эпидотов оценивается $\pm 0,02$.

Для определения состава гранатов использовали зависимость, выведенную путем статистической обработки имеющихся оригинальных (см. табл. 2) и литературных (Юнков, 1961; Sastri, 1962; Лебедев и др., 1967; Дир и др., 1965; Novak, Gibbs, 1971; Holdaway, 1972; Even et al., 1973) данных (рис. 1):

$$X_{Fe}^{Gr} = 4,361 a_0 - 51,577 \pm 0,03. \quad (3)$$

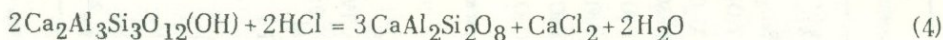
Следует учесть, что уравнение (3) получено для гранатов, содержащих в среднем 3,7 мол.% пиральспитовой составляющей. Поэтому оно несколько отличается от зависимостей, установленных для синтетических гранатов гроссуляр-андрадитового ряда (Skinner, 1956; Liou, 1973; Шмулович и др., 1975).

Состав растворов после опытов определяли по стандартным аналитическим методикам (Калинина и др., 1966) с точностью ± 1 мол.%. Измерение pH растворов проводили на лабораторном приборе марки pH-340 в микрокювете с точностью $\pm 0,1$ ед.pH.

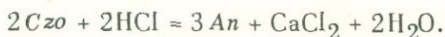
УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПИДОТА И ГРАНАТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Прежде чем приступить непосредственно к изучению обменных равновесий (1) и (2), необходимо определить область устойчивости эпидота и граната в "агрессивных" хлоридных растворах.

Опыты проводили в растворах CaCl_2 и NaCl разной концентрации и при различных значениях pH. Результаты представлены в табл. 3, 4 и на диаграмме $\lg m_{\text{Ca}^{2+}} - \text{pH}$ (рис. 2). В соответствии с ними реакцию разложения безжелезистого клиноцоизита в кислых растворах можно представить так:



или



Реакция (4) записана в молекулярной форме по отношению к компонентам раствора, поскольку, как известно (Frank, 1956; Poty et al., 1972), при

Таблица 3

Результаты экспериментов по устойчивости эпидота в хлоридных растворах

№ опыта	Продолжительность, дни	Исходные вещества			Продукты		
		твердые фазы	концентрация раствора, моль/л	pH раствора	твердые фазы	концентрация раствора, моль/л	pH раствора
$t = 500^{\circ}\text{C}; P = 1$ кбар							
16	10	$Ep_{0,33}$	1,0 NaCl	5,0	$Ep_{0,33}$	-	5,2
17	10	$Ep_{0,07}$	1,0 NaCl	5,0	$Ep_{0,07}$	-	4,9
18	10	$Ep_{0,33}$	0,5 NaCl	5,0	$Ep_{0,33}$	-	4,7
19	10	$Ep_{0,07}$	0,5 NaCl	6,2	$Ep_{0,07}$	-	6,0
25	14	$Ep_{0,07}$	0,5 CaCl ₂	4,4	Ep	0,5 CaCl ₂	4,8
26	14	$Ep_{0,07}$	0,5 CaCl ₂	2,8	Ep	-	2,5
27	14	$Ep_{0,07}$	0,5 CaCl ₂	1,2	An^*	0,5 CaCl ₂	1,8
28	14	$Ep_{0,07}$	0,5 CaCl ₂	0,0	$An^{2*} + Qz$	0,6 CaCl ₂	0,6
29	14	$Ep_{0,07}$	0,5 CaCl ₂	1,0	An	0,5 CaCl ₂	0,8
36	14	$Ep_{0,07}$	0,3 CaCl ₂	3,0	Ep	-	2,6
37	14	$Ep_{0,07}$	0,3 CaCl ₂	1,7	$Ep + An$	0,3 CaCl ₂	1,8
38	14	$Ep_{0,07}$	0,3 CaCl ₂	1,5	An	0,3 CaCl ₂	1,7
39	14	$Ep_{0,07}$	0,3 CaCl ₂	0,5	An	-	1,0
47 ^{3*}	20	$Ep + An$	0,3 CaCl ₂	3,0	$Ep + An$	0,3 CaCl ₂	1,9
55	20	$Ep_{0,07}$	0,1 CaCl ₂	3,0	Ep	0,1 CaCl ₂	2,4
56	20	$Ep_{0,07}$	0,1 CaCl ₂	1,5	An	0,1 CaCl ₂	2,0
57	20	$Ep_{0,07}$	0,1 CaCl ₂	1,0	An	-	1,2
58	20	$Ep_{0,07}$	0,1 CaCl ₂	0,0	$And + Qz$	0,14 CaCl ₂	1,0
59 ^{4*}	20	An	0,1 CaCl ₂	0,0	$And + Qz$	0,12 CaCl ₂	0,8
61	20	$Ep_{0,36}$	0,3 CaCl ₂ + +0,2 AlCl ₃	3,0	$Ep_{0,25}$	0,3 CaCl ₂ + +0,11 FeCl ₃	2,3
63	20	$Ep_{0,33}$	0,3 CaCl ₂ + +0,05 FeCl ₃	2,5	$Ep_{0,23}$	-	2,8
$t = 580^{\circ}\text{C}; P = 2$ кбар							
151	20	$Ep_{0,07}$	0,3 CaCl ₂	3,0	Ep	-	2,6
152	20	$Ep_{0,07}$	0,3 CaCl ₂	2,0	Ep	-	1,9
153	20	$Ep_{0,33}$	0,3 CaCl ₂ + +0,05 FeCl ₃	2,5	$Ep_{0,20}$	-	3,8
161	20	$Ep_{0,07}$	0,1 NaCl	5,8	Ep	-	5,2
162	20	$Ep_{0,07}$	0,5 NaCl	6,0	Ep	-	5,4
163	20	$Ep_{0,33}$	0,5 NaCl	6,0	Ep	-	5,5
164	20	$Ep_{0,33}$	1,0 NaCl	6,0	Ep	-	5,8

* Иногда образуется гексагональная модификация An , описанная Элерсом (Ehlers, 1953) и В.А. Франк-Каменецким и др. (1973).

²* Силикат глинозема представлен смесью And и $X-And$, который описан Карром и Файфом (Car, Fyfe, 1960) и Арамаки, Роем (Aramaki, Roy, 1963).

³* Исходные твердые фазы - продукты оп. 37.

⁴* Исходные твердые фазы - продукты оп. 57.

Таблица 4

Результаты экспериментов по устойчивости граната в хлоридных растворах

№ опыта	Продолжительность, дни	Исходные вещества			Продукты		
		твердые фазы	концентрация раствора, моль/л	pH раствора	твердые фазы	концентрация раствора, моль/л	pH раствора
$t = 500^{\circ}\text{C}; P \approx 1$ кбар							
20	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,5 CaCl ₂	4,4	<i>Gr</i>	0,5 CaCl ₂	3,0
21	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,5 CaCl ₂	1,6	<i>Gr</i>	—	1,9
22	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,5 CaCl ₂	0,8	<i>An + Qz</i>	0,6 CaCl ₂	1,2
23	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,5 CaCl ₂	0,4	<i>An + Qz</i>	0,5 CaCl ₂	1,0
24	14	<i>Gr</i> _{0,74}	0,5 CaCl ₂ + +0,2 AlCl ₃	3,0	<i>Gr</i> _{0,66}	—	2,2
30	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂	3,0	<i>Gr</i>	0,3 CaCl ₂	3,1
32	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂	2,0	<i>Gr</i>	—	2,6
33	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂	1,5	<i>Gr</i>	—	1,7
34	14	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂	0,8	<i>An + Qz</i>	0,3 CaCl ₂	1,2
42	20	<i>Gr</i> _{0,84}	0,3 CaCl ₂ + +0,1 AlCl ₃ + +0,1 FeCl ₃	1,8	<i>Gr</i> _{0,75}	—	2,2
43	20	<i>Gr</i> _{0,84}	0,3 CaCl ₂ + +0,2 AlCl ₂	3,0	<i>Gr</i> _{0,65}	—	3,4
45	20	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂ + +0,2 AlCl ₃	3,0	<i>Gr</i> _{0,08}	—	3,0
51	20	<i>Gr</i> _{0,15}	0,1 CaCl ₂	2,6	<i>Gr</i>	—	2,8
53	20	<i>Gr</i> _{0,15}	0,1 CaCl ₂	0,8	<i>An + Qz</i>	0,12 CaCl ₂	1,6
54	20	<i>Gr</i> _{0,15}	0,1 CaCl ₂	0,4	<i>An + Qz</i>	0,1 CaCl ₂	1,3
$t = 580^{\circ}\text{C}; P \approx 2$ кбар							
156	20	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂	3,0	<i>Gr</i> _{0,15}	—	2,8
157	20	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂	2,0	<i>Gr</i> _{0,15}	0,3 CaCl ₂	2,1
159	20	<i>Gr</i> _{0,74}	0,3 CaCl ₂ + +0,1 AlCl ₃ + +0,1 FeCl ₃	1,8	<i>Gr</i> _{0,65}	—	2,4
165	20	<i>Gr</i> _{0,74}	0,3 CaCl ₂ + +0,2 AlCl ₃	3,0	<i>Gr</i> _{0,56}	—	3,2

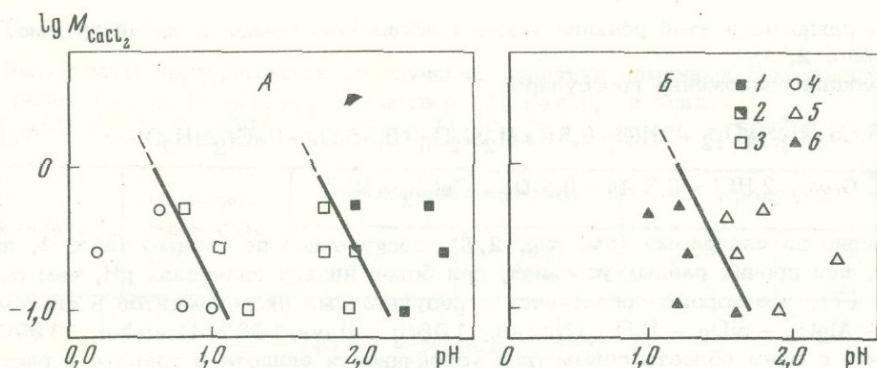


Рис. 2. Устойчивость *Czo* (А) и *Gros* (В) в зависимости от рН и концентрации CaCl_2 в растворе при $t = 500^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар

1 - *Czo*; 2 - *Czo* + *An*; 3 - *An*; 4 - *And* + *Qz*; 5 - *Gros*; 6 - *An* + *Qz*

высоких значениях P и T степень диссоциации сильных электролитов очень незначительна. Напротив, при обычных условиях можно допустить (так как опыты проводили в разбавленных растворах), что степень диссоциации CaCl_2 и HCl равна 1. Тогда справедливы равенства:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{(25^\circ)} = [\text{CaCl}_2]_{P, T}, \quad (5)$$

$$\text{pH}_{(25)} = -\lg m_{\text{HCl}}_{P, T}, \quad (6)$$

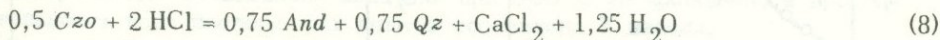
которые позволяют применять результаты анализа растворов на холоду для интерпретации опытов.

Поскольку для разбавленных растворов активность воды можно считать постоянной при данных T и P , не зависящей от концентрации растворенных веществ, и $a_{\text{CaCl}_2} = m_{\text{CaCl}_2}$; $a_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}}$ (где a_i - активность компонентов раствора; m_i - молярная концентрация), то для константы равновесия (4) получим:

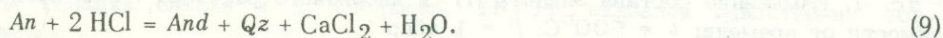
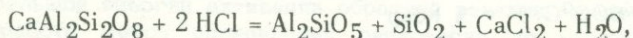
$$\lg K_{(4)} = \lg \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{m_{\text{HCl}}^2} = \lg m_{\text{Ca}^{2+}} + 2\text{pH}. \quad (7)$$

При $t = 500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар $\lg K_{(4)} \approx 3,4$. Следует отметить, что линия равновесия реакции (4) показана на диаграмме (см. рис. 2, А) весьма приближенно, поскольку в опытах не был осуществлен обратимый переход *An* - *Czo*. Это связано с тем, что минералы группы эпидота очень плохо синтезируются, даже в присутствии затравки, при давлении меньше 2-3 кбар (Ehlers, 1953; Fyfe, 1960).

При наиболее низких значениях рН в продуктах экспериментов (см. табл. 3) вместо анортита присутствует смесь андалузита с кварцем. Поскольку реакция:

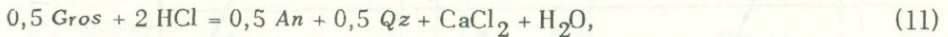
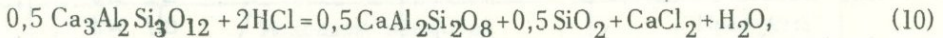


при параметрах опытов ($t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1$ кбар) метастабильна (лежит в поле устойчивости *An*), появление ассоциации *And* + *Qz* связано, по-видимому, с разложением анортита:



Линия равновесия этой реакции также приблизительно показана на диаграмме (см. рис. 2, А).

Реакция разложенияgrossуляра:



как видно на диаграмме (см. рис. 2, В), построенной по данным табл. 4, проходит, при прочих равных условиях, при более низких значениях рН, чем реакция (7), что хорошо согласуется с результатами экспериментов в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Newton, 1966; Hays, 1967; Boetcher, 1970). В связи с этим область совместной устойчивости эпидота и граната в растворах CaCl_2 целиком определяется устойчивостью эпидота и для 0,3 М раствора CaCl_2 соответствует рН 2,0 при $t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1$ кбар и рН 1,8 при $t = 580^\circ\text{C}$; $P = 2$ кбар. Отдельные опыты с *Er* и *Gt* переменной железистости (см. табл. 3, оп. 61, 63, 153; см. табл. 4, оп. 24, 42, 43, 159, 165) показали, что они также устойчивы в выбранном диапазоне состава и рН растворов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Al И Fe^{3+} МЕЖДУ ЭПИДОТОМ, ГРАНАТОМ И ХЛОРИДНЫМ РАСТВОРОМ

В соответствии с приведенными выше результатами опыты по изучению обменных равновесий (1) и (2) проводили в растворах с суммарной концентрацией хлоридов металлов 0,5 М (0,3 М раствор CaCl_2 + 0,2 М раствор $(\text{Al}, \text{Fe})\text{Cl}_3$) при рН 3,0.

Чтобы повысить рН растворов, не осадив при этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$, добавляли 30%-ный раствор CH_3COONa , поскольку ацетат-ион образует с Fe^{3+} комплекс, устойчивый до рН = 5. Для уменьшения конгруэнтной растворимости эпидота и граната в ампулы добавляли по 0,5 мг SiO_2 . В качестве буфера, обеспечивающего постоянное парциальное давление кислорода, использовали смесь магнетита и гематита.

После закалки автоклавов ампулы вскрывали и их содержимое переносили на часовое стекло. Раствор отделяли от твердой фазы методом деконтакции и собирали в мерной колбе объемом 25 мл. Анализ растворов на Al и Fe^{3+} про-

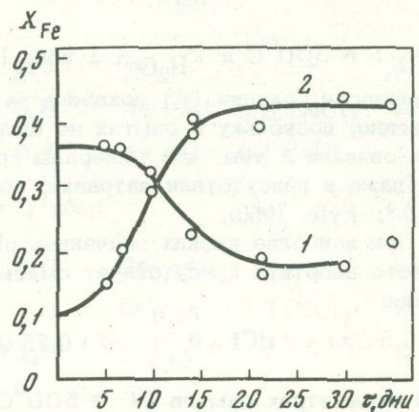
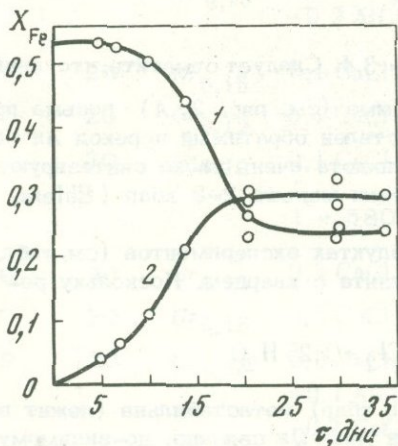


Рис. 3. Изменение состава граната (1) и хлоридного раствора (2) в зависимости от времени; $t = 500^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар

Рис. 4. Изменение состава эпидота (1) и хлоридного раствора (2) в зависимости от времени; $t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1$ кбар

Таблица 5

Результаты экспериментов по изучению кинетики обменных равновесий
 гранат $\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - раствор $(\text{Al, Fe})\text{Cl}_3$ и эпидот
 $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ - раствор $(\text{Al, Fe})\text{Cl}_3$ при $t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1$ кбар

№ опыта	Продолжи- тельность, дни	Исходные вещества		Продукты	
		$X_{\text{Fe}}^{\text{ТВ}}$	$X_{\text{Fe}}^{\text{аg}}$	$X_{\text{Fe}}^{\text{ТВ}}$	$X_{\text{Fe}}^{\text{аg}}$
Гранат - водный раствор					
71	5	0,53	0,00	0,53	0,03
77	7	0,53	0,00	0,53	0,05
82	10	0,53	0,00	0,50	0,10
84	14	0,53	0,00	0,44	0,21
89	21	0,53	0,00	0,23	0,28
93	21	0,53	0,00	0,26	0,30
96	30	0,53	0,00	0,23	0,31
99	35	0,53	0,00	0,24	0,29
88	21	0,74	0,50	0,56	0,63
97	35	0,74	0,50	0,53	0,63
101	30	0,53	0,00	0,24	0,28
Эпидот - водный раствор					
72	5	0,36	0,10	0,36	0,14
76	7	0,36	0,10	0,34	0,19
81	10	0,36	0,10	0,32	0,29
85	14	0,36	0,10	0,22	0,40
87	14	0,36	0,10	0,25	0,38
91	21	0,36	0,10	0,18	0,39
92	21	0,36	0,10	0,16	0,42

водили по стандартным аналитическим методикам. Для повышения надежности результатов обычно выполняли от четырех до восьми определений каждого элемента. Если результат отдельного определения отклонялся от среднеарифметического более чем на 2,0 вес.% (допустимая ошибка методов), то при вычислении среднего его не учитывали.

Твердые продукты опытов тщательно промывали теплым 10%-ным раствором HCl и горячей водой, высушивали ацетоном и взвешивали. Их изучали в иммерсионных жидкостях и рентгеновским методом. Способы определения железистости эпидотов и гранатов описаны выше.

Изучение кинетики обменных реакций (1) и (2) показало, что равновесие достигается приблизительно через 500 час при температуре 500°C (табл. 5; рис. 3, 4). Поскольку с повышением температуры скорость химических реакций возрастает, исследование кинетики при 580°C не проводили, и продолжительность всех последующих опытов составляла 3 недели.

Из табл. 5 видно, что состав фаз изменяется только в сторону обогащения раствора Fe (соответственно минерал при этом обогащается Al). Осушествить подход к равновесию с противоположной стороны не удалось даже при продолжительности опытов свыше 30 дней, что может свидетельствовать о большой энергии активации обратной реакции. В связи с этим примененный в работе метод определения равновесия по моменту, когда степень полноты реакции близка к 1 (Челищев, 1973), оказался единственно возможным.

Таблица 6

Результаты экспериментов по изучению обменного равновесия
гранат - раствор

№ опыта	Исходные вещества		Продукты	
	X_{Fe}^{Gr}	X_{Fe}^{aq}	X_{Fe}^{Gr}	X_{Fe}^{aq}
$t = 500^{\circ}C; P = 1$ кбар				
116	0,15	0,00	0,05	0,07
117	0,15	0,05	0,09	0,11
118	0,15	0,10	0,09	0,14
119	0,31	0,00	0,19	0,24
125	0,31	0,20	0,24	0,29
126	0,44	0,20	0,28	0,33
127	0,53	0,25	0,37	0,45
128	0,53	0,00	0,26	0,30
129	0,53	0,40	0,42	0,51
137	0,74	0,50	0,56	0,63
139	0,84	0,60	0,75	0,78
$t = 580^{\circ}C; P = 1$ кбар				
142	0,20*	0,20	0,22	0,16
143	0,20*	0,40	0,26	0,19
144	0,44	0,10	0,33	0,25
145	0,40*	0,50	0,55	0,45
147	0,53	0,25	0,37	0,31
$t = 580^{\circ}C; P = 2$ кбар				
161	0,15	0,00	0,08	0,05
162	0,15	0,05	0,10	0,08
163	0,44	0,00	0,28	0,22
164	0,44	0,20	0,35	0,31
166	0,53	0,00	0,28	0,26
167	0,53	0,25	0,40	0,34
192	0,53	0,40	0,46	0,44
193	0,74	0,25	0,54	0,53
195	0,74	0,50	0,63	0,59
196	0,84	0,50	0,73	0,70

* Использовали гелевые смеси соответствующего состава.

Кинетические кривые (см. рис. 3, 4) по виду гораздо ближе к кривым для типичных ионнообменных материалов (Челишев, 1973), чем к кривым перекристаллизации, для которых характерен максимум выхода реакции в зависимости от времени (Калинин, Шведенков, 1971; Фонарев, устное сообщение).

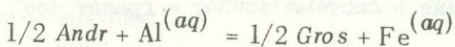
Эта особенность, а также ряд косвенных признаков, таких, как постоянство размеров зерен, отсутствие новых кристаллических граней, свидетельствуют о том, что механизм протекания реакций (1) и (2) близок к ионному обмену.

Таблица 7

Результаты экспериментов по изучению обменного равновесия эпидот - раствор

№ опыта	Исходные вещества		Продукты	
	X_{Fe}^{Ep}	X_{Fe}^{aq}	X_{Fe}^{Ep}	X_{Fe}^{aq}
$t = 500^{\circ}\text{C}; P = 1$ кбар				
111	0,07	0,00	0,02	0,09
112	0,14	0,00	0,04	0,16
113	0,14	0,10	0,04	0,20
114	0,24	0,00	0,05	0,25
121	0,24	0,17	0,11	0,36
122	0,33	0,20	0,16	0,42
124	0,36	0,25	0,23	0,52
201	0,36	0,25	0,24	0,55
202	0,36	0,25	0,22	0,53
203	0,33	0,20	0,13	0,47
204	0,33	0,20	0,15	0,43
205	0,24	0,17	0,11	0,38
206	0,24	0,17	0,10	0,37
207	0,14	0,10	0,04	0,22
208	0,14	0,10	0,06	0,22
$t = 580^{\circ}\text{C}; P = 2$ кбар				
172	0,07	0,00	0,02	0,04
173	0,14	0,00	0,06	0,11
174	0,22	0,00	0,08	0,14
176	0,24	0,00	0,10	0,20
177	0,24	0,10	0,11	0,23
178	0,24	0,10	0,11	0,25
182	0,24	0,17	0,15	0,28
183	0,24	0,17	0,16	0,30
184	0,33	0,20	0,20	0,35
185	0,33	0,25	0,24	0,40
186	0,36	0,25	0,29	0,43
188	0,36	0,33	0,31	0,47

Результаты экспериментов по изучению обменного равновесия (1):



представлены в табл. 6 и на диаграмме фазового соответствия (рис. 5). На диаграмме видно, что при $t = 500^{\circ}\text{C}$ и $P = 1$ кбар хлоридный раствор богаче железом, чем равновесный с ним гранат, однако с ростом температуры и давления (до 580°C и 2 кбар) соотношение меняется на обратное. На диаграмме показана также изотерма 580°C , полученная при $P = 1$ кбар. Видно, что изменение давления оказывает заметное влияние на смещение равновесия (1), причем оно противоположно влиянию температуры.

Величина константы распределения:

$$K_D^{(1)} = \frac{X_{Fe}^{aq} (1 - X_{Fe}^{Gr})}{(1 - X_{Fe}^{aq}) X_{Fe}^{Gr}} \quad (12)$$

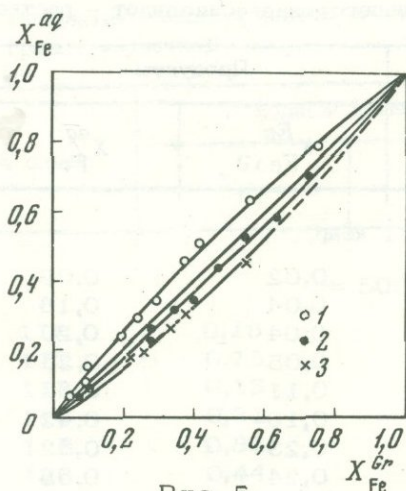


Рис. 5

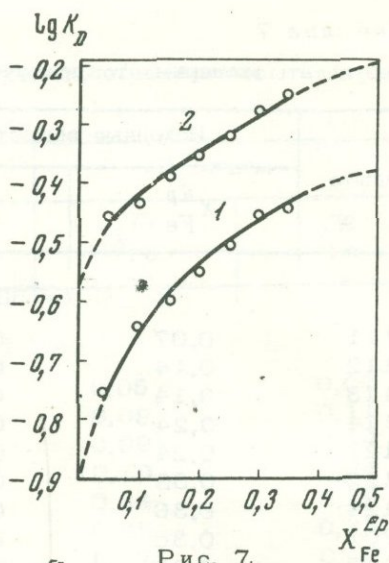


Рис. 7.

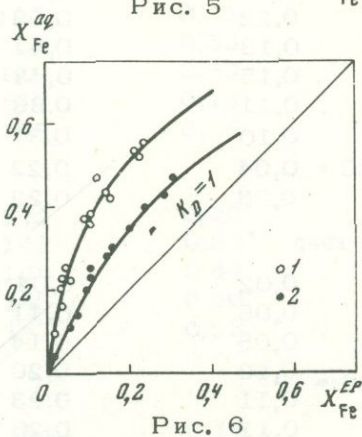


Рис. 6

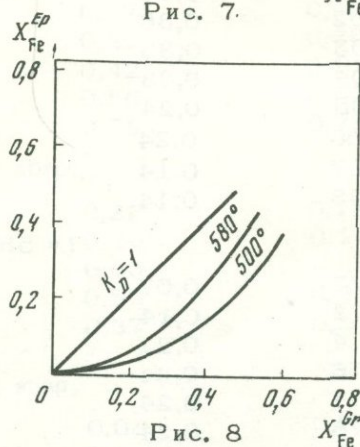


Рис. 8

Рис. 5. Диаграмма фазового соответствия в системе гранат - хлоридный раствор

1 - 500°C, 1 кбар; 2 - 580°C, 2 кбар; 3 - 580°C, 1 кбар

Рис. 6. Диаграмма фазового соответствия в системе эпидот - хлоридный раствор

1 - 500°C, 1 кбар; 2 - 580°C, 2 кбар

Рис. 7. Зависимость $\lg K_D$ обменной реакции (2) от состава эпидота

1 - 500°C, 1 кбар; 2 - 580°C, 2 кбар

Рис. 8. Диаграмма фазового соответствия в системе эпидот - гранат (по экспериментальным данным)

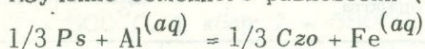
при каждом фиксированном значении t и P постоянна во всем диапазоне составов и равна соответственно:

$K_D^{(1)}$	$\lg K_D$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$
1,304	0,115	500	1
0,716	-0,145	580	1
0,794	-0,100	580	2

Независимость $K_D^{(1)}$ от состава свидетельствует об идеальности фаз, участвующих в реакции (1), т.е. граната и 0,5 М хлоридного раствора. Вы-

вод об идеальности твердого раствора гроссуляр - андрадит был также сделан Холдуэем (Holdaway, 1972).

Изучение обменного равновесия (2):

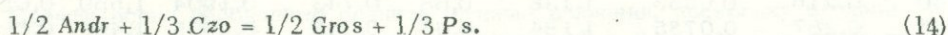
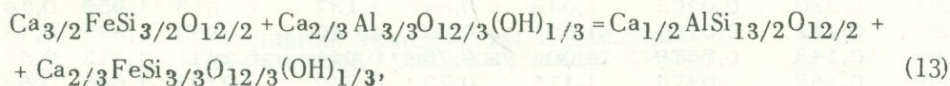


показало (табл. 7, рис. 6), что при $t = 500^{\circ}C$ и $P = 1$ кбар хлоридный раствор обогащен железом по сравнению с равновесным эпидотом. С увеличением температуры и давления направленность перераспределения такая же, как в системе гранат - раствор, однако эпидот по-прежнему остается менее железистым, чем жидкая фаза.

На диаграмме (рис. 7) показана зависимость величины $\lg K_D^{(2)} = \lg \frac{X_{Fe}^{aq} (1 - X_{Fe}^{Ep})}{(1 - X_{Fe}^{aq}) X_{Fe}^{Ep}}$ от состава эпидота при постоянстве T и P . Поскольку,

как уже отмечалось, 0,5 М хлоридный раствор можно считать идеальным, эта зависимость свидетельствует о неидеальности твердого раствора эпидота.

В обменных реакциях (1) и (2) участвует одинаковый по составу водный раствор, поэтому его можно исключить, вычитая из реакции (1) реакцию (2), получив таким образом уравнение обменной реакции между эпидотом и гранатом:



Именно так получена диаграмма фазового соответствия в системе эпидот - гранат (рис. 8). Очевидно, что ее свойства целиком определяются особенностями диаграмм (см. рис. 5, 6), из которых она выведена. Так, эпидот менее железистый, чем гранат, однако с ростом температуры железо перераспределяется из граната в эпидот и их составы сближаются. Поскольку твердый раствор эпидота неидеален, величина $K_D^{(13)}$ при фиксированных t и P непостоянна и зависит от состава эпидота.

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОГО РАСТВОРА ЭПИДОТА

Полученные экспериментальные данные по равновесию эпидот - водный раствор позволяют рассчитать некоторые термодинамические функции твердого раствора эпидота.

Выразим величину $K_D^{(2)}$ через изменение изобарно-изотермического потенциала реакции:

$$\ln K_D^{(8)} = \left(- \frac{\Delta G^0 + \Delta G^e}{RT} \right), \quad (15)$$

где ΔG^0 - изменение изобарно-изотермического потенциала крайних членов (миналов), участвующих в обменной реакции фаз; ΔG^e - изменение избыточных парциальных молярных сводных энергий:

$$\Delta G^0 = G_{Czo}^0 + G_{Fe}^{0aq} - G_{Ps}^0 - G_{Al}^{0aq}, \quad (16)$$

$$\Delta G^e = G_{Czo}^e - G_{Ps}^e = RT(\ln \gamma_{Czo} - \ln \gamma_{Ps}), \quad (17)$$

где γ_i - коэффициент активности.

Таблица 8

Значения избыточных свободных энергий Гиббса, коэффициентов активности и активностей C_{zo} и P_s в твердом растворе эпидота

X_{Fe}^{Ep}	G_{Czo}^{eEp}	$\lg \gamma_{Al}^{Ep}$	γ_{Al}^{Ep}	a_{Al}^{Ep}	G_{Ps}^{eEp}	$\lg \gamma_{Fe}^{Ep}$	γ_{Fe}^{Ep}	a_{Fe}^{Ep}
$t = 500^\circ C; P = 1$ кбар								
0,05	0,006	0,0017	1,004	0,954	1,393	0,3940	2,478	0,12
0,10	0,020	0,0057	1,013	0,912	1,267	0,3582	2,281	0,23
0,15	0,045	0,0128	1,030	0,883	1,173	0,3318	2,147	0,32
0,20	0,074	0,0209	1,049	0,84	1,073	0,3034	2,011	0,40
0,25	0,104	0,0293	1,070	0,801	0,966	0,2732	1,876	0,47
0,30	0,137	0,0388	1,094	0,774	0,878	0,2483	1,771	0,53
0,35	0,170	0,0482	1,117	0,73	0,777	0,2198	1,659	0,58
0,40	0,210	0,0593	1,1460	0,69	0,690	0,1950	1,567	0,63
0,45	0,274	0,0775	1,195	0,660	0,598	0,1690	1,476	0,66
0,50	0,364	0,1028	1,267	0,63	0,510	0,1443	1,394	0,70
$t = 580^\circ C; P = 2$ кбар								
0,05	0,006	0,00154	1,003	0,95	1,410	0,3613	2,298	0,11
0,10	0,021	0,00538	1,012	0,91	1,323	0,3390	2,183	0,22
0,15	0,048	0,0123	1,029	0,87	1,232	0,3157	2,069	0,31
0,20	0,080	0,0205	1,048	0,84	1,137	0,2913	1,956	0,39
0,25	0,112	0,0287	1,068	0,80	1,040	0,2665	1,847	0,46
0,30	0,148	0,0379	1,091	0,76	0,941	0,2411	1,742	0,52
0,35	0,185	0,0474	1,115	0,73	0,842	0,2157	1,643	0,58
0,40	0,216	0,0553	1,136	0,68	0,743	0,1904	1,550	0,62
0,45	0,287	0,0735	1,184	0,65	0,646	0,1655	1,463	0,66
0,50	0,373	0,0956	1,246	0,62	0,552	0,1414	1,385	0,69

В выражение (17) не входят величины избыточных энергий для водного раствора, поскольку, как уже отмечалось, он является идеальным.

Подставляя (16) и (17) в (15) и дифференцируя (15) по $X_2 = X_{Fe}^{Ep}$, получим:

$$RT \frac{\partial \ln K_D}{\partial X_2} = \frac{\partial G_{Ps}^e}{\partial X_2} - \frac{\partial G_{Czo}^e}{\partial X_2} \quad (18)$$

Неизвестные G_{Ps}^e и G_{Czo}^e связаны, кроме уравнения (18), еще и уравнением Гиббса - Дюгема:

$$(1 - X_2) \frac{\partial G_{Czo}^e}{\partial X_2} + X_2 \frac{\partial G_{Ps}^e}{\partial X_2} = 0 \quad (19)$$

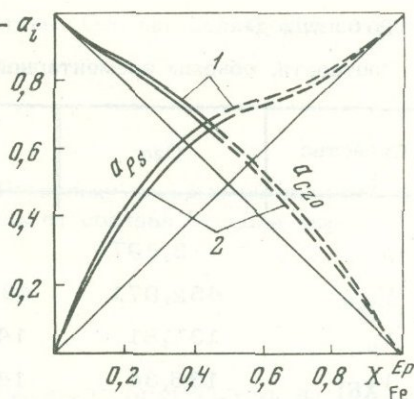
Совместное решение уравнений (18) и (19) дает, после некоторых преобразований, выражения для расчета G_{Ps}^e и G_{Czo}^e :

$$G_{Czo}^e = -RT \int_0^{X_2} X_2 d \ln K_D, \quad (20)$$

$$G_{Ps}^e = RT \int_1^{1-X_2} (1 - X_2) d \ln K_D. \quad (21)$$

Рис. 9. Концентрационная зависимость активностей клиноцоизита и пистацита в твердом растворе эпидота

1 - 500°C, 1 кбар; 2 - 580°C, 2 кбар



Формулы, аналогичные (20) и (21), использовались Л.Л. Перчуком и И.Д. Рябчиковым (Perchuk, Ryabchikov, 1968) для расчета избыточных энергий К- и Na-миналов в щелочном полевоом шпате и нефелине.

Интегрирование по уравнениям (20) и (21) проводили графическим методом.

Результаты представлены в табл. 8 и на рис. 9, где показана зависимость активности Czo и Ps от железистости эпидота.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ОБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ ЭПИДОТ-ГРАНАТ

Прежде всего необходимо оценить влияние давления, поскольку эксперименты проводили при различных его значениях (1 и 2 кбар). Для этого воспользуемся выражением частной производной изобарно-изотермического потенциала реакции (13):

$$\frac{\partial \Delta G^{(13)}}{\partial P} = - \frac{\partial (RT \ln K_D)}{\partial P} = \Delta V^{(13)}, \quad (22)$$

где $\Delta V^{(13)}$ - объемный эффект реакции;

$$\Delta V = 1/2 V_{Cros} + 1/3 V_{Ps} - 1/2 V_{Andr} - 1/3 V_{Czo}. \quad (23)$$

В уравнении (23) V_i - парциальные молярные объемы участвующих в реакции фаз. Значения V_i можно рассчитать, исходя из данных о плотности (ρ) и молекулярном весе (M) минералов:

$$V_i = \frac{M_i}{\rho_i} \quad (24)$$

либо по формуле

$$V_i = \frac{V_{э.я.}}{Z} N_A, \quad (25)$$

где $V_{э.я.}$ - объем элементарной ячейки; Z - число формульных единиц; N_A - число Авогадро.

Результаты расчетов по уравнениям (24) и (25) представлены в табл. 9 (соответственно V_ρ и V_{XR}).

Из таблицы видно, что сходимость значений V_i , рассчитанных двумя способами, вполне удовлетворительная. Поскольку чисто железистый пистацит не синтезирован и не встречается в природе, значения ρ и V_{XR} пистацита определяли путем экстраполяции. По этой же причине невозможно оценить величину избыточного объема V^e в ряду $Czo-Ps$. Однако, судя по результа-

Таблица 9

Плотности, объемы элементарной ячейки и молярные объемы Gr, Ep

Свойство	Czo	Ps	$Gros^*$	$Andr^*$
ρ	3,297	3,752 ^{2*}	3,594	3,859
$V_{э.я.}$	452,971	481,543 ^{3*}	1664,428	1748,819
V_ρ	137,81	144,20	125,34	131,69
V_{XR}	136,34	144,94	125,25	131,600

* Из справочника У. А. Дира, Р. А. Хауи и Дж. Зусмана (1955).

2* Определено экстраполяцией по уравнению: $\rho = 3,297 + 0,454 X_{Fe}^{Ep}$ (Ке-пежинскас, Хлестов, 1971).3* Определено экстраполяцией по уравнению: $V_{э.я.} = 452,97 + 28,571 X_{Fe}^{Ep}$ (Myer, 1966).

там статистической обработки рентгеновских определений (Myer, 1966) и данных о плотности (Ке-пежинскас, Хлестов, 1971) природных эпидотов, она очень незначительна.

По данным табл. 9 рассчитана величина $\Delta V^{(13)}$:

$$\Delta V^{(13)} = -0,104 \text{ см}^3 = -0,0025 \text{ ккал/кбар (по } V_\rho \text{),}$$

$$\Delta V^{(13)} = -0,031 \text{ см}^3 = -0,0007 \text{ ккал/кбар (по } V_{XR} \text{).}$$

Полученная величина объемного эффекта реакции (13) очень мала. Это свидетельствует о том, что давление практически не влияет на распределение Al и Fe между гранатом и эпидотом. Как известно (Перчук, 1970), слабая зависимость от давления вообще характерна для большинства обменных равновесий.

Таблица 10

Расчетные данные для температурной экстраполяции обменного равновесия (13)

X_{Fe}^{Ep}	$\Delta S, \text{ э.е.}$	$\Delta H, \text{ кал/моль}$	X_{Fe}^{Gr}		
			300°C	350	400
0,05	9,28	9591	0,691	0,532	0,390
0,10	8,29	8627	0,770	0,645	0,520
0,15	7,25	7664	0,793	0,691	0,585
0,20	6,18	6695	0,799	0,713	0,624
0,25	5,07	5710	0,799	0,723	0,649
0,30	3,93	4700	-	0,725	0,665
0,35	2,76	3656	-	0,725	0,673
0,40	1,56	2569	-	-	0,674

Перейдем теперь к оценке влияния температуры. Оно определяется величиной производной:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = - \frac{\partial (RT \ln K_D)}{\partial T} = -\Delta S, \quad (26)$$

где ΔS – энтропийный эффект реакции (9). Поскольку твердый раствор эпидота неидеален, величина $\Delta S^{(13)}$ должна зависеть от состава E_p . Для каждого фиксированного состава:

$$\Delta G^{(13)}(T_1) - \Delta G^{(13)}(T_2) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S^{(13)} dT. \quad (27)$$

Считая, в первом приближении, что ΔS не зависит от температуры, из (27) получим формулу для определения энтропийного эффекта реакции:

$$\Delta S = \frac{RT_2 \ln K_D(T_2) - RT_1 \ln K_D(T_1)}{\Delta T}. \quad (28)$$

Результаты расчета ΔS для $T_2 = 580^\circ \text{C} = 853^\circ \text{K}$, $T_1 = 500^\circ \text{C} = 773^\circ \text{K}$ и значений $\ln K_D^{(13)}$, определенных непосредственно по диаграмме (см. рис. 8), представлены в табл. 10.

Зная величины $\Delta G^{(13)}$ и $\Delta S^{(13)}$, можно по уравнению Гиббса – Гельмгольца вычислить значение энтальпийного эффекта реакции (13):

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S. \quad (29)$$

Рассчитанные по формуле (29) для различных составов эпидота величины $\Delta H^{(13)}$ также представлены в табл. 10.

Экспериментальные данные получены лишь для двух температур: 500 и 580^oC. Чтобы найти зависимость распределения при более низких и более высоких температурах, осуществлена экстраполяция по уравнению:

$$-RT \ln K_D = \Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (29')$$

Результаты для 300 – 650^oC представлены в табл. 10 и на диаграмме фазового соответствия (рис. 10). На диаграмме видно, что изменение температуры оказывает существенное влияние на составы сосуществующих эпидота

$X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}$				
450	500	550	600	650 ^o C
0,280	0,202	0,147	0,110	0,084
0,410	0,320	0,251	0,198	0,159
0,487	0,402	0,332	0,275	0,230
0,540	0,465	0,400	0,345	0,300
0,579	0,516	0,459	0,410	0,368
0,609	0,557	0,511	0,470	0,434
0,630	0,591	0,556	0,524	0,496
0,645	0,618	0,593	0,572	0,552

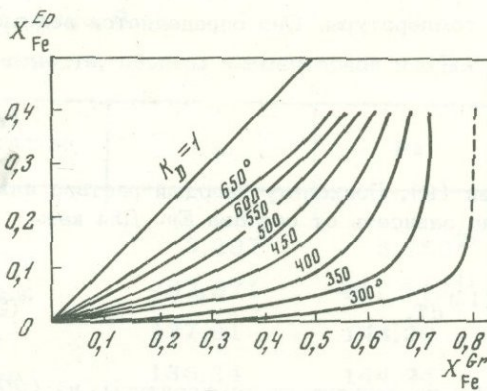


Рис. 10. Диаграмма фазового соответствия в системе эпидот – гранат (расчетные данные)

жителей элемент) переходит из водного минерала с низкой симметрией (моноклинного эпидота) в безводный минерал, обладающий высокой симметрией (гранат), а трехвалентное железо – в обратном направлении. Таким образом, общий принцип фазового соответствия, впервые сформулированный Л.Л. Перчук (1970) на основе теоретического анализа закономерностей изоморфизма в природных Fe–Mg и K–Na минералах, хорошо выполняется для минералов, содержащих Al и Fe³⁺.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что распределение Al и Fe³⁺ между эпидотом и гранатом в значительной степени зависит от температуры, и, следовательно, этот парагенезис можно использовать в качестве весьма эффективного геотермометра. Полученные данные позволили сформулировать вывод о направленности перераспределения Al и Fe³⁺ между минералами с изменением температуры, который является частным случаем общего принципа фазового соответствия (Перчук, 1970). Результаты работы также необходимо учитывать при изучении реакций высокотемпературного разложения эпидота. Приложению экспериментальных данных к анализу условий образования природных эпидот–гранатовых парагенезисов посвящена специальная работа (Граменицкий и др., 1976).

ЛИТЕРАТУРА

- Граменицкий Е.Н., Аранович Л.Я., Кононов О.В. Петрология скарнов Тырныаузского месторождения. – Вестн. МГУ, 1976, № 1.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1. "Мир", 1965.
- Калинин Д.В., Шведенков Г.Ю. Влияние избытка CaCO₃ на скорость гидротермальной реакции синтеза в системе CaCO₃ – Fe₂O₃ – SiO₂ – 5% раствор NaCl. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1969–1970). "Наука", 1971.
- Калинина М.Е., Гилева К.Г., Хомутова Е.Г. Микроанализ силикатов. – В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. "Наука", 1966.
- Кеппежинская К.Б., Хлестов В.В. Статистический анализ минералов группы эпидота. "Наука", 1971.
- Лебедев В.И., Нагайцев Ю.В., Чернышова В.Ф. К вопросу о зависимости свойств гранатов от их химического состава. – Записки Всес. мин. об-ва, 1967, 96, № 2.
- Перчук Л.Л. Равновесия порообразующих минералов. "Наука", 1970.
- Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло К.Б. Кристаллохимия трансформационных превращений глинистых минералов. – Записки Всес. мин. об-ва, 1973, серия II, ч. 102, вып. 2.
- Челишев Н.Ф. Ионнообменные свойства минералов. "Наука", 1973.
- Шмулович К.И., Моисеева Л.С., Доккина Т.Н. Синтез и параметры элементарной ячейки гранатов ряда гроссуляр – андрадит. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. "Наука", 1975.
- Юников Б.А. О возможности определения состава граната гроссуляр–андрадито-

- вого ряда по параметру элементарной ячейки. - Труды Горно-геол. ин-та УФАН СССР, 1961, вып. 56, сб. 5.
- Aramaki K., Roy P. A new polymorph of Al_2SiO_5 and further studies in the system $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. - Amer. Miner., 1963, 48, p.1322.
- Boetcher A.L. The system $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ at high pressure and temperature. - J. Petrol., 1970, 11, p.337-379.
- Carr N., Gyfe W. New data on the system $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1960, 21, p.99.
- Ehlers E.G. An investigation of the stability relations of the Al - Fe members of the epidote group. - J. Geol., 1953, 61, p.231.
- Eugster H.P., Wones D.R. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. - J. Petrol., 1962, 3, p.82-125.
- Even G., Juteau T., Montanari R. Etude chimico-minéralogique de l'andradite. - Bull. Soc. Franç. Miner. Cristallogr., 1973, 96, p.63-66.
- Franck E.U. Hochverdichteter Wasserdampf; Ionendissociation von HCl, KON und H_2O in überkritischen Wasser. - Z. Phys. Chem., 1956, 8, S.192-206.
- Gyfe W. Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region. - J. Geol., 1960, 68, N 5.
- Hays J.F. Lime - alumina - silica. - Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1967, 65, p.234-239.
- Holdaway M.J. Thermal stability of Al - Fe epidote as a function of f_{O_2} and Fe-content. - Contr. Miner. Petrol., 1972, 37, N 4.
- Kennedy G.C. Pressure - volume - temperature relations in water at elevated temperatures and pressures. - Amer. J. Sci., 1950, 248, p.540-564.
- Liou J.G. Synthesis and stability relations of epidote, $Ca_2Al_2Fe \cdot Si_3O_{12}(OH)$. - J. Petrol., 1973, 14, N 3.
- Merrin S. Synthesis of epidote and its apparent P-T stability curve. - Bull. Amer. Geol. Soc., 1960, 12, p.1929.
- Myer G.H. New data on zoisite and epidote. - Amer. J. Sci., 1966, 264, N 5.
- Newton R.C. The thermal stability of zoisite. - J. Geol., 1965, 73, N 3.
- Newton R.C. Some calc - silicate equilibrium relations. - Amer. J. Sci., 1966, 264, N 3.
- Novak G.H., Gibbs G. The crystal chemistry of the silicate gemats. - Amer. Miner., 1971, 56, N 5-6.
- Perchuk L.L., Ryabchikov I.D. Mineral equilibria in the system nepheline - alkali feldspar - plagioclase and their petrological significance. - J. Petrol., 1968, 9, N 1.
- Pistorius C.W.F.T., Kennedy G.C. Stability relations of grossularite and hydrogrossularite at high temperatures and pressures. - Amer. J. Sci., 1960, 258, p.247-257.
- Pistorius C.W.F.T., Kennedy G.C., Sourirajan S. Some relations between the phases anorthite, zoisite and lawsonite at high temperatures and pressures. - Amer. J. Sci., 1962, 260, p.44-56.
- Poty B., Holland H.D., Borcsik M. Solution - mineral equilibria in the system $MgO - SiO_2 - H_2O - MgCl_2$. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 1972, 36, N 10.
- Sastri G.G.K. Determination of the end-member composition of garnets from their physical properties. - Rec. Geol. Sur. India, 1962, pt 4.
- Scinner B.I. Physical properties of end-members of the garnet group. - Amer. Miner., 1956, 41, p.428-436.
- Winkler H.G.F., Nitsch K.H. Zoisitbildung bei der experimentalen Metamorphose. - Naturwissenschaften, 1962, 49, S.605.
- Winkler H.G.F., Nitsch K.H. Bildung von Epidote. - Naturwissenschaften, 1963, 50, S.612-613.

Н. И. БЕЗМЕН, Л. Б. ГРАНОВСКИЙ, Л. В. СИПАВИНА

РАВНОВЕСИЕ ПИРРОТИНА С МАГНЕТИТОМ КАК ИНДИКАТОР РЕЖИМА КИСЛОРОДА В ЭКСПЕРИМЕНТЕ

В настоящее время разработаны несколько методов контроля режима кислорода в эксперименте. Существует большое число работ, в которых фугитивность кислорода задавалась буферными смесями по двухампульной методике Эйгстера и Уонса (Eugster, Wones, 1962), основанной на диффузии водорода через платиновую либо серебряно-палладиевую мембрану. При 700°C для диффузии 1 мг водорода через платиновую ампулу с толщиной стенок 0,02 мм с площадью поверхности 1 см² требуется 50 час, при 500°C – около 700 час, а при 400°C – примерно 10 000 час (Shaw, 1967). Таким образом, вследствие резкого замедления прохождения водорода через мембрану при снижении температуры достигнуть равновесных условий при температурах ниже 500°C трудно. Кроме того, буферная методика не позволяет точно определять положение равновесий, имеющих наклон, близкий к буферным кривым.

При изучении фазовых соотношений в безводных системах при высоких температурах (>900°C) регулирование фугитивности кислорода часто осуществляется газовыми смесями CO₂ – CO.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ

О возможности использования пирротина как индикатора химического потенциала кислорода (μ_{O_2}) впервые сообщается в работе П. Тулмина и П.Б. Бартона (1968), которые экспериментально в системе FeS – S₂ получили зависимости, связывающие состав пирротина, летучесть серы, активность FeS и температуру:

$$\lg f_{S_2} = (70,03 - 85,83N)(1000/T - 1) + 39,30 \sqrt{1 - 0,998N^2} - 11,91; \quad (1)$$

$$\lg a_{FeS} = 85,83(1000/T - 1)(1 - N + \ln N) + 39,30 \sqrt{1 - 0,998N^2} - 39,23 \text{th}^{-1} \sqrt{1 - 0,998N^2} - 0,002. \quad (2)$$

Здесь f_{S_2} – летучесть серы; N – мольная доля FeS в пирротине; a_{FeS} – активность FeS; T – абсолютная температура.

Поскольку мольные объемы пирротинов в системе FeS – S₂ являются линейной функцией состава (Haraldsen, 1937), парциальные мольные объемы FeS и S₂ постоянны, и активности FeS в пирротине не зависят от давления.

Полученные термодинамические характеристики пирротина позволяют рассчитывать соотношения его с магнетитом в зависимости от химического потенциала кислорода и температуры, в общих чертах рассмотренные в работе А.А. Маракушева и Н.И. Безмена (1972).

На диаграмме μ_{O_2} – T системы Fe – S – O (табл. 1; рис. 1) поле устойчивости пирротина¹ охватывает большой интервал по химическому потенциалу

¹ Приняты следующие условные обозначения: Hem – гематит; Min – миннесотаит; Mgt – магнетит; Wu – вюстит; Py – пирит; Prt – пирротин; Q – кварц; For – форстерит; Fa – фаялит; S – сера.

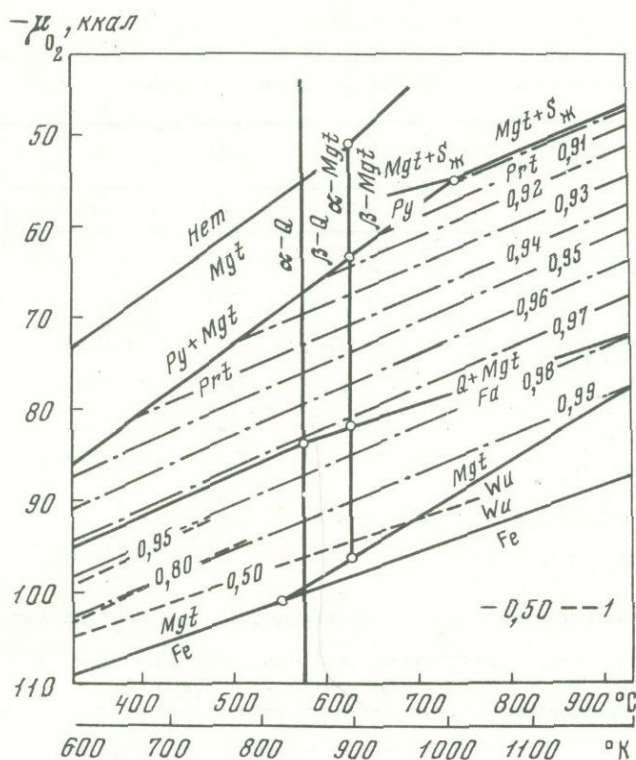


Рис. 1. Диаграмма $\mu_{O_2} - T$ системы Fe-S-O. Состав пирротина показан мольной долей N_{FeS} . $P_{обм} = 1000$ атм
 I - линии равного отношения $P_{H_2O}/P_{фл}$

кислорода; несколько ниже гематит-магнетитового равновесия и до равновесия магнетита с металлическим железом. Состав пирротина изменяется по реакции смещенного равновесия: пирротин I + $O_2 \rightarrow$ пирротин II + магнетит (железистость пирротина I > пирротина II).

Расчет равновесного химического потенциала кислорода для пирротинов с различным содержанием железа в ассоциации с магнетитом проводили с использованием обменной реакции:



$$\Delta G_{T,P} = -RT \ln \frac{a_{Fe_3O_4}^{0,5}}{a_{FeS}^{1,5}} - RT \ln \frac{f_{S_2}^{0,75}}{f_{O_2}},$$

где $\Delta G_{T,P}$ - свободная энергия реакции при заданных температуре и общем давлении (см. табл. 1); $a_{Fe_3O_4}$, a_{FeS} - активности магнетита и минала FeS в пирротине; f_{S_2} и f_{O_2} - фугитивности серы и кислорода; R - газовая постоянная.

Так как $a_{Fe_3O_4}$ в магнетите равна 1,

$$\Delta G_{T,P} = -0,75 RT \ln f_{S_2} + 1,5 \ln a_{FeS} + RT \ln f_{O_2}. \quad (4)$$

Принимая во внимание, что:

$$\mu_{O_2} = RT \ln f_{O_2},$$

Таблица 1

Равновесия в системе Fe - S - O и некоторые буферные реакции, рассчита

Реакция	$\Delta G_{T,P}$, ккал			
	298°K	400	500	600
$4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$	93,907	86,967	80,157	73,321
$1,5 \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{Fe}_3\text{O}_4$	121,269	117,162	113,217	109,371
$3 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2$	110,692	105,303	100,161	95,201
$2 \text{Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{NiO}$	101,148	96,588	92,204	87,974
$\text{Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_{1-x}\text{O}^*$	-	-	-	-
$\text{Fe}_{1-x}\text{O} + \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	-	-	-	-
$\text{Fe}_{1-x}\text{S} + \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS}_2^{**}$	-	-	-	86,150
$1,5 \text{FeS} + \text{O}_2 = 0,5 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,75 \text{S}_2$	-	-	-	66,794

* Реакции с вюститом рассчитаны по экспериментальным данным Кофстада и

** Реакции с пирротиним рассчитаны по данным П. Тулмина и П.Б. Бартона

получаем

$$\mu_{\text{O}_2} = \Delta G_{T,P} + 0,75 RT \ln f_{\text{S}_2} - 1,5 RT \ln a_{\text{FeS}} \quad (5)$$

Подставляя в последнее выражение предварительно рассчитанные по уравнениям (1) и (2) для пирротинов различного состава a_{FeS} и соответствующие значения f_{S_2} , находим μ_{O_2} (табл. 2; см. рис. 1).

Когда изучаемая реакция с участием магнетита проходит в поле пирротина, по его составу, который легко определяется рентгенографическим методом (Arnold, 1962), можно определить равновесный химический потенциал кислорода.

Таблица 2

Состав пирротина в ассоциации с магнетитом как функция химического потенциала кислорода и температуры при $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

Состав пирротина (N_{FeS})	μ_{O_2} , ккал						
	600°K	700	800	900	1000	1100	1200°K
1,00	109,450	105,622	102,048	-	-	-	-
0,99	102,902	98,632	94,379	90,389	86,455	82,535	78,618
0,98	98,493	93,883	89,418	85,194	81,027	76,864	72,701
0,97	94,687	89,929	85,374	81,026	76,739	72,476	68,216
0,96	91,168	86,335	81,710	77,311	72,945	68,618	64,304
0,95	87,826	82,858	78,308	73,872	69,508	65,179	60,866
0,94	-	79,711	75,396	71,013	66,696	62,422	58,168
0,93	-	-	72,038	67,682	63,406	59,175	54,986
0,92	-	-	-	64,885	60,553	56,133	51,812
0,91	-	-	-	-	58,188	53,895	49,551
0,90	-	-	-	-	-	51,805	48,002

нные по термодимическим и экспериментальным данным при $P_{\text{общ}} = 1000$ атм

$\Delta G_{T,P}$, ккал

700	800	900	1000	1100	1200°K
66,359	59,189	51,637	44,189	37,016	29,807
105,631	101,993	-	-	-	-
90,534	86,250	82,475	78,966	75,554	72,210
83,758	79,594	75,464	71,354	67,270	63,168
-	-	98,620	95,150	91,720	88,275
-	-	96,430	90,350	84,272	78,121
-	71,510	-	56,380	-	-
65,157	63,250	61,776	58,940	57,533	-

Хеда (Kofstad, Hed, 1968).
(1968).

По отношению к основным породообразующим системам, согласно классификации Д.С. Коржинского (1973), сера является безразличным компонентом, т.е. ее добавление приводит к образованию пирротина без изменения фазовых соотношений. С другой стороны, в присутствии таких компонентов, как SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , MgO , CaO , Na_2O , K_2O и др., вариантность системы $\text{Fe} - \text{S} - \text{O}$ также не меняется, так как их вхождение в пирротин и магнетит в ассоциации с железо-магнезиальными алюмосиликатами, особенно при низких температурах и μ_{O_2} , ничтожно мало.

Наиболее перспективно использование предлагаемой методики для изучения дивариантных реакций, связывающих составы сосуществующих фаз при различных температурах и μ_{O_2} .

СООТНОШЕНИЕ $P_{\text{H}_2\text{O}}$ И $P_{\text{общ}}$ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА КИСЛОРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ

При изучении окислительно-восстановительных равновесий с участием водородсодержащих $\text{Fe} - \text{Mg}$ силикатов (реакций дегидратации и гидратации) большое значение приобретает соотношение $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в эксперименте. Методически в большинстве случаев общее давление в опытах равняется давлению на флюид, равновесие компонентов в котором описывается уравнениями:



$$K_p = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot a_{\text{H}_2}} = -\exp \frac{\Delta G_{T,P}}{RT},$$

где K_p - константа равновесия; $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{H_2} , a_{O_2} - активности водяного пара, водорода и кислорода при T и P эксперимента; $\Delta G_{T,P}$ - свободная энергия реакции; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура.

Таблица 3

Расчет химического потенциала кислорода в зависимости от давления водорода при $P_{\text{фл}} = 1$ кбар, по методике Шоу (Shaw, 1967)

$P_{\text{H}_2\text{O}}$, бар	P_{H_2} , бар	μ_{O_2} , ккал		
		300°C	400	500°C
950	50	- 100,0	- 95,9	- 90,8
900	100	- 101,7	- 97,9	- 93,0
800	200	- 103,4	- 99,8	- 95,3
700	300	- 104,4	-101,1	- 96,7
600	400	- 105,1	-101,9	- 97,8
500	500	- 105,4	-102,6	- 98,7

В табл. 3, 4 приведены рассчитанные величины химического потенциала кислорода при заданных соотношениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и P_{H_2} во флюиде ($P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}}$) в большом интервале температур (300–800°C) и давлений (1–3 кбар). Расчет проводили по схеме, приведенной в работе Шоу (Shaw, 1967), с применением более новых данных по воде (Burnham et al., 1969), по водороду и по системе $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Перчук, 1973).

На рис. 1 видно, что при μ_{O_2} ниже кварц-фаялит-магнетитового буфера за счет восстановления воды резко увеличивается давление водорода в газовой смеси и уменьшается – водяного пара.

При высоких отношениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{фл}}$ (>0,5) увеличение общего давления приводит к незначительному изменению μ_{O_2} , в то время как при низких их отношениях (<0,1) химический потенциал кислорода значительно возрастает

Таблица 4

Соотношение парциальных давлений и фугитивностей H_2 и H_2O (в бар) в ратурах и давлениях на флюид

Температура, °C	$P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{фл}}$	$P_{\text{фл}} = 1000$ бар		
		$f_{\text{H}_2\text{O}}$	f_{H_2}	μ_{O_2}
400	0,5	238,9	489,0	102,3
	0,2	197,3	851,2	104,3
	0,1	151,8	986,9	105,4
500	0,5	387,4	489,6	98,7
	0,2	273,1	843,2	101,2
	0,1	178,1	972,5	102,9
700	0,5	571,5	490,0	92,1
	0,2	331,5	831,2	96,3
	0,1	182,9	953,1	99,1
800	0,5	610,6	490,0	89,2
	0,2	326,5	825,6	94,1
	0,1	169,6	945,0	97,5

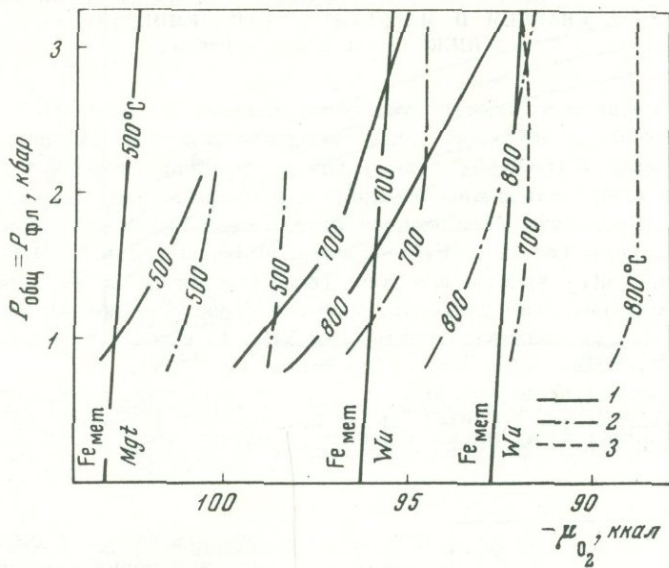


Рис. 2. Влияние общего давления, температуры и химического потенциала кислорода на соотношение $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{фл}}$

$$1 - P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{фл}} = 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,5$$

(рис. 2). Последнее обстоятельство имеет большое значение при анализе флюидного режима формирования гилербазитов: несмотря на резко восстановительные условия (значительное преобладание водорода во флюиде), химический потенциал кислорода при высоких общих давлениях допускает образование окисленных форм железа (FeO).

зависимости от химического потенциала кислорода (в ккал) при разных темпе-

$P_{\text{фл}} = 2000$ бар			$P_{\text{фл}} = 3000$ бар		
$f_{\text{H}_2\text{O}}$	f_{H_2}	μ_{O_2}	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	f_{H_2}	μ_{O_2}
885,9	1108,2	98,4			
853,7	2052,0	100,3			
840,0	2416,5	100,9			
1386,8	1078,9	91,8	2206,0	1780,1	91,9
1196,3	1934,4	94,6	2126,0	3373,2	94,5
838,2	2257,2	96,5	2068,8	4008,2	95,3
1475,5	1068,1	88,8	2391,4	1744,8	88,8
1093,9	1892,0	92,5	2226,0	3247,2	91,8
712,3	2199,6	95,0	1997,0	3847,5	92,9

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ ОЛИВИНА
С КВАРЦЕМ И МАГНЕТИТОМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ
НИЖЕ 500° С И $P_{\text{общ}} = 1000$ атм

Опыты проводили в золотых запаянных ампулах объемом 0,7 - 0,8 см³, которые помещали в автоклав. Общее давление задавали заполнением автоклава, оно составляло 1000 ± 50 атм. Температуру поддерживали с точностью до $\pm 5^\circ\text{C}$. После опыта автоклавы опускали в проточную воду (закалка).

В качестве исходных компонентов использовали Fe металлическое (ос. ч.), серу элементарную (ос. ч.), FeO кристаллический (ос. ч.), MgO кристаллический (ос. ч.), SiO₂ кристаллический (ос. ч.) и пирротин (от троилита до Fe_{0,85}S), предварительно синтезированный в "сухих" условиях из элементов при 700°C. Ампулы заливали раствором NH₄Cl (1 вес. %), объем которого значительно превышал объем исходной смеси (25 : 1).

Фазовый анализ проводили методами рентгенографии. Порошкограммы снимали на дифрактометре ДРОН-1 (FeK_α-излучение) и сравнивали с дифрактограммами гомогенных фаз, синтезированных из окислов.

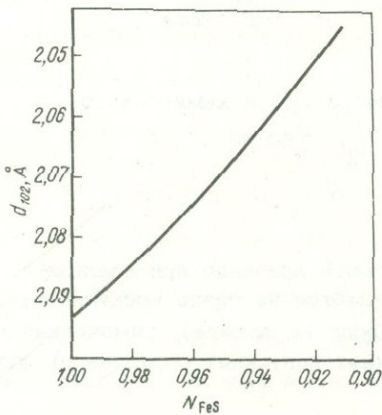
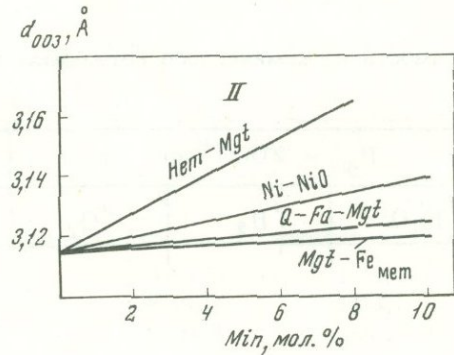
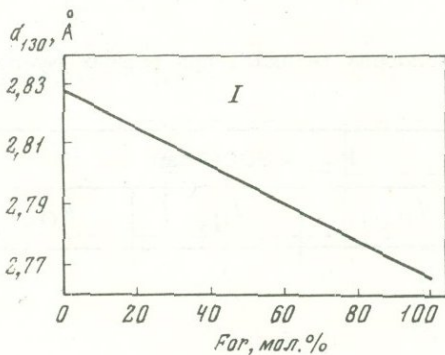


Рис. 3. Зависимость d_{102} от состава пирротина (N_{FeS} численно равна удвоенной атомной доле Fe)

Рис. 4. Кривые межплоскостное расстояние - состав, полученные при фиксированных значениях химического потенциала кислорода

I - для оливинов (Fisher, 1966);
II - для талька (Forbes, 1969)



Содержание железа в пирротине, оливине и тальке находили по кривым состав - межплоскостное расстояние (Arnold, 1962; Fisher, 1966; Forbes, 1969; рис. 3,4). Профиль пика прописывался на дифрактометре TUR-M62 (CoK_α-излучение с шагом 0,01° в шкале θ). Центр тяжести рефлекса рассчитывали с помощью ЭВМ. точность определения состава пирротина $\pm 0,0014 N_{\text{FeS}}$.

Химический потенциал кислорода, который регулировался в эксперименте изменением отношения Fe к сере в исходной навеске или составом исходного

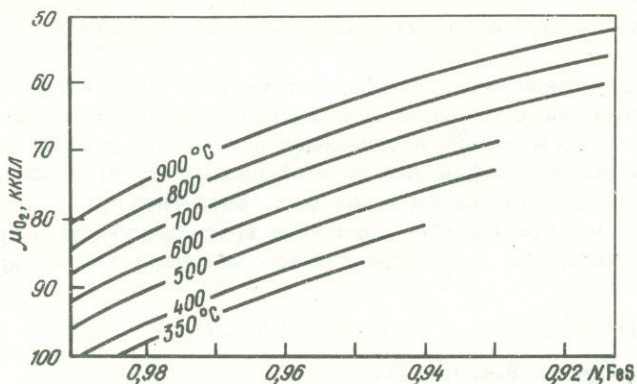


Рис. 5. Зависимость состава пирротина в ассоциации с магнетитом от химического потенциала кислорода и температуры. $P_{\text{общ}} = 1000$ атм

пирротина, находили по содержанию железа в пирротине (после опыта) с применением рассчитанных данных (рис. 5; см. табл. 2) с точностью $\pm (0,3-1,0)$ ккал.

В настоящее время нет надежной методики определения равновесных условий при экспериментальном изучении реакций с участием минералов переменного состава. В наших опытах при метастабильном образовании фазы, как правило, наблюдалась негомогенность ее по составу, которая легко фиксируется по профилю пика на рентгенограмме: пик приобретает асимметричную уширенную форму, осложненную дополнительными максимумами. Пирротин и оливин в большинстве опытов имели рефлексы правильной формы, по которым определяли их состав. Тальк, присутствующий во многих опытах, даже в ассоциации с оливином очень высокой железистости (Fa_{96}) при больших временных выдержках (около двух месяцев) сохранялся метастабильно (табл. 5). Метастабильная кристаллизация талька подтверждается не только неправильной формой его рефлекса (003), но и изменением содержания железа в зависимости от μ_{O_2} при постоянной температуре. На рис. 6 видно, что максимальная железистость талька при избытке магнетита и кремнезема соответствует появлению оливина при снижении потенциала кислорода, при дальнейшем уменьшении μ_{O_2} тальк

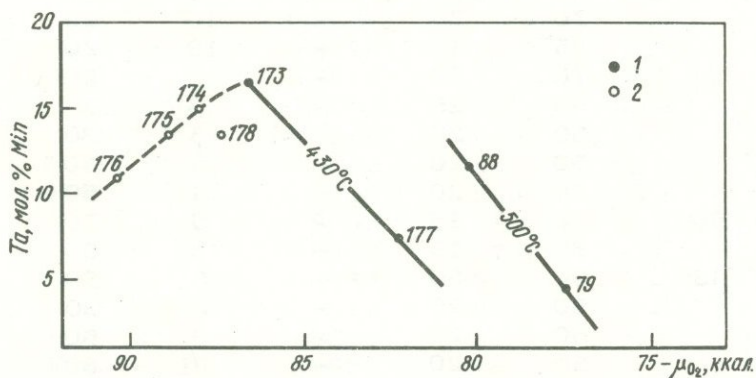


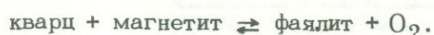
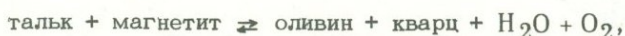
Рис. 6. Влияние химического потенциала кислорода на железистость талька в ассоциации с кварцем и магнетитом

1 - опыты, в которых получены тальк, кварц и магнетит; 2 - опыты с метастабильной кристаллизацией талька (преобладают оливин, кварц и магнетит)

становится все более магнезиальным, что противоречит общим закономерностям.

В наших опытах равновесие талька с оливином в присутствии магнетита и кварца осуществлялось с помощью непосредственного синтеза минералов из окислов, что не совсем строго в отношении достижения равновесных условий. В связи с этим полученные данные по этой реакции носят предварительный характер и в основном относятся к методике эксперимента.

Оливин с кварцем при избытке магнетита кристаллизовались при 500 и 430°C в узком интервале μ_{O_2} , ограниченном моновариантными кривыми (рис. 7; см. табл. 5):



Несмотря на многочисленные попытки, при различных соотношениях исходных компонентов, ассоциация оливина с кварцем и магнетитом при 410, 400 и 300°C не была получена: на рентгенограммах фиксировались серпентин + тальк + магнетит, серпентин + оливин + магнетит, оливин + магнетит, серпентин + магнетит и оливин + тальк без магнетита.

Железистость оливина в поле устойчивости его с кварцем и магнетитом изменяется в зависимости от потенциала кислорода и температуры (рис. 8) в соответствии с дивариантной реакцией: оливин I + O₂ → оливин II + кварц + магнетит (железистость оливина I > оливина II). При этом максимальное содержание магнезиального компонента в оливине в изучаемой ассоциации достигает при 430°C около 25 мол.%, при 500°C – около 35 мол.% (см. рис. 7, 8).

Таблица 5

Результаты опытов по изучению дивариантного равновесия оливин – кварц –

№ опыта	t, °C	Исходные компоненты, мг					
		Fe	S	FeO	MgO	SiO ₂	FeS
80	500	25	25	-	10	20	-
17		-	15	45	10	15	-
76		40	20	-	10	20	-
79		20	20	-	10	20	-
88		35	15	-	10	20	-
183		70	30	-	3	50	-
185		50	25	-	5	30	-
186		50	25	-	3	30	-
184		50	20	-	5	30	-
181		50	20	-	4	50	-
180	500	50	15	-	5	50	-
189		80	15	-	3	50	-
177	430	50	30	-	5	50	-
173		50	25	-	5	30	-
178		50	20	-	3	50	-
174		50	20	-	5	30	-
175		50	15	-	3	30	-
146		70	-	-	5	50	70
176		50	10	-	3	30	-
156		50	-	-	6	45	50

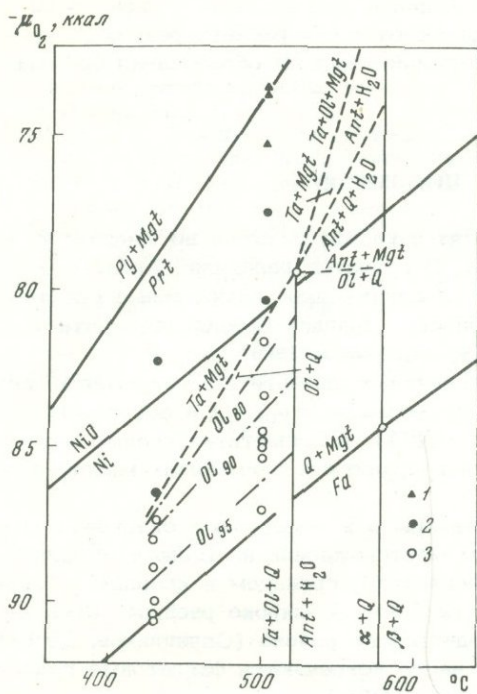


Рис. 8. Изменение железистости оливина в зависимости от химического потенциала кислорода в ассоциации с кварцем и магнетитом при температурах 430 (1) и 500°C (2)

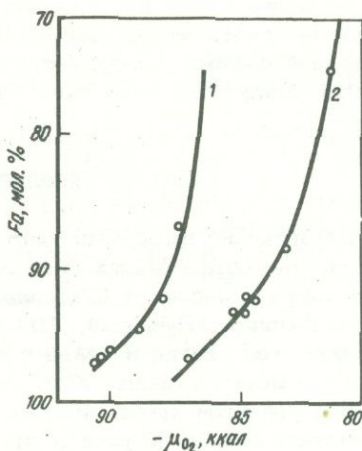


Рис. 7. Равновесие $Ol-Q-Mgt$ при температурах 430-500°C. Реакции с *Ant* нанесены схематически по данным Форбса (Forbes, 1971) и Э. Хеллнера и др. (1967). $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000$ атм
1 - $Ta + Mgt$; 2 - $Ta + Q + Mgt$;
3 - $Ol + Q + Mgt$

магнетит при температурах 500 и 430°C и $P_{общ} = 1000$ атм

Продолжительность опыта, сутки	Полученная ассоциация + магнетит	Состав пирротина (N_{FeS})	μ_{O_2} ккал	Состав оливина (Fa, мол.%)	Состав галька (Min , мол.%)
24	Ta, Py (сл.)	0,9305	73,4	-	3,0
20	Ta, Py (сл.)	-	73,6	-	0,2
24	Ta, Q	0,9440	77,5	-	4,5
24	Ta	0,9364	75,2	-	1,8
60	Ta, Q, Ol (сл.)	0,9523	80,3	-	(11,6)
61	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9560	81,6	75,2	-
61	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9608	83,3	88,4	-
61	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9650	84,8	92,0	-
61	Ol, Q	0,9640	84,5	92,2	-
61	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9652	84,9	93,1	-
61	Ol, Q	0,9662	85,3	93,2	-
61	Ol, Q	0,9708	87,0	96,6	-
60	Ta, Q	0,9484	82,3	-	7,5
60	Ta, Q, Ol (сл.)	0,9610	86,5	-	(16,5)
60	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9632	87,4	86,8	(13,5)
60	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9650	88,0	92,2	(15,0)
60	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9675	88,9	94,4	(13,5)
31	Ol, Q	0,9704	90,0	96,0	-
60	Ol, Q, Ta (сл.)	0,9715	90,4	96,6	(11,0)
45	Ol, Q	0,9720	90,6	97,0	-

Наиболее высокожелезистые разности оливина расположены вблизи кварц-фаялит-магнетитового равновесия в пределах точности расчета реакции, определяемой ошибкой калориметрического изучения теплоты образования фаялита ($\pm 1,1$ ккал; Robie, Waldbaum, 1968).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Парагенезис высокожелезистого оливина с кварцем описан во многих геологических образованиях кислого состава. В гранитах рапакиви Каневского и Черкасского массивов (Украина) фаялит образует микропйкритовые сростания с кварцем (Луцицкий, 1912). В сибирских трапах нередко совместно наблюдаются оливин и кварц с магнетитом (Соболев, 1933).

Железистые оливины встречаются в гранитных пегматитах, например в пегматите гранитов хребта Негаих в бассейне Колымы ($Fa_{95,9}$), в зональном пегматите Барнет Коунти в штате Техас (США), в пегматитах гранитного массива Брессаоне в Северной Италии и в гранитных пегматитах многих других стран (Минералы, 1972).

Железистые разности оливинов установлены в железорудных скарновых месторождениях. В Мысовском железорудном месторождении на Байкале фаялит ($Fa_{93,3}$) сопровождается магнетитом, грюнеритом, гранатом и кварцем (Смирнов, 1930). Оливин меньшей железистости ($Fa_{78,3}$) широко распространен в скарнах на Первом Северном руднике Ивдельского района (Овчинников, 1949). В Верхнеколымском оловорудном районе часто встречаются фаялитовые грейзены, образовавшиеся по гранитам (Грачева, 1966).

Перечисляя описанные парагенезисы высокожелезистых оливинов с кварцем и магнетитом в различных породах, мы стремились подчеркнуть, что, во-первых, рассматриваемая ассоциация нередко встречается в природе и, во-вторых, по геологическим данным, она может кристаллизоваться в изученном интервале температур.

Полученные экспериментальные результаты в совокупности с данными температурного режима (например, с температурами гомогенизации микровключений в кварце и оливине) могут характеризовать окислительно-восстановительные условия кристаллизации оливина в парагенезисе с кварцем и магнетитом.

ЛИТЕРАТУРА

- Грачева О.С. Фаялитовые и сидерофиллитовые грейзены Верхнеколымского региона. - Записки Всес. мин. об-ва, 1966, 95, № 5.
- Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. "Наука", 1973.
- Луцицкий В.И. Рапакиви Киевской губернии и породы, его сопровождающие. Варшава, 1912.
- Маракушев А.А., Безмен Н.И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. "Наука", 1972.
- Минералы. Справочник. Т. III, вып. 1. "Наука", 1972.
- Овчинников Л.Н. Феррогортонолит из скарнов Первого Северного рудника. - Докл. АН СССР, 1949, 67, № 6.
- Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. "Наука", 1973.
- Смирнов С.С. Минералогические заметки. - Изв. Главн. геол.-разв. упр., 1930, 49, № 2.
- Соболев В.С. Кварц-фаялитовый диабаз-пегматит (река Н. Тунгуска). - Записки Всес. мин. об-ва, 1933, 62, № 2.
- Тулмин П., Бартон П.Б. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. - В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. "Мир", 1968.
- Хеллнер Э., Хинриксен Т., Зейферт Ф. Исследование смешанных кристаллов минералов метаморфических пород. - В кн.: Природа метаморфизма. "Мир", 1967.
- Arnold R. C. Equilibrium relations between pyrrhotine and pyrite from 325° to 743°C. - Econ. Geol., 1962, 75, p. 72-90.
- Burnham C. W., Hollway J. R., Dawis N. F. Thermodynamical properties of water to 1000°C and 10000 bars. - Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1969.

- Eugster H.P., Wones D.S. Stability relations of ferruginous biotite, annite. - *J. Petrol.*, 1962, 3, p.82-125.
- Fisher G.W. Fe-Mg olivine solid solutions. - *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1966, 65.
- Forbes W. Unit cell parameters and optical properties of talk on the join $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 - Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$. - *Amer. Miner.*, 1969, 54, p.1399-1408.
- Forbes W. Iron content of talk in the system $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 - Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$. - *J. Geol.*, 1971, 79, p.63-74.
- Haraldsen H. Eine thermomagnetische Untersuchung der Umwandlungen im Troilit-pyrrhotin-Gebiet des Eisenschwefel-Systems. - *Z. Anorg. Chem.*, 1937, 231, p.78-96.
- Kofstad P., Hed A. Defect structure model for wüstite. - *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, p.102-104.
- Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K (25°C) and atmosphere (1,013 bars) pressure and higher temperatures. *US Geol. Surv.*, 1968.
- Shaw H.R. Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments. - *Res. Geochem.*, 1967, 2, p.521-541.

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДЕЙТЕРОАНАЛОГОВ ВОДЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 500 бар И ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 550°C

В работе, посвященной исследованию молекулярных спектров H_2O при закритических давлениях и температурах (Горбатый и др., 1971), впервые было показано, что молекулярные спектры воды могут быть использованы для характеристики агрегатного состояния воды в закритической области. В связи с несовершенством примененной тогда методики результаты рассматривались как предварительные, поскольку они позволили убедиться только в принципиальной пригодности выбранного метода.

В настоящей работе сделана более серьезная попытка определить границы устойчивости газоподобной, жидкоподобной и "флюидной" надкритических фаз воды по колебательно-вращательным спектрам растворов HDO в D_2O на основе оценки характера и количества вращательного движения молекул. Наряду с освещением этого, наиболее интересного для геологических приложений вопроса полученные экспериментальные данные позволили установить некоторые не совсем обычные факты и закономерности, которые, возможно, смогут оказать помощь в понимании строения жидкой воды и плотного водяного пара.

В эксперименте использовали несколько видоизмененную кювету переменной толщины с сапфировыми окнами (Бабашов и др., 1970). Изменения, внесенные в конструкцию, позволили устранить ее основной недостаток, который препятствовал точному измерению толщины поглощающего слоя. Кроме того, применен новый тип уплотнения сапфировых окон, что существенно повысило надежность работы кюветы при высоких температурах и давлениях: кювета выдержала испытания при температуре 625°C и давлении 700 бар. Кратковременные эксперименты возможны, по-видимому, при несколько более высоких параметрах. Давление от внешнего источника задавали с точностью ± 5 бар и термостатирование осуществляли с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Спектры пропускания регистрировали на спектрофотометре UR-20 в цифровой форме с шагом 5 см^{-1} . Ширина щели около 10 см^{-1} . В первой серии опытов получены спектры 4%-ного раствора HDO в D_2O , причем в каждом опыте спектры снимали при двух различных толщинах поглощающего слоя. Разность этих толщин измеряли для каждой пары спектров с точностью ± 1 мкм. Затем для тех же параметров P и t снимали вторую серию спектров, на этот раз D_2O (99,8 мол.% D_2O). Таким образом, для каждой экспериментальной точки получены четыре спектра, из которых на ЭВМ рассчитывали спектры коэффициентов экстинкции HDO и D_2O . Более подробно конструкция установки и методика измерения коэффициентов экстинкции будут описаны в последующих публикациях.

В исследованной области ИК-спектра от 2800 до 4250 см^{-1} для растворов HDO в D_2O наблюдаются две сильные полосы поглощения. Первая, с максимумом около 3400 см^{-1} , относится к антисимметричному валентному колебанию ν_3 молекулы HDO . Другую полосу мы отнесли к составному колебанию ($\nu_2 + \nu_3$), т.е. к сумме деформационного и антисимметричного валентного колебаний молекулы D_2O . Поведение этих двух полос при высоких температурах и давлениях ранее никем не изучалось. Хотя эти полосы заметно накладываются одна на другую, благодаря разработанной методике удалось получить спектры коэффициентов экстинкции для той и другой полосы в отдельности. Эти спектры удачно дополняют друг друга. Валентное колебание ν_3 очень чувствительно к количеству и энергетическим характеристикам водородных связей и может поэтому дать много полезных сведений о структуре воды, но, с дру-

гой стороны, это усложняет интерпретацию спектров, когда задача сводится к установлению агрегатного состояния. Составное колебание ($\nu_2 + \nu_3$), наоборот, мало подвержено влиянию водородного связывания и поэтому, как будет показано дальше, с успехом может быть применено именно для характеристики агрегатного состояния.

Спектры обеих полос получены при изобарическом нагреве до температур 400°C при давлении 100 бар и до 550°C при закритических давлениях 250 и 500 бар, а также при нагреве по изохоре, отвечающей удельному объему 4,74 см³/г, до температуры 550°C. Основные результаты исследований и часть спектров, относящихся к изучению валентного колебания ν_3 H₂O, опубликованы ранее (Бондаренко, Горбатый, 1973), и здесь мы ограничимся только некоторыми, наиболее интересными выводами из этой части работы.

1. Зависимость полуширины от температуры для всех трех изобар аномальна. Для температурной зависимости полуширины, в частности, наблюдается максимум при температурах 100–125°C. Это скорее всего является следствием перераспределения интенсивности по крайней мере двух компонентов, составляющих наблюдаемый контур, и служит убедительным аргументом против "континуальной" модели в развернувшейся в последнее десятилетие дискуссии о строении воды.

2. При самых высоких достигнутых температурах и удельных объемах частота колебательной полосы далека от значений, отвечающих лишенным водородных связей молекулам.

3. Температурные зависимости параметров контура полосы ν_3 показывают, что при закритическом давлении 250 бар переход от жидкоподобной к газоподобной надкритической фазе имеет место в довольно узком интервале температур.

Прежде чем перейти к обсуждению спектров полосы ($\nu_2 + \nu_3$) D₂O в связи с агрегатным состоянием воды, следует кратко рассмотреть взаимоотношения между жидкостью и газом. Поскольку между этими фазами нет качественного различия, жидкость и газ могут быть строго охарактеризованы только тогда, когда они существуют одновременно. Выше критической точки сосуществование этих двух состояний невозможно, но совершенно ясно, что надкритическая фаза с высокой плотностью и при низкой температуре должна обладать свойствами жидкости, а при малой плотности – свойствами газа. Поэтому выбор параметров, характеризующих агрегатное состояние, особенно в закритической области, затруднителен. Состояние надкритической фазы при различных P и l должны отличаться энергией межмолекулярного взаимодействия, однако оценить ее величину непосредственно из спектральных данных практически невозможно.

В этой работе в качестве спектрального признака того или иного состояния мы принимаем количество и характер вращательного движения, предполагая, в частности для газа, участие всех молекул в инерциальном вращении, при котором в промежутках между соударениями молекулы могут совершать свободное квантованное вращение. В спектральном отношении это, как известно, отвечает наличию в спектре исследуемой полосы P - и R -ветвей. Для жидкого состояния воды постулируется отсутствие инерциального вращения, но допускается, что диффузионное вращение, когда между взаимодействиями молекулы переориентируются лишь на небольшие углы, должно иметь место. Следует оговориться, что подобное рассмотрение не всегда справедливо, поскольку проявления инерциального вращения наблюдаются в спектрах многих жидкостей. Однако для воды такое разграничение, по-видимому, допустимо.

В соответствии с этим в дальнейшем изложении мы будем придерживаться следующей терминологии. Если надкритическая фаза по спектральным признакам приближается к газовому состоянию, т.е. подавляющая часть молекул участвует в свободном инерциальном вращении, то это состояние будет называться газоподобным. При отсутствии спектральных признаков инерциального вращения состояние надкритической фазы относится к жидкоподобному.

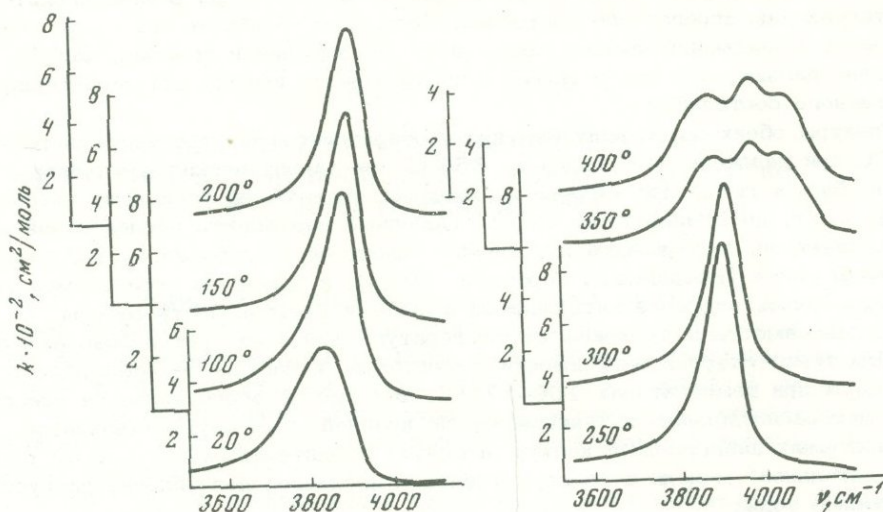


Рис. 1. Изменение контура полосы $(\nu_2 + \nu_3)D_2O$ при изобарическом нагреве (100 бар)

С изложенных позиций рассмотрим, в первую очередь, спектры полосы $(\nu_2 + \nu_3) D_2O$ при докритическом давлении 100 бар (рис. 1). Как и ожидалось, для газовой фазы при температурах 350 и 400°C наблюдаются более простые, чем для $\nu_3 H_2O$, колебательно-вращательные спектры, типичные для плотного газового состояния и имеющие три максимума, которые легко интерпретируются как огибающая P-, Q- и R-ветвей. В то же время спектры, отвечающие жидкому состоянию, не имеют особенностей, которые могли бы быть отнесены к вращательным компонентам полосы.

Здесь, кстати, следует обратить внимание на то, что разность частот максимумов, отвечающих P- и R-ветвям ($\Delta\nu_{PR}$), в спектре, полученном при 400°C, заметно больше (примерно на 25см^{-1}), чем $\Delta\nu_{PR}$ для 350°C. Такое увеличение $\Delta\nu_{PR}$ гораздо больше того, которое может быть вызвано повышением температуры на 50°C, и поэтому скорее всего означает уменьше-

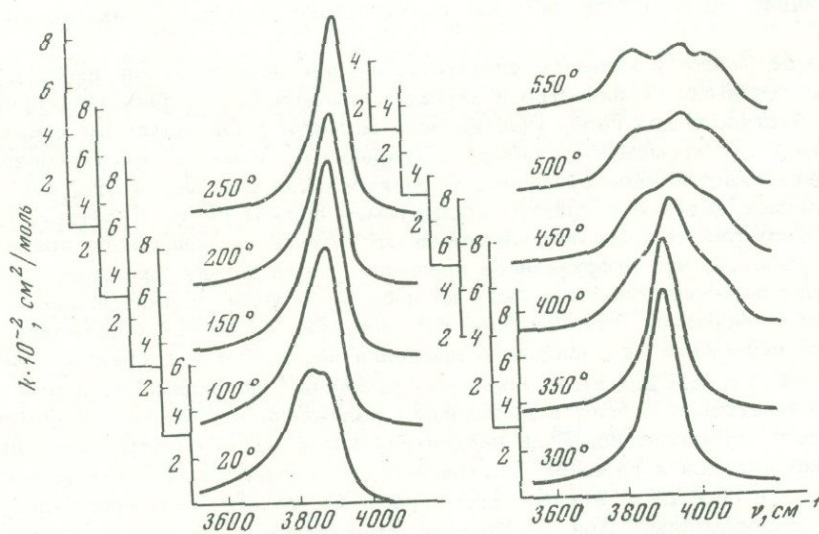
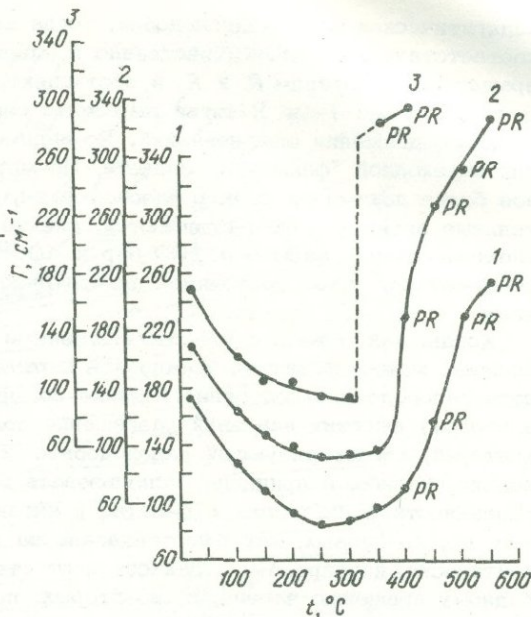


Рис. 2. Изменение контура полосы $(\nu_2 + \nu_3)D_2O$ при изобарическом нагреве (250 бар)

Рис. 3. Зависимость полуширины Γ полосы $(\nu_2 + \nu_3)D_2O$ от температуры при 500 бар (1), 250 бар (2) и 100 бар (3). Символами PR отмечены спектры, в которых определенно присутствуют P- и R-ветви



ние среднего момента инерции вращающихся частиц, которое естественно объяснить уменьшением числа ассоциированных молекул и среднего размера ассоциатов. Следовательно, плотная газовая фаза (ρ удельным объемом около $20 \text{ см}^3/\text{г}$) даже при существенном превышении температуры равновесия жидкость - газ (309°C) содержит ощутимое количество ассоциированных молекул, способных тем не менее свободно вращаться. По-видимому, и при температуре 400°C в свободном вращении участвуют не только мономерные молекулы.

Этот вывод о существовании охваченных водородной связью ассоциатов подтверждается и спектрами полосы ν_3 HDO при таких же температурах и давлениях, в которых Q-полоса имеет аномально высокую интенсивность и значительно смещена в сторону низких частот по сравнению с мономерными молекулами. В работе Г.В. Юхневича и А.А. Ветрова (1972) высказано предположение о преобладании димеров при близких к рассматриваемым нами параметрах P и t . При сравнении спектров валентных колебаний ν_3 HDO и составного колебания $(\nu_2 + \nu_3) D_2O$, полученных при давлении 100 бар, нетрудно убедиться, что последние гораздо более отчетливо отражают различие между жидкостью и газом.

Если обратиться к спектрам $(\nu_2 + \nu_3) D_2O$, полученным при закритическом давлении 250 бар (рис. 2), легко установить, что при температуре 350°C

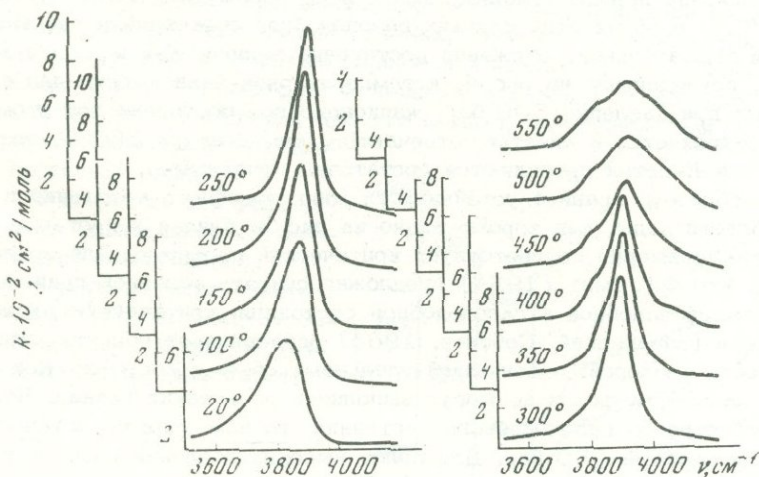


Рис. 4. Изменение контура полосы $(\nu_2 + \nu_3) D_2O$ при изобарическом нагреве (500 бар)

надкритическая фаза жидкоподобна, тогда как в контуре полосы в спектре, соответствующем 400°C , явно проявляются компоненты, отвечающие вращательным ветвям P и R , и этот спектр никак нельзя отнести к жидкости. В то же время P - и R -ветви выражены слабо, и, следовательно, доля вращательного движения еще невелика. По-видимому, такой вид спектра характерен для переходной "флюидной" области. По мере повышения температуры спектры все более похожи на спектр газовой фазы, так что при 550°C , когда вращательные ветви хорошо разрешаются, спектр практически не отличается от спектра газовой фазы при 100 бар и 400°C , и, таким образом, можно не сомневаться, что состояние надкритической фазы отвечает газоподобному.

Когда, как в только что рассмотренном случае, P - и R -ветви хорошо разрешены, можно пытаться установить параметры P и t , при которых достигается газоподобное состояние. Однако по мере удаления от критической точки в сторону высоких давлений разрешение должно ухудшаться, и тогда выбрать критерий, характеризующий газоподобное состояние, чрезвычайно затруднительно. Можно, в принципе, использовать величину $\Delta\nu_{PR}$ или отношение интенсивности колебательной Q -ветви к интенсивности вращательных компонентов, но, во-первых, как было показано на примере спектров, отвечающих докритической изобаре, $\Delta\nu_{PR}$ зависит и от степени ассоциации способных к свободному вращению частиц, а, во-вторых, при плохом разрешении P -, Q - и R -ветвей для определения указанных величин придется прибегать к весьма произвольной процедуре разложения наблюдаемого контура на составляющие его компоненты. Поэтому в качестве грубого приближения мы рассматривали общую полуширину колебательно-вращательной полосы. Температурная зависимость этой величины для трех изобар показана на рис. 3. Как видно из графика, в области температур жидкого и жидкоподобного состояний полуширина полосы непрерывно уменьшается, но с появлением вращательных компонент ее величина резко возрастает. Поскольку при температурах 350 и 400°C и давлении 100 бар спектры, несомненно, могут быть отнесены к газовому состоянию, можно приближенно считать, что когда полуширина общего контура превышает $280\text{--}300\text{ см}^{-1}$, т.е. полуширину, характерную для "газового" спектра, надкритическая фаза находится в газоподобном состоянии. Конечно, следует учитывать и чисто температурный вклад в уширение полосы. При таком допущении можно предположить, что и при 500°C и давлении 250 бар спектр отвечает существенно газоподобному состоянию.

При давлении 500 бар (рис. 4) самый высокотемпературный спектр по форме и полуширине полосы приближается к полученному при $P = 250$ бар и $t = 450^{\circ}\text{C}$, и в обоих этих случаях газоподобное состояние не достигается, хотя доля вращательного движения достаточно велика. Как можно судить по спектрам, приведенным на рис. 4, и температурной зависимости для спектров, полученных при давлении 500 бар, жидкоподобное состояние при этом давлении еще сохраняется в спектре, отвечающем температуре 350°C , но уже при 400°C P - и R -ветви проявляются достаточно отчетливо.

Таким образом, граница устойчивости жидкоподобного состояния в закритической области воды, как хорошо видно на рис. 3, близка к изотерме $360\text{--}380^{\circ}\text{C}$, т.е. примерно соответствует критической изотерме. Для сравнения напомним, что Ф.Г. Смит (1954) предложил считать условной границей, разделяющей жидкоподобное и газоподобное состояния, критическую изохору, а В.С. Соболев (Заварицкий, Соболев, 1961) ограничивает область существования жидкости изохорой, отвечающей удельному объему $2\text{ см}^3/\text{г}$. Как будет показано дальше, изохоры не могут выполнять роль таких границ. Что же касается существенно газоподобного состояния, то нам удалось установить его только для изобары 250 бар. Для более высоких давлений следует провести эксперимент при температурах больше 550°C . К сожалению, надежные данные по удельным объемам D_2O , необходимые для расчетов спектров коэффициента экстинкции, ограничиваются давлением 500 бар и температурой 550°C (Тяжелая вода, 1965).

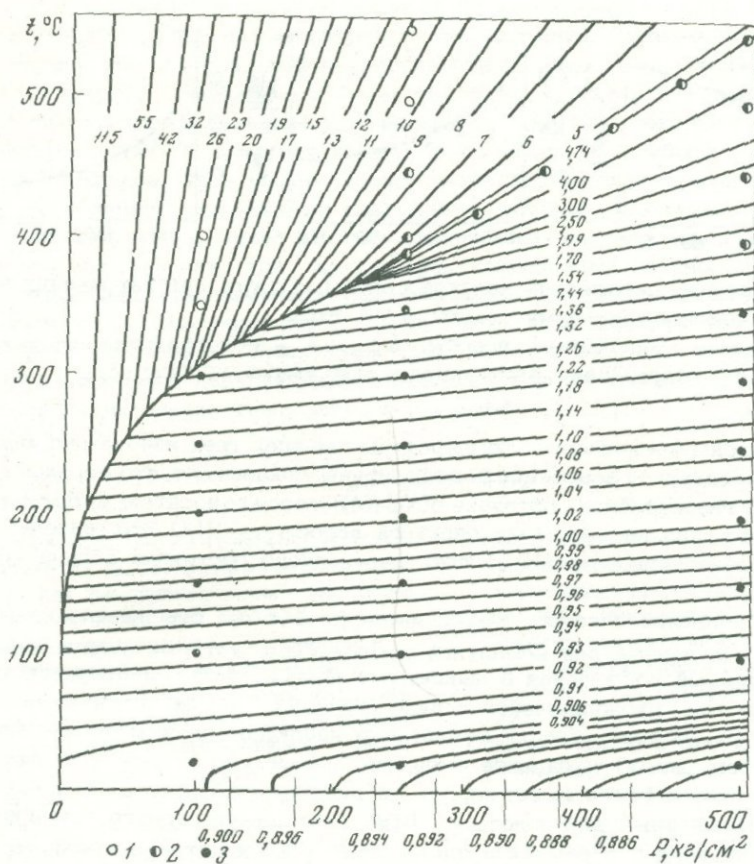


Рис. 5. P-T диаграмма состояния D_2O

1 - точки, для которых получены спектры, отвечающие жидкому состоянию; 2 - переходные спектры; 3 - спектры, соответствующие газообразному состоянию

Результаты определения агрегатного состояния воды показаны на P - T диаграмме D_2O (рис. 5), на которой в точках, отвечающих параметрам наших опытов, пустыми кружками отмечено жидкое и жидкоподобное состояния, наполовину зачерненными - переходное и черными - газовое и газоподобное состояния. Можно не сомневаться, что эти данные, полученные для D_2O , могут быть распространены и на обычную воду, поскольку различия в P - V - T отношениях для этих двух изотопных разновидностей меньше, чем пределы наших оценок.

Заканчивая рассмотрение спектров полосы $(\nu_2 + \nu_3) D_2O$, следует обратить внимание еще на ряд обстоятельств. В частности, зависимость

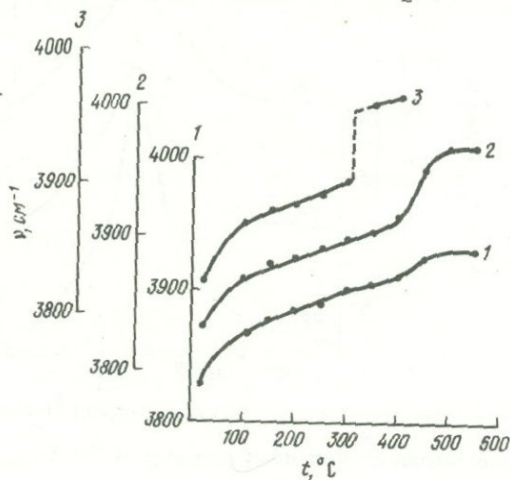


Рис. 6. Зависимость положения максимума полосы $(\nu_2 + \nu_3) D_2O$ от температуры при 500 бар (1), 250 бар (2) и 100 бар (3)

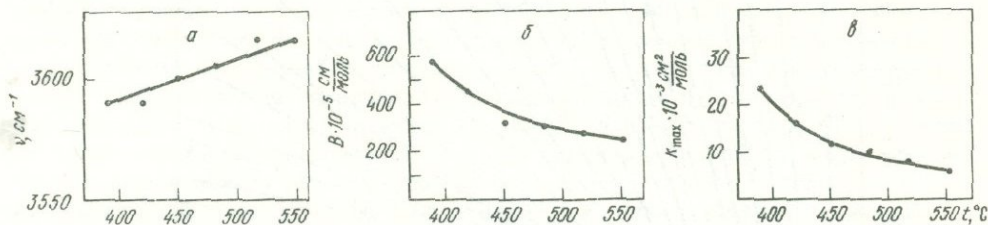


Рис. 7. Изменение параметров контура полосы ν_3 HDO при нагревании по изохоре, отвечающей удельному объему 4,74 г/см³
 а - положение максимума полосы (ν_{\max}); б - интегральная интенсивность полосы (B); в - коэффициент экстинкции в максимуме полосы (k_{\max})

положения максимума полосы от температуры для всех трех изобар (рис. 6), так же как и температурная зависимость полуширины, показывает, что переход из жидкоподобного в газоподобное состояние осуществляется относительно быстро, как уже отмечалось при исследовании спектров полосы ν_3 HDO. Это, впрочем, естественно объяснить узостью области переходного состояния вблизи критической точки.

Для всех давлений спектры, полученные при 100°C, совершенно не похожи на спектры, полученные при комнатной температуре, которые отличаются меньшей величиной поглощения в максимуме полосы, большей полушириной и асимметричностью, проявляющейся в виде широкого "крыла" с низкочастотной стороны полосы. В этой области температур наблюдаются резкое уменьшение полуширины (см. рис. 3) и сильное смещение максимума полосы (см. рис. 6). Это явление скорее всего имеет такую же природу, что и обнаруженный нами максимум полуширины для полосы ν_3 HDO. Кроме того, это явление может быть объяснено в рамках представлений о многокомпонентной структуре воды. Постепенное уменьшение влияния низкочастотного поглощения сказывается и при более высоких температурах, а при давлении 500 бар заметно даже при температуре 350°C. Следует подчеркнуть, что температуры 20°C для D₂O и 100°C для HDO не являются точками, отвечающими структурным превращениям. При этих температурах интенсивности сменяющих друг друга компонентов в суммарном контуре полос ν_3 HDO и $(\nu_2 + \nu_3)$ D₂O имеют сопоставимые величины.

На $P-T$ диаграмме (см. рис. 5) показано положение точек на изохоре, отвечающей удельному объему 4,74 см³/г, для которых получены спектры

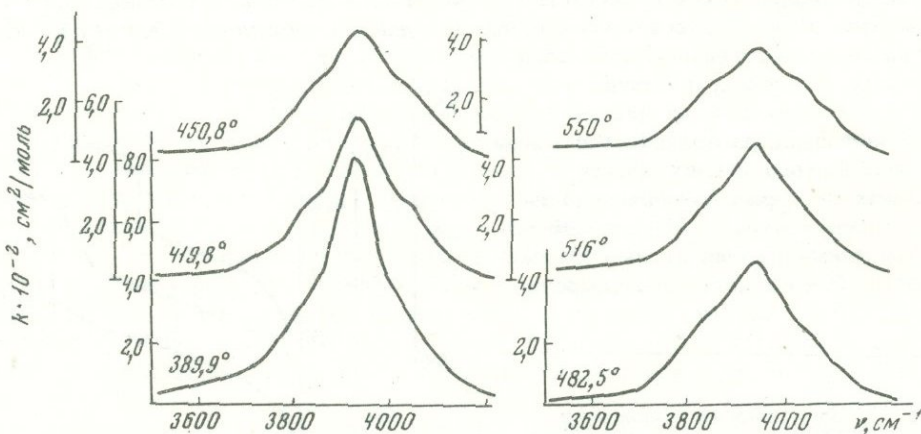


Рис. 8. Изменение контура полосы $(\nu_2 + \nu_3)$ D₂O при нагревании по изохоре, отвечающей удельному объему 4,74 г/см³

обеих изучаемых полос. Спектры показывают, что состояние надкритической фазы при изохорическом нагреве непрерывно изменяется в сторону большей "газоподобности". Это иллюстрируется температурной зависимостью коэффициента экстинкции, интегральной интенсивности и положения максимума полосы ν_3 HDO на рис. 7. Отметим, что ранее такой же характер изменения спектров полосы симметричных валентных колебаний ν_1 HDO был показан Франком (Franck, Roth, 1967) для трех изохор, расположенных в области жидкого состояния. Наблюдаемые в нашем случае изменения спектров объясняются не только ослаблением водородного связывания, которое, как можно судить по положению максимума, имеет место даже при таких высоких температурах. Спектры полосы ($\nu_2 + \nu_3$) для той же изохоры, приведенные на рис. 8, показывают, что по мере повышения температуры доля вращательного движения непрерывно увеличивается, и, следовательно, все большее число молекул переходит в газовое состояние. Таким образом, изохоры не могут служить границами того или иного состояния надкритической фазы, во всяком случае в пределах исследованного диапазона температур и давлений.

ЛИТЕРАТУРА

- Бабашов И.В., Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е., Эпельбаум М.Б. Кювета для ИК-спектроскопии сильнопоглощающих жидкостей при высоких давлениях и температурах. - Приборы и техника эксперимента, 1970, № 2.
- Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. Инфракрасные спектры ν_3 HDO при высоких давлениях и температурах. - Докл. АН СССР, 1973, 210, № 1.
- Горбатый Ю.Е., Эпельбаум М.Б., Бондаренко Г.В. Инфракрасные спектры воды в околокритической области. - В кн.: Труды VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии и технической петрографии. "Наука", 1971.
- Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. Гостехиздат, 1961.
- Смит Ф.Г. Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов. - В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. ИЛ, 1954.
- Тяжелая вода. Под ред. В.А. Кириллина. "Энергия", 1965.
- Юхневич Г.В., Ветров А.А. Димерные комплексы в парах воды плотностью 0,1 г/см³. - Докл. АН СССР, 1972, 204, № 1.
- Franck E.R., Roth K. Infrared absorption of HDO in water at high pressures and temperatures. - Disc. Faraday Soc., 1967, 43.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЕНИТА В МЕТАБАЗИТАХ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Пренит – распространенный минерал в зеленокаменных вулканогенных и вулканогенно-осадочных породах; широкое развитие его в ассоциации с пумпеллитом послужило основанием для выделения пренит-пумпеллитовой фации метаморфизма (Сомбс, 1960). Геологические наблюдения показывают, что в условиях регрессивного регионального метаморфизма с понижением температуры и давления отмечается такая последовательность минеральных ассоциаций¹: $Ак + Эп$, $Эп + Хл$, $Пл + Хл + Эп$, $Пл + Пр + Хл$, $Пр + Хл$ (Нечеухин, 1969). Смена пренитсодержащих ассоциаций эпидотсодержащими с глубиной иллюстрируется колонками керна скв. 1718 и 1856 из вулканогенных пород караманташской свиты (Южный Урал, Сибай) и скв. СГ-3 (по данным В.Л.Русинова) из метаморфизованных вулканогенно-осадочных пород Печенгского рудного поля (рис. 1).

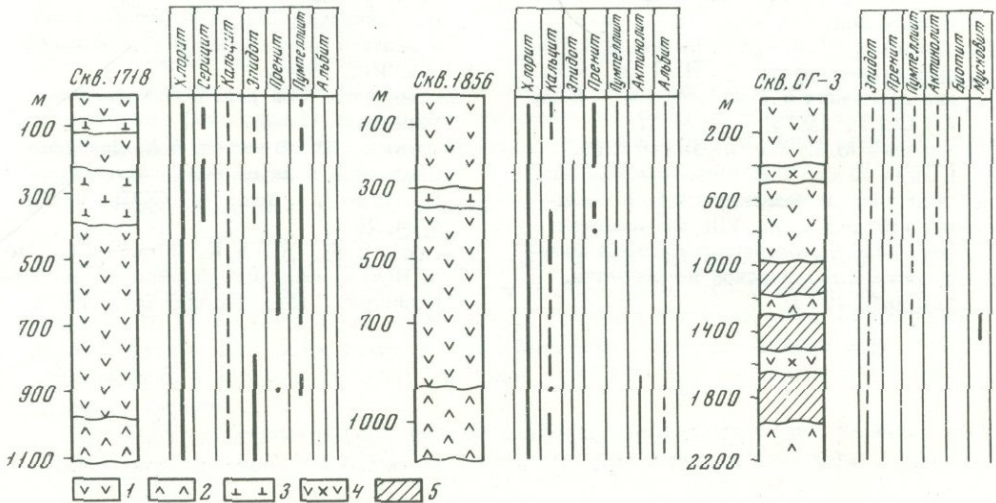


Рис. 1. Распределение метаморфических минералов пренит-пумпеллитовой фации по глубинам в керне скв. 1718 и 1856 (Южный Урал) и скв. СГ-3 (Печенга, по данным В.Л. Русинова)

1 – metabазиты; 2 – пироксеновые порфиры; 3 – альбитофиры; 4 – пирокласты основного и среднего состава; 5 – филлиты

Относительно верхней границы устойчивости пренита имеются экспериментальные данные Стренса (Strens, 1968), определившего равновесие $Пр = Гр + Цо + Кв + Н_2О$ при $t = 380 \pm 25^\circ C$, $P_{H_2O} = 2$ кбар с наклоном моновариантной кривой реакции, равным $7^\circ C$ на 1 кбар. Экспериментальные данные Лью (Liou, 1970) по этому же равновесию довольно близки: $t = 403^\circ C$ при $P_{H_2O} = 2$ кбар,

¹ Приняты следующие условные обозначения: Ак – актинолит; Эп – эпидот; Хл – хлорит; Пл – пумпеллит; Пр – пренит; Гр – гроссуляр; Цо – цоизит; Кв – кварц; Ка – кальцит; Монт – монтмориллонит; Гсл – гидрослюда.

$t = 390^{\circ}\text{C}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. Однако при зеленокаменном региональном ме-

таморфизме пренит исчезает задолго до появления граната. Наиболее вероятной реакцией, определяющей образование пренита при понижении температуры регионального метаморфизма, является равновесие $1,5 \text{Pr} + \text{CO}_2 = \text{Цо} + \text{Ка} + 1,5 \text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$. В данной статье изложены результаты экспериментального изучения этой реакции в зависимости от температуры, $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ и содержания CO_2 в растворе.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на модернизированных гидротермальных установках по ампульной методике (Иванов, Гусынин, 1970). Вес исходной навески с равновесным соотношением фаз 30 мг. Использовали серебряные ампулы диаметром 5 мм, длиной 50 мм при толщине стенки 0,2 мм; герметизировали ампулы с помощью цангового зажима.

При дозировании углекислоты в ампуле применяли методику, описанную нами ранее (Иванов, Гуревич, 1973). Регулирования химических потенциалов H_2O и CO_2 в наших опытах достигали изменением их мольной доли в исходной смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, которую вводили в ампулу. Чтобы реакция дегидратации и сопряженной карбонатизации протекала при постоянных химических потенциалах воды и углекислоты при заданных температуре и давлении, массы CO_2 и H_2O во флюиде существенно превышали их количества, которыми обменивались флюид и навеска в ходе реакции (в 50–100 раз и более).

Для исследования равновесия использовали природные минералы: пренит, цоизит, кальцит, кварц, представленные достаточно чистыми образцами, в которых можно было пренебречь содержанием примесей. Пренит, отобранный из метасоматитов горы Благодать (Средний Урал), имеет следующий химический состав (в вес.%):

SiO_2	43,0	H_2O	4,7
Al_2O_3	25,8	П.п.п.	0,1
CaO	26,5	Сумма	100,1

Цоизит был любезно предоставлен Н.Г. Удовкиной (1970) из эклогитов Полярного Урала, он имеет следующий химический состав (в вес. %):

SiO_2	39,39	FeO	0,21	Na_2O	0,07
TiO_2	0,09	MgO	0,30	K_2O	0,01
Al_2O_3	32,05	MnO	0,02	H_2O	1,52
Fe_2O_3	1,8	CaO	23,57		

Рентгенометрическая характеристика цоизита и пренита приведена в табл.1.

Положение равновесия исследуемой реакции устанавливали кинетическим методом "моновариантной ассоциации": по сдвигу реакции в одну из сторон, который фиксировался с помощью рентгеновского анализа (ДРОН-1) по изменениям в количественных отношениях фаз в навеске до опыта и после него (Иванов, 1970). Для сопоставления использованы следующие смежные рефлексы отражений (в Å): $\text{Pr} - 3,05$; $\text{Ka} - 3,03$; $\text{Pr} - 5,27$; $\text{Цо} - 5,06$; $\text{Pr} - 2,81$; $\text{Цо} - 2,88$; $\text{Pr} - 2,69$; $\text{Цо} - 2,54$; $\text{Pr} - 1,93$; $\text{Цо} - 2,03$. Для контроля выполнено повторное изучение ряда экспериментальных точек (около 45%). Из всех операций в наших опытах максимальная ошибка вносилась при определении сдвига реакции по данным рентгеновского анализа, при этом она составляла около 15%. Для установления степени растворимости твердых фаз в процессе эксперимента определено содержание CaO , Al_2O_3 и SiO_2 в растворах после опыта. Максимальное содержание $\text{SiO}_2 - 0,7$; $\text{CaO} - 0,3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,01$ (в вес.%

Таблица 1

Дифрактограммы цоизита и пренита (ДРОН-1, CuK_α -излучение, Ni-фильтр)

Цоизит				Пренит			
данные авторов		ASTM		данные авторов		Михеев, 1957	
$d/n, \text{Å}$	I	$d/n, \text{Å}$	I	$d/n, \text{Å}$	I	$d/n, \text{Å}$	I
8,02	10	8,09	40			5,77	2
		6,29	10	5,27	10	5,26	5
5,06	20	5,01	30	4,62	20	4,62	5
		4,67	15			4,17	2
4,08	30	4,03	50	3,86	30	3,86	5
3,79	10	3,76	10	3,49	60	3,49	10
3,69	10	3,65	15	3,30	40	3,28	10
3,63	20	3,61	15	3,26	40		
		3,27	15	3,05	100	3,05	10
3,16	10	3,15	15	2,86	30	2,81	7
		3,11	15	2,54	100	2,54	10
3,096	20	3,10	30	2,33	40	2,33	7
3,07		3,07	30			2,21	2
2,88	30	2,874	65			2,13	2
2,78	20	2,79	30	2,05	20	2,05	5
2,73	40	2,72	10	1,93	20	1,928	6
2,69	100	2,69	100	1,84	15	1,84	5
2,64	10	2,65	10	1,76	35	1,76	7
2,54	20	2,54	10				
2,41	20	2,41	15				
2,34	20	2,34	20				
2,26	10	2,28	10				
2,07	20	2,07	20				
2,03	30	2,02	35				
1,99	20	1,98	20				

от содержания компонента в исходной навеске). Низкое содержание этих компонентов в растворе свидетельствует о том, что не внесена ощутимая ошибка при определении положения равновесия по количественному соотношению твердых фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Равновесие $1,5 \text{ Пр} + \text{CO}_2 = \text{Ка} + \text{Цо} + 1,5 \text{ Кв} + \text{H}_2\text{O}$ изучено нами при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000$ бар в трех сечениях: $X_{\text{CO}_2} = 0,03; 0,05;$

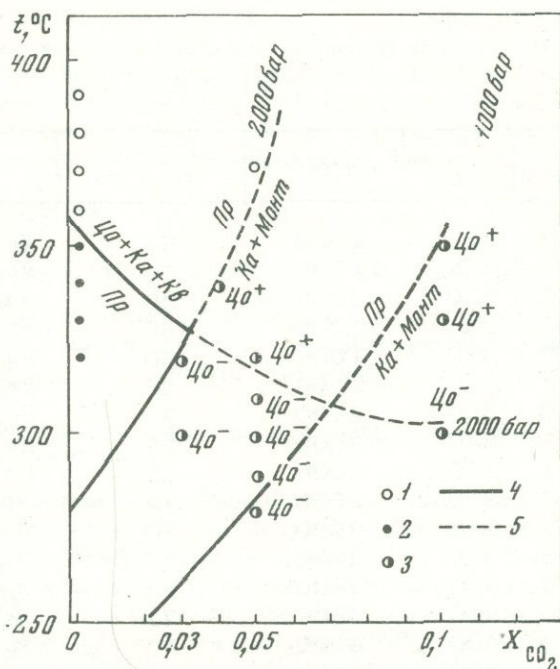
0,1. Результаты опытов приведены на диаграмме $t - X_{\text{CO}_2}$ (рис. 2), где,

кроме этой реакции, показано также положение равновесия реакции $\text{Пр} = \text{Ка} + \text{Монт}$ при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000$ бар по экспериментальным данным, полученным нами ранее (Иванов, Гуревич, 1973). При $P_{\text{общ}} = 2000$ бар поле устойчивости ассоциации $\text{Ка} + \text{Монт}$ расширяется в область более низких значений X_{CO_2} . В результате этого наблюдается самопроизвольное образование Са-

монтмориллонита по прениту почти во всех опытах, за исключением оп. 37 (табл. 2), где при температуре 370°C и $X_{\text{CO}_2} = 0,5$ монтмориллонит не возникает и фиксируется резкий сдвиг равновесия в сторону образования ассо-

Рис. 2. Поле устойчивости пренита на диаграмме $t-X_{CO_2}$ по экспериментальным данным

1 - рост цоизита и кальцита;
2 - рост пренита; 3 - рост монтмориллонита и кальцита с кварцем; 4 - стабильные равновесия; 5 - метастабильные равновесия



циации $Цо + Кв + Ка$. Наиболее характерными рефlekсами монтмориллонита, самопроизвольно возникающего по прениту, являются следующие отражения: $d/n - 15; 4,44; 2,52 \text{ \AA}$. По рентгенометрическим и оптическим свойствам он аналогичен синтезированному нами ранее (Иванов, Гуревич, 1973). Необходимо отметить высокую скорость

реакции самопроизвольного образования глинисто-карбонатной ассоциации по прениту: в течение трехнедельных опытов оставалось около 5% первоначального количества пренита в исходной навеске.

Кривая равновесия $Цо + Ка + Кв \rightleftharpoons Пр$ имеет отрицательный наклон, так как увеличение температуры, и мольной доли углекислоты в растворе способствует расширению поля устойчивости ассоциации $Цо + Ка + Кв$. Изученное равновесие на диаграмме $t-X_{CO_2}$ стабильно до пересечения с кривой равновесия

Таблица 2

Результаты опытов в смеси $H_2O + CO_2$ при $P_{общ} = P_{фл} = 2000 \text{ кг/см}^2$
(реакция: $1,5 Пр + CO_2 = Цо + Ка + 1,5Кв + H_2O$)

№ опыта	$t, ^\circ C$	X_{CO_2}	Длительность, дни	Сдвиг реакции	Новая фаза
6	400	0,1	22	$Цо(-), Ка(+), Кв(+)$	Гсл?
18	440	0,05	15	$Цо(-), Ка(+), Кв(+)$	Гсл?
19	450	0,1	15	$Цо(-), Ка(+), Кв(+)$	Гсл?
35	320	0,05	21	$Цо, Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
37	370	0,05	21	$Цо(+), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
38	300	0,1	21	$Цо, Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
39	330	0,1	21	$Цо(+), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
40	350	0,1	21	$Цо(+), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
43	340	0,039	23	$Цо(+), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
44	290	0,05	23	$Цо(-), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
45	280	0,05	23	$Цо(-), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
46	310	0,05	23	$Цо(-), Ка(+), Кв(+)$	Монт
47	320	0,03	23	$Цо(-), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт
48	300	0,03	23	$Цо(-), Ка(+), Кв(+), Пр(-)$	Монт

Примечание. Знак + показывает рост фаз в ходе опыта, знак - отражает уменьшение количества фаз.

Таблица 3

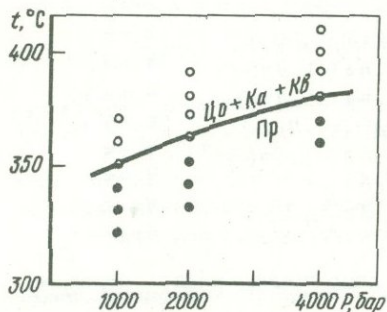
Результаты экспериментального изучения реакции $1,5 \text{ Pr} + \text{CO}_2 = \text{Цо} + \text{Ка} + 1,5 \text{ Кв} + \text{H}_2\text{O}$ при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}}, \text{кг/см}^2$	Длительность, дни	Сдвиг реакции
56	370	1000	50	Цо(+), Ка, Кв, Пр(-)
57	360	1000	50	Цо(+), Ка(-), Кв, Пр(-)
58	350	1000	50	Цо, Ка, Кв(-), Пр
59	340	1000	50	Пр(+), Цо(-), Ка(-), Кв(-)
60	330	1000	50	Пр(+), Цо(-), Ка(-), Кв(-)
61	320	1000	50	Пр(+), Цо(-), Ка(-), Кв(-)
30	390	2000	26	Цо, Ка, Кв
8	380	2000	22	Цо(+), Ка, Кв(+), Пр(-)
41	370	2000	15	Цо(+), Ка, Кв, Пр(-)
7	360	2000	22	Пр, Цо, Ка, Кв(-)
13	350	2000	30	Пр(+), Цо(-), Ка(-), Кв(-)
36	340	2000	30	Пр(+), Цо(-), Ка(-)
49	330	2000	22	Пр(+), Цо(-), Ка(-)
66	410	4000	22	Цо(+), Ка, Кв, Пр(-)
52	400	4000	15	Цо(+), Ка, Кв, Пр(-)
67	390	4000	25	Цо(+), Ка, Кв, Пр(-)
51	380	4000	15	Цо(+), Ка, Кв(-), Пр(-)
55	370	4000	18	Цо, Ка, Кв(-), Пр
54	360	4000	18	Цо(-), Ка, Кв(-); Пр(+)

реакции $\text{Пр} = \text{Ка} + \text{Монт}$ (см. рис. 2) при низких значениях $X_{\text{CO}_2} \leq 0,03$ ($P_{\text{общ}} = 2000$ атм). Для приблизительной оценки положения этого равновесия на диаграмме в его метастабильной части (на диаграмме показана пунктиром) может быть использовано изменение количества цоизита в навеске после опыта.

При температуре $> 390^\circ\text{C}$ и $X_{\text{CO}_2} \geq 0,1$ карбонатизации подвергается также и цоизит, при этом он замещается ассоциацией $\text{Ка} + \text{Кв} + \text{Гсл} (?)$. Новая фаза представлена тонкокристаллическим, землистым агрегатом, в котором встречаются радиально-чешуйчатые образования: $N_{\text{ср}} = 1,560$; характерные рефлексы отражения: $d/n - 3,20; 3,78; 2,83 \text{ \AA}$.

Без участия углекислоты в растворе равновесие $1,5 \text{ Пр} + \text{CO}_2 = \text{Цо} + \text{Ка} + 1,5 \text{ Кв} + \text{H}_2\text{O}$ изучено в водном флюиде в трех сечениях: при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000, 2000, 4000$ бар. Полученные данные приведены в табл. 3. Координаты равновесия определены при $P_{\text{общ}} = 1000$ бар, $t = 350 \pm 10^\circ\text{C}$, при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000$ бар, $t = 360 \pm 10^\circ\text{C}$, при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4000$



бар, $t = 370 \pm 20^\circ\text{C}$. Наклон кривой равновесия изученной реакции на диаграмме $t - P_{\text{H}_2\text{O}}$ положительный и составляет $\sim 10^\circ\text{C}$ на 1000 бар (рис. 3).

Рис. 3. Поле устойчивости пренита на диаграмме $t - P$

Экспериментальные исследования предприняты нами для изучения поля устойчивости пренита в водно-углекислом флюиде. Нижняя граница стабильности пренита, фиксируемая сопряженной реакцией гидратации-карбонатизации $Pr = Ka + Mont$, определена нами ранее при следующих параметрах: $X_{CO_2} = 0$, $t = 240 \pm 10^\circ C$; $X_{CO_2} = 0,15$, $t = 390 \pm 10^\circ C$, $P_{общ} = 1000$ бар (Иванов, Гуревич, 1973). Равновесие реакции $1,5 Pr + CO_2 = Цо + Ka + 1,5 Ks + H_2O$, представляющей сопряженную реакцию карбонатизации-дегидратации, ограничивает верхний температурный предел устойчивости пренита в метабазах при крайне низких значениях $X_{CO_2} \leq 0,03$ ($P_{общ} = 2000$ бар). В чистом водном флюиде поле устойчивости пренита ограничено, по нашим данным, интервалом температуры $(240-350) \pm 10^\circ C$, $P_{H_2O} = 1000$ бар.

Петрологическое значение рассмотренного равновесия заключается также в том, что верхний температурный предел устойчивости пренита фиксирует верхнюю границу пумпеллиит-пренит-хлоритовой субфации (Гуревич, 1974). Полученные нами данные находясь в хорошем соответствии с экспериментальными результатами Ницша (Nitsch, 1971), показавшего, что парагенезис пренит + пумпеллиит + хлорит устойчив при $P_{H_2O} = 2$ кбар до $345 \pm 20^\circ C$, что не выходит за пределы определенной нами верхней границы устойчивости пренита.

В природных условиях в ассоциации с пренитом и пумпеллиитом встречается, как правило, не цоизит, а эпидот с железистостью ($f_{Ж} = \frac{Fe^{3+}}{Al + Fe^{3+}} \cdot 100\%$), достигающей 30% (Гуревич, 1969; Кежежинскас, Хлестов, 1971). Состав пренита - продукта регионального метаморфизма достаточно близок взятому нами для экспериментов: содержание Fe_2O_3 в них в среднем не превышает 1,5% (Surdam, 1969), в то время как в пренитах из околорудных метасоматитов содержание Fe_2O_3 может достигать 10 вес.% (Золотухин и др., 1965). Изучение стабильности пренита в системе $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ без учета Fe_2O_3 при участии цоизита, по-видимому, дает несколько завышенную по сравнению с природными условиями верхнюю температурную границу устойчивости пренита (в пределах $10-30^\circ C$).

ЛИТЕРАТУРА

- Гуревич Л.П. Эпидот и эпидозиты в зеленокаменноизмененных породах Западного крыла Магнитогорского прогиба. - Материалы ко II Уральской конф. молодых геологов. Свердловск. 1969.
- Гуревич Л.П. Условия образования минеральных парагенезисов цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. "Наука", 1974.
- Золотухин В.В., Васильев Ю.Р., Зюзин Н.И. Высокожелезистая разновидность пренита и новые диаграммы для пренитов. - Докл. АН СССР, 1965, 164, № 6.
- Иванов И.П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. "Наука", 1970.
- Иванов И.П., Гуревич Л.П. Новые экспериментальные данные для уточнения границ цеолитовой фации метаморфизма. - Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 3.
- Иванов И.П., Гусынин В.Ф. Устойчивость парагонита в системе $SiO_2 - NaAlSi_3O_8 - Al_2O_3$. - Геохимия, 1970, № 7.
- Кежежинскас К.Б., Хлестов В.В. Статистический анализ минералов группы эпидота и их парагенетические типы. "Наука", 1971.

- Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Нечеухин В.М. Региональный зеленокаменный метаморфизм вулканогенных пород Баймакского меднорудного района на Южном Урале. - В кн.: Метаморфизм горных пород главной вулканогенной зоны Урала. "Наука", 1969
- Удовкина Н.Г. Эклогиты Полярного Урала. Особенности их вещественного состава и генезис (на примере хребта Марун-Кей). "Наука", 1970.
- Coombs D.S. Lower grade facies in New Zealand. - Proc. 21 Internat. Geol. Congr. Copenhagen, Sect. B, 1960.
- Coombs D.S., Horodyski R.J., Naylor R.S. Occurrence of prehnite-pumpellyite facies of metamorphism in Northern Maine. - Amer. J. Sci., 1970, 268, N 2.
- Liou J.G. Synthesis and stability relations of wairakite, $\text{CaAl}_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - Contr. Miner. Petrol., 1970, 27, N 4.
- Liou J.G. Synthesis and stability relations of prehnite. - Amer. Miner., 1971, 56, N 3-4.
- Nitsch K.H. Stabilitätsbeziehungen von Prehnit- und Pumpellyithaltigen Paragenesen. - Contr. Miner. Petrol., 1971, 30, N 3.
- Strens R.G. Reconnaissance of the prehnite stability field. - Miner. Mag., 1968, 36, N 282.
- Surdam R.C. Electron microprobe study of prehnite and pumpellyite from the Karmutsen group, Vancouver Island, British Columbia. - Amer. Miner., 1969, 54, N 1-2.

С. Г. ДАНИЛОВА, М. В. ЭПЕЛЬБАУМ

ДИФфуЗИЯ ВОДЫ И ЩЕЛОЧЕЙ В ВОДНО-АЛЬБИТОВОМ РАСПЛАВЕ

В нашу задачу входило получение диффузионных характеристик воды и щелочей в водно-альбитовом расплаве. Накопление такого рода материалов позволит оценить относительную подвижность компонентов в магматических расплавах и выяснить значение различия их диффузионных характеристик как возможной причины вполне подвижного поведения в магматических процессах воды и щелочей. Кроме того, такие характеристики в сочетании с другими данными могут служить источником полезной информации как о форме существования компонента, так и о той среде, в которой протекает диффузия.

Ранее нами опубликована методика определения коэффициента диффузии воды и первые полученные данные (Данилова и др., 1975). Здесь изложены материалы дальнейшей работы – результаты изучения температурной зависимости коэффициента диффузии воды в водно-альбитовом расплаве. При этом необходимо напомнить, что используемая нами методика может быть применена лишь в случае независимости D от концентрации N_{H_2O} : коэффициент диффузии рассчитывается в предположении независимости от N_{H_2O} , тогда как начальное распределение воды по длине образца непостоянно и, кроме того, при изменении температуры опыта будет меняться концентрация воды в поверхностном слое. В связи с этим надо отметить, что строгую зависимость D_{H_2O} от температуры можно получить только изучая самодиффузию. В нашем случае, чтобы подойти достаточно близко к истинному характеру температурной зависимости, введены дополнительные методические ограничения. Во-первых, температурный интервал, в котором определяли коэффициент диффузии воды, выбирали так, чтобы изменение концентрации на поверхности расплава не превышало существенно 0,1%, т.е. было соизмеримо с абсолютной погрешностью определения концентрации воды в расплаве. Во-вторых, при установлении температурной зависимости рассматривали лишь такие опыты, в которых начальное распределение воды в образцах и длительность диффузионного опыта были близкими. В результате выбраны следующие условия экспериментов: температура изменялась от 950 до 1100°C, что соответствует, по данным А.А. Кадика и др. (1971), изменению концентрации воды в насыщенном альбитовом расплаве при $P_{H_2O} = 1000$ атм от 4,75 до 4,6 вес.%. Длительность опытов 6 час.

Для рассмотрения полученных результатов важно оценить точность определения коэффициента диффузии по нашим экспериментам. Это можно сделать, исходя из выражения, используемого для нахождения коэффициента диффузии с помощью аналоговой вычислительной машины: $D = (\Delta x)^2 / M_r$, где Δx – шаг разбиения; M_r – масштаб времени: $M_r = t/\tau$ (t – время опыта, τ – машинное время, соответствующее полученному распределению концентрации H_2O при моделировании процесса на АВМ). Таким образом, ошибка определения D обусловлена возможной неточностью определения τ . Оценка относительной ошибки определения иллюстрируется рис. 1: при интервале неопределенности определения концентрации H_2O в зоне активной диффузии, равном 0,1%, интервал неопределенности величины машинного времени составит около 0,2 сек, т.е. не более 25±30%.

Такой же величиной может быть, следовательно, оценена и относительная ошибка определения D . Это подтверждается экспериментом: так, например, в идентичных опытах при 950°C получены значения, отклоняющиеся от среднеарифметического не более чем на 25%.

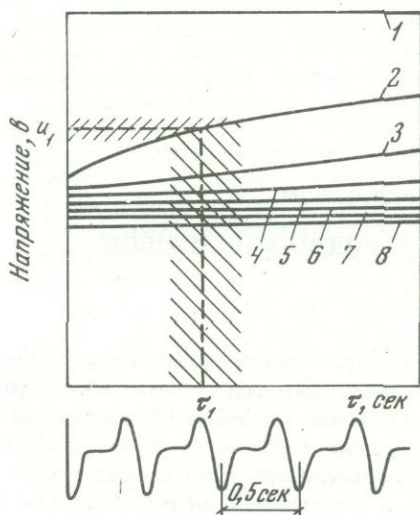


Рис. 1. Оценка интервала неопределенности в установлении машинного времени при моделировании диффузии на АВМ

1-8 - кривые, моделирующие изменение во времени концентрации воды в различных точках образца. Заштрихована область возможной ошибки определения t , связанной с ошибкой определения концентрации воды

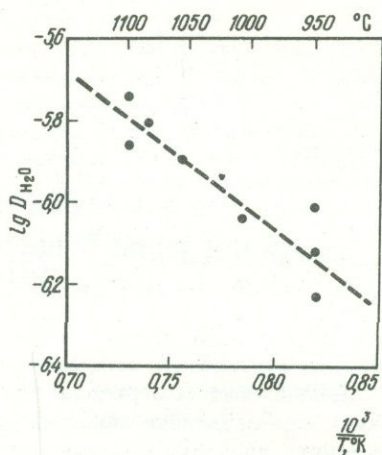


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии воды в водно-альбитовом расплаве от температуры

В результате определения коэффициента диффузии воды в водно-альбитовом расплаве при различных температурах получены следующие данные:

$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{H}_2\text{O}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{H}_2\text{O}}$
950	$7,63 \cdot 10^{-7}$	1050	$1,28 \cdot 10^{-6}$
	$6,00 \cdot 10^{-7}$	1080	$1,56 \cdot 10^{-6}$
	$9,80 \cdot 10^{-7}$	1100	$1,38 \cdot 10^{-6}$
1000	$9,14 \cdot 10^{-7}$		$1,82 \cdot 10^{-6}$

Различия $D_{\text{H}_2\text{O}}$, вызванные влиянием температуры, явно превосходят возможную ошибку определения. Так, при 1100°C коэффициент диффузии воды вдвое выше, чем при 950°C . Графически результаты представлены на рис. 2. Предполагая, что энергия активации не зависит от температуры, можно провести через полученные точки методом наименьших квадратов прямую линию. Она описывается следующим уравнением:

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = 1,013 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{17530}{RT}}$$

Диффузия воды в водно-альбитовом расплаве характеризуется энергией активации порядка 17530 кал/моль. Учитывая возможную ошибку определения коэффициента диффузии при 950°C в 30% и полагая постоянным значение $D_0 = 1,013 \cdot 10^{-3}$, можно оценить точность определения энергии активации следующим образом: $E = 17530 \pm 700$ кал/моль.

Теперь рассмотрим определение коэффициентов взаимной диффузии щелочей в полевошпатовом расплаве. Примененная методика заключалась в следующем. В платиновых ампулах, с помощью ранее описанных приемов (Данилова и др., 1975), наплавляли образцы водно-альбитового и водного альбит-ортоклазового, не содержащего пузырей расплавов. От этих образцов отрезали участки с постоянным содержанием воды, вводили в контакт друг с другом, т.е. их

вновь закладывали в платиновую ампулу, и затем при параметрах наплавления ($P = 500$ атм) проводили диффузионный опыт. Следовательно, в этих опытах расплавы в диффузионной зоне содержали $\sim 1,6$ вес.% H_2O , т.е. соблюдались условия сравнимости с описанными выше опытами по диффузии воды. Таким образом, в условиях опыта в полукапиллярах при сохранении состава прочих компонентов (SiO_2 ; Al_2O_3 ; H_2O) осуществлялось лишь встречное перемещение Na_2O и K_2O (ионов Na^+ и K^+).

После проведения опыта образцы разрезали на диски перпендикулярно направлению диффузии, последние анализировали на содержание Na_2O и K_2O . Результаты одного из таких опытов представлены на рис. 3. Анализ проводили методом пламенной фотометрии (аналитик Г.М. Ахметжанова). Точность определения $Na_2O \pm 0,1$; $K_2O \pm 0,2$ абс.%. Кривые распределения Na_2O и K_2O в диффузионном образце позволяют найти коэффициент взаимной диффузии. В простейшем случае можно применить для этого выражение $Q = C_0(Dt/\pi)^{1/2}$, использованное в работе Ангелла и Бокриса (Angell, Bockris, 1958). Здесь C_0 - начальная концентрация вещества в половине капилляра; Q - количество вещества, продиффундировавшего через единицу площади соприкосновения полукапилляров за время t сек. Условия проведения такого опыта соответствуют диффузии в полубесконечное пространство при постоянстве концентрации на границе между капиллярами. Величина Q может быть найдена как площадь под кривой (на рис. 3 заштрихована).

Расчет коэффициентов взаимной диффузии щелочей показал следующее. В опыте, где составы расплавов в полукапиллярах Ab и $Ab_{70}Or_{30}$, давление воды 500 атм, температура $1050^\circ C$, экспозиция - 6 час, коэффициент диффузии равен $1,7 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. В другом опыте, где в качестве диффузионной среды фигурируют составы Ab и $Ab_{30}Or_{70}$, а условия проведения опыта также несколько иные ($P_{H_2O} = 500$ атм, $1000^\circ C$, $t = 18$ час), величина коэффициента диффузии составила $6,0 \cdot 10^{-7}$ см²/сек. Возможную ошибку определения коэффициента взаимной диффузии щелочей мы оцениваем в 30-40%. Различие найденных значений может быть вызвано как разницей в составах расплавов, так и в температуре опыта.

Сопоставляя полученные данные по диффузии воды и щелочей, нельзя не отметить, что коэффициенты взаимной диффузии щелочей и H_2O в сопоставимых $T-P$ условиях оказались практически одного порядка. В то же время в расплавах системы Na_2O-SiO_2 при 1 атм, согласно данным различных авторов, коэффициент диффузии Na^+ существенно превышает коэффициент диффузии воды. Так, для состава $33,3Na_2O \cdot 66,7SiO_2$ при $1200^\circ C$ В.И. Малкин и Б.М. Могутов (1961) дают значение $D_{Na^+} = 3,2 \cdot 10^{-5}$, а Томлинсон (Tomlinson,

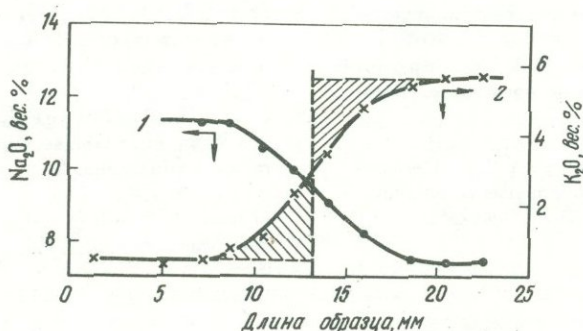


Рис. 3. Кривые распределения Na_2O (1) и K_2O (2) по длине диффузионного образца. Вертикальная пунктирная линия - соприкосновение полукапилляров, ее положение найдено из условия равенства количества K_2O (или Na_2O), продиффундировавшего из одного полукапилляра в другой (заштрихованные площади)

1956) для такого же состава и такой же температуры приводит величину $D_{H_2O} = 10^{-6} \div 10^{-7}$ см²/сек. Аналогично для состава 27,2 Na₂O · 72,8SiO₂ при 1100°C Н.К. Дертев и З.П. Воронкова (1964) дают значение $D_{Na^+} = 2 \cdot 10^{-5}$, а для такого же состава и такой же температуры Шольце и Мульфингер (Scholze, Mulfinger, 1959) нашли, что $D_{H_2O} = 1,7 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Таким образом, если в двухкомпонентных Na₂O – SiO₂ расплавах при атмосферном давлении D_{Na^+} на порядок выше, чем D_{H_2O} , то в водно-альбитовом расплаве при высоких давлениях воды значения этих величин сближаются.

Теперь возвратимся к диффузии воды. Уже само существование температурной зависимости и значительная величина энергии активации свидетельствуют о том, что диффузия воды в водно-альбитовом расплаве не может быть описана только трансляционным переносом протона, безактивационный перенос которого был найден в опытах И.А. Новохатского, О.А. Есина и С.К. Чучмарева (1961) для кислых шлаковых расплавов. При диффузии воды перемещаются не только протоны, здесь в переносе участвуют и более крупные частицы кислорода. О виде диффундирующих частиц (OH⁻, O²⁻, H₂O) говорить пока нет возможности, но, вероятно, именно с участием в перемещении кислорода связано наличие активационного барьера. Найденная в этой работе для диффузии воды в водно-альбитовом расплаве при высоких давлениях величина энергии активации близка к значениям, полученным ранее другими авторами в опытах при атмосферном давлении для случая диффузии воды в расплаве кварца (11–18 ккал/моль) и расплавах системы Na₂O – SiO₂ (20–25 ккал/моль; см. справочник О.В. Мазурина, М.В. Стрельщиной, Т.П. Швайко–Швайковской, 1973). Поэтому можно предполагать, по-видимому, что нет каких-либо принципиальных различий в механизме перемещения воды в этих расплавах.

ЛИТЕРАТУРА

- Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б., Ступакова Г.Д. Методика изучения диффузии воды в магматических расплавах при высоких давлениях и температурах. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. "Наука", 1975.
- Дертев Н.К., Воронкова З.П. Электрохимический метод определения коэффициентов диффузии силикатных расплавов. – В кн.: Электрические свойства и строение стекла. "Химия", 1964.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. "Наука", 1971.
- Мазурин О.В., Стрельщина М.В., Швайко–Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л., "Наука", 1973.
- Малкин В.И., Могутнов Б.М. Самодиффузия щелочных ионов в силикатных расплавах. – Докл. АН СССР, 1961, 141, № 5.
- Новохатский И.А., Есин О.А., Чучмарев С.К. К методике определения коэффициентов диффузии водорода в расплавленных шлаках. – Изв. вузов, черная металлургия, 1961, № 4.
- Angell C.A., Bockris J. A technique for the measurement of diffusion coefficients in molten salts. – J. Sci. Instrum., 1958, 35, N 12.
- Scholze H., Mulfinger H. Die Diffusion des Wassers in Glassern bei hohen Temperatur. – Glastechn. Ber., 1959, 32, N 9.
- Tomlinson J.W. A note on the solubility of water in a molten sodium silicate. – J. Soc. Glass Techn., 1956, 40.

ВЛИЯНИЕ K_2O/Na_2O В РАСТВОРЕ НА ТИПЫ МЕТАСОМАТИТОВ СТАДИИ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГРАНИТОВ

Под термином "метасоматическая формация" подразумевается совокупность метасоматических пород, образованных в результате одного петрогенетического процесса (Жариков, 1956; Жариков, Омеляненко, 1965). При таком понимании метасоматическими формациями являются например, скарны, грейзены, вторичные кварциты, пропилиты, березиты и другие крупные генетические группы метасоматитов. К метасоматическим фациям относятся конкретные разновидности этих типов метасоматитов с определенным строением метасоматической колонки. Различия между фациями обусловлены некоторыми вариациями внешних условий (температуры, глубинности, исходного состава пород, состава раствора и др.), не выходящими, однако, за рамки параметров, ограничивающих существование данной формации. Более существенные изменения внешних факторов приводят к смене метасоматических формаций. Генетический подход, отражающий наблюдающуюся в природе закономерную смену метасоматических формаций, — единственно правильный при разработке классификации метасоматических процессов. Принципы такой генетической классификации заложены Д.С. Коржинским (1953) и развиваются в работах В.А. Жарикова и Б.И. Омеляненко (Жариков, 1956; Жариков, 1959; Жариков, Омеляненко, 1965; Омеляненко, 1972). Вместе с тем на данном этапе возможно лишь создание качественной схемы, отражающей относительную последовательность процессов и генетическую связь между ними, поскольку мы пока имеем очень приблизительные представления о количественных значениях физико-химических параметров, при которых протекают те или иные метасоматические процессы. С точки зрения классификационного подхода, наиболее важно знать граничные условия протекания всех основных типов метасоматических процессов, те критические значения температуры, давления, состава исходной породы, активности вполне подвижных компонентов, pH , Eh и других параметров, при которых один процесс сменяется другим. Наиболее всесторонним и надежным источником необходимой информации служат экспериментальные исследования, особенно исследования равновесий в открытых системах, близких по составу к природным. По-видимому, для разных типов метасоматитов ведущая роль при смене фаций и формаций должна принадлежать разным факторам: Так например, Хемли (Hemley, 1959) экспериментально показано, что стабильность калиевого полевого шпата, мусковита и глинистых минералов определяется, в первую очередь, температурой и отношением K_2O/Na_2O в воздействующем растворе, в то время как влияние остальных факторов менее существенно. И.П. Ивановым, В.А. Жариковым исследованы минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ и построена диаграмма состояния системы в координатах температура — отношение a_{K^+}/a_{H^+} (Иванов, Жариков и др., 1969; Жариков, Иванов и др., 1972). На основании расположения полей устойчивости типоморфных минералов на этой диаграмме можно получить представление о граничных условиях развития ортоклазовых метасоматитов, грейзенов, вторичных кварцитов и аргиллизитов (рис. 1)¹. Перечис-

¹ Приняты следующие условные обозначения минералов: *Аб* — альбит; *Анд* — андалузит; *Би* — биотит; *Дс* — диаспор; *Ка* — кальцит; *Кв* — кварц; *Кл* — каолинит; *Кор* — корунд; *Кли* — калиевый полевой шпат (микроклин, ортоклаз или санидин); *Мск* — мусковит; *Орт* — ортоклаз; *Пла* — плагиоклаз; *Пфф* — пирофиллит; *Сер* — серицит; *Фл* — флюорит; *Хл* — хлорит; *Шмз* — шамозит.

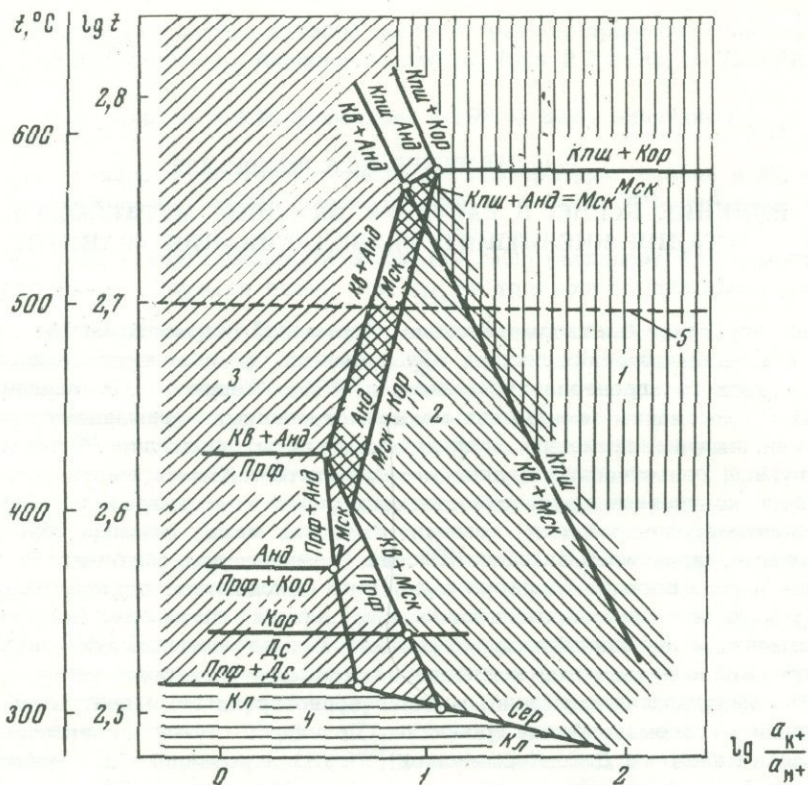


Рис. 1. Схема полей устойчивости метасоматических формаций стадии кислотного выщелачивания гранитоидов в зависимости от температуры и отношения активностей a_{K^+}/a_{H^+} , построенная на основании диаграммы стабильности типоморфных минералов тыловых зон этих формаций при $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ (по данным Жарикова и др., 1972; ниже 300°C - по И.П. Иванову, О.Н. Беляевской, устное сообщение)

1 - калищатовые метасоматиты; 2 - грейзены и кварц-серицитовые метасоматиты; 3 - вторичные кварциты; 4 - аргиллизиты; 5 - изотермическое сечение, соответствующее условиям наших экспериментов

ленные типы метасоматитов соответствуют главнейшим формациям стадии кислотного выщелачивания гранитоидных пород. Как можно видеть из диаграммы, лишь поле распространения аргиллизитов четко ограничивается как по температуре, так и по отношению a_{K^+}/a_{H^+} , замыкаясь в левом нижнем углу диаграммы.

В то же время смена андалузитовых вторичных кварцитов и грейзенов кварц-мусковитовыми грейзенами и калищатовыми метасоматитами в большей степени зависит от возрастания отношения a_{K^+}/a_{H^+} в растворе, чем от температуры. Все эти три генетически родственные формации могут сосуществовать в диапазоне температур $410-560^\circ\text{C}$.

Наряду с экспериментальным исследованием равновесий не меньшее значение при изучении метасоматических процессов имеет экспериментальное воспроизведение зональных метасоматических колонок, отвечающих типам метасоматитов. Как отмечалось выше, каждая такая колонка, объединяющая всю серию зон от тыловых, наиболее измененных, до передовых, приближающихся по составу к исходной породе, соответствует метасоматической фации, а совокупность родственных колонок, охватывающих определенный генетический тип процесса, может быть параллелизована с метасоматической формацией. Учитывая сравнительно хорошую изученность системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, мы сочли целесообразным начать рассмотрение влияния определяющих физико-

химических факторов на типы метасоматических процессов со смежных процессов стадии кислотного выщелачивания гранитов: образования вторичных кварцитов, грейзенов и кварц-полевошпатовых метасоматитов.

Целью проведенных экспериментальных исследований являлось рассмотрение зависимости строения метасоматических колоннок, смены фаций и формаций метасоматитов от изменения отношения KCl/HCl в воздействующем растворе. При этом все остальные условия оставались постоянными.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опыты проводили по обычной методике, применяющейся в наших работах по моделированию диффузионной метасоматической зональности (Зарайский, 1969; Шаповалов, Зарайский, 1974). Исходные биотитовые граниты в виде смоченного дистиллированной водой порошка набивали в небольшие пробирки из благородных металлов и помещали в автоклав с раствором, свободно контактировавшим с измельченной породой через открытое отверстие пробирки.

Для предохранения от взаимодействия агрессивного кислого раствора со стенками автоклава использовали герметично завинчивающиеся плавающие титановые вкладыши из сплава ВТ-8 (рис. 2). Ранние опыты, описанные в преды-

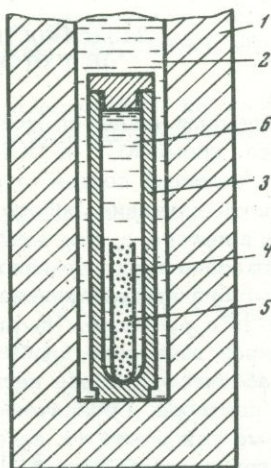


Рис. 2. Схема опыта

1 - корпус автоклава; 2 - дистиллированная вода; 3 - плавающий титановый вкладыш; 4 - пробирка из Au или Pt; 5 - порошок исходного гранита; 6 - воздействующий раствор

дущей работе по кислотному выщелачиванию (Шаповалов, Зарайский, 1974), проводили в серебряных пробирках, стенки которых все же частично корродировались, несмотря на то что пробирки заключали в специальные предохранительные титановые капсулы. Поэтому позднее мы перешли к применению золотых и платиновых пробирок аналогичного размера (диаметр 5 мм, длина 50 мм). Следует отметить, что при использовании серебряных пробирок разница заключается лишь в несколько большей мощности зон экспериментальных колоннок. Для контроля и оценки степени сходимости результатов по некоторым опорным отношениям проведены шесть опытов. Данные этих экспериментов усредняли, хотя некоторое предпочтение отдавали опытам, поставленным в золотых пробирках. Все эксперименты проводили при $t = 500^{\circ}C$, $P = 1000$ кг/см² продолжительность опытов 336 час. Используемый калбинский биотитовый гранит из месторождения Белая гора (Алтай) имел следующий химический состав (в вес.%):

SiO ₂	72,7	FeO	1,75	K ₂ O	3,76
TiO ₂	0,53	MgO	1,10	H ₂ O	0,10
Al ₂ O ₃	13,9	CaO	2,10	П.п.п.	0,70
Fe ₂ O ₃	0,30	Na ₂ O	3,46	Сумма	100,40

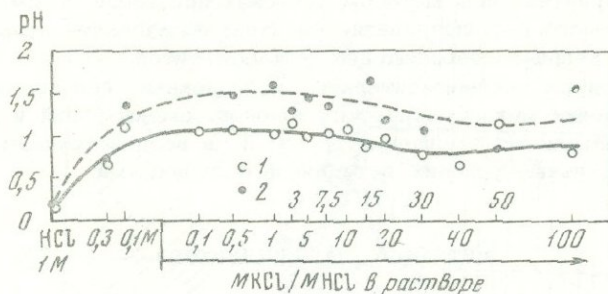


Рис. 3. Изменение pH исходного раствора и раствора после опыта в зависимости от состава

1 - pH до опыта; 2 - pH после опыта

Изменение pH растворов при возрастании отношения KCl/HCl (при постоянной концентрации $HCl = 0,1 M$) до опытов и после них изображено графически на рис. 3. Расхождение значений pH исходного раствора и раствора после опыта невелико - несколько десятых долей ед. pH.

ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ КОЛОНОК ОТ $M KCl / M HCl$ ПРИ ОТСУТСТВИИ SiO_2 В ИСХОДНОМ РАСТВОРЕ

Основная серия опытов проведена в растворах, не содержащих иных компонентов, кроме KCl и HCl . Несомненно, природные флюиды имеют значительно более сложный состав, что, конечно, отражается на строении колонок, однако начинать изучение любого процесса следует с наиболее простых моделирующих схем и вместе с тем таких, которые отражают основную его сущность. Как было показано выше, именно таким определяющим фактором для процессов стадии кислотного выщелачивания гранитоидных пород служит соотношение активностей K^+ и H^+ в растворе. На рис. 4 отражены результаты этой серии опытов. Приведенная несколько необычная диаграмма построена следующим образом. По оси абсцисс отложена величина отношения концентраций $M KCl / M HCl$ в исходном растворе. Обозначенные отношения соответствуют проведенным опытам. Первые три опыта (в левой части диаграммы) проведены в растворе чистой соляной кислоты (без KCl) при уменьшающейся концентрации HCl : 1; 0,3 и 0,1 M. Дальше расположены опыты в смешанных растворах с постепенным возрастанием значения $M KCl / M HCl$ от 0,1 до 100. Изменение отношения достигалось путем повышения концентрации KCl от 0,01 до 5 M при сохранении концентрации 0,1 M HCl . Лишь отношение 100 получено с отступлением от этого правила: из-за недостаточной растворимости KCl взята концентрация 5 M (вместо 10 M), а концентрацию HCl пришлось уменьшить до 0,05 M. Для удобства построения использован логарифмический масштаб, хотя на диаграмме цифровые обозначения соответствуют истинной величине отношения $M KCl / M HCl$, а не логарифму этого значения. Последний опыт (крайний справа) проведен в растворе 5 M KCl . Наряду с отношением концентраций KCl и HCl на диаграмме (под соответствующими значениями) указано значение a_{K^+} / a_{H^+} , полученное для условий наших экспериментов ($t = 500^\circ C$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$) по данным переходного графика И.П. Иванова (1970). По вертикали на диаграмме изображено строение экспериментальных колонок. Зоны расположены снизу вверх от тыловых к передовым. Границы зон соседних колонок увязаны между собой. Полученная таким образом схематическая диаграмма отражает все изменения строения экспериментальных зональных колонок по мере возрастания отношения $M KCl / M HCl$ или a_{K^+} / a_{H^+} в воздействующем растворе (в направлении слева направо). Всего выделяются пять типов колонок, которые могут быть объединены в три группы по принципу аналогичного фазового состава тыловых зон. Кратко охарактеризуем эти типы.

1 тип. Колонка занимает левую часть диаграммы, она образуется в растворах чистой соляной кислоты и в смешанных растворах с отношением $M \text{KCl} / M \text{HCl} < 3$:

	<i>Кв</i>	<i>Кв</i>	<i>Кв</i> <i>Аб</i> <i>Мск</i> <i>Би</i>	<i>Кв</i> <i>Аб</i> <i>Кпш</i> <i>Би</i> <i>Мск</i>	Исходный гранит
<i>Анд</i>	<i>Анд</i>	<i>Мск</i>			
5	4	4	2	1	0

Этот тип характеризуется мономинеральной андалузитовой тыловой зоной. Последовательность остальных зон одинаковая, хорошо выдерживающаяся в пределах всего указанного диапазона отношений. Изменение гранита начинается с появления мусковита, развивающегося преимущественно по калиевому полево-му шпату (зона 1).

В зоне 2 микроклин исчезает, полностью замещаясь мусковитом. Кварц, альбит и биотит при этом сохраняются. На границе с зоной 3 исчезают сразу две фазы – альбит и биотит. Эта странная особенность, очень характерная для данного типа экспериментальных колонок, устойчиво наблюдается во всех опытах. Ближе к тыловой части колонки кварц-мусковитовая зона сменяется более глиноземистой кварц-андалузитовой. Как и у других исследователей, андалузит, синтезирующийся в наших опытах, является X-андалузитом, модификацией, несколько отличающейся от природной по структуре, а возможно, и по составу (Roy, 1954; Carr, Fyfe, 1960; Agramaki, Roy, 1963; Иванов и др., 1969; Шаловалов, Зарайский, 1974).

Дальнейшее возрастание $M \text{KCl} / M \text{HCl}$ приводит к исчезновению из колонки андалузита. В диапазоне этого отношения от 3 до 40 тыловая зона вместо

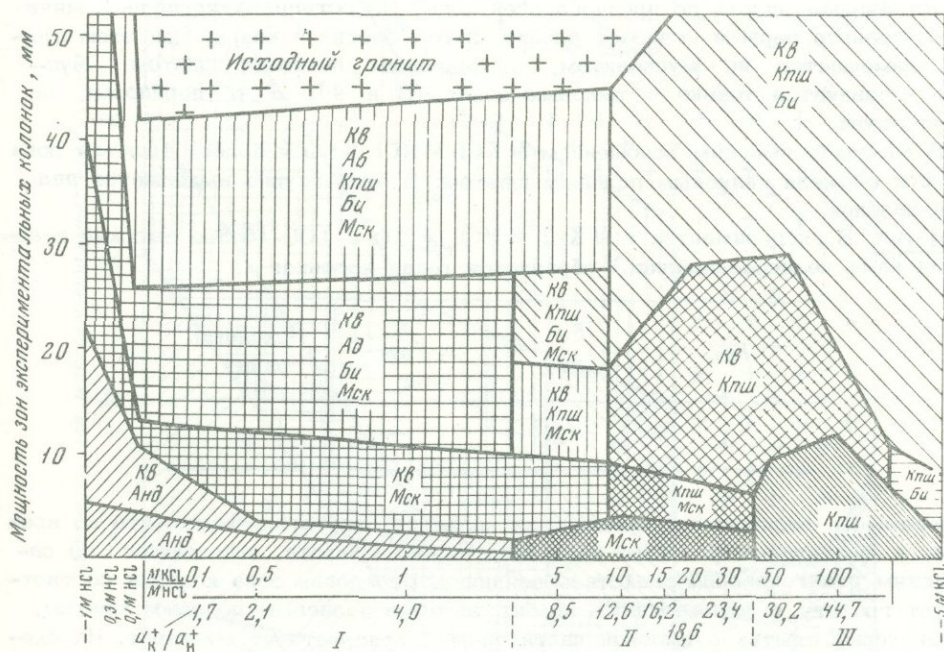


Рис. 4. Зависимость строения экспериментальных колонок от изменения отношения $M \text{KCl} / M \text{HCl}$ в воздействующем растворе при постоянной концентрации $\text{HCl} = 0,1M$; $t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

I – андалузитовые грейзены и вторичные кварциты; II – грейзены; III – калишпатовые метасоматиты

1 тип. Колонка занимает левую часть диаграммы, она образуется в растворах чистой соляной кислоты и в смешанных растворах с отношением $M KCl / M HCl < 3$:

<i>Анд</i>	<i>Кв</i> <i>Анд</i>	<i>Кв</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Аб</i> <i>Мск</i> <i>Бн</i>	<i>Кв</i> <i>Аб</i> <i>Кпш</i> <i>Би</i> <i>Мск</i>	Исходный гранит
5	4	4	2	1	0

Этот тип характеризуется мономинеральной андалузитовой тыловой зоной. Последовательность остальных зон одинаковая, хорошо выдерживающаяся в пределах всего указанного диапазона отношений. Изменение гранита начинается с появления мусковита, развивающегося преимущественно по калиевому полево-му шпату (зона 1).

В зоне 2 микроклин исчезает, полностью замещаясь мусковитом. Кварц, альбит и биотит при этом сохраняются. На границе с зоной 3 исчезают сразу две фазы – альбит и биотит. Эта странная особенность, очень характерная для данного типа экспериментальных колонок, устойчиво наблюдается во всех опытах. Ближе к тыловой части колонки кварц-мусковитовая зона сменяется более глиноземистой кварц-андалузитовой. Как и у других исследователей, андалузит, синтезирующийся в наших опытах, является X-андалузитом, модификацией, несколько отличающейся от природной по структуре, а возможно, и по составу (Roy, 1954; Carr, Fyfe, 1960; Agramaki, Roy, 1963; Иванов и др., 1969; Шаповалов, Зарайский, 1974).

Дальнейшее возрастание $M KCl / M HCl$ приводит к исчезновению из колонки андалузита. В диапазоне этого отношения от 3 до 40 тыловая зона вместо

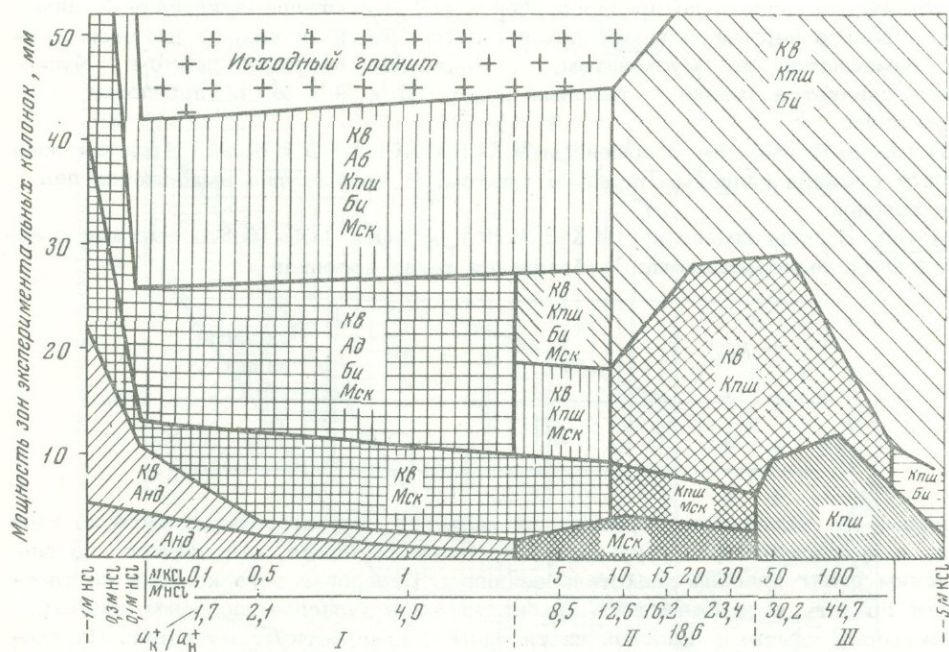


Рис. 4. Зависимость строения экспериментальных колонок от изменения отношения $M KCl / M HCl$ в воздействующем растворе при постоянной концентрации $HCl = 0,1M$; $t = 500^{\circ}C$; $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

I – андалузитовые грейзены и вторичные кварциты; II – грейзены; III – калишпатовые метасоматиты

андалузита сложена мусковитом. Эта вторая группа колонок может быть разделена на два типа, у которых тыловая зона одинаковая – мусковитовая, а строение остальных зон различно.

2 тип. В диапазоне $MKCl/MHCl = 3-9$ развивается зональная колонка такого строения:

<i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Кпш</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Кпш</i> <i>Би</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Аб</i> <i>Кпш</i> <i>Би</i> <i>Мск</i>	Исходный гранит
5	4	3	2	1	0

В отличие от предыдущего типа в передовых зонах этой колонки развитие мусковита начинается не по микроклину, а по альбиту, и первым из минералов гранита исчезает альбит (зона 2). Кварц сохраняется дольше остальных первичных минералов, однако из тыловой зоны и он выносится полностью.

3 тип. Колонка образуется при $MKCl/MHCl = 9-40$:

<i>Мск</i>	<i>Кпш</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Кпш</i>	<i>Кв</i> <i>Кпш</i> <i>Би</i>	Исходный гранит
4	3	2	1	0

При повышении химического потенциала калия калиевый полевой шпат остается устойчивым вплоть до предпоследней зоны. Из остальных первичных минералов гранита первым исчезает альбит, затем биотит и кварц. При этом альбит замещается не мусковитом, а калиевым полевым шпатом. Мусковит появляется только в тыловых зонах (3 и 4), а в передовых он отсутствует.

В опытах с высоким отношением $MKCl/MHCl$ (50 и более) тыловая зона колонок сложена калиевым полевым шпатом. В этой группе выделяются два типа колонок.

4 тип. В экспериментах с $MKCl/MHCl = 50$ и 100 (более высокие отношения нами не исследовались) образуется такая колонка:

<i>Кпш</i>	<i>Кв</i> <i>Кпш</i>	<i>Кв</i> <i>Кпш</i> <i>Би</i>	Исходный гранит
3	2	1	0

Основным ее отличием от предыдущих является отсутствие мусковита во всех зонах и интенсивное развитие калиевого полевого шпата, отвечающего по оптическим рентгеновским свойствам сангидину. Передовая зона колонки соответствует граниту, в котором весь альбит замещен калиевым полевым шпатом. В некоторых опытах в тыловой части зоны 3 присутствует мусковит. На схеме строения колонки он не показан, так как, по-видимому, является заключочной фазой, образующейся при понижении температуры в условиях довольно длительного остывания автоклава после опыта (от 1 до 1,5 час).

5 тип. Эта колонка краевая, она характеризует зональность, формирующуюся при воздействии раствора чистого KCl . Несмотря на то что из-за отсутствия соляной кислоты pH этого раствора значительно выше, чем в соседнем

опыте с отношением $M \text{ KCl} / M \text{ HCl} = 100$ (соответственно 6,4 и 0,9), строение колонок имеет много общего:

$K_{пл}$	$K_{пл}$ $Би$	$K_{в}$ $K_{пл}$ $Би$	Исходный гранит
3	2	1	0

Отличие заключается в большей устойчивости биотита, сохраняющегося вплоть до средней зоны при отсутствии кварца.

Чтобы оценить, как влияет на строение метасоматических колонок изменение абсолютных значений концентрации KCl и HCl при сохранении отношения концентраций прежним, мы провели серию опытов, в которой необходимое значение отношения $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ достигалось изменением концентрации HCl , в то время как концентрация KCl в растворе оставалась неизменной, равной $0,1 \text{ M}$. Результаты этой серии опытов изображены на рис. 5. В левой части, где суммарная концентрация оставалась достаточно высокой, строение диаграммы очень несущественно отличается от диаграммы рис. 4. Однако в правой части (при отношениях 10–50) строение колонок иное. При сравнении с диаграммой рис. 4 видно, что поле измененного гранита опустилось очень низко, а в тыловых зонах колонок сохраняется биотит. По-видимому, это объясняется недостаточной метасоматической проработкой породы, связанной с низкой общей концентрацией раствора. При $M \text{ KCl} / M \text{ HCl} = 50$ концентрация KCl была $0,1 \text{ M}$, а $\text{HCl} = 0,002 \text{ M}$. Если биотит в тыловых зонах этих колонок не учи-

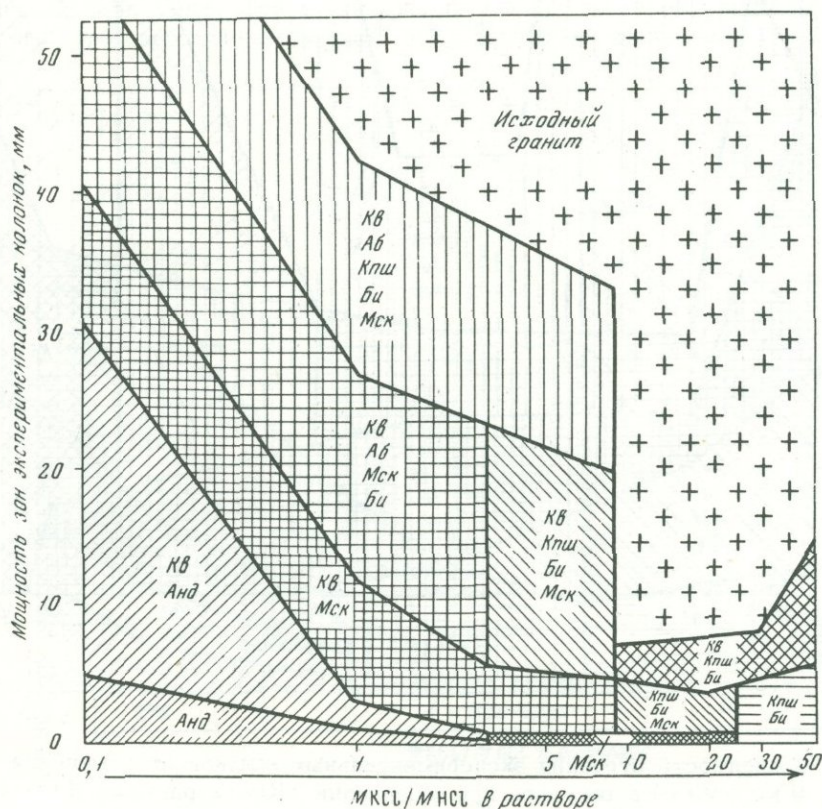


Рис. 5. Зависимость строения экспериментальных колонок от изменения отношения $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ в воздействующем растворе при постоянной концентрации $\text{KCl} = 0,1 \text{ M}$; $t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

тывать как минерал реликтовый, строение колонок становится почти таким же, как и на диаграмме рис. 4. Можно предполагать, что увеличение продолжительности опытов второй серии привело бы к более полной проработке породы, исчезновению реликтовых минералов и еще большему сближению диаграмм рис. 4 и 5.

ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ КОЛОНОК ОТ $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ В ПРИСУТСТВИИ SiO_2 В ИСХОДНОМ РАСТВОРЕ

В природе гидротермальные растворы, которые просачиваются через кремнекислые породы, должны быть обогащены SiO_2 . Учитывая это обстоятельство, мы провели серию экспериментов с переменным отношением $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ при добавлении SiO_2 к раствору в виде аморфного кремнезема, 2 г порошка которого помещали на дно Ti-вкладыша. В этой серии опытов, как и в первой, концентрация HCl была постоянной (0,1M), а отношение регулировалось изменением концентрации KCl . Полученная диаграмма более схематична, так как опыты с SiO_2 проводили по несколько разреженной сети (рис. 6). Несмотря на иную общую конфигурацию диаграммы, основные закономерности смены строения колонок по мере возрастания отношения $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ остались прежними.

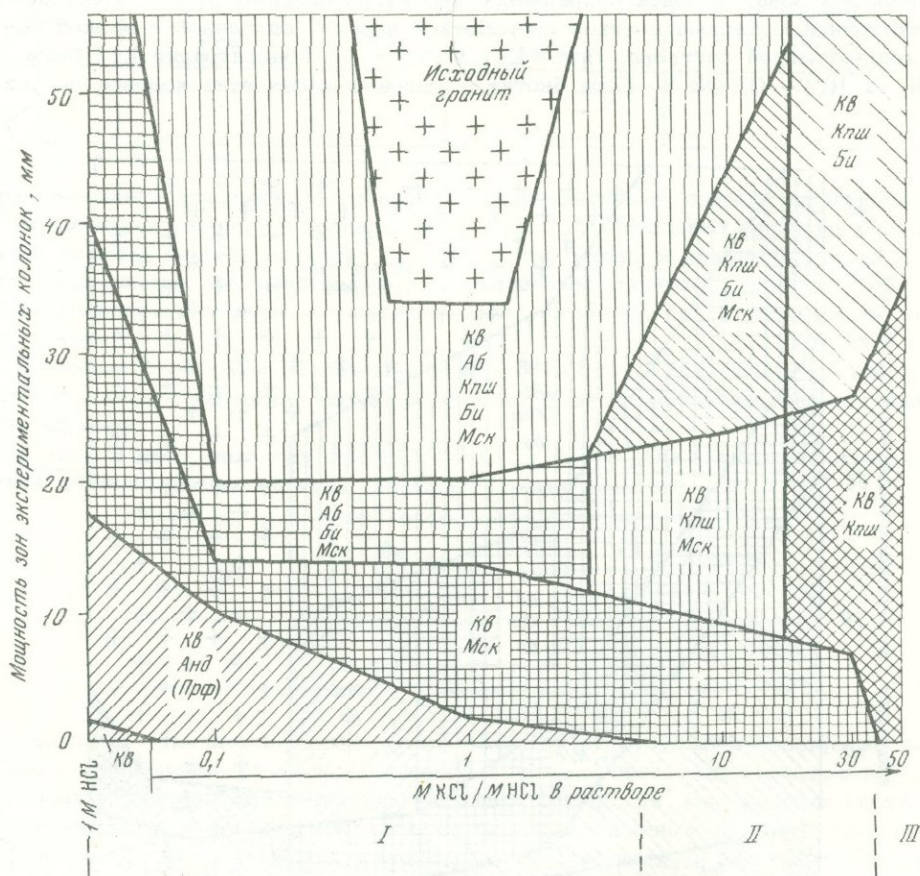


Рис. 6. Зависимость строения экспериментальных колонок от изменения отношения $M \text{ KCl} / M \text{ HCl}$ в растворе при добавлении SiO_2 к раствору (в избытке); $t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

I - андалузитовые грейзены и вторичные кварциты; II - грейзены; III - кварц-калишпатовые метасоматиты

Главное отличие состоит в существенном обогащении кремнеземом тыловой части всех колонок. Если при отсутствии SiO_2 в растворе кислотное выщелачивание происходит с выносом оснований и кремнезема, что приводит к обогащению тыловых зон глиноземом, то в опытах с введением в раствор SiO_2 кремнезем значительно преобладает над глиноземом. Вместо мономинеральных тыловых зон, сложенных глиноземсодержащими минералами (андалузитом, мусковитом или калиевым полевым шпатом), возникают зоны, состоящие из двух минералов, одним из которых является кварц. С увеличением отношения $M \text{KCl} / M \text{HCl}$ в действующем растворе тыловые зоны сменяют одна другую в следующем порядке: андалузит-кварцевая \rightarrow мусковит-кварцевая \rightarrow калишпат-кварцевая. Примечательно, что значения "критических" отношений $M \text{KCl} / M \text{HCl}$, при которых происходит смена одних тыловых зон другими, одинаковы в опытах с добавлением SiO_2 к раствору и без него (см. рис. 4 и 6). Кварц в каждой из зон является ведущим минералом, его содержание нередко достигает 90%, а в опыте с раствором чистой HCl образовалась даже монокварцевая тыловая зона. Поскольку во всех случаях тенденция преимущественного выноса глинозема по сравнению с кремнеземом проявлена очень отчетливо, есть основания полагать, что с увеличением продолжительности экспериментов во всех колонках может появиться тыловая зона, сложенная мономинеральным кварцем. В опытах с низким отношением $M \text{KCl} / M \text{HCl}$ наряду с андалузитом синтезируется пирофиллит. Мы его считаем метастабильным, так как, по данным В.А. Жарикова и др. (1972), пирофиллит устойчив ниже 450°C . Частичному образованию пирофиллита вместо андалузита за пределами поля стабильности способствует повышение химического потенциала SiO_2 . Строение средних и передовых зон колонок одинаково для соответствующих значений $M \text{KCl} / M \text{HCl}$ в опытах без SiO_2 и с добавлением кремнезема к раствору. Все различия сводятся лишь к разной мощности зон, благодаря чему поля аналогичных минеральных ассоциаций на диаграмме приобретают иную конфигурацию. Мощность передовых зон наименьшая в средней части диаграммы (при $M \text{KCl} /$

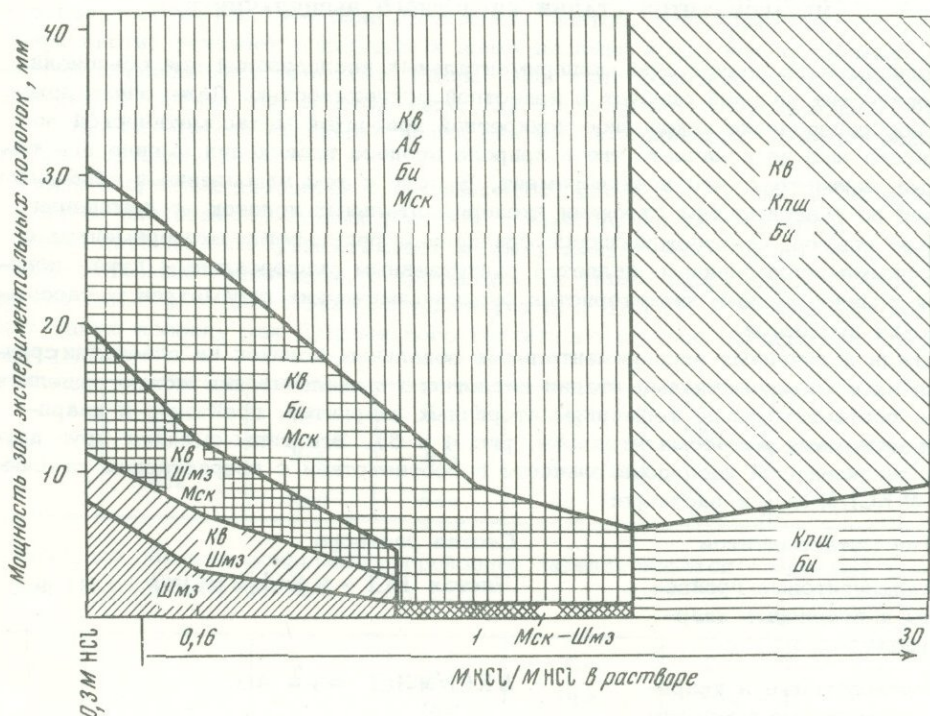


Рис. 7. Зависимость строения экспериментальных колонок от изменения отношения $M \text{KCl} / M \text{HCl}$ в растворе в присутствии железа; $t = 500^\circ\text{C}$; $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

$M HCl = 1$), где поле неизмененного исходного гранита опускается наиболее низко. Как с уменьшением, так и с увеличением $M KCl/M HCl$ интенсивность процесса преобразования породы возрастает, и длины пробирки (50 мм) становится недостаточно для сохранения неизменной породы.

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРЕ НА СТРОЕНИЕ КОЛОНОК

Введение в раствор дополнительных компонентов, участвующих в составе образующихся минералов, должно существенно изменять строение колонок и вид диаграммы. В качестве примера приведем небольшую серию опытов с участием железа (рис. 7). Мы специально не задавались целью рассмотреть влияние железа, однако в процессе исследований оказалось, что строение колонок, полученных в автоклавах, футерованных титаном, значительно отличается от колонок, полученных в герметично закрытых плавающих титановых вкладышах. Обнаружилось, что источником железа служил узкий поясок материала затвора автоклава (сплав ЭИ-437Б), остававшийся нефутерованным. Присутствие железа в растворе привело к появлению в тыловых зонах колонок железистых минералов.

В растворах с низким отношением $M KCl/M HCl$ (1 и менее) вместо андалузита обильно синтезируется железистый хлорит типа шамозита, образующий даже мономинеральную тыловую зону. В правой части диаграммы вплоть до самой тыловой части колонки устойчив биотит. Вместо мусковитовой тыловой зоны, характерной для "чистых" условий, возникает зона, состоящая из биотита и калиевого полевого шпата. Кроме того, на всей площади диаграммы поле существования биотита опускается значительно ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КОЛОНКИ И ПРИРОДНЫЕ ТИПЫ МЕТАСОМАТИТОВ СТАДИИ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Использовать результаты экспериментальных исследований для объяснения геологических явлений следует с известной осторожностью. Даже очень похожее воспроизведение какой-либо конкретной природной метасоматической зональности еще не означает, что в природе процесс происходил именно при таких же параметрах, что и эксперимент. Вместе с тем накопление и обобщение данных по зависимостям строения экспериментальных колонок от изменения условий опытов, сопровождающееся сравнением результатов экспериментов с природными наблюдениями, является единственным универсальным путем получения количественных характеристик физико-химических параметров метасоматических процессов.

Среди полученных экспериментальных зональных колонок на основании сравнения их с метасоматитами стадии кислотного выщелачивания можно выделить типы, соответствующие формациям вторичных кварцитов, грейзенов и кварц-полевошпатовых метасоматитов (см. рис. 4 и 6). Эти типы сменяют друг друга в закономерной последовательности в соответствии с возрастанием отношения $M KCl/M HCl$ в растворе:

Тип метасоматитов	Состав раствора
Андалузитовые грейзены и вторичные кварциты	Чистая $HCl - M KCl/M HCl = 3$
Мусковитовые и кварц-мусковитовые грейзены	$M KCl/M HCl = 3 - 40$
Калишпатовые и кварц-калишпатовые метасоматиты	$M KCl/M HCl = 40 -$ чистая KCl

Как было показано, кварцсодержащие тыловые зоны образуются только в тех опытах, где к раствору добавляется в избытке аморфный кремнезем.

Проанализируем строение экспериментально воспроизведенных колонок с точки зрения их сходства с природными аналогами или различия.

Обобщенная схема зональности вторичных кварцитов выглядит следующим образом (Коржинский, 1953):

<i>Кв</i>	<i>Анд</i> <i>Кв</i>	<i>Сер</i> <i>Кв</i>	<i>Сер</i> <i>Орт</i> <i>Кв</i>	<i>Орт</i> <i>Аб</i> <i>Кв</i> <i>Сер</i>	<i>Орт</i> <i>Аб</i> <i>Кв</i> <i>Сер</i> <i>Хл</i>	Разложенный эффузивный кварцевый порфир
-----------	-------------------------	-------------------------	---------------------------------------	--	---	--

Эта колонка в главных чертах очень сходна с экспериментальной зональностью, формирующейся при участии наиболее кислых растворов (см. рис. 4 и 6, отношение $M_{KCl}/M_{HCl} < 3$). Мономинеральная кварцевая зона нами получена только в одном случае – при воздействии раствора чистой HCl концентрации 1 М с добавлением кремнезема. Следует заметить, что в природе метасоматоз обычно происходит при постоянстве объема, тогда как в экспериментальных условиях фактором равновесия является постоянство давления, а объем изменялся. Это обстоятельство, в первую очередь, сказывается на строении тыловой части колонок. Тыловая зона метасоматических колонок грейзенов и вторичных кварцитов обычно представлена мономинеральным кварцем, сложенным вполне подвижным компонентом, выполняющим свободный объем. В отличие от этого в экспериментальных колонках тыловые зоны могут быть образованы только такими минералами, существование которых связано с инертным поведением компонентов. Именно этим объясняется отсутствие монокварцевых зон в наших экспериментальных колонках даже в тех случаях, когда исходный раствор специально насыщался кремнеземом. Другим существенным отличием экспериментальных колонок от природных является сохранение биотита в средних зонах, где отсутствует один из полевых шпатов. В большинстве природных колонок биотит исчезает в передовых зонах первым, когда еще сохраняются и калиевый полевой шпат, и альбит. Скорее всего это объясняется реликтовым сохранением биотита при эксперименте. Под микроскопом почти всегда видно, как в этих случаях по периферии чешуи биотита по спайности начинают замещаться мусковитом.

Фаши вторичных кварцитов с пиррофилитом, диаспором, диккитом образуются в более низкотемпературных условиях и нами не рассматриваются.

Андалузитовые экспериментальные колонки имеют также много общих черт с андалузитовыми грейзенами, встречающимися редко, например на Северо-Востоке СССР и в Казахстане (Рундквист и др., 1971). Е.М.Захарова приводит такую колонку для Дальненского гранитного массива Казахстана (Захарова, 1956):

<i>Кв</i>	<i>Анд</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Мск</i> <i>Анд</i>	<i>Кв</i> <i>Мск</i> <i>Кпш</i>	<i>Кв</i> <i>Мск</i> <i>Кпш</i> <i>Пл</i>	<i>Кв</i> <i>Кпш</i> <i>Пл</i> <i>Би</i> <i>Мск</i>	Биотитовый гранит
-----------	--------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	--	---	----------------------

Наиболее обычная зональность грейзенов характеризуется следующей колонкой (Коржинский, 1953):

<i>Кв</i>	<i>Кв</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Орт</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Орт</i> <i>Аб</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Орт</i> <i>Аб</i> <i>Би</i> <i>Мск</i>	<i>Кв</i> <i>Орт</i> <i>Пл</i> <i>Би</i> <i>Мск</i>	Гранит
-----------	-------------------------	---------------------------------------	--	---	---	--------

Если иметь в виду сделанные выше оговорки в отношении кварца тыловых зон и биотита, то эта колонка в точности совпадает с экспериментальным типом 2, полученным при $MKCl/MHCl = 3 - 9$ (см. рис. 4). Введение SiO_2 в раствор способствует появлению в тыловой зоне кварца наряду с мусковитом (см. рис. 6). Вместе с тем существуют также грейзены с тыловой мусковитовой зоной без кварца, описанные, например, В.И. Коваленко и др. (1969) среди редкометальных алогранитов:

<i>Мск</i>	<i>Кв</i>	<i>Кв</i>	<i>Кв</i>	<i>Кв</i>	Гранит
<i>Фл</i>	<i>Мск</i>	<i>Аб</i>	<i>Кпш</i>	<i>Кпш</i>	
	<i>Фл</i>	<i>Мск</i>	<i>Аб</i>	<i>Аб</i>	
			<i>Мск</i>	<i>Би</i>	
				<i>Мск</i>	

За исключением флюорита, не образующегося в наших опытах из-за отсутствия фтора, эта зональность очень близка к полученной экспериментально в опытах без добавления SiO_2 . Д.В. Рундквист, В.К. Денисенко и И.Г. Павлова (1971) выделяют самостоятельную фацию кварц-сланцевых и сланцевых грейзенов, для которой характерна тенденция к образованию практически мономинеральных бескварцевых тыловых зон.

Реже встречаются грейзены, соответствующие экспериментальному типу 3, образующемуся при $MKCl/MHCl = 9 - 40$. Для этого типа также характерна мусковитовая тыловая зона, но следующая зона имеет не кварц-мусковитовый, а калишпат-мусковитовый состав. Подобные грейзены относительно повышенной щелочности, для которых специфична ассоциация мусковита во внутренних зонах не с кварцем, а с полевым шпатом (микроклином или альбитом), детально изучены П.В. Покровским и А.И. Грабежеевым (1971) на вольфрамовых месторождениях Среднего Урала.

Первую часть нашей диаграммы занимают колонки, ближе всего соответствующие кварц-полевошпатовым метасоматитам, точнее, их калишпатовым фациям (см. рис. 4, 6). Они образуются при максимально высоких значениях отношения $MKCl/MHCl$ (более 40). Появление калиевого полевого шпата в тыловой зоне сближает их со щелочными метасоматитами, однако надежным критерием отличия служит отсутствие признаков развития щелочных амфиболов или эгирина при сохранении биотита исходного гранита в передовой части колонки. Как отмечает В.И. Рехарский (1956), кварц-полевошпатовые метасоматиты, широко распространенные почти на всех типах молибденовых месторождений, во внутренней зоне сложены кварцем, калиевым полевым шпатом или альбитом, которые по направлению к передовой части колонки сменяются ассоциациями $Кв + Кпш$ или $Кв + Аб$ в зависимости от типа процесса.

Экспериментальным колонкам, полученным в опытах с раствором, содержащим железо, также могут быть найдены природные аналоги. Как известно, железистый хлорит является типичным минералом околорудно измененных пород и руд сульфидно-касситеритовой формации Востока и Северо-Востока СССР. Б.Л. Флеров приводит такую колонку метасоматических изменений возле касситерит-хлорит-сульфидных жил на месторождениях Депутатского рудного узла (Флеров и др., 1971):

<i>Хл</i>	<i>Кв</i>	<i>Кв</i>	<i>Кв</i>	Исходный песчаник с хлоритом и карбонатом
	<i>Хл</i>	<i>Хл</i>	<i>Хл</i>	
		<i>Сер</i>	<i>Сер</i>	
			<i>Ка</i>	

Такая же последовательность зон ($Кв + Хл + Сер \rightarrow Кв + Хл \rightarrow Хл$) наблюдается в экспериментальных колонках (см. рис. 7, левая часть диаграммы). В целом повышенное содержание железа, по-видимому, не характерно для гидротермальных растворов стадии кислотного выщелачивания, так как в соот-

ветствии с диаграммой рис. 7 это должно приводить к развитию железистого хлорита и биотита в тыловых зонах колонок, формирующихся по гранитоидным породам, что редко наблюдается в природе. Грейзены с кварц-биотитовыми зонами описаны, например, на месторождении Жанет в Казахстане (Кузнецова, 1972), на редкометалльных месторождениях Монголии (Коваленко и др., 1972).

В заключение мы хотим еще раз подчеркнуть, что необходима осторожность при использовании результатов экспериментов для интерпретации геологических данных. В гидротермальных растворах стадии кислотного выщелачивания существенная роль принадлежит таким компонентам, как фтор, бор, натрий, рудные элементы, которые отсутствовали в наших экспериментах. В частности, введение натрия, несомненно, привело бы к изменению строения колонок, в первую очередь в отношении состава полевых шпатов, а также к некоторому смещению границ формаций по оси $M KCl/M HCl$.

Вместе с тем проведенные эксперименты отчетливо отражают основной механизм процесса, показывая, что только одно изменение KCl/HCl в растворе при постоянных остальных условиях может быть причиной смены формаций стадии кислотного выщелачивания — кварц-калцишпатовых метасоматитов, грейзенов и вторичных кварцитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Жариков В.А. Опыт классификации метасоматических образований на примере скарновых полей Западного Карамазара. — Записки Всес. мин. об-ва 1956, 85, № 3.
- Жариков В.А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 14.
- Жариков В.А., Омеляненко Б.И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. — В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях. "Недра", 1965.
- Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. "Наука", 1972.
- Зарайский Г.П. Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе. — Докл. АН СССР, 1969, 184, № 6.
- Захарова Е.М. Об андалузитовых грейзенах Дальненского гранитного массива (Казахстан). — Вестн. МГУ, 1956, № 2.
- Иванов И.П., Жариков В.А., Глаголева М.А., Федькин В.В., Гусынин В.Ф. Зависимость минеральных равновесий в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ от температуры и концентраций KCl и HCl в растворе. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. I. "Наука", 1969.
- Иванов И.П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. "Наука", 1970.
- Коваленко В.И., Коваль П.В., Пополитов Э.И. и др. Генетические типы алогранитов, их зональность, условия формирования и связь с ними редкометальной минерализации. — В кн.: Проблемы метасоматизма. Л., ВСЕГЕИ, 1969.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Цеден Ц., Гундсамбуу Ц. и др. Зональность в редкометалльных месторождениях Монголии и место в ней оруденения (алограниты, швиттеры, грейзены). — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. Ч.1. Алма-Ата, КазИМС, 1972.
- Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1953.
- Кузнецова В.Д. Минеральный состав грейзенов Казахстана и типы руд. — В кн.: Критерии рудоносности метасоматитов. Ч.1. Алма-Ата, КазИМС, 1972.
- Омеляненко Б.И. К вопросу о формациях низкотемпературных околорудных метасоматитов. — В кн.: I Международный геохимический конгресс. Т. III, кн. 1, М., ВИНТИ, 1972.
- Покровский П.В., Грабежев А.И. Явления околотрещинного метасоматоза в породах рудных полей вольфрамовых месторождений Боевско-Биктимировской рудной зоны. — В кн.: Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала (труды II Уральск. петрогр. совещ., т. IV). Свердловск, УФ АН СССР, 1971.

- Рехарский В.И. О полевошпат-кварцевых метасоматитах молибденовых месторождений. — В кн.: *Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании*. "Недра", 1956.
- Рундквист Д.В., Денисенко В.К., Павлова И.Г. Грейзеновые месторождения. "Недра", 1971.
- Флеров Б.Л., Индолев Л.Н., Яковлеа Я.В., Бичус Б.Я. Геология и генезис оловорудных месторождений Якутии. "Наука", 1971.
- Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов. — В кн.: *Метасоматизм и рудообразование*. "Наука", 1974.
- Aramaki S., Roy R. A new polymorph of Al_2SiO_5 and further studies in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — *Amer. Miner.*, 1963, 49, N 11-12.
- Carr R.M., Fyfe W.S. Synthesis fields of some aluminium silicates. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1960, 21, N 1-2.
- Hemley J.J. Some mineralogical equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, N 2.
- Roy D.M. Hydrothermal synthesis of andalusite. — *Amer. Miner.*, 1954, 39, N 1-2.

**СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНИКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ
И ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ.
I. УСТАНОВКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С РЕАКТОРАМИ
ВНЕШНЕГО НАГРЕВА**

ВВЕДЕНИЕ

В Институте экспериментальной минералогии АН СССР под руководством чл.-корр. АН СССР В.А. Жарикова проводятся систематические работы, связанные с усовершенствованием существующей и разработкой новой аппаратуры высокого давления, которая предназначена для экспериментальных исследований природных эндогенных процессов. Основная задача заключается в создании таких установок, которые по параметрам (температура и давление) обеспечивают проведение экспериментов с заданной точностью по моделированию гидротермальных, метасоматических, метаморфических и магматических систем. Сюда входят установки высокого давления с внешним и внутренним нагревом, в которых в качестве среды, передающей гидростатическое давление, служит жидкость или газ; "твердофазовые" установки высокого и сверхвысокого давления и специальные установки для изучения электропроводности, фильтрационного эффекта и др.

В данной статье рассматриваются установки, имеющие реакторы внешнего нагрева с холодными затворами, которые используются для экспериментального изучения минеральных равновесий в закрытых и открытых системах по ампульной методике. При их создании за основу были приняты установка высокого давления с внешним нагревом для давлений до 2 кбар, разработанная под руководством И.П. Иванова (1970), и сосуды внешнего нагрева с холодными затворами Лута, Таттла (Luth, Tuttle, 1963) и Уильямса (Williams, 1966). Средой, передающей давление, в этих установках является дистиллированная вода, в некоторых случаях используются аргон и углекислота. Применение специальных сплавов для реакторов внешнего нагрева на никелево-хромовой и молибденовой основе позволило повысить верхний предел температуры до 1200°C (при давлении до 2,5 кбар) и предел давления - до 10 кбар (при температуре 750°C).

Здесь описаны только установки, обеспечивающие проведение прецизионных экспериментальных исследований по минеральным равновесиям с точностью, достаточной для использования полученных результатов в термодинамических расчетах. В статье рассмотрены среды, передающие высокое гидростатическое давление, материалы, из которых изготовлены детали и узлы установок, и конструктивные особенности самих установок с реакторами внешнего нагрева. Установки подразделены на три группы: до 2 кбар (УВД-2000), до 6 кбар (УВД-6000) и до 10 кбар (УВД-10000). В разработке, изготовлении и отладке установок высокого давления с реакторами внешнего нагрева непосредственное участие принимали Л.Т. Дмитренко, В.Ю. Майер, С.М. Рыжков, В.И. Соколин, К.И. Шмулович.

СРЕДЫ, ПЕРЕДАЮЩИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В качестве сред, передающих гидростатическое давление до 10 кбар, в технике высокого давления применяют жидкости и газы. Эти среды должны удовлетворять следующим требованиям: 1) иметь низкую температуру замерзания; 2) иметь практически постоянную вязкость в широком диапазоне тем-

температур и давлений; 3) быть химически инертными по отношению к материалам аппаратуры, с которыми они находятся в контакте; 4) не должны разлагаться при высоких температурах и давлениях; 5) должны быть максимально безопасными в работе (малая сжимаемость, отсутствие вторичных взрывов и др.); 6) должны иметь только автономную защиту, которая позволяет работать в обычных лабораторных помещениях.

В технике высокого давления (до 10 кбар) широко применяют силиконовые масла, керосин, легкие сорта бензина и их смеси. Однако для геохимических экспериментов эти вещества непригодны из-за того, что они разлагаются при высоких температурах (выше 400–700°C); керосин и бензин взрывоопасны (вторичные взрывы). Кроме того, при повышенных температурах и давлениях эти сложные соединения разлагаются и произвольно изменяют щелочность-кислотность и окислительно-восстановительные свойства среды в полости реактора, что существенно сказывается на результатах экспериментов.

Для экспериментов по изучению минеральных равновесий до 10 кбар с использованием ампульной методики наиболее подходящей средой является дистиллированная вода, которая практически удовлетворяет всем перечисленным выше требованиям. Она имеет низкую температуру замерзания, мало изменяет вязкость и сжимаемость с увеличением давления при комнатной температуре и практически не разлагается при высоких температурах (до 1500–2000°C) и давлениях. Ее химическое действие на аппаратуру можно существенно уменьшить путем применения соответствующих коррозионностойких сталей и сплавов с высокими прочностными свойствами.

На рис. 1 представлена P - T диаграмма состояния воды (Справочник..., 1969), из которой видно, что вода может с успехом применяться как среда, передающая давление от атмосферного вплоть до 10 кбар при температуре 20–30°C. При повышении температуры пределы применения воды (в виде флюидной фазы) существенно расширяются как по температуре, так и по давлению. Эти пределы лимитируются материалом реактора с внешним нагревом. В будущем для установок с внешним нагревом эти пределы, по-видимому, могут быть расширены до 1500°C и 8–10 кбар. Особенно важное преимущество воды как среды, передающей давление, заключается в том, что она, будучи практически несжимаемой при комнатной температуре, существенно облегчает работу на

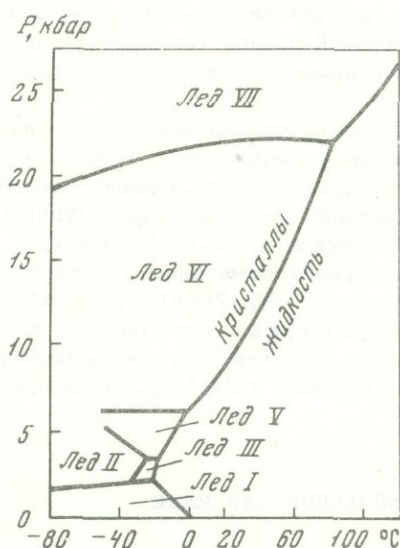


Рис. 1. Фазовая T - P диаграмма воды

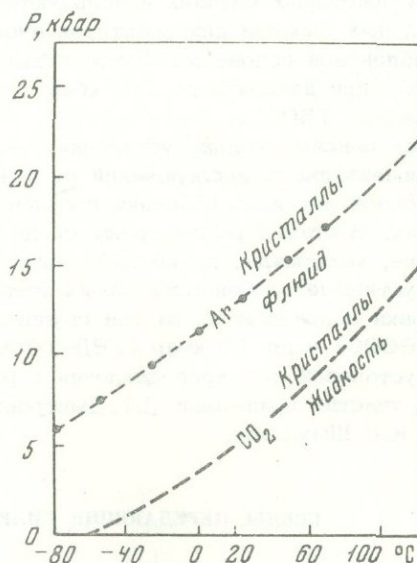


Рис. 2. Кривые плавления углекислоты и аргона в зависимости от температуры и давления

установках высокого давления в отношении техники безопасности. Так, установки с реакторами малого объема могут работать при температуре до 750°C и давлении 10 кбар в обычных лабораторных помещениях, имея лишь автономную защиту из стального листа.

Кроме воды, в рассматриваемых установках может быть использована жидкая углекислота. Однако возможности ее применения в мультипликаторе ограничены давлением порядка 4,0 кбар, что видно из рис. 2 (Справочник..., 1969). При более высоком давлении и комнатной температуре она замерзает в мультипликаторе. Углекислота также токсически небезопасна при утечках из системы.

В установках высокого давления с внешним нагревом можно применять инертный газ — аргон или азот, которые оказывают весьма слабое коррозионное воздействие на стенки сосудов. Пределы использования аргона отражены на рис. 2 (Стишов и др., 1972). Однако установки с этими газами в качестве сред, передающих давление, взрывоопасны и требуют специальной защиты.

МАТЕРИАЛЫ

Как известно, для изготовления аппаратуры высокого давления с внешним нагревом, в которой используется вода в качестве среды, передающей гидростатическое давление, применяют жаропрочные и стойкие к коррозии марки сталей и сплавов на железной, никелевой и кобальтовой основе с присадками хрома и ряда других легирующих компонентов (С, V, Mo, Nb, W, Ti, Al, B, Si, Ce и др.). Эти материалы сохраняют повышенную прочность при высокой температуре. Их классификация, механические и физические характеристики, влияние легирующих элементов на их жаростойкость, их устойчивость в некоторых газовых средах при высокой температуре наиболее полно описаны в работе Ф.Ф. Химушина (1969). В ней жаропрочные материалы рассматриваются с позиций использования их в газовых турбинах, насосах, нагревательных металлургических печах и др. Применение этих материалов в технике высокого давления, где, наряду с высокой температурой, на них воздействует высокое внутреннее гидростатическое давление жидкости или газа, в литературе практически не отражено.

Перечень используемых нами сплавов на никелевой основе и сталей на основе железа с прочностными характеристиками и их составы приведены в табл. 1-3.

Для изготовления реакторов внешнего нагрева, к которым предъявляются наиболее высокие требования, применяют сплавы на никелевой основе (см. табл. 1). Из жаропрочных сталей изготавливают реакторы только для температур ниже 600°C и давления ниже 1,5 кбар. Для этих целей пригодна сталь 12X18H9T (ЭЯ1Т) и близкие к ней другие стали. Значения длительной прочности для этой состаренной аустенитной стали приведены в табл. 4 по данным П.Б. Михайлова-Михеева (1961).

Для давлений до 2 кбар применяют реакторы с внутренним объемом $V=10-20 \text{ см}^3$ из сплава ЭИ-437Б до температуры 750°C; из сплавов ЭП-109 и ЭИ-929 и ЭП-220 — до 850-900°C. При давлении выше 5 кбар и температуре выше 700°C во всех сплавах, за исключением ЭП-455А (см. табл. 1), резко снижаются прочностные свойства (табл. 5).

Для изготовления деталей и узлов установок, работающих на воде при комнатной температуре (вентили, переходные узлы, насосы, микропрессы, мультипликаторы и др.), применяют нержавеющие стали и сплавы (см. табл. 1-3). Так, запорные вентильные иглы, штоки прессов и мультипликаторов изготавливают из нержавеющих сталей мартенситного класса. Для давлений до 2 кбар могут применяться нетермообработанные стали марок 20×13, 30×13, 40×13, 20×17Н2. Для давлений до 5 кбар эти стали должны быть термообразованы ($HR_c = 48-50$). Для давлений выше 5 кбар используют термообработанную сталь марки 95×18 ($HR_c = 52-56$). Корпусы вентильных узлов и узлов ре-

Таблица 1

Состав, режимы термообработки и прочностные свойства жаропрочных

Заводская марка	Марка по ГОСТ	Термическая обработка, °С (воздух, в скобках - время, час)	
		закалка	старение
ЭИ-437Б	ХН77ТЮ Р	1080(8)	700-750(16)
ЭП-109	ХН56ВМКЮ	1220(4)	950
ЭИ-929	ХН55ВМФКЮ	1220(2) 1050(4)	850(8)
ЭП-220	ХН51ВМТЮКФ	1220(2) 1050(2)	950
ЭИ-617	ХН70ВМТЮ	1190(2) 1050(4)	800(16)
ЭИ-765	ХН70ВМЮТ	1150*	800(24)
ЭП-455А	-	1080(3)	760(12)
Рене-41 для сопоставления	-	-	-

*Масло.

акторов, узлов манометров, переходников, а также насосов и микропрессов для воды изготавливают из нержавеющей аустенитной стали 12Х18Н9Т для давлений до 2 кбар; из сплава ЭИ-437Б - для давлений до 4 кбар; из сплава ЭИ-765 - для давлений 5 кбар и выше. Корпусы мультипликаторов для давлений до 10 кбар изготавливают из сплава ЭИ-765 (внутренний антикоррозионный слой) и легированной стали 45ХНМФА (внешний слой). Проблему изготовления холодных узлов УВД до 10 кбар можно считать решенной в первом приближении, однако надежность работы реакторов внешнего нагрева при давлениях 8-10 кбар и температурах 750-900°С еще не обеспечена.

Как уже отмечалось, сплавы на никелевой основе предназначены для длительной работы при температурах 800-900°С, когда нагрузки достаточно низ-

Таблица 2

Состав, режимы термообработки и прочностные свойства нержавеющей сталей

Заводская марка	Марка по ГОСТ	При 20°С		
		σ , кг/мм ²	δ , %	ψ , %
ЭЖ2	20Х13	72	16	55
ЭЖ3	30Х13	160	3	4
ЭЖ4	40Х13	168	4	8
ЭИ-229	95Х18	До 200	1,5	13
ЭИ-268	20Х17Н2	До 150	8-15	10-40
ЭЯ1Т	12Х18Н9Т	55	40	55

При 20°C			σ_{100} , кг/мм ²			
σ_B , кг/мм ²	σ	ψ , %	600°C	700	800	900°C
100	20	21	72	40	25	20
110-130	18	15	-	78	45	25
100-120	6-12	8-12	-	73	43	20
102-106	10-12	14	-	77	48	28
114	14	15	-	48	25	13
105	20	25	80	50	25	-
140	21	-	-	70	-	$\sigma_B=63$
145	14	-	$\sigma_B = 112(760^\circ\text{C})$			

ки (10-20 кг/мм²). К сожалению, еще отсутствуют всесторонние исследования работоспособности этих сплавов в условиях высоких внутренних гидростатических давлений при нагрузках выше 20 кг/мм² и температуре выше 700°C. Например, при испытаниях в условиях одноосного нагружения не учитывается появление в материале микропор, которые могут закрываться при дальнейшем нагружении ("самозалечивание" пор). Наличие пор в гидростатически нагруженном сосуде высокого давления приводит к образованию трещин и к разрыву сосуда. Поэтому такие характеристики сплавов на никелевой основе, как σ_B , σ_T , не всегда обеспечивают надежную работу этих сплавов даже при меньших нагрузках в реакторах высокого давления.

на основе железа

Класс стали по структуре	Стандартная термообработка, °C		HR_C после отпуска при 371°C
	закалка	отпуск	
M	1000-1050, масло	600-700	37-44
M	1000-1050, масло	200-300	48-53
M	1000-1050, масло	200-300	51-56
M	1000-1050, масло, воздух	200-300	До 60
M	1020-1060, масло	380-600	-
A	1050-1080, масло, воздух	600	-

Таблица 3

Химический состав жаропрочных сплавов на никелевой основе (в %)

Заводская марка	Cr	Co	Mo	Ti	Al	W	V
ЭИ-109	8,5-10,5	11-13	6,5-8,5	-	5,4-6,2	6,0-7,5	-
ЭП-220	9-12	14-16	5-8	2-2,2	3,9-4,8	5-7	0,2-0,8
ЭИ-617	13-16	-	2-4	1,8-2,3	1,7-2,3	5-7	0,1-0,5
ЭИ-929	9-12	12-16	4-6,0	1,4-2,0	3,6-4,5	4,5-6,5	0,2-0,8
ЖС-6КП	10-12	5-9	5,0-6,5	2,6-3,5	4,3-5,0	3-5	-
ЭП-455А	17-20	2-5	4-6,5	1,3-2,0	2,7-3,5	5-5,5	-
ЭИ-437Б	19-22	-	-	2,5-2,9	0,6-1,0	-	-

В настоящее время нами исследуется возможность увеличения ресурса работы жаропрочных сплавов. Из литературных данных и испытаний, проведенных в ИЭМ, известно, что большинство сплавов на никелевой основе имеют пониженные характеристики прочности и пластичности в диапазоне 700-800°C. С повышением температуры растет их пластичность и сильно понижается прочность. По-видимому, температура 700-800°C является критической для применения большинства сплавов на никелевой основе при достаточно высоких нагрузках (см. табл. 5). Из шести сплавов, испытанных при наиболее высоких температурах и давлениях, пригодным оказался только сплав ЭП-455А. Его

Таблица 4

Длительная прочность стали 12Х18Н9Т $\left(\sigma_t^T \right)$ после термообработки (в кг/мм²)

t, час	550°C	600	650	700°C
1000	29-24	18-22	11-14	7-12
10000	19-24	13-17	6-10	5-7
100000	14-20	9-13	4-7	3-5

Таблица 5

Результаты испытания реакторов (сосудов) внешнего нагрева из жаропрочных сплавов (внешний диаметр сосудов 40 мм, внутренний диаметр 6 мм)

Марка сплава	Число реакторов	P(макс.), кг/см ²	t (макс), °C	Время работы до разрушения, час
ЭП-109	4	5500	750	16
ЭП-220	4	5500	700	10
ЭИ-617	2	6000	570	8
ЭИ-929	4	5500	700	15
ЖС-6КП	2	6300	770	3
ЭП-445А	10	6000	750	3000
ЭП-455А	5	10000	750	350

Fe	C	Mn	Si	S	P	B	Другие легирующие элементы	Количество γ -фазы
$\leq 1,5$	0,1	0,03	0,1	0,01	0,005	0,02	Ce 0,01	45,4
≤ 3	0,08	0,5	0,5	0,005	0,015	0,02	-	45
≤ 5	0,12	0,5	0,6	0,01	0,015	0,02	Cu 0,07 Ce 0,02	20,0
≤ 5	0,12	0,5	0,5	0,01	0,015	0,02	Ba 0,1	40
1,5	0,1-0,15	0,4	0,4	0,015	0,015	-	-	45,0
< 5	0,1	0,4	0,4	0,01	0,015	0,02	Ce 0,05	30
$> 1,0$	0,07	0,40	0,6	-	-	0,01	Ce 0,01	10
							Pb $< 0,001$	
							Ca $< 0,07$	

пластичность при $t = 700 - 850^{\circ}\text{C}$ выше, чем у других сплавов. Длительная прочность в первом приближении оценивается количеством упрочняющей вторичной γ' -фазы. Однако с увеличением количества γ' -фазы уменьшается пластичность сплава, которая снижает степень надежности работы. Сплав ЭП-455А, содержащий 30% γ' -фазы в сочетании с $\delta - 12-15\%$ при 700°C , обладает оптимальными свойствами для применения в сосудах высокого давления при высоких параметрах. Сплавы ЭП-109, ЭП-220, ЭИ-929 с 40-45% γ' -фазы применимы для работы при $P = 2$ кбар и $t < 800-900^{\circ}\text{C}$. Сплав ЭИ-617 надежен при давлении до 4 кбар и температуре до 700°C .

Как известно, свойства сплавов определяются условиями их термообработки: сплавы с меньшей величиной зерна обычно обладают более высокими прочностью и пластичностью при низких температурах, а сплавы с более крупным зерном - более высокой жаропрочностью. Оптимальная температура термообработки сплава, применяющаяся для реакторов высокого давления, обычно определяется конкретно для каждого случая, поскольку она зависит от структуры исходного металла и условий его применения. Для реакторов, работающих при температуре до $600-700^{\circ}\text{C}$, температура закалки обычно не превышает $1080-1100^{\circ}\text{C}$ (величина зерна 7-8 баллов по стандартной шкале); при $800-900^{\circ}\text{C}$ эта температура повышается до 1200°C (1-2 балла). Температуру старения обычно выбирают на $30-50^{\circ}\text{C}$ выше рабочей температуры. Применяют также усложненную термообработку. Например, для сплава ЭП-455А последовательность операций следующая: 1170°C , выдержка 2 час - охлаждение в масле; 1060°C (2 час) - воздух; 850°C (6 час) - воздух; $760-800^{\circ}\text{C}$ (8 час) - воздух.

Изыскиваются материалы для замены дорогостоящих сплавов на никелевой основе (сплав ЭИ-765) в узлах высокого давления, работающих при комнатной температуре и давлении до 10 кбар. В частности, испытываются перспективные сплавы на железной основе типа "Марейджинг", сплав ЭП-767 удовлетворительно прошел испытания при давлении 8 кбар.

ИЗМЕРЕНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Датчиками температуры являются хромель-алюмелевые и платино-платинородиевые (10% Rh) термомпары. В сосудах (реакторах) внешнего нагрева только в некоторых случаях достигается нагрев до температуры свыше 1000°C . Поэтому на установках с внешним нагревом наиболее широко применяют хромель-алюмелевые термомпары. Температуру измеряют на "состаренных" термомпарах. Это связано с тем, что термомпары работают без специальной защитной

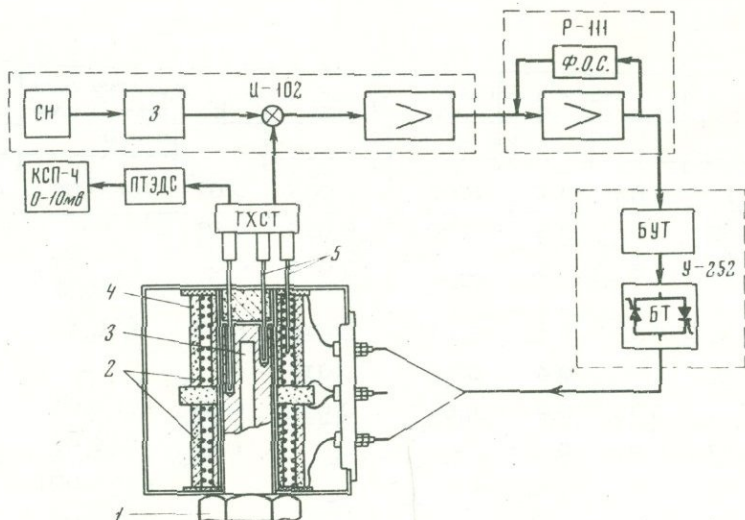


Рис. 3. Блок-схема прецизионного регулятора температуры ВРТ-3

1 - холодный затвор реактора; 2 - секционные нагреватели; 3 - рабочая безградиентная зона реактора; 4 - теплоизоляция нагревателя; 5 - термопарные датчики (в спирали нагревателя и в теле реактора)

арматуры и в первые 300-500 час происходит окисление электродов, перекристаллизация, выгорание некоторых легирующих компонентов и др. Наблюдаются значительные отклонения градуировочных кривых от стандартных значений (до 8-15°C). После такого периода "старения" режим работы термопар стабилизируется. Далее периодически (через 400-500 час) проводят калибровку этих термопар на специально изготовленной установке с образцовой термопарой, отградуированной в Московском центре метрологии и стандартизации. Холодные концы термопар помещают в термостаты холодных спаев ТХСТ-3, разработанные ЦКБ УПАН СССР. Температуру измеряют с помощью электронных потенциометров, которые, в свою очередь, периодически поверяют. Точность измерения температуры в опытах отвечает точности измерительных вторичных приборов ($\pm 2,5 \pm 5^\circ\text{C}$).

Датчиками давления являются манометры марки СВ. Их точность $\pm 1\%$ от значения шкалы. Манометры СВ-2500 периодически поверяют на грузопоршневых манометрах МП-2500. Манометры СВ-4000, СВ-6000, СВ-10000 и СВ-16000 поверяют на грузопоршневом манометре (УВД-15000), разработанном во ВНИИФТРИ. При давлении 5 кбар и выше наряду с трубчатыми манометрами применяют манганиновые манометры. В последнее время ведутся работы по созданию полупроводниковых датчиков давления.

Регулирование температуры в реакторах осуществляется автоматически с помощью пультов прецизионного регулирования системы ВРТ-3 и более простых регуляторов, разработанных и изготовленных в ИЭМ. Первые применяют при изучении минеральных равновесий, вторые - для менее ответственных исследований. Блок-схема одного из каналов пульта прецизионного регулирования температуры нагревателя реактора с помощью ВРТ-3 представлена на рис. 3. Система автоматического регулирования температуры включает два датчика температуры (5), термостат холодных спаев (ТХСТ), измерительный блок (И-102), регулирующий блок (Р-111), блок управления тиристорами (БУТ-01) и блок тиристоров (БТ-01). Сигнал термопар поступает на ячейку сравнения измерительного блока И-102, где сравнивается с комбинированным сигналом задатчика, встроенного в измерительный блок. Сигнал задатчика можно менять дискретно через 10, 1, 0,1, 0,01 мв. Далее сигнал расфазовывается через вибрационный фазочувствительный модулятор поступает на вход автогенерирующего усилителя постоянного тока, где усиливается и

через транзисторный демодулятор воздействует на усилитель мощности.

С выхода усилителя мощности снимается унифицированный сигнал величиной $0,5$ ма и подается на вход регулирующего блока Р-111. Этот блок представляет собой автогенерирующий усилитель постоянного тока с цепями положительной и отрицательной обратной связи. Цепь отрицательной обратной связи является функциональной, что позволяет переключением RC цепочек выбирать различные законы регулирования: пропорциональный, пропорционально-интегральный или пропорционально-интегрально-дифференциальный. С выхода блока Р-111 снимается унифицированный сигнал величиной $0,5$ ма, он поступает на вход блока управления тиристорами БУТ-01, который представляет собой систему с вертикальным принципом управления тиристорами, где входной сигнал сравнивается с напряжением пилообразной формы. Генератор пилы синхронизируется напряжением сети и генерирует пилообразные импульсы с частотой 100 гц. Сигнал после сравнения и усиления поступает на вход заторможенного блокинг-генератора. С момента прихода сигнала блокинг-генератор генерирует "пакеты" импульсов с частотой $900-1000$ гц и периодом повторения, равным половине периода напряжения сети. С выходных обмоток блокинг-генератора импульсы в положительной полярности поступают на управляющие электроды тиристоров. Угол открывания тиристоров при изменении сигнала на входе в пределах $0,5$ ма изменяется по фазе от 0 до 180° . Тиристорный блок БТ-01 содержит два тиристора Т-150, включенных встречно-параллельно. Кроме того, имеются RC цепочки, облегчающие работу тиристоров в моменты переключений. Тиристоры включают последовательно с нагревательным устройством в сеть и осуществляют дозирование мощности. Точность работы ВРТ-3 - не хуже $\pm 0,1^\circ C$. Температуру в реакторе регистрируют с помощью узкопредельного электронного потенциометра КПС-4, на который поступает сигнал от отдельной термопары через термостат холодных спаев (ТХСТ-3) и подавитель термоэлектродвижущей силы (ПТЭДС).

Более простой пульт управления УВД представляет собой стойку ($900 \times 1800 \times 660$ мм), на лицевой панели которой размещены шесть электронных потенциометров ЭПВ-211 градуировки ХА (шкала $0-1100^\circ C$) и один шеститочечный электронный компенсатор КСП-4 со шкалой $0-5$ мв (рис. 4). Ниже находятся органы управления. Электронная схема смонтирована на отдельных платах и размещена внутри стойки. Блок тиристоров шести каналов собран на отдельной плате и установлен в нижней части стойки. Схема работает следующим образом. Сигнал от регулирующих термопар (5) после термостата холод-

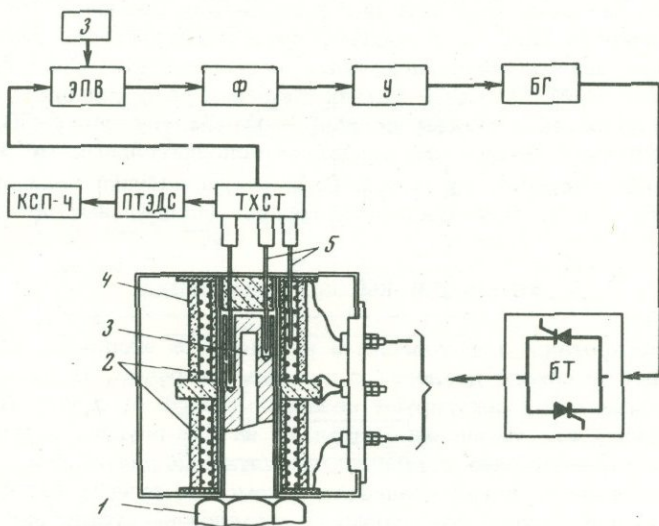


Рис. 4. Блок-схема позиционного регулятора температуры
Условные обозначения те же, что на рис. 3

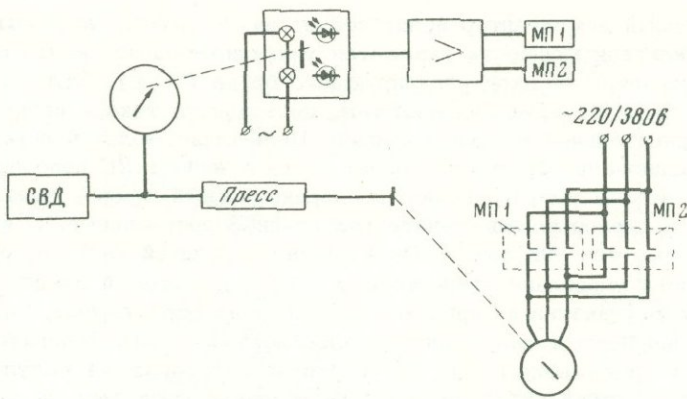


Рис. 5. Блок-схема регулятора давления на фотодиодах
СВД - сосуд высокого давления; МП - магнитный пускатель

ных спаев ТХСТ-3 поступает на вход электронного потенциометра с регулирующим электроконтактным приспособлением. При отклонении температуры от заданного значения происходит замыкание или размыкание контактов, и на вход фазовращающей схемы (Ф) поступает сигнал. Затем этот сигнал сдвигается по фазе на некоторый угол, что определяет ток нагрузки. Далее сигнал усиливается усилителем (У) и поступает на блокинг-генератор (БГ). Последний формирует импульсы частотой 100 гц необходимой амплитуды и длительности для управления тиристорами. Могут задаваться максимальное и минимальное значения тока через нагреватель. Таким образом, осуществляется позиционное регулирование с неполным выключением мощности, что улучшает качество регулирования. Точность регулирования температуры $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

В последнее время регулирующие потенциометры ЭПВ-2 (КВП) заменены регуляторами РПИБ-Т. Электронная схема изменена минимально. Такая замена существенно повысила надежность системы регулирования температуры. В схеме регуляторов РПИБ-Т нет подвижных частей, которые являются наименее надежными элементами в потенциометрах. В схему регуляторов РПИБ-Т можно вводить динамические настройки, что повышает качество регулирования процесса. Измерительная схема регулятора РПИБ-Т собрана таким образом, что температурный интервал может быть выбран заранее достаточно узким на любом участке шкалы. Сужая этот интервал, можно повысить точность задания температуры нагревателя. Опыт показал высокую надежность этой системы.

Для регулирования давления применяют разработанный в ИГЕМ и усовершенствованный в ИЭМ АН СССР датчик давления на фотодиодах, который может быть приспособлен к любому серийному манометру марки СВ. Этот датчик, следящий за стрелкой манометра, управляет исполнительным механизмом источника давления (сервомотор и др.). Блок-схема датчика показана на рис. 5. Принцип работы его весьма прост и не требует специальных пояснений.

УСТАНОВКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В ИЭМ разработаны, изготовлены и находятся в эксплуатации несколько видов установок высокого давления с внешним нагревом. Во всех установках давление и температуру регулируют независимо друг от друга. По источникам усилия (давления) эти установки разделены на три группы. К первой группе относятся наиболее простые установки, рассчитанные для работы при давлениях до 2-3 кбар. Давление в них создается с помощью ручных насосов и микропрессов. Во вторую группу объединены более сложные установки, рассчитанные на давление до 6 кбар включительно. В них усилены все узлы; особые требования предъявляются к материалу реакторов. Давление создается с помощью

мультипликатора. В третью группу входят наиболее сложные установки, рассчитанные на давление 6–10 кбар. В них особые требования предъявляются как к материалу реакторов, так и к материалу деталей и узлов, работающих при комнатной температуре.

Во всех опытах по изучению минеральных равновесий и в других прецизионных экспериментах исследуемые системы вводят в реакторы в герметизированных капсулах (ампулах) из драгоценных металлов, тефлона и др. Большое внимание уделяют наблюдениям за температурным полем реактора. Температурные пределы в указанных группах установок зависят от материалов, из которых изготовлены реакторы.

Установки первой группы. Сюда относятся три установки: УВД-2000/2, УВД-2000/3 и УВД-2000/6 (цифра в знаменателе указывает на число реакторов в установке). УВД-2000/2 полностью механизирована. Давление регулируют с помощью микропресса, который имеет две скорости (подача раствора 0–12 см³/час). Давление автоматизировано, что достигается применением датчика давления на манометре марки СВ-2500 (см. рис. 5). Эта установка описана ранее (Иванов, 1970).

УВД-2000/3 и УВД-2000/6 предназначены для изучения минеральных равновесий и различаются только числом реакторов. Реакторы расположены вертикально холодным затвором вниз (верхнее положение реакторов). Принципиальная схема шеститочечной установки показана на рис. 6. Давление в ней регулируют с помощью механизированного или ручного микропресса (2). Каждый реактор (5) снабжен отсекающим вентилям (4). Давление измеряют общим (3) или индивидуальным манометром (6) у каждого реактора. В последнем случае при длительных выдержках каждый реактор может отсекаться от микропресса, что повышает надежность опыта.

Устройство реактора с холодным затвором представлено на рис. 7. Внешний диаметр реактора 30 мм, внутренний 8–10 мм. Затвор конусный ножевой. Узел реактора (6) изготовлен из стали 12Х18Н9Т, реактор (1) – из сплава ЭИ-437Б (до $t \leq 750^\circ\text{C}$) и сплавов ЭИ-109, ЭП-929 и ЭП-220 (до $t \leq 850-900^\circ\text{C}$). Из запирающих устройств надежно работает вентиль с тарельчатой пружиной (рис. 8). Его преимущество заключается в том, что капиллярное отверстие закрывается иглой под действием пружины без дополнительных физических усилий. Путем снятия нагрузки с пружины можно очень тонко регулировать давление в системе. Устройство микропресса показано на рис. 9. Он имеет торцевой сальник на штоке, уплотняющийся по принципу некомпенсированной площади. Для соединения узлов в установке применены капиллярные трубки серийного выпуска из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с внешним диаметром 4 мм и толщиной стенки 1,6 мм. Уплотнение капилляров в местах соединений показано на рис. 10.

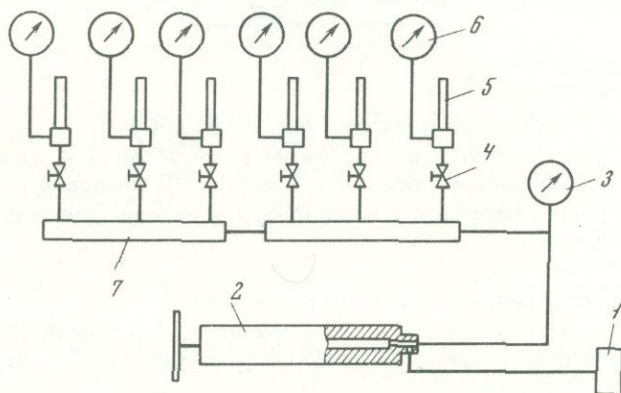


Рис. 6. Гидравлическая схема УВД-2000/6

1 – бачок для воды; 2 – микропресс; 3 – манометр; 4 – вентиль с тарельчатой пружиной; 5 – реактор; 6 – манометр; 7 – коллектор

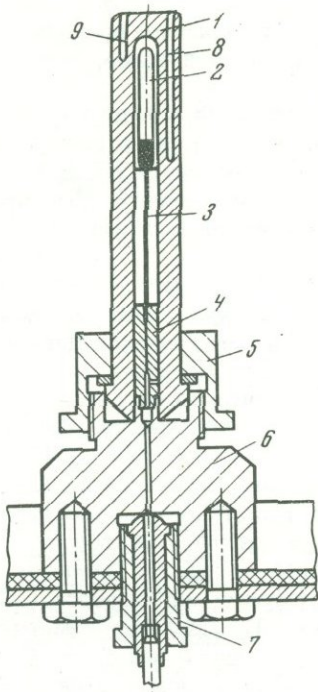


Рис. 7

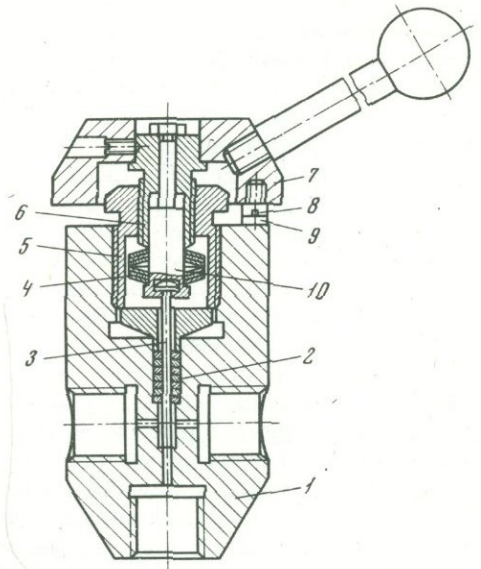


Рис. 8

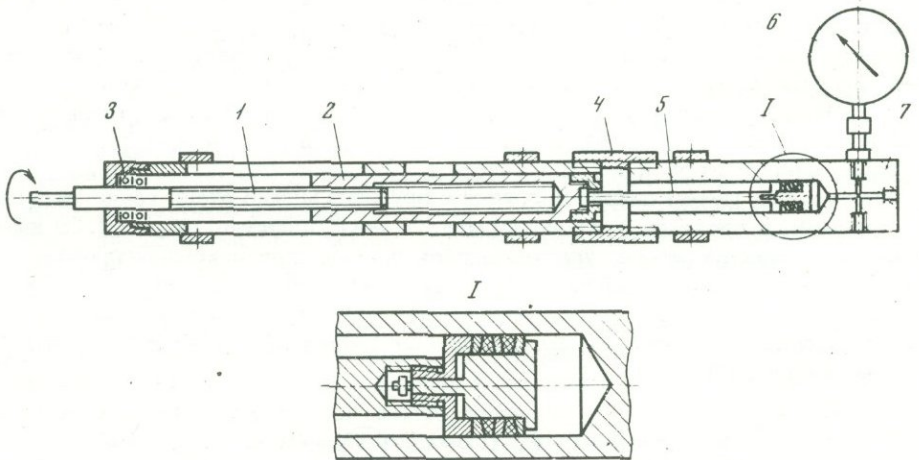


Рис. 9

Рис. 7. Реактор с холодным затвором для УВД-2000

1 - реактор; 2 - капсула с исследуемым веществом; 3 - подставка; 4 - вкладыш; 5 - прижимная гайка; 6 - корпус; 7 - концевое присоединение; 8 - карман для регистрирующей термопары; 9 - карман для регулирующей термопары

Рис. 8. Вентиль с тарельчатой пружиной ВВ-2500

1 - корпус; 2 - уплотнение; 3 - запорная игла; 4 - тарельчатая пружина; 5 - нажимная гайка; 6 - винт; 7 - ручка управления; 8, 9 - ограничители; 10 - толкатель

Рис. 9. Микропресс

1 - винт; 2 - ползун; 3 - подшипник; 4 - стягивающая гайка; 5 - шток; 6 - манометр; 7 - корпус

Установки первой группы нетрудно приспособить для работы при $P=3-4$ кбар и $t=750-850^{\circ}\text{C}$. Для этого должны быть усилены реактор, затвор реактора и запорные вентили. Чертеж узла усиленного реактора с затвором приведен на рис. 11. Реактор (1) изготовлен из сплава ЭП-109 или ЭИ-929, его внешний диаметр 30 мм, внутренний 6-8 мм. Вместо ножевого затвора применен затвор с линзовым уплотнением (10). Линза изготовлена из сплава ЭИ-437Б (без термообработки).

Последовательность операций при проведении опытов на установках этой группы состоит в следующем. После того как снаряженные реакторы поставлены и обтюрированы в своих узлах (см. рис. 6), всю систему заполняют дистиллированной водой из бачка (1). Затем ставят нагреватели, включают регуляторы температуры и микропресс (2) и по определенной программе выводят температуру и давление на заданные значения. Выдерживают опыт необходимое время (недели, месяцы) при заданных значениях температуры ($\pm 0,1$ или $\pm (3-5)^{\circ}\text{C}$ в зависимости от регулятора температуры) и давления (± 25 бар). Затем отключают нагреватель, закаливают реакторы (под давлением), вскрывают их и извлекают капсулы с навесками для последующего изучения. Закалку проводят холодной водой или воздушно-водной смесью (рис. 12).

Сконструирован специальный реактор с наружным нагревом, позволяющий проводить эксперименты при температурах до $1200-1300^{\circ}\text{C}$ и давлениях до 2-2,5 кбар. В основу конструкции положена идея Уильямса (Williams, 1966) об использовании сплава на молибденовой основе для изготовления высокотемпературных реакторов. Опыт работы с таким реактором позволил выявить основные недостатки схемы Уильямса, главный из которых заключается в невозможности проведения опытов по закалочной методике. Разработанный в ИЭМ реактор для высокотемпературных опытов представлен на рис. 13. Основой реакторного узла является несущий цилиндр (1) из сплава на молибденовой основе (ЦМ-5). Хотя такие сплавы имеют до 900°C более низкие прочностные характеристики, чем сплавы на никелевой основе, однако разупрочнение их происходит при значительно более высоких температурах, что позволяет применять эти материалы для реакторов в области температур $800-1200^{\circ}\text{C}$.

Серьезным недостатком молибденовых сплавов является их способность интенсивно окисляться на воздухе при температурах выше 600°C . Поэтому необходима защита несущего цилиндра от воздействия кислородсодержащих сред. Два защитных слоя выполнены из различных материалов: наружная футеровка (2) изготовлена из жаростойкой стали ЭП-747, внутренняя (3) - из электродного никеля. Попытки использовать для изготовления внутренней футеровки жаропрочные сплавы типа ЭИ-437Б, ЭП-109 и др. оказались неудачными, поскольку в ходе опытов во внутреннем цилиндре возникали трещины. Использование пластичного никеля позволяет избежать последствий, вызванных разностью коэффициентов термического расширения никеля и молибденового сплава. Внутренняя полость реактора имеет диаметр 6 мм.

Установки второй группы. При давлении 6 кбар многие марки сталей и сплавов, устойчивых к коррозионному действию воды и водорода, который образуется в горячей зоне реактора, оказываются непригодными из-за их низких прочностных свойств. Проведены изыскания материалов как для реакторов (что оказалось наиболее трудной проблемой), так и для узлов, работающих в УВД при комнатной температуре. Данные табл. 5 показывают, что для реакторов внешнего нагрева пригоден только сплав ЭП-455А, который выдерживает максимально $t=800^{\circ}\text{C}$ при $P=6$ кбар. Для деталей и узлов, работающих при комнатной температуре, пригодны, кроме сплава ЭП-455А, сплав ЭП-765 и сталь ЭП-678.

Серьезной проблемой явилось создание источника давления. Разработан и применяется одноходовый мультипликатор, способный создавать давление воды до 10 кбар (рис. 14). В таком мультипликаторе движение штока вперед осуществляется при помощи масла, поступающего в цилиндр низкого давления от масляного насоса, а движение назад - под давлением воды, поступающей в цилиндр высокого давления от ручного насоса. Внешний поддерживающий ци-

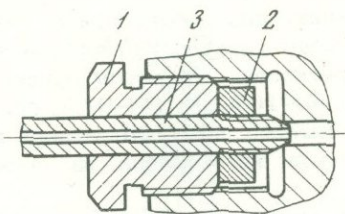


Рис. 10

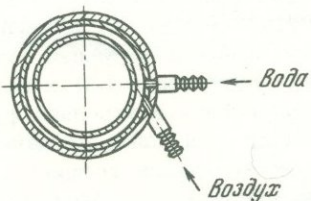
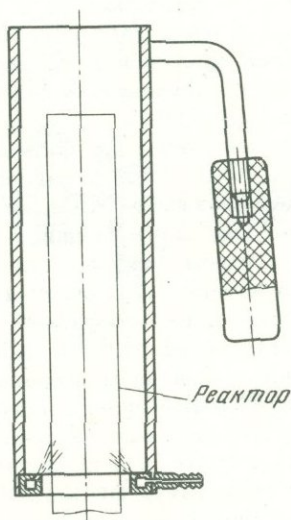


Рис. 12

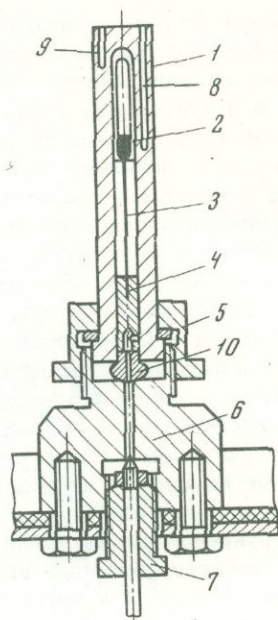


Рис. 11

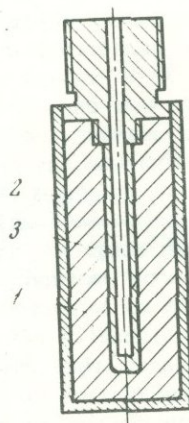


Рис. 13

Рис. 10. Концевое присоединение капиллярной трубки
 1 - прижим; 2 - упорная гайка; 3 - капиллярная трубка

Рис. 11. Реактор с холодным затвором для УВД-3000
 1 - реактор; 2 - капсула с исследуемым веществом; 3 - подставка;
 4 - вкладыш; 5 - прижимная гайка; 6 - корпус; 7 - концевое присоединение;
 8 - карман для регистрирующей термопары; 9 - карман для регулирующей термопары; 10 - линзовое уплотнение

Рис. 12. Приспособление для закалки реактора

Рис. 13. Высокотемпературный реактор на 1200°C и 2000 бар
 1 - несущий цилиндр; 2 - внешняя футеровка из жаростойкой стали; 3 - футеровка из никеля

цилиндр мультипликатора (6) изготовлен из конструкционной легированной стали типа 45ХМНФА. Внутренний цилиндр выполнен из сплава ЭИ-765 или стали ЭП-678, шток и уплотнительные кольца - из стали 95Х18. Уплотнение штока работает по принципу некомпенсированной площади. Это уплотнение (рис. 15) состоит из стальных (1), бронзовых (3, 4) и тефлоновых (2) колец. Чтобы избежать поломки колец из-за незначительных перекосов штока, их внутренние поверхности скошены под углом 5-8°. Для предотвращения попадания воды в цилиндр низкого давления предусмотрены резиновые кольца круглого (5) и полукруглого (6) сечений. Для уплотнения поршня цилиндра низкого давления (1; см. рис. 14) применена стандартная резиновая манжета, которая выдерживает 1-1,5 кбар при чистоте обработки внутренней поверхности цилиндра (2) до 8-9 класса.

В ИЭМ находятся в работе два варианта УВД-6000/6. В первом реакторы расположены вертикально, холодным затвором вниз, во втором - вертикально, холодным затвором вверх (Сорокин и др., 1975). Оба варианта имеют свои преимущества и недостатки. В первом варианте облегчена работа холодных деталей, в которые не попадает водород, образующийся в горячей зоне реактора. Но эта установка более опасна в работе, менее удобна для заправки реакторов. Вторая установка лишена этих недостатков, однако в ней холодные детали работают в более трудных условиях. Принципиальная схема этих установок представлена на рис. 16 и 17. Каждая установка включает мультипликатор с масляным насосом НГР-2000, вентили высокого давления, узлы реакторов, реакторы и индивидуальные манометры для каждого реактора. Соединение узлов - с помощью серийных капиллярных трубок (12Х18Н9Т) с внешним диаметром 3,6 мм и толщиной стенки 1,7 мм, уплотнение трубок такое же, как на рис. 10. Во второй установке применен двухходовый мультипликатор с подачей штока маслом в обоих направлениях.

В рассматриваемых установках реактор из сплава ЭП-455 существенно усилен по сравнению с описанными выше. Его внешний диаметр 40 мм, внутренний 6-7 мм. Разрез реактора с холодным затвором (второй вариант установки) показан на рис. 18. Реактор (4) соединен с узлом реактора (1) охлаждаемой гайкой (2) с правой и левой резьбой. Уплотнение линзовое, линза - из сплава ЭИ-437Б (без термообработки). Вследствие разницы в коэффициентах линейного расширения материала гайки и линзы во время нагревания происходит самоуплотнение затвора. Такая конструкция удобна в сборке-разборке и надежна в работе.

В установке УВД-6000/6 также существенно усилены вентильные узлы высокого давления (рис. 19). Усилие на запорную иглу (4) передается вручную ключом через винт (7). Для уменьшения этого усилия диаметр иглы сокращен до 3-4 мм. Такая игла легко уплотняется с помощью обычного сальника (2) из набора стальных и капролоновых колец.

Установка (см. рис. 16) со снаряженными реакторами работает следующим образом. Масло от насоса НГР-2000 (1) подается в цилиндр низкого давления мультипликатора (5), шток которого предварительно отведен назад и камера заполнена водой из бачка (9) с помощью ручного насоса (11). Далее, после создания некоторого предварительного давления в реакторах насосом (11), включают нагревательные печи и при достижении требуемой температуры давление корректируют при помощи мультипликатора. После выведения реакторов в режим опыта их отсекают от системы ручными вентилями. Манометр (10) служит для корректировки давления в мультипликаторе и реакторах в процессе опыта. Закалку опытов проводят с помощью приспособления. Во второй установке (см. рис. 17) систему заполняют водой и создают необходимое давление с помощью двухходового мультипликатора. В ней также предусмотрены специальные закалочные души.

Установки третьей группы. В эту группу входят установки УВД-10000/3 и УВД-10000 М. Гидравлическая схема первой установки и система создания регулирования в ней давления в принципе не отличаются от УВД-6000/6 с нижним расположением реакторов (см. рис. 17). В этой установке сущест-

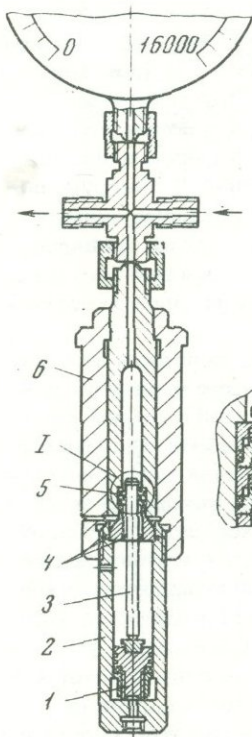


Рис. 14

Рис. 14. Одноходовой мультипликатор для воды на давление до 10 кбар

1 - поршень; 2 - цилиндр низкого давления; 3 - шток; 4 - уплотнения цилиндра низкого давления; 5 - уплотнения штока; 6 - цилиндр высокого давления

Рис. 15. Конструкция уплотнения мультипликатора

1 - стальное кольцо; 2 - кольцо из тефлона; 3, 4 - бронзовые кольца; 5 - кольцо из резины; 6 - кольцо из резины с полукруглым сечением

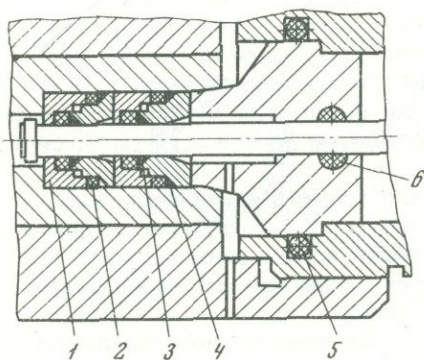


Рис. 15

Рис. 16. Гидравлическая схема УВД-6000/6 с верхним расположением реакторов и одноходовым мультипликатором

1 - масляный насос НРВ-2000; 2 - бак для масла; 3 - клапан низкого давления; 4 - манометр СВ-2500; 5 - мультипликатор; 6 - клапан высокого давления; 7 - узел реактора; 8 - манометр СВ-10000; 9 - бак для воды; 10 - манометр СВ-10000; 11 - ручной насос для воды НРВ-2000

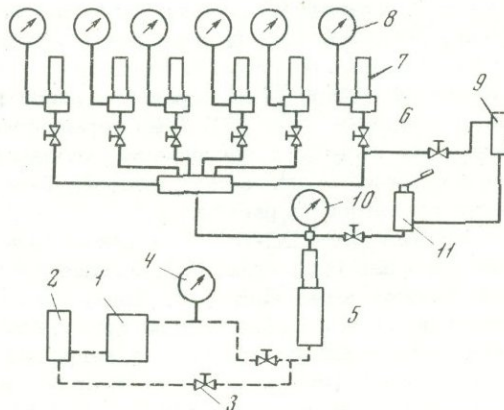


Рис. 16

венно усилена защита реакторов, закалка проводится при закрытом защитном сейфе. Предусмотрено специальное приспособление для быстрого снятия нагревательных печей с реакторов и отведения их в сторону. Закалка осуществляется холодной водой с помощью специальных распылителей, смонтированных на затворах реакторов.

Материалом для реакторов служит только сплав ЭП-455А, максимальная температура нагрева 700-750°C при давлении 8-10 кбар. Все холодные узлы (узел реактора, клапанный узел, мультипликатор, переходники и др.) выполнены двухслойными: внутренний коррозионноустойчивый слой - из сплава ЭИ-76Б, внешний слой - из прочной легированной стали 45ХНМФА (или стали 40Х, 40ХН, 5ХНВ). Для коммуникаций использованы двухслойные капиллярные трубки высокого давления с внутренним слоем из сплава ЭИ-702, специально раз-

работаемые во ВНИТИ (Днепропетровск). Внешний диаметр трубки ~4 мм. Эти трубки выдерживают давление 10 кбар.

Принцип разделения установок на отдельные узлы и совершенствование их в технологическом и конструктивном отношении отражены в установке УВД-10000 М. При размещении в одной лаборатории нескольких установок высокого давления рационально иметь в каждой из установок систему создания и регулирования давления воды. Поэтому установка УВД-10000 М состоит из одного автономного блока - источника давления и двух рабочих блоков, в каждом из которых имеются по три реактора. Четвертый блок - блок измерения и регулирования температуры (пульт). Источник давления и рабочие блоки соединены калиллярмом высокого давления (на 10 кбар). Блок-схема установки УВД-10000 М показана на рис. 20. Можно присоединить один или несколько рабочих блоков.

Реакторы в установке также имеют нижнее расположение и защищены сейфом. В установке учтены недостатки УВД-10000/3. Так, в ней усовершенствован механизм закалки реакторов и улучшены охлаждаемые затворы реакторов. Предусмотрена возможность компактной замены трубчатых манометров другими датчиками давления. Применен усовершенствованный двухходовой мультипликатор. Поскольку гидравлическая схема УВД-10000 М и принцип ее

Рис. 17. Гидравлическая схема УВД-6000/6 с нижним расположением реактора и двухходовым мультипликатором

1 - масляный насос НР-2000; 2 - бак для масла; 3,4 - вентили низкого давления; 5 - манометр СВ-2500; 6 - двухходовой мультипликатор; 7 - бак для воды; 8 - вентиль высокого давления; 9 - узел реактора; 10 - манометр СВ-10000

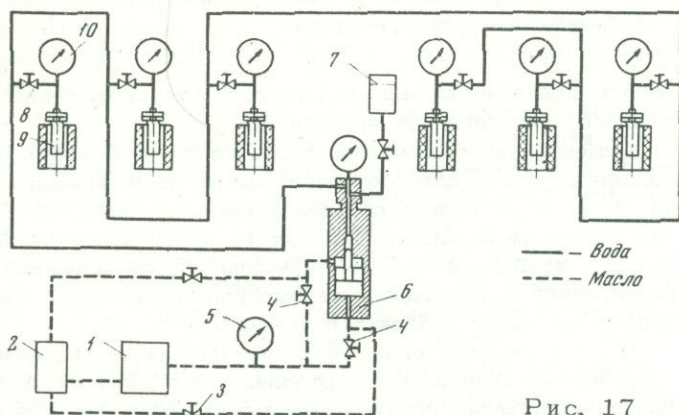


Рис. 17

Рис. 18. Реактор с холодным затвором к УВД-6000

1 - узел реактора (сплав ЭИ-765); 2 - охлаждаемая гайка; 3 - пинное уплотнение; 4 - реактор; 5 - термопара

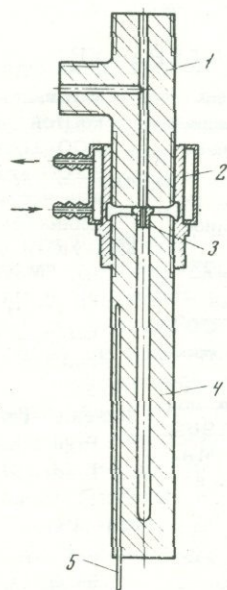


Рис. 18

Рис. 19. Вентиль высокого давления (до 10 кбар)

1 - корпус; 2 - сальник; 3 - нажимное кольцо; 4 - запорная игла; 5 - гайка; 6 - нажимная гайка; 7 - винт

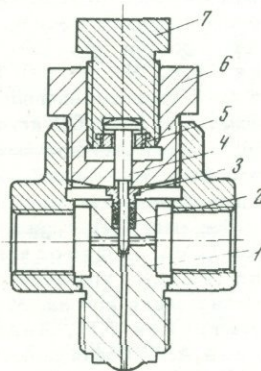


Рис. 19

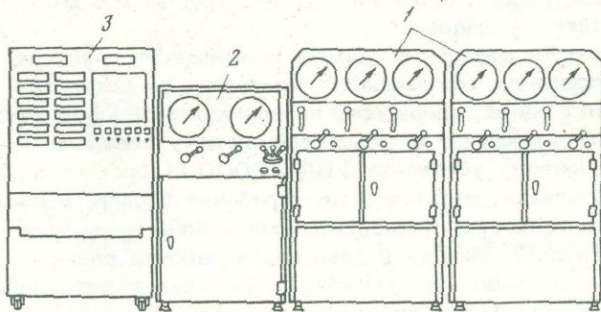
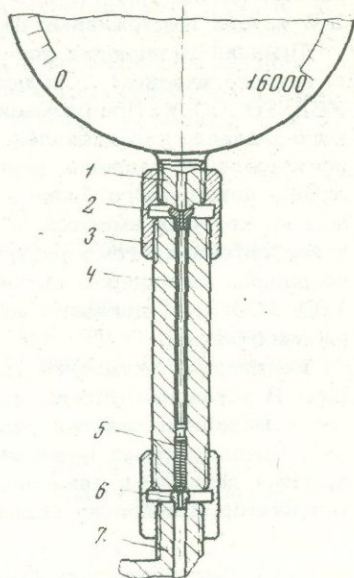


Рис. 20. Общий вид УВД-10000 М

1 - рабочие блоки; 2 - блок источника давления; 3 - пульт

Рис. 21. Разделитель сред с демпферным устройством

1 - манометр; 2 - линзовое уплотнение; 3 - гайка; 4 - сильфон из тефлона; 5 - вкладыш с демпфирующей канавкой; 6 - линзовое уплотнение; 7 - узел реактора



работы практически мало отличаются от таковых для УВД-10000/3 и УВД-6000/6, она здесь не приводится.

Существенным моментом в работе на установках при давлении выше 6 кбар является защита датчиков давления от коррозионного действия воды и водорода, а также от резких сбросов давления в системе. Так, трубчатые манометры без специальной защиты выходят из строя в первые 4-24 час (образуются свищи в трубчатой пружине). Резкие сбросы давления в системе приводят к гистерезису в показаниях манометров. Кроме того, манганиновые манометры вообще не могут работать в контакте с водой.

В ИЭМ разработан и эффективно действует разделитель сред с демпферным устройством (рис. 21). Он отделяет воду от силиконового масла, которым заполнена трубчатая пружина манометра или сосуд с катушкой датчика сопротивления.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванов И.П. Проблемы экспериментального исследования минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М., 1970.
- Михайлов-Михеев П.Б. Справочник по металлургическим материалам турбиномоторостроения. М., 1961.
- Сорокин В.И., Капустин Н.В., Фонарев В.И. Гидротермальная установка с параметрами $P=8000 \text{ кг/см}^2$ и $T=700^\circ\text{C}$. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. "Наука", 1975.
- Справочник физических констант горных пород. Под ред. С.П. Кларка. "Мир", 1969.
- Стишов С.М., Федосимов В.И., Макаренко И.Н. Уравнение состояния и кристаллизация аргона, М., 1972.
- Сыромятников Ф.В., Иванов И.П., Макарова А.П. Новая конструкция экзоплава и ее возможности по экспериментированию в условиях закрытой и открытой системы при температуре до $800-1000^\circ\text{C}$ и давлении до $1000-1200 \text{ кг/см}^2$. - В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. Изд-во АН СССР, 1962.
- Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. "Металлургия", 1969.
- Luth W.C., Tuttle O.F. Externally heated cold-seal pressure vessels for use to 10000 bars and 750°C . - Amer. Miner., 1963, 48, N 11-12.
- Research Techniques for High Pressure and High Temperature. Ed. G.C. Ulmer. Berlin-Heidelberg - New York, Springer Verlag, 1971.
- Williams D.W. Externally-heated cold-seal pressure vessels for use to 1200°C at 1000 bars. - Miner. Mag., 1966, 35, p. 1003-1012.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОД
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОЙ СЕРИИ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 25—45 кбар**

Проблемы образования магм различного состава и их эволюции всегда были в центре внимания петрологов. Накопление фактического материала при полевых наблюдениях позволяло с достаточной степенью достоверности обсуждать вопросы, связанные с образованием изверженных горных пород лишь в земной коре. Происхождение же наиболее распространенных пород — базальтов и андезитов — большинство исследователей связывают с процессами плавления вещества верхней мантии. Проверка тех или иных гипотез стала возможна совсем недавно, когда была создана техника для проведения экспериментов при параметрах, соответствующих верхней мантии. Основное внимание уделялось экспериментам, позволяющим определить корректность различных гипотез происхождения базальтов, однако широкое развитие таких экспериментальных работ привело к тому, что ряд моделей был выдвинут и самими экспериментаторами (Йодер, Тилли, 1965; Грин, Рингвуд, 1966-1972 гг.; Ито, Кеннеди, 1972; Хитаров и др., 1970-1972 гг. и др.).

Долгое время недостаточно внимания экспериментаторы уделяли другой важной проблеме петрологии — генезису андезитовых магм. Андезиты являются самой распространенной породой островных дуг и окраин континентов и характеризуются удивительным однообразием. Геологи выдвинули различные гипотезы происхождения андезитов. Одни связывают образование таких магм с процессами плавления в земной коре, другие считают, что существует андезитовая магма и место ее зарождения — верхняя мантия. Экспериментальные исследования не могут дать ответа на вопрос о глубине зарождения магмы (это дело геологов и геофизиков), но они могут показать, возможно ли (и при каких условиях) образование расплава того или иного состава на определенных глубинах при расплавлении пород, которые приняты в качестве родоначальных. Отсюда ясно значение экспериментов при высоких давлениях с изверженными горными породами и искусственными смесями в рамках двойных, тройных и более сложных систем.

Экспериментальные исследования, посвященные вопросам генезиса магм среднего состава щелочноземельной серии, весьма немногочисленны. В последние два года заметно возросло число публикаций, в которых приведены результаты экспериментов, имеющих отношение к данной проблеме, что еще раз подчеркивает актуальность экспериментальных исследований в этом направлении.

Большинство экспериментов при высоких давлениях (>10-15 кбар) как в нашей стране, так и за рубежом проведены с использованием аппарата цилиндр — поршень (ЦП). Среди аппаратов сверхвысокого давления с твердой компримируемой средой ЦП является единственным аппаратом-пьезометром. Однако до настоящего времени вопросы определения давления при высоких температурах (главного параметра при проведении опытов) окончательно не решены. Аппарат ЦП обладает еще одним существенным недостатком: он довольно сложен и малопроизводителен. Опыт наших коллег убеждает нас в том, что подготовка опыта требует большего времени, чем его проведение. Велики затраты времени и труда на смену деталей аппарата при выходе их из строя. Твердосплавные детали требуют очень тщательной обработки и подгонки. Наконец, стабильная работа аппарата ЦП ограничена давлением ~40 кбар, а повышение верхнего предела по давлению требует существенных конструктивных изменений.

В то же время в нашей алмазной промышленности давно и широко используются аппараты типа наковален. В них достигаются давления до 60 кбар и

более, они высокопроизводительны и просты в обслуживании. Эти обстоятельства предопределили выбор аппарата. Однако методика точного определения температуры и давления при высоких температурах, создания изотермического рабочего пространства в этих аппаратах не была разработана. Создание такой методики имеет большое значение для прогресса экспериментальных исследований при высоких давлениях, потому что дает возможность использовать доступный и простой аппарат.

Все изложенное обусловило характер и структуру настоящего исследования. Вначале была разработана методика эксперимента, позволяющая изменять параметры опыта с точностью, сопоставимой с уровнем работ лучших лабораторий мира, а затем проведены эксперименты по плавлению пород щелочноземельной серии при давлениях 25–45 кбар.

ЧАСТЬ I. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Состояние вопроса

Экспериментальные исследования поведения пород различного состава в условиях, соответствующих нижней коре и верхней мантии, проводят на аппаратах сверхвысокого давления с твердой передающей усилие средой. Главными параметрами опытов являются давление на образец и температура образца, точность измерения которых определяет корректность эксперимента. Практически все геохимические эксперименты при давлениях 10–50 кбар проводят на аппаратах типа ЦП, конструкции которых неоднократно описаны в литературе и принципиально не отличаются от аппарата Бойда и Ингланда (Boyd, England, 1960). Высокие давления достигают сжатием передающей усилие среды в условиях, не допускающих вытекания вещества из рабочей полости аппарата. В качестве компримируемых сред используют вещества с относительно низкими коэффициентами внутреннего трения (хлористое серебро, графит, нитрид и карбонитрид бора, тальк, пирофиллит и др.), что приближает распределение давления в среде к гидростатическим условиям. В аппаратах ЦП площадь, на которую распространяется усилие поршня, остается практически постоянной, поэтому их используют не только как устройства для создания высоких давлений, но и как пьезометры.

Давление на образец определяют путем введения к номинальному давлению (давлению поршня) поправок, отражающих потери усилия на преодоление трения поршня и сжимаемой среды о стенки цилиндра и трения сдвига (внутреннего трения) передающей усилие среды. При вдвигании (нагрузке) поршня давление на образец равно давлению, развиваемому поршнем, минус поправки на трение. При выдвигании (разгрузке) поршня часть усилия сжатой среды тратится на преодоление собственного трения и на трение о стенки цилиндра, т.е. давление на образец больше номинального (давления на поршень) на величину, эквивалентную потерям на трение. Логика калибровки аппаратов ЦП основана на допущении, что потери усилия на преодоление трения в циклах вдвигания и выдвигания поршня равны. Отсюда разность между номинальными давлениями, соответствующими одному и тому же давлению на образец (например, давлению какого-либо фазового перехода), представляет собой двойную величину поправки на трение. Так определяли поправки на трение в большинстве исследований в аппаратах ЦП (Boyd, England, 1960; Green, Ringwood, 1966 и др.).

Последующие работы показали (Bell et al., 1971), что такой способ определения поправок достаточно корректен только для аппаратов с однородной оснасткой и при комнатной температуре. Применение для оснащения внутренней полости аппарата материалов с различной сжимаемостью приводит к появлению, по терминологии Белл и Мао, авильного эффекта, выражающегося в неравномерном распределении усилия поршня на разные материалы. Грин и др. (Green et al., 1966) предложили называть поправки, связанные с неоднородностью среды, в отличие от фрикционных поправок — необратимыми поправками, подчеркивая, что они входят в величину общей поправки с одинаковым знаком как при вдвиг-

гании, так и при выдвигании поршня и поэтому не могут быть определены из номинальных давлений при нагрузке и разгрузке поршня.

В опытах при высоких температурах определение соотношения между номинальными давлениями и давлением на образец усложняется еще и термическим расширением материалов оснастки, приводящим к увеличению и перераспределению давлений в аппарате. При этом распределение прироста давления в полости аппарата зависит от распределения температур, а при неоднородной оснастке и от соотношения коэффициентов термического расширения разных материалов.

Чтобы нагрев не изменял соотношения между номинальным давлением и давлением на образец, т.е. чтобы исключить влияние прироста давления за счет термического расширения, в некоторых исследованиях (Boyd et al., 1967; Johannes et al., 1971) нагрев до температуры опыта проводили при давлении ниже необходимого и только потом поднимали давление до конечного значения. Однако величина интервала дожатия (разность между конечным давлением и давлением, при котором проводится нагрев) у разных авторов различна, кроме того, не приводятся данные по ее обоснованию, что обесценивает этот несомненно правильный прием. Ниже экспериментально показано, что опережаемое значение давления равновесия кварц - коусит в зависимости от величины интервала дожатия может изменяться в пределах до 7 кбар. Высокие температуры, естественно, не исключают ошибок, связанных с авиальным эффектом.

Используемый Кеннеди с сотрудниками (Klement et al., 1963) и Ю.С.Геншафтом и др. (1962) метод калибровки аппаратов ЦП по смещению поршня не решает ни одной из отмеченных выше проблем. Насколько могут отличаться величины давления одного и того же равновесия, измеренного в разных аппаратах и разными методами, демонстрирует работа Йоханнеса и др. (Johannes et al., 1971) по разложению альбита в присутствии воды при 600°C . В ней приведены результаты, полученные одновременно в шести лабораториях США и ФРГ с применением одного исходного материала. Максимальные различия в определенной величине давления могут показаться не столь уж существенными (1,1 кбар), однако следует учитывать, что это исследование проведено при низких температурах и при относительно невысоких давлениях (15,7-18,8 кбар). В определении положения линии фазового перехода кварц - коусит при более высоких параметрах, например при 1100°C и 31,5 - 35 кбар, существуют расхождения между данными различных авторов уже в 3 - 4 кбар.

Из изложенного очевидно, что, несмотря на более чем 15-летний опыт использования аппарата ЦП многими исследователями в лабораториях разных стран, методика определения давления на образец при высоких температурах не столь уж совершенна. С другой стороны, опыт работы на аппарате ЦП показывает, что измерение давления при высоких температурах в аппаратах с твердофазовой средой является чрезвычайно сложной проблемой и недостаточная требовательность к методике измерения давления приводит к существенным ошибкам.

В отличие от ЦП, в аппаратах типа наковален усилие пуансонов распространяется не на фиксированную площадь, так как при сжатии ячейки материал контейнера вытекает в зазоры между наковальнями до тех пор, пока силы трения не останавливают процесс выжимания. Бриджмен, а впоследствии и многие другие исследователи указывали на чрезвычайно неравномерное распределение (по радиусу) в ячейках, помещенных между плоскими наковальнями. Столь же неравномерно распределяется давление и в аппаратах типа наковальня с лункой (НЛ)¹ (Ballhausen, 1963; Сирота и др., 1970), поэтому давление на образец не может быть определено расчетным путем и возможна только косвенная калибровка по известным фазовым переходам. При комнатной температуре наиболее удобны для этих целей фазовые превращения в металлах (Bi, Ti, Ba и др.).

¹ Такие аппараты называют "аппарат типа чечевица". Нам представляется неудачным такое название, так как оно характеризует форму ячейки (контейнера), а не тип аппарата.

Однако из-за изменения формы пуансонов при проведении серии опытов (износа) и неопределенности площади (объема) сжатой ячейки соотношение между усилием и давлением на образец (при одной и той же первоначальной ячейке) меняется от опыта к опыту. Поэтому такой способ измерения правомерен только для одного (каждого) опыта. Определяемое в этом случае давление соответствует давлению на образец только при комнатной температуре. Нагрев, как указывалось выше, приводит к появлению дополнительной (термической) составляющей по давлению, величину которой можно определить, только прокалибровав аппарат при температурах и давлениях, близких к предполагаемым условиям экспериментов, т.е. выяснив соотношение между давлением при комнатной температуре и давлением при высокой температуре для каждого конкретного типа ячейки (материал и форма контейнера, конструкция, материал держателя образца¹). Разница между полученными значениями определит величину термического прироста давления, причем чем прирост меньше, тем в более широком интервале давлений может быть использована эта поправка.

До последнего времени геохимические эксперименты в аппаратах типа НЛ (Рябинин и др., 1963; Рябинин, 1966; Геншафт и др., 1962 и др.) проводились с контейнерами из литографского камня (разновидность известняка) и давление оценивали по фазовым переходам в металлах (Вi, Тi и др.) при комнатной температуре. Поправки по давлению при высоких температурах не вводили, хотя они могут быть весьма существенны, так как при температурах выше 1100°С и относительно невысоких давлениях (20–60 кбар) литографский камень плавится. Некоторая часть кальцита (в низкотемпературных участках контейнера) переходит в более плотную модификацию – арагонит, что в отличие от первого процесса содействует уменьшению давления на образец. К сожалению, во всех известных нам публикациях поправки на фазовые превращения CaCO₃ не вводились.

Аппараты типа НЛ широко используют в лабораторных и промышленных работах по синтезу сверхтвердых материалов, однако исследователи ограничиваются измерением давления при комнатной температуре.

Таким образом, очевидна необходимость разработки корректной методики измерения давления при высоких температурах для аппаратов типа НЛ, которая будет содействовать прогрессу исследований в области не только экспериментальной минералогии, но и синтеза промышленно-ценных сверхтвердых материалов.

Проблема точного измерения давления включает решение следующих задач.

1. Создание установки, обеспечивающей постоянные во времени поля высоких давлений и температур в рабочей зоне ячейки.
2. Конструирование ячеек сверхвысокого твердофазового давления со сжимающими образец равными усилиями во всех направлениях.
3. Определение соотношения между давлением на образец при комнатной температуре и давлением при температуре опыта.

Температуру в аппаратах ЦП и НЛ измеряют с помощью термопар, поэтому точность определения обусловлена их свойствами. Изменение термо-э.д.с. при высоких давлениях изучено для термопар Pt–Pt₉₀Rh₁₀ и хромель–алюмель (Mao et al., 1971; Mao, Bell, 1970), однако эти поправки не являются общепризнанными и большинством исследователей не учитываются. Возможны ошибки, связанные с изменением показаний термопар во времени в условиях высоких давлений, но для коротких опытов они незначительны (Mao et al., 1971). Следует отметить, что дрейф показаний термопары Pt – Pt₉₀Rh₁₀ обусловлен в основном изменением свойств платинового электрода.

Точность измерения температуры связана также с представительностью показаний термопары, т.е. необходимо, чтобы температуры горячего спая термопары и образца были равны. Это возможно только в том случае, если образец находится в изотермической зоне и по термоэлектродам не происходит теплоотток.

¹ В литературе под термином "держатель образца" подразумевается элемент ячейки, находящийся внутри нагревателя, в котором монтируется образец.

В аппарате ЦП эта проблема решается относительно просто, так как рабочая зона составляет примерно $1/5$ высоты цилиндрического нагревателя, а термopара вводится вдоль нагревателя. В аппарате НЛ размеры нагревателя и образца практически соизмеримы, поэтому возможны значительные перепады температур.

В работах В.П. Бутузова и др., (1968), В.А. Молчановой (1973) установлена неравномерность распределения температур, но не оценены абсолютные их значения в различных частях рабочей зоны; так (Молчанова, 1973) употребляются термины "холодная и горячая зоны", Судя по изменению фазовых соотношений в упомянутых зонах, перепад температур между ними достигал не менее 50°C .

Таким образом, проблема создания изотермических зон в аппарате НЛ также оставалась не решенной. Проведенные нами в 1971–1972 гг. исследования в существенной мере были посвящены решению методических вопросов экспериментов на аппарате типа НЛ. Ниже изложены результаты методических разработок, которые позволили в опытах по плавлению пород щелочноземельного ряда измерять давление и температуру с точностью, сопоставимой с мировым уровнем работ в данной области.

Техника эксперимента

Для проведения экспериментальных работ в группе сверхвысоких давлений (руководитель Ю.А. Литвин) лаборатории силикатных систем ИЭМ АН СССР создана высокотемпературная установка высокого давления. Ниже приведено краткое описание важнейших узлов.

Аппарат. Аппарат типа НЛ (рис. 1) представляет наковальни со сферическими углублениями на рабочей поверхности, в которые монтируется ячейка высокого твердофазового давления. Накováльни (пуансоны) выполнены из твердого сплава (ВК-6), поддержка их осуществляется кольцами из твердой и мягкой стали. Накováльни выдерживают до 30–40 циклов при давлении до 35 кбар и 10–20 циклов при давлении до 45 кбар при температурах $1200\text{--}1500^{\circ}\text{C}$. Аппарат снабжен внешними теплообменниками (термостатами), представляющими собой кожухи вокруг силовых деталей, внутри которых циркулирует вода. Расход ее, а следовательно, и теплообмен с окружающей средой контролируются и регулируются ротаметрами.

В качестве источника усилия использовали пресс ДО 137-А усилием 500 т, в гидравлическую систему которого подключен насос высокого давления НГР-2500, позволяющий регулировать скорость хода поршня (подачу масла в цилиндры пресса) в широких пределах ($0,1\text{--}1,0$ мм/мин). Давление масла в цилиндре пресса измеряли по образцовому манометру.

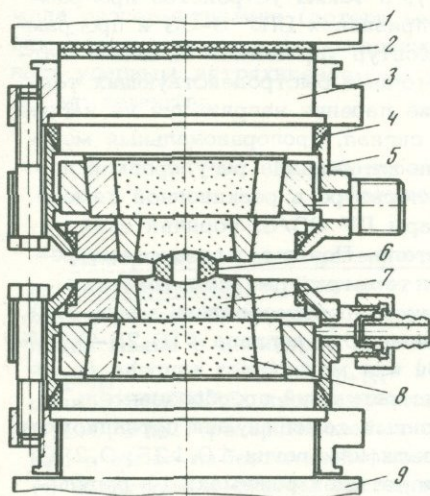


Рис. 1. Аппарат сверхвысокого твердофазового давления - наковальня с лункой (НЛ)

1 - неподвижный поршень пресса; 2 - диск из гетинакса; 3 - опорная плита; 4 - резиновая прокладка; 5 - холодильник; 6 - ячейка сверхвысокого твердофазового давления; 7 - твердосплавный пуансон; 8 - твердосплавная вставка опорной плиты; 9 - подвижный поршень

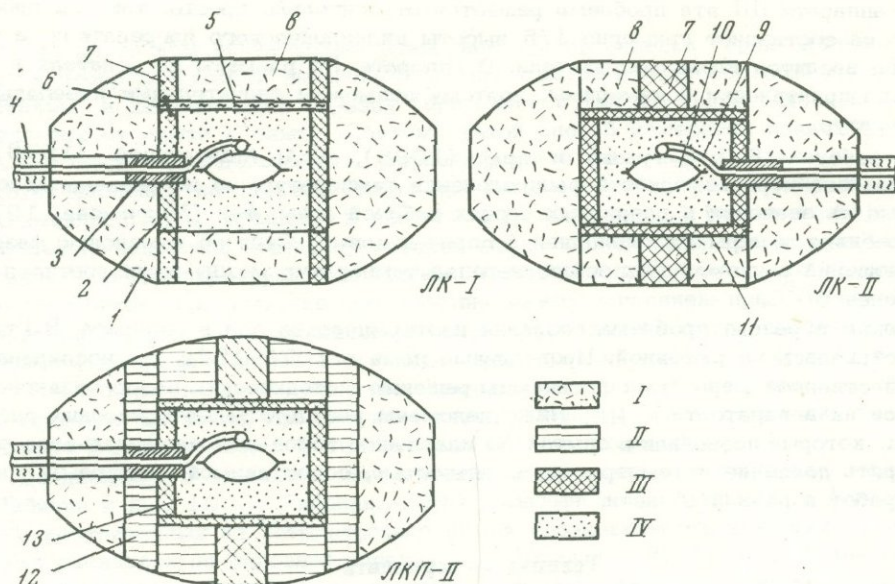


Рис. 2. Ячейки сверхвысокого твердофазового давления

1 - деталь контейнера; 2 - цилиндрический элемент нагревателя; 3 - алундовый изолятор термопары; 4 - полихлорвиниловый изолятор термопары; 5 - изолятор датчика давления; 6 - датчик давления; 7 - электроввод; 8 - изолятор электроввода; 9 - термопара; 10 - капсула с исследуемым веществом; 11 - пластинчатый элемент нагревателя; 12 - защитная втулка; 13 - держатель образца

I - литографский камень; II - пиррофиллит; III - графит; IV - нитрид бора

Электрический ток к нагревателю ячейки подается через пуансоны, поэтому верхний (неподвижный) поршень изолирован от корпуса пресса диском из гетинакса толщиной 10 мм.

Система регулирования температуры. Трудность регулирования обусловлена тем, что тепловая инерция нагревателя крайне мала (постоянная времени не превышает нескольких секунд). Разработана система регулирования температуры, обладающая достаточным быстродействием (Ступаков, Литвин, 1973). Она включает 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 БПВ-8 (блок программного управления БПУ 3-03 и программируемый подаватель термо-э.д.с. ПТ 3-01). Контур управления включает датчик активной мощности, выполненный на высокоточных быстродействующих термоэлементах (ТЭМ-1), измеряющий произведение падения напряжения на нагревателе на ток и преобразующий эту величину в сигнал, пропорциональный мощности, потребляемой снаряженной ячейкой. Мощность сигнала регулировкой подобрана таким образом, что при одинаковой температуре в реакционной камере ячейки она примерно равна термо-э.д.с. термопары ПР 30/6, горячий спай которой смонтирован непосредственно у нагревателя. Поэтому вся система регулировки может работать на регулирование как температуры (подключается термопара), так и мощности нагрева (подключается преобразователь мощности). Точность регулирования температуры $\pm 0,06\%$, мощности нагрева $\pm (0,25-0,5)\%$. Контроль программного управления температурой или мощностью нагрева (в этом случае подключается дополнительный, регистрирующий преобразователь мощности) обеспечивает узкопредельный электронный самопишущий потенциометр ЭПП-49 в комплекте с подавателем э.д.с. Пределы измерения $\pm 0,125; 0,250; 0,50$ мв. Система управления может работать в четырех режимах: 1) регулирование температуры - контроль температуры (регулирующая и регистрирующая

термопары); 2) регулирование температуры – контроль мощности (регулирующая термопара и регистрирующий ТЭМ-1); 3) регулирование мощности – контроль температуры (регулирующий ТЭМ-1 и регистрирующая термопара); 4) регулирование мощности – регистрация мощности (регистрирующий и регулирующий ТЭМ-1).

Система измерения электросопротивления цепи с датчиком давления.

Калибровка по давлению ячеек высокого твердофазового давления при комнатной температуре осуществляется по фазовым переходам в металлах (Bi , Tl , Ba), характеризующихся изменением удельного электросопротивления. Поэтому определение полиморфного перехода сводится к фиксации изменения сопротивления электрической цепи с датчиком давления. Измерительная система включает автоматическую запись на потенциометре ПДС-021.

Ячейки сверхвысокого твердофазового давления. При разработке методики проведения экспериментов использованы три типа ячеек (рис. 2). В ячейке ЛК-1 (литографский камень, нагреватель I) контейнер и изоляторы электропроводов изготовлены из литографского камня (месторождение Алгети, Грузия). Печь внутреннего нагрева состоит из графитовых цилиндрических электровыводов и цилиндрического нагревателя. Держатели образца изготовлены из прессованного порошка гексагонального нитрида бора или стержней карбонитрида бора (Самсонов и др., 1972). Способ введения термопар показан на рис. 2. От нагревателя электроды термопары изолировали алундовыми изоляторами (диаметр 1,5 мм) с внутренним отверстием $\sim 0,5$ мм, от пуансонов – полихлорвиниловой трубкой. Между электровыводом и нагревателем монтировали бумажный изолятор с датчиком давления.

Ячейка ЛК-II отличается от ЛК-I только конструкцией нагревателя – электровыводы выполнены в виде стержня, а нагреватель состоит из двух элементов: цилиндрического и пластинчатого.

Ячейка ЛКП-II (литографский камень, пирофиллит, нагреватель II) наиболее совершенна и использована при исследованиях по плавлению пород. В отличие от ЛК-II она имеет защитную пирофиллитовую втулку и измененную (по форме лунки в пуансонах) форму изоляторов электровыводов, которые выполнены также из пирофиллита.

Капсулы для исследуемых веществ. Вещество для исследований (кварц, породы) помещали в сварные герметичные капсулы, имеющие форму чечевицы с выступами, изготовленные из листовой платины толщиной 0,1–0,3 мм. Сварку проводили под микроскопом вольтовой дугой (постоянным током) с помощью графитового или вольфрамового электрода. Перед заполнением шихтой капсулы прокачивали на воздухе при $1000^{\circ}C$ в течение 2 час для удаления возможных конденсатов или частиц графита и WO_3 . Контроль за качеством шва визуальный. Выборочная проверка (нагрев капсулы с влажным веществом) не обнаружила разгерметизации (потерь веса). Капсулы заполняли исследуемым веществом через отверстие (незаваренный участок 1,5–2 мм), уплотнение достигалось ударным встряхиванием. В капсулы диаметром 4 мм помещалось до 30 мг вещества.

Разработка методики измерения давления и температуры в аппарате НЛ

Измерение и распределение давления в рабочей зоне ячейки СВД при комнатной температуре. Давление при комнатной температуре измеряли в каждом опыте по калибровочному графику, построенному по значениям усилия (давления масла в цилиндре) прессы в момент фазовых переходов Bi_{I-II} (25,4 кбар), Bi_{II-III} (27,0 кбар), Tl_{II-III} (36,7 кбар). Использовали датчик давления модели ВНИИСИМС, представляющий короткие (3–4 мм) проволочки (диаметр 0,1–0,3 мм) реперных металлов, смонтированные в косонаправленное отверстие в диске из безольной фильтровальной бумаги. Так как толщина бумажного изолятора в сжатом состоянии не более 0,2–0,3 мм, то длина рабочей части реперной проволочки не более 0,5 мм, т.е. такой датчик фиксирует дав-

ление практически в точке. Датчик помещали между графитовыми деталями нагревателя и после измерения давления сжигали при проведении цикла нагрева (электрический ток проходит по проволоке, накаляет ее, и она поджигает бумагу, создается контакт между графитовыми деталями нагревателя, и по мере повышения температуры бумага полностью сгорает).

Распределение давления в держателе образца (рабочей зоне) измеряли разработанным нами методом экспериментального барометрирования с помощью двух соединенных последовательно датчиков давления, один из которых ("нулевой") монтировали в водном и том же месте ячейки в каждом опыте, а второй ("блуждающий") помещали в разных опытах в различные точки рабочего объема. Проводили запись сопротивления цепи, включающей оба датчика, и фиксировали моменты достижения давления фазовых переходов в обеих точках. Датчики давления изготавливали разных сечений (одна и две проволочки), поэтому величина изменения сопротивления в момент полиморфных переходов в разных точках была различной (рис. 3).

Методом экспериментального барометрирования установлена значительная неравномерность распределения давления в рабочей зоне ячейки ЛК-II (рис. 4,а). Путем последовательного подбора материалов и формы ячейки удалось создать относительно однородное напряженное состояние на границе образца в пределах 0,5 кбар в ячейке ЛКП-II (см. рис. 4,б). Подтверждается, что градиент давления определяется как свойствами вещества, так и формой сжимаемого объема (Мишинский, 1964). Так, в гексагональном нитриде бора он равен ~ 1 кбар/мм в ячейке ЛК-II, в то время как в ЛКП-II $\sim 0,5$ кбар/мм.

В настоящей работе используются значения давлений, измеренные в точке, где монтируется датчик давления, поэтому, согласно данным по распределению давления, в ячейках ЛК-I и ЛК-II давление на образец при комнатной температуре меньше на 1,5 кбар, а в ячейке ЛКП-II - равно измеренному.

Измерение давления при высоких температурах. Как указывалось выше, методика измерения давления при высоких температурах в аппарате НЛ сводится к калибровке ячейки определенного типа по какому-либо фазовому переходу, изученному в интервале давлений и температур, при которых предполагается проведение исследования.

Для давлений 25-50 кбар в качестве реперной использовали кривую фазового превращения кварц - коусит ($dT/dP = 100^\circ\text{C}/\text{кбар}$), неоднократно изученную в аппарате ЦП. Однако возникает вопрос, какую же кривую принять в качестве опорной, так как расхождения в их положении при высоких температурах значительно больше, чем точность, указанная каждым из исследователей (см. рис. 11).

Анализ возможных ошибок при определении давления в аппаратах ЦП выходит за рамки данной работы, но нами такое исследование проведено (не опубликовано) и установлено, что методики измерения давления таких известных исследователей, как Китахара и Кеннеди, Т. Грин и Рингвуд и др., недостаточно корректны (не учитывается возможность проявления анвильного эффекта) и их данные по давлению равновесия кварц - коусит занижены, вероятно, не менее чем на 2 кбар.

В настоящее время существует мнение (Островский, 1971), что наиболее достоверно давление этого перехода установлено Бойдом (Boyd et al., 1967) при 1400°C и равно $37,5 \pm 0,2$ кбар. Можно обсуждать точность этой цифры, но, вероятно, окончательное решение данного вопроса связано с прогрессом исследований на газовых пьезометрах. Для более полной характеристики И.А. Островский (1971), используя термодинамические данные Холма и др. (Holm et al., 1967) и параметры точки Бойда и др., построил кривую равновесия кварц - коусит, которая принята нами в качестве калибровочной (эталонной), в дальнейшем она называется "линия Островского - Бойда".

Если исследовать равновесие кварц - коусит, используя калибровку по переходам в металлах, то полученный "след" линии равновесия будет отражать те давления ($P_{к.г.}$), которые необходимо создать в данной ячейке при ком-

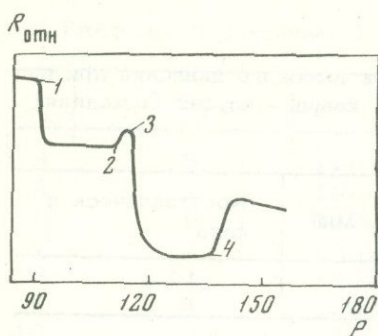
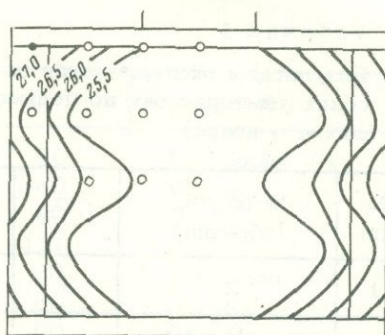
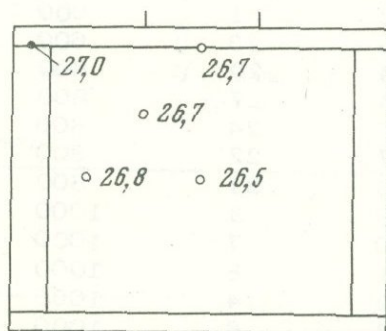


Рис. 3. Пример записи изменения относительного сопротивления ($R_{отн}$) электрической цепи, включающей "нулевой" и "блуждающий" датчики давления, в момент фазовых переходов в висмуте

P — давление масла (в атм) в цилиндре пресса; 1, 2 — переходы $VI-I-II$ и $VI-II-III$ "нулевого" датчика; 3, 4 — то же "блуждающего" датчика



а



б

Рис. 4. Распределение давления (в кбар) при комнатной температуре, определенное методом экспериментального барометрирования в рабочем объеме

а — ячейки ЛК-II; б — ячейки ЛКП-II

натной температуре, чтобы при нагреве до определенной температуры достичь давления равновесия ($P_{ЭТ}$). Однако его величину при известной температуре можно определить по эталонной кривой, поэтому разница между этими двумя давлениями характеризует величину прироста давления (ΔP_T) за счет нагрева для температуры T :

$$\Delta P_T = P_{ЭТ} - P_{к.т.}, \quad \Delta P_T = \Delta P_{Т.р.} \pm \Delta P_{п.д.},$$

где $\Delta P_{Т.р.}$ — прирост давления за счет термического расширения; $\Delta P_{п.д.}$ — поправка, учитывающая перераспределение усилия поршня (пуансона) на различные части ячейки, обусловленное изменением механических свойств материалов при нагреве. Так как величина $\Delta P_{п.д.}$ вероятно, много меньше $\Delta P_{Т.р.}$, то в первом приближении можно принять $\Delta P_T = \Delta P_{Т.р.}$.

Равновесие кварц — коусит изучено нами в ячейках ЛК-I, ЛК-II, ЛКП-II с использованием одностадийной процедуры сжатия, а также двустадийной в ячейке ЛКП-II. В качестве шихты применяли тонкорастертый искусственный оптический кварц (99,99% SiO_2), любезно предоставленный в наше распоряжение В.Е. Хаджи.

Продукты экспериментов изучали оптическим и рентгеновским методами. Рентгенофазовый анализ проведен автором на аппарате УРС-50 (CuK_α). Контрольные анализы сделаны сотрудниками рентгеновской группы ИЭМ АН СССР под руководством А.В. Ччагова на аппарате ДРОН.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 5, а-г, на которых показано положение линии равновесия кварц — коусит относительно давлений, измеренных при комнатной температуре в ячейках различного типа. На этом же рисунке приведена эталонная линия Островского — Бойда. Разница в положении этих кривых по давлению при определенной температуре характеризует величину поправки ΔP_T .

Ячейка ЛК-I. В табл. 2 приведены рассчитанные значения прироста давления за счет нагрева с учетом того, что давление на образец при ком-

Таблица 1

Результаты экспериментов по калибровке ячеек высокого давления при высоких температурах по полиморфному переходу кварц - коусит (исходная шихта - кварц)

№ пп	№ опыта (образца)	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$	Время, мин	Кристаллическая фаза
1	2	3	4	5	6
Ячейка ЛК-I					
1	30	600	25,4	560	Q
2	31	600	27,0	180	Q + сл. Cs
3	23	600	29,0	180	Q + мало Cs
4	29	800	26,0	755	Q
5	27	800	26,5	375	Q + сл. Cs
6	24	800	27,0	240	Q + мало Cs
7	22	800	27,5	120	Q + Cs
8	21	800	28,0	120	Q + Cs
9	3	1000	25,4	60	Q
10	7	1000	27,0	60	Q
11	8	1000	27,0	120	Q + сл. Cs
12	14	1000	27,5	120	Q + Cs
13	6	1000	29,0	60	Q + Cs
14	28	1150	26,8	120	Q + сл. Cs
15	13	1150	28,5	80	Cs + Q
16	5	1300	25,4	40	Q
17	9	1300	26,0	120	Q
18	17	1300	26,5	120	Q + Cs
19	4	1300	27,0	40	Q + Cs
20	16	1300	27,0	120	Cs + Q
21	15	1300	28,0	140	Cs + сл. Q
22	20	1500	25,4	120	Q
23	19	1500	26,0	120	Q + сл. Cs
24	18	1500	27,5	120	Cs
25	25	1600	25,4	30	Q
Ячейка ЛК-II					
1	5	1000	27,3	180	Q
2	9	1000	27,8	180	Q
3	2	1000	28,0	120	Q + сл. Cs
4	11	1000	28,5	180	Q + Cs
6	12	1200	28,5	80	Q + сл. Cs
7	13	1200	28,5	180	Q + Cs
8	14	1200	28,8	85	Q + Cs
9	1	1400	27,0	45	Q
10	7	1400	28,0	40	Q
11	8	1400	28,5	40	Q + Cs
12	15	1400	28,5	20	Q + сл. Cs
13	3	1400	29,0	30	Q + Cs
14	3	1400	29,0	30	Q + Cs
Ячейка ЛКП-II					
1	9	1000	27,0	120	Q
2	7	1000	27,5	120	Q
3	10	1000	28,0	120	Q

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
4	5	1000	28,6	90	Q + мало Cs
5	1	1000	29,8	60	Q + Cs
6	6	1200	29,5	60	Q
7	2	1200	29,6	120	Q
8	11	1200	30,0	60	Q + мало Cs
9	4	1200	30,5	60	Q + Cs
10	3	1200	31,4	60	Cs + Q
11	8	1400	30,0	60	Q
12	13	1400	31,0	60	Q
13	14	1400	31,5	60	Q
14	12	1400	32,0	60	Q
15	15	1400	32,5	60	Q + мало Cs
16	16	1400	33,0	60	Q + Cs

Примечание. Q - кварц; Cs - клиноцоизит.

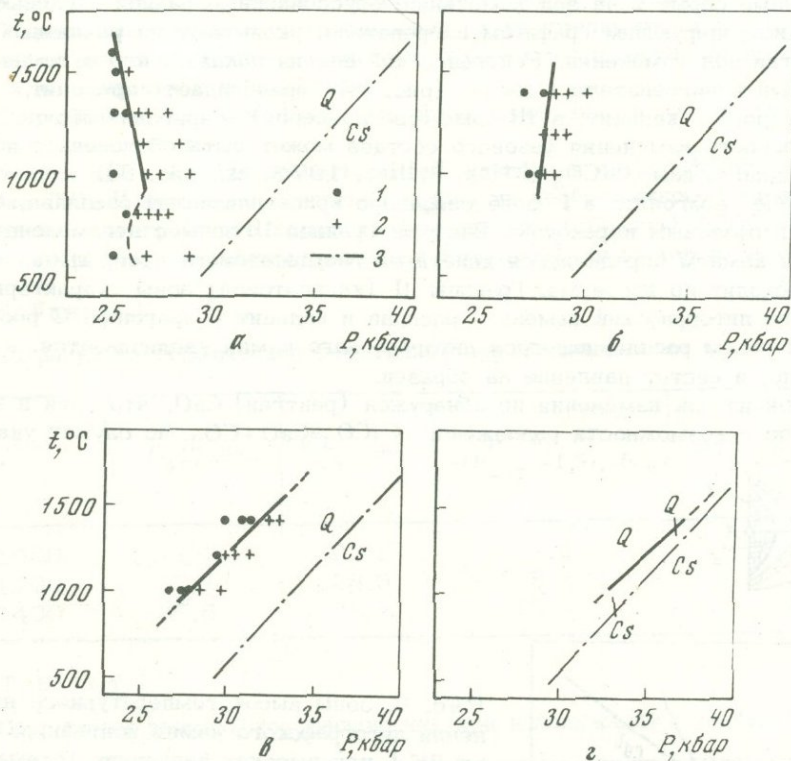


Рис. 5. Положение линии равновесия кварц - коусит относительно давлений, определенных по калибровке при комнатной температуре, при использовании ячеек

а - ЛК-I; *б* - ЛК-II; *в* - ЛКП-II (*а* - *в* - при одностадийном сжатии);
г - ЛКП-II при двухстадийном сжатии; 1 - кварц; 2 - коусит; 3 - кривая равновесия кварц - коусит Островского - Бойда (эталонная кривая)

Таблица 2

Поправки на термическое расширение при использовании ячейки ЛК-1

$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{эт}}, \text{кбар}$	$P_{\text{к.т.}}, \text{кбар}$	$\Delta P_T = P_{\text{эт}} - (P_{\text{к.т.}} - 1,5), \text{кбар}$	$\Delta P_T = \frac{\Delta P_T \cdot 100}{P_{\text{к.т.}} - 1,5}, \%$
800	32,1	26,3	7,6	30
1000	33,9	26,8	8,6	34
1200	35,7	26,4	10,8	43
1400	37,5	25,9	13,1	54
1600	39,3	25,4	15,4	64

натной температуре, по данным барометрирования, на 1,5 кбар ниже, чем давление, измеренное в точке, где монтируется датчик давления.

Из табл. 2 и рис 5,а ясно, что резкое увеличение прироста давления выше 1000°C может быть вызвано только плавлением литографского камня. Визуальным изучением материала контейнера после опытов при высокой температуре установлены три зоны изменения литографского камня (см. рис. 6), характеризующиеся четкими границами (обнаруживаются всегда невооруженным глазом) и отличающиеся по цвету (различные оттенки серого). Четкость границ и различные серые тона зон изменения, обусловленные разной степенью насыщения диффундирующим графитом нагревателя, указывают на различный фазовый состав зон изменения. Рентгеновский анализ показал, что в темно-серой, ближней к нагревателю I зоне (рис. 6) преобладает арагонит, во II зоне (серой) – кальцит, в III зоне (светло-серой) – арагонит. Такая последовательность изменения фазового состава может быть объяснена с помощью P - T диаграммы CaCO_3 (Irving, Wyllie, 1973; см. рис. 6).

Образование арагонита в I зоне связано с кристаллизацией расплава, а в III – с твердофазовым переходом. Внешняя граница III зоны с неизменным литографским камнем определяется кинетикой твердофазового превращения и, вероятно, проходит по изотерме. Границы II (кальцитово-аргонитовой) зоны характеризуют равновесия литографский камень – расплав и кальцит – арагонит. С ростом температуры объем расплавившегося литографского камня увеличивается, а следовательно, и растет давление на образец.

Ни в одной из зон изменения не обнаружен (рентген) CaO , что хотя и не решает вопрос о возможности разложения $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, но служит указа-

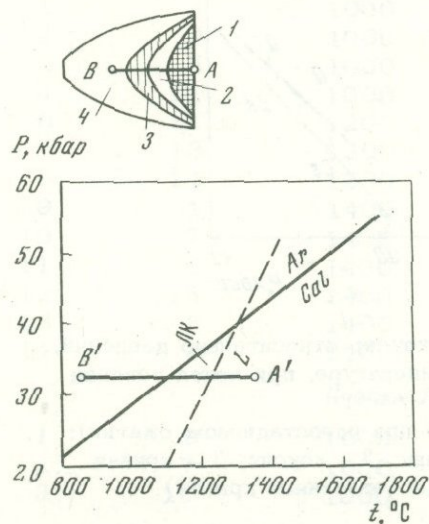


Рис. 6. Зоны высокотемпературного изменения литографского камня контейнера ячейки ЛК-1 при высоких давлениях (схема) и P - T диаграмма CaCO_3

1 – расплав; 2 – кальцит; 3 – арагонит; 4 – неизменный литографский камень. Штриховая линия – предполагаемое положение линии равновесия литографский камень – расплав; A' – B' – возможные P – T условия в разрезе A – B

нием на то, что дегазация не происходит. И.А. Островский (1966) считает процесс дегазации ответственным за предполагаемое падение давления во время проведения опытов. Для проверки этого нами изучен переход кварца в коусит при 1400°C , давлении на 0,5 кбар выше, чем давление перехода, и времени опытов от 1 до 8 час. Сравнением интенсивности рентгеновских пиков кварца и коусита в разных опытах установлено прогрессивное возрастание относительного количества коусита по мере увеличения времени опыта. Это указывает на постоянство давления в течение 8 час в пределах 0,5 кбар. Если давление за какое-то время упадет более чем на 0,5 кбар, прекратится переход кварца в коусит и даже может начаться обратный переход, тогда дальнейшее увеличение времени выдержки не может привести к увеличению относительного количества коусита. Следовательно, если и происходит разложение кальцита, то система герметична относительно создаваемого давления CO_2 . Это тем более вероятно потому, что, по данным Бакера (Baker, 1962), при давлениях выше 0,04 кбар CaCO_3 плавится конгруэнтно.

В ячейке ЛК-I поправки столь велики, что нет уверенности в том, что их величины не меняются при давлениях, отличных от давления равновесия кварц-коусит. Поэтому исследования были направлены на поиски путей уменьшения ошибок на термическое расширение.

Ячейка ЛК-II. В этой ячейке использована новая конструкция нагревателя (Ишбулатов, Литвин, 1974), позволяющая локализовать нагреваемый объем. Это приводит к значительному уменьшению потребляемой мощности: для нагрева образца до 1400°C в ЛК-II расходуется мощность $\sim 0,5-0,6$ квт, тогда как в ЛК-I для создания той же температуры требуется $\sim 1,5$ квт.

Поправки на термическое расширение резко уменьшаются (табл. 3), однако остаются все еще значительными, что объясняется плавлением литографского камня на контакте с нагревателем.

Сохраняются, как и в ЛК-I, три зоны изменения, но мощности их значительно сокращаются.

Ячейка ЛКП-II. Для предотвращения плавления литографского камня в ячейке ЛКП-II применена защитная втулка из необожженного пирофиллита. Плавление литографского камня до температуры (образца) 1600°C не отмечается. Приrost давления при нагреве (табл. 4) объясняется термическим

Таблица 3

Поправки на термическое расширение при использовании ячейки ЛК-II

$t, ^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{ЭТ}}, \text{кбар}$	$P_{\text{к.т.}}, \text{кбар}$	$\Delta P_{T=P_{\text{ЭТ}} - P_{\text{к.т.}} - 1,5}, \text{кбар}$	$\Delta P_T = \frac{\Delta P_T \cdot 100}{P_{\text{к.т.}} - 1,5}, \%$
1000	33,9	27,8	7,6	29
1200	35,7	28,0	9,2	35
1400	37,5	28,2	10,8	40

Таблица 4

Поправки на термическое расширение при использовании ячейки ЛКП-II

$t, ^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{ЭТ}}, \text{кбар}$	$P_{\text{к.т.}}, \text{кбар}$	$\Delta P_{T=P_{\text{ЭТ}} - P_{\text{к.т.}}}, \text{кбар}$	$\Delta P_T = \frac{\Delta P_T \cdot 100}{P_{\text{к.т.}}}, \%$
1000	33,9	28,1	5,8	21
1200	35,7	30,1	5,6	19
1400	37,5	32,1	5,4	17

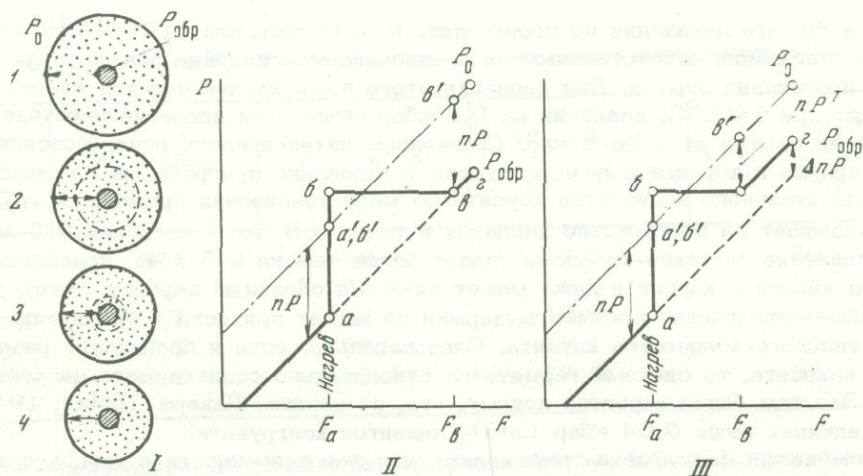


Рис. 7. Изменение давления в однородном шаре при двухстадийном сжатии I — направление градиентов давления в сжимаемом шаре в холодном состоянии, при нагреве и при сжатии в горячем состоянии; II—III — зависимость давления от приложенного усилия на поверхности (P_0) и во внутренней части ($P_{обр}$) шара при сжатии в холодном состоянии (до точки a для $P_{обр}$ и a' для P_0), при нагреве ($a-b$) и при нагрузке после нагрева ($b-\delta-\zeta, b'-\zeta'$); II — реологические свойства материала шара при нагреве не меняются; III — меняются

$$I - F \leq F_a, T_0; 2 - F = F_a, T; 3 - F > F_a, T; 4 - F \geq F_\delta, T$$

расширением материалов (нитрида бора, пирофиллита, литографского камня) и, возможно, разложением пирофиллита вблизи нагревателя.

Вероятно, дальнейшее существенное уменьшение термического прироста давления какими-либо иными конструктивными способами невозможно, поэтому, используя опыт работы на аппаратах ЦП, мы применили процедуру двухстадийного создания давления (сжатия): предварительное сжатие — нагрев — дожатие до необходимого давления.

Метод двухстадийного сжатия. Прежде чем обсуждать результаты исследования равновесия кварц — коусит с применением двухстадийного сжатия, представляется необходимым пояснить сущность этой процедуры, так как данный вопрос в известной нам литературе не рассматривается.

Пусть под действием приложенного усилия F сжимается однородное твердое тело, например шар (рис. 7); форма тела в последующих рассуждениях существенной роли не играет. Так как часть усилия тратится на преодоление внутреннего трения среды, то в этом теле установятся градиент давления (направленный к поверхности — в сторону больших давлений) и перепад давлений (pP) между значениями давлений на поверхности (P_0) и в центре ($P_{обр}$), равный $P_0 - P_{обр}$. Для простоты примем, что pP в рассматриваемом интервале давлений постояен, т.е. на диаграмме давление — усилие ($P - F$) линии изменения P_0 и $P_{обр}$ от F параллельны (см. рис. 7, II). Предположим, что центральная часть шара при усилии F_a нагревается до температуры T , что приводит к возрастанию $P_{обр}$ ($a-b$, см. рис. 7, II). Часть усилия, развиваемого за счет термического расширения, снова тратится на преодоление внутреннего трения среды, поэтому в нагретом шаре (при внешнем усилии F_a) во внутренней части установится обратный градиент давления (см. рис. 7, I). Вполне понятно, что P_0 в этом случае остается постоянным (давление не может "передаваться" от меньшего к большему). При нагрузке после нагрева $P_{обр}$ остается постоянным, пока во всем объеме шара градиент давления не будет направлен к поверхности (рис. 7, I; $F_a - F_\delta$ на рис. 7, II).

Если реологические свойства среды не изменятся при нагреве до температуры T , то градиент давления, а следовательно, и перепад давления будут такими же, как и в холодном состоянии, т.е. для усилий больших, чем F_{θ} (см. рис. 7, II), зависимость $P_{\text{обр}}$ от F остается при высоких температурах при двухстадийном сжатии такой же, как и при сжатии в холодном состоянии. В таком случае калибровка в холодном состоянии действительна и для высоких температур.

Однако внутреннее трение твердых сред с ростом температуры уменьшается. Уменьшение внутреннего трения уменьшает градиент давлений. Соответственно перепад давлений при высокой температуре (ΔP^T) меньше ΔP .

Если известна зависимость давления от усилия (калибровка) в холодном состоянии, то значение $P_{\text{обр}}$, определенное по этой зависимости (калибровке), при температуре T будет занижено по сравнению с истинным на величину $\Delta P^T = \Delta P - \Delta P^T$ (см. рис. 7, III).

В реальных аппаратах применяется неоднородная оснастка, поэтому рассмотрим следующий вариант: шар состоит из двух сред (рис. 8). Неоднородность шара приводит к тому, что в каждой среде устанавливаются свои градиенты (и перепады) давления как в холодном, так и в нагретом состоянии. Поэтому при дожатии в нагретом состоянии $P_{\text{обр}}$ остается постоянным лишь до тех пор, пока в одной из сред не установится градиент давления, направленный во внешнюю часть (см. рис. 8, I; б - в на рис. 8, II). Так как сжимающее усилие передается только частью шара (одной из сред), то $P_{\text{обр}}$ значительно меньше (в-г на рис. 8, II), чем при сжатии в холодном состоянии, когда $P_{\text{обр}}$ формируется под действием усилий, передаваемых обеими средами. Когда во всем объеме шара градиенты давления направлены к поверхности шара (точка в на рис. 8, II; рис. 8, I), то $P_{\text{обр}}$ растет при увеличении усилия по зависимости, отличающейся от таковой для холодного состояния на величину ΔP^T , учитывающую изменения свойств сред при нагреве до температуры T .

Совершенно очевидно, что такие же рассуждения применительно к реальным аппаратам (НЛ, ЦП и др.) приведут к такому же выводу: процедура двухстадийного сжатия устраняет влияние прироста давления за счет термического расширения, и давление на образец при высокой температуре, опре-

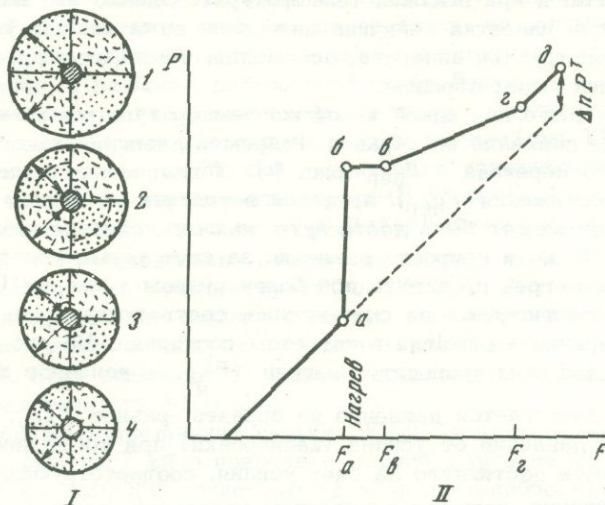


Рис. 8. Изменение давления при двухстадийном сжатии в неоднородном шаре

I - направление градиентов давления; II - зависимость давления во внутренней части шара от приложенного усилия при сжатии в холодном состоянии (до точки а), при нагреве (а-б) и дожатии в горячем состоянии (б-г-г-д). Нагрев изменяет реологические свойства материалов шара

$$1 - F \leq F_a, T_0; 2 - F = F_a, T; 3 - F_{\theta} \geq F > F_a, T; 4 - F \geq F_{\theta}, T$$

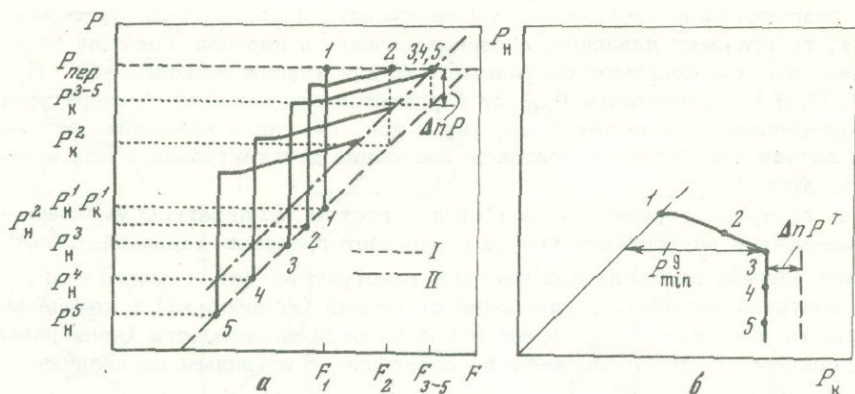


Рис. 9. Метод определения минимального интервала дожатия ($P_{мин}^D$)

a - зависимость усилия (F), необходимого для достижения при температуре T одного и того же давления на образец, равного $P_{пер}$ от величины интервала дожатия; P_H - давление, при котором проводится нагрев, определенное по калибровке при комнатной температуре; P_K - давление, при котором $P_{обр} = P_{пер}$; *I* - зависимость давления на образец от усилия (калибровка) при комнатной температуре, *II* - то же при температуре T ;

б - зависимость P_K от P_H по рис. 9, *a* (пояснения в тексте)

деленное по калибровке аппарата при комнатной температуре, отличается от истинного на величину, учитывающую изменения реологических свойств сред, передающих давление.

Если опыт проводится при температурах, значительно меньших, чем температура размягчения (плавления) передающих давление сред, то изменение реологических свойств их будет невелико, поэтому значением $\Delta n P^T$ можно пренебречь.

Следовательно, при этих условиях калибровка аппарата при комнатной температуре может быть использована для определения давления с достаточной точностью и при высоких температурах. Однако это возможно только в том случае, если известна величина интервала дожатия, так как она строго конкретна для конструкции аппарата, оснащения, температуры и др. Определить ее можно следующим образом.

Пусть в каждом опыте при одной и той же температуре мы можем фиксировать одно и то же давление на образец, например давление какого-либо (условного) фазового перехода - $P_{пер}$ (рис. 9). Тогда, меняя величину интервала дожатия для достижения $P_{пер}$, придется затратить различные усилия.

Давление перехода может быть достигнуто за счет усиления, соответствующего точке 1 (рис. 9, *a*), и прироста давления за счет термического расширения ($I - I$). Если нагрев проводить при более низком давлении (усилии) - точка 2, то $P_{пер}$ достигается за счет усилия, соответствующего точке 2, термического расширения и дожатия в нагретом состоянии. На рис. 9 отмечены давление, при котором проводится нагрев (P_H^2), и конечное давление (P_K^2), при котором достигается давление на образец, равное $P_{пер}$, определенное по зависимости давления от усилия (калибровки) при комнатной температуре. $P_{пер}$ может быть достигнуто за счет усилия, соответствующего точке 4, термического расширения, дожатия в нагретом состоянии, причем на последнем участке давление изменяется по зависимости, характерной для высокой температуры (см. рис. 9, *б*). В точке 3 $P_{пер}$ достигается в тот момент, когда давление выходит на линию зависимости $P_{обр}$ от усилия, характерную для данной температуры, т.е. разница $P_K^3 - P_H^3$ равна минимальной величине интервала дожатия ($P_{мин}^D$), необходимой для устранения влияния термического расширения.

Величину минимального интервала дожатия можно определить, построив зависимость P_K от P_H для одного и того же давления на образец (в нашем случае $P_{\text{пер}}$) при данной температуре (см. рис. 9,б). Из элементарных геометрических построений ясно, что $P_{\text{мин}}^D = P_K^3 - P_H^3$ будет равно расстоянию между точкой 3 и линией, проведенной под углом 45° из начала координат (т.е. линией, для которой $P_K = P_H$). $P_{\text{пер}}$ для точек 3 - 5 достигается при одном и том же усилии, или $P_K^3 = P_H^3 = P_{\text{пер}}^3 - \Delta P P^T$, т.е. линия 3 - 5 на рис. 9,б характеризует давление (по координате P_K) перехода, измеренное по калибровке при комнатной температуре, и отличается от истинного (показано на рис. 9,б штриховой линией) на величину $\Delta P P^T$. Так как эта величина определяется изменением реологических свойств сред, передающих давление, то при использовании таких тугоплавких веществ, как нитрид бора, карбонитрид бора, графит, обожженный пиррофиллит, можно определить давление при высоких температурах с незначительным отклонением от истинного по калибровке при комнатной температуре.

В отличие от одностадийной процедуры, где калибровка по известному фазовому переходу при высокой температуре сводится в основном к определению термического прироста давления, при двухстадийном сжатии калибровка определяет величину $\Delta P P^T$.

Для определения величины интервала дожатия для ячейки ЛКП-II мы вновь использовали переход кварца в коусит. Графики, подобные рис. 9,а, построить по экспериментальным данным невозможно, однако, как указано выше, давление перехода и минимальная величина интервала дожатия определяются из зависимости P_K от P_H .

Результаты опытов при 1200, 1300 и 1400°C (табл. 5; рис. 10) позволяют установить, что $P_{\text{мин}}^D$ при 1200-1400°C равно 6,5-6,8 кбар, а давление равновесия кварц - коусит при 1200°C - $34,5 \pm 0,5$ кбар, при 1300°C - $35,5 \pm 0,5$ кбар, при 1400°C - $36,5 \pm 0,5$ кбар. Как видно из рис. 5, в, полученные параметры перехода незначительно (1,0-1,3 кбар) отличаются от положения линии Островского - Бойда. Если бы были объективные критерии, чтобы согласиться с авторами, что точность, указанная ими, не более $\pm 0,2$ кбар, то тогда необходимо вводить поправку $+(1 - 1,3)$ кбар. Эта поправка нами не вводится по следующим причинам. Точность измерения давления при высоких температурах принимается нами равной ± 1 кбар, а наиболее достоверная точка Бойда и др. при 1400°C ($37,5$ кбар) только на 1 кбар отличается от наших результатов и, судя по имеющимся в настоящее время экспериментальным данным (рис. 11), является верхним пределом по давлению "полосы вероятности" истинного положения равновесия кварц - коусит: Кроме того, эти авторы (Boyd et al., 1967) не исключают того, что принятая ими погрешность ($\pm 0,2$ кбар) может быть и больше.

Уравнение полученной линии равновесия кварц - коусит¹: P кбар = $22,5 + 0,010^\circ\text{C}$ в интервале температур 1000-1500°C. Без учета поправки на изменение реологических свойств с ростом температуры точность измерения определяется точностью данных по фазовым переходам в висмуте и таллии ($\pm 0,2$ кбар). Если использовать данные Островского - Бойда, то с учетом этой поправки точность $\pm 1,0$ кбар.

Таким образом, применение ячейки ЛКП-II и двухстадийной процедуры с интервалом дожатия 7 кбар позволяет создать давление на образец при температурах выше 1200°C точностью ± 1 кбар по калибровке при комнатной температуре по переходам в висмуте и таллии. Поэтому корректность эксперимента во многом зависит от точности такой калибровки. Эксперименты по

¹ Впервые это уравнение приведено в статье В.А. Жарикова, И.П. Иванова, Ю.А. Литвина, Р.А. Ишбулатова (1974). После этого вышла работа Акеллы (Akella, 1974) по определению давления равновесия кварц - коусит при 1000°C (в аппарате ЦП). Установленное значение давления ($32,75$ кбар) отличается от наших данных на $0,25$ кбар.

плавлению пород щелочноземельной серии предполагалось проводить в изобарических разрезах при 25, 35 и 45 кбар, соответственно нагрев при 18, 28 и 38 кбар. Напомним, что переходы V_{I-II} - 25,4 кбар; V_{II-III} - 27,0 кбар; T_I - 36,7 кбар. Наиболее просто было создавать давление 45 кбар, так как нагрев проводили при 38 кбар, т.е. после фиксирования переходов в металлах. Для опытов при 35 кбар при единичном фиксировании переходов необходимо интерполировать на 8 кбар (от 27 кбар - V_{II-III} до 35 кбар) зависимость давления от усилия по точкам, отличающимся только на 1,6 кбар. Ясно, что такой метод мог привести к очень существенным ошибкам.

Нами проведено исследование зависимости давления от усилия в последовательных циклах нагрузки (на одну и ту же ячейку) и по 13 опытам (по 7 циклов в каждом) установлено, что усилие, соответствующее переходу T_{II-III} постоянно, начиная со второго цикла, а V_{I-II} - с третьего. Давление 35 кбар устанавливалось в третьем цикле нагрузки по калибровочному графику второго (0 → 25,4 кбар → 36,7 кбар → ~40 кбар → 0 → 25,4 → 36,7 → ~40 → 0 → 25,4 →

Таблица 5

Результаты опытов по переходу кварца в коусит в ячейке ЛКП-II при двухстадийном создании давления с различными интервалами дожатия

№ пп	№ опыта (образца)	P_K , кбар	P_H , кбар	$P_K - P_H$, кбар	Кристаллическая фаза
$t = 1200^\circ\text{C}$					
1	9	31,5	29,0	2,5	Q
2	2	32,0	29,5	2,5	Q + сл. Cs
3	10	33,0	29,0	4,0	Q + мало Cs
4	3	33,0	28,0	5,0	Q
5	1	33,0	27,0	6,0	Q
6	8	33,5	28,5	5,0	Q + сл. Cs
7	7	34,0	28,5	5,5	Q + мало Cs
8	15	34,0	27,5	6,5	Q
9	6	34,0	25,4	8,6	Q
10	4	35,0	27,0	8,0	Q + мало Cs
11	13	35,0	25,4	9,6	Q + Cs
$t = 1300^\circ\text{C}$					
12	24	34,0	30,0	4,0	Q + мало Cs
13	23	34,0	29,0	5,0	Q
14	34	35,0	29,5	5,5	Q + мало Cs
15	28	35,0	29,0	6,0	Q
16	26	35,0	28,0	7,0	Q
17	25	35,0	27,0	8,0	Q
18	27	36,0	28,0	8,0	Q + Cs
19	30	36,0	27,0	9,0	Q + Cs
$t = 1400^\circ\text{C}$					
20	22	35,0	31,5	4,5	Q
21	17	36,0	30,5	5,5	Q + мало Cs
22	14	36,0	29,5	6,5	Q
23	32	36,0	28,0	8,0	Q
24	16	37,0	29,5	7,5	Q + мало Cs
25	19	37,0	28,0	9,0	Q + сл. Cs
26	20	37,0	27,0	10,0	Q + мало Cs
27	18	37,5	28,0	9,5	Q + Cs
28	21	37,5	27,0	10,5	Q + Cs

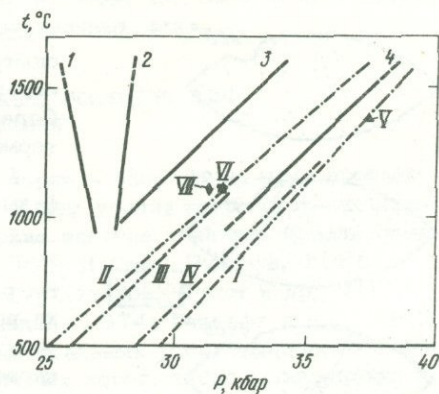
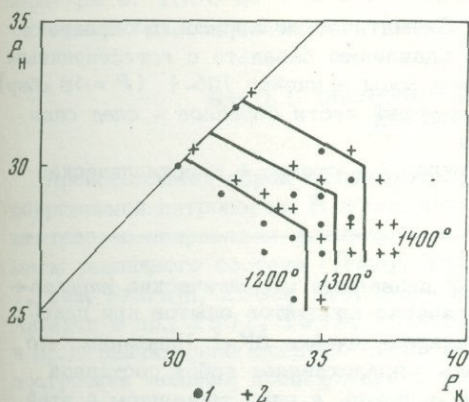


Рис. 10. Определение давления равновесия кварц - коусит при 1200, 1300 и 1400°C методом двухстадийного сжатия по зависимости конечного давления P_K от начального давления P_H (давления, при котором проводится нагрев). Ячейка ЛКП-II

1 - кварц; 2 - коусит \pm кварц

Рис. 11. Сводная диаграмма результатов исследования равновесия кварц - коусит

1 - ячейка ЛК-I; 2 - ячейка ЛК-II; 3 - ячейка ЛКП-II (1-3 - одностадийное сжатие); 4 - ячейка ЛКП-II - двухстадийное сжатие; I - Островский (1971); II - Boyd, England (1960); III - Kitahara, Kennedy (1964); IV - Talahashi (1963); V - Boyd et al. (1967); VI - Green et al. (1966); VII - Хитаров и др. (1964)

$\rightarrow 28$ кбар \rightarrow нагрев $\rightarrow 35$ кбар), а 25 кбар - в четвертом цикле нагрузки по графику греющего (0 $\rightarrow 25,4$ кбар $\rightarrow \sim 40$ кбар $\rightarrow 0 \rightarrow 25,4 \rightarrow \sim 40 \rightarrow 0 \rightarrow 25,4 \rightarrow \sim 40 \rightarrow 0 \rightarrow \sim 17$ кбар \rightarrow нагрев $\rightarrow 25$ кбар).

Измерение температуры. В аппаратах типа наковален измерение температуры возможно только с помощью термопар, однако электроды их должны обладать практически взаимоисключающими свойствами: механической прочностью и пластичностью. Нами испробованы термопары ПП (Pt + 10% Rh-Pt) и ПР 30/6 (Pt + 30% Rh-Pt + 6% Rh). Первые оказались малоприспособными, так как только в 18 случаях из 80 (22%) при обжиге образца термоэлектроды оставались целыми. Термопары ПР оставались целыми в 80% случаев. В последующем удалось довести эту цифру до 95%, т.е. весьма существенным при проведении экспериментов является опыт исполнителя. Правильная центровка аппарата предохраняет термоэлектроды от контакта с пуансонами (за пределами ячейки).

Способ введения термопар понятен из рис. 2. Поправки в показания термопар, связанные с влиянием давления на э.д.с., не вводили, так как эти значения для термопар ПР неизвестны.

Стабильность показания термопар ПР 30/6 во времени при высоких давлениях не изучена, однако, судя по тому, что дрейф термопар ПП обусловлен в основном изменением свойств платинового электрода (Mao et al., 1971), можно предполагать, что эта величина в коротких (1 час) опытах незначительна. Даже для термопар ПП уменьшение термоэ.д.с. за это время при температуре 1500°C не превышает 10°C.

Более существенные ошибки связаны с неравномерностью распределения температуры в образце и с теплооттоком по термоэлектродам. Для изучения этого вопроса мы применили разработанный нами метод материала-свидетеля. В качестве такового использован базальт с естественным содержанием H_2O .

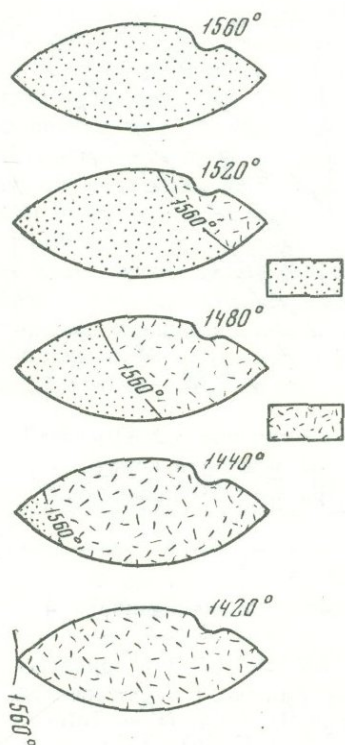


Рис. 12. Схематические зарисовки образцов в опытах по плавлению базальта с естественным содержанием воды в ячейке ЛК-1 ($P = 48$ кбар). Справа в верхней части образцов - след спая термопары

1 - стекло; 2 - стекло + кристаллические фазы

1 На рис. 12 приведены схематические зарисовки распределения продуктов опытов при плавлении базальта в ячейке ЛК-1. Напомним, что нагреватель представляет собой составной графитовый цилиндр, а спай термопары в этой ячейке расположен сбоку образца (см. рис. 2). При 1560°C (температура спая термопары) слиток полностью сложен стеклом, т.е. во всем образце температура выше ликвидуса. При $1520 - 1440^{\circ}\text{C}$ часть слитка сложена стеклом, а другая, прилегающая к спая термопары, - агрегатом стекла и кристаллических фаз. Лишь при температуре 1420°C стекло, свободное от кристаллических фаз, в виде отдельных участков не встречено, т.е. во всем объеме образца температура была ниже точки ликвидуса. Составляя эти цифры, видим, что перепад температур по образцу составляет около 140°C . Приуроченность образующихся кристаллических фаз к месту сочленения термопары и капсулы указывает на значительный теплоотток по термоэлектродам, что приводит к значительному искажению температурного поля. Интенсивный теплоотток по электродам связан с тем, что в алундовых изоляторах термопары (толщина стенки $0,5$ мм) возможны значительные градиенты температур. Электроды в участке, где они проходят через стенку нагревателя, имеют температуру, значительно более низкую, чем образец в тех местах, где термопара не влияет на распределение температур. Невозможность создать изотемпературное поле в образце послужила дополнительной причиной перехода к нагревателю второго типа, конструкция которого дает возможность манипулировать несколькими параметрами: высотой и толщиной стенок цилиндрического нагревателя, толщиной горизонтальных нагревателей, диаметром электровводов. Путем экспериментального подбора установлены оптимальные размеры: при неизменном цилиндрическом нагревателе (толщина стенки $1,0 \pm 0,05$ мм, высота $6,3 \pm 0,05$ мм) при 25 кбар используют горизонтальные нагреватели толщиной $0,45$ мм, при 35 кбар - $0,50$ мм, при 45 кбар - $0,55$ мм. В принципе такая конструкция нагревателя дает возможность создавать практически любые конфигурации температурных полей, что может найти широкое применение в исследованиях по выращиванию монокристаллов.

Равномерность распределения температуры проконтролирована при давлениях $25, 35, 45$ кбар. Например, при 45 кбар базальт + $1,2\%$ H_2O полностью расплавляется при 1530°C - слиток сложен прозрачным стеклом, а при температуре на 10°C ниже слиток представлен стеклом с равномерно распределенными по всему объему очень мелкими сферолитами кристаллической фазы. В первом случае ни в одном участке образца температура не была ниже ликвидуса, а во втором - во всем образце не было участков, нагретых выше точки ликвидуса. Следовательно, температура ликвидуса определяется значением $1525 \pm 5^{\circ}\text{C}$, или точность определения температуры в наших исследованиях, без учета свойств термопары ПР 30/6 при высоких давлениях, составляет $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Закалку образцов осуществляли разрывом электрической цепи. Падение температуры от 1500 до ~ 300°C произошло не более чем за 5 сек. В наших экспериментах не отмечалось образование закалочных фаз.

ЧАСТЬ II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПОРОД

Происхождение пород щелочноземельной серии — одна из главных проблем современной петрологии. В последние 10–15 лет усилия петрологов-экспериментаторов направлены в основном на решение вопроса генезиса базальтовых магм различного состава (Йодер, Тилли, 1965; Д.Грин, Рингвуд, 1968; Т.Грин, Рингвуд, 1968; Ито, Кеннеди, 1972; Хитаров, Пугин и др., 1972; Хитаров и др., 1971, 1972; Хитаров, Лебедев, 1974; Геншафт и др., 1962 и др.). Значительно меньшее число экспериментальных работ выполнено с целью построения моделей происхождения более кислых пород, тесно ассоциирующихся с базальтами, — андезитов и дацитов. В то же время андезиты являются одной из наиболее распространенных пород островных дуг и окраин континентов.

Существующие в настоящее время гипотезы происхождения андезитов можно объединить в три группы.

1. Гибридные — основаны на предположении ассимиляции базальтовой магмой кислых пород земной коры.

2. Фракционирования базальтовой магмы — предполагают образование пересыщенных кремнеземом расплавов на небольших глубинах.

3. Гипотезы первоначальной андезитовой магмы. Имеется в виду возможность образования ее при частичном плавлении материала мантии (эклогитов).

Гипотезы первой группы могут быть аргументированы только петрографическими данными: составы ксенолитов и предполагаемый состав пород подстилающей земной коры, соотношение изотопов $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Расчеты показывают (Taylor, 1965), что объем ассимилированного материала должен быть необычайно велик, а его состав должен отличаться от состава пород основания или любой фракции, которая могла бы расплавиться. Кислые породы обычно характеризуются высоким соотношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, поэтому андезиты, образовавшиеся путем ассимиляции таких пород, должны были бы иметь повышенный индекс этого показателя. В большинстве же андезитов изотопные соотношения близки или лишь немного превышают изотопные отношения в ассоциирующих базальтах независимо от состава пород основания (Hedge, 1966; Pushkar, 1968). Эти два момента существенно ограничивают применимость рассматриваемых гипотез.

Наиболее серьезным возражением против гипотез второй группы является частое отсутствие (Мак-Берни, 1972) или незначительное распространение ассоциирующих с андезитами базальтов, которые должны представлять собой исходную магму. Кроме того, большинство рассчитанных составов минералов, которые необходимо выделить из базальтов, чтобы получить андезит, отличается как по составу, так и по количеству от вкрапленников в андезитах. В поддержку или против этой гипотезы используются геологические данные с привлечением результатов экспериментов (реакция ортопироксен = оливин + расплав, пересыщенный SiO_2).

Огромные объемы и удивительное однообразие состава андезитов послужили главным доводом в пользу гипотезы существования андезитовой магмы. Отсутствие зависимости андезитовых серий от местных тектонических условий, структурных и литологических свойств земной коры указывает на то, что происхождение андезитовой магмы следует связывать с породами мантии и физико-химическими условиями в ней (Горшков, 1974). При расплавлении мантии генерируется андезитовая магма, которая поднимается к поверхности без существенного взаимодействия с породами коры. Корректность данной гипотезы, которая представляется нам наиболее правдоподобной, может быть установлена в основном экспериментальными исследованиями при параметрах, соответствующих верхней мантии, так как геологическая информация о процессах магмооб-

разования на больших глубинах крайне ограничена и ее интерпретация далеко не однозначна.

Таким образом, несомненно большое значение экспериментов по плавлению пород щелочноземельной серии при высоких давлениях для обоснования той или иной модели образования андезитовой магмы в верхней мантии. Основные задачи таких экспериментальных исследований: 1) изучение соотношения температур ликвидуса и особенно солидуса пород щелочноземельного ряда [температура солидуса родоначальной породы (расплава) при одном и том же давлении должна быть обязательно ниже температуры ликвидуса производной породы (расплава)]; 2) установление последовательности выделения минералов из расплава при различных давлениях (последовательность выделения минералов определяет направление фракционирования расплавов); 3) определение свойства эвтектических (котектических) расплавов (при плавлении состав частичного расплава изменяется от эвтектического (котектического) до состава исходной породы).

Обзор литературы

В настоящем обзоре приведены известные нам результаты исследований плавления пород щелочноземельной серии при высоких давлениях и некоторые сведения по фазовым соотношениям в простых системах. Известно, что при давлениях выше верхнего предела стабильности плагиоклазов (20 - 33 кбар) щелочноземельные породы образуют эклогитовые ассоциации¹: $Cpx + Ga \pm G \pm \pm Cor \pm Ky$, поэтому простые системы (краевые), включающие эти минералы, определяют общие закономерности стабильности тех или иных парагенезисов. Клинопироксены эклогитов представляют собой твердые растворы значительно-го числа минералов: диопсида, жадеита, $(Ca, Mg)-Tsch$, энстатита и их Fe-аналогов. Без данных по их взаимной растворимости трудно анализировать результаты экспериментов при работе со сложными системами, какими являются изверженные горные породы.

Экспериментальные исследования пород щелочноземельной серии. Наиболее обстоятельная экспериментальная работа, посвященная проблеме происхождения щелочноземельных серий изверженных пород, выполнена Т.Х. Грином и А.Е. Рингвудом (1968), однако сами авторы указывают на предварительный характер результатов. При давлениях 9 - 36 кбар изучено плавление высокоглиноземистого кварцевого толеита, андезитового базальта, андезита, дацита и адамеллита. При высоких давлениях базальт, андезитовый базальт, андезит и дацит дают ассоциации минералов, характерные для кварцевых эклогитов: $Cpx + Ga + Q$. При более низких давлениях к ним присоединяется плагиоклаз. При $P > 20$ кбар ликвидусным минералом базальта является клинопироксен, а в двух следующих породах - гранат. Кварц во всех случаях выделяется последним. В даците при давлении выше 18 кбар первым из расплава выделяется кварц. Характерная особенность дацита - отсутствие граната в субсолидусе при 27 кбар (в субликвидусе он кристаллизуется после кварца совместно с клинопироксеном), во всем интервале плавления и в субсолидусе при 36 кбар. Авторы объясняют это явление кинетическими трудностями зарождения граната и в качестве подтверждения приводят результаты опытов при давлении 27 кбар в присутствии воды: на ликвидусе (~на 230°С ниже сухого ликвидуса) выделяется гранат, а затем пироксен, кварц и кианит. Такой метод определения равновесности ассоциаций вызывает некоторое сомнение, поскольку опыты проведе-

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Ab* - альбит; *An* - анортит; *Ca-Tsch*, $(Ca, Mg)-Tsch$ - Ca- и Ca, Mg-молекулы Чермака; *Cor* - корунд; *Cpx* - клинопироксен; *For* - форстерит; *Di* - диопсид; *En* - энстатит; *Ga* - гранат; *Gross* - гроссулярь; *Hu* - гиперстен, *Ilm* - ильменит; *Jd* - жадеит; *Kfs* - щелочной полевой шпат; *Mg-Tsch* - Mg-молекула Чермака; *Mt* - магнетит; *Ne* - нефелин; *Ol* - оливин; *Opx* - ортопироксен; *Ort* - ортоклаз; *Pl* - плагиоклаз; *Py* - пироп.

ны при несопоставимых температурах. Адамеллит изучен наименее детально. При 27 кбар на ликвидусе и в пределах $\sim 100^\circ\text{C}$ кристаллизуется кварц. Из приведенных выше данных видно, что по мере повышения кислотности пород происходит смена ликвидусных минералов: клинопироксен – гранат – кварц.

Сопоставление температур плавления исследованных пород показывает, что солидус кварцевого толеита при всех давлениях расположен при более низких температурах, чем ликвидусы остальных изученных пород. Наименьшей температурой ликвидуса при 27 – 36 кбар обладают андезиты (в безводных условиях), а не более кислые дациты и риодациты. Авторы приходят к выводу, что различная степень частичного плавления кварцевых эклогитов будет давать жидкости состава андезита (плавление на $\sim 50\%$) или андезитового базальта (на $\sim 70\%$), а в присутствии воды могут быть получены расплавы дацитового состава.

Эти же базальт, базальтовый андезит и андезит были использованы авторами в другой работе (Грин, Рингвуд, 1970). Изучена последовательность кристаллизации минералов в этих породах при 9 – 10 кбар в условиях неконтролируемого содержания воды. В базальте кристаллические фазы выделяются в следующем порядке: клинопироксен ($\sim 1100^\circ\text{C}$) – ортопироксен и амфибол ($\sim 960^\circ\text{C}$) – плагиоклаз ($\sim 920^\circ\text{C}$). Наиболее обильная фаза – амфибол. В андезитовом базальте наблюдается такая же последовательность кристаллизации, и вновь амфибол оказывается преобладающей кристаллической фазой ниже 960°C . В андезите порядок кристаллизации иной: первыми выделяются плагиоклаз и клинопироксен (940°C), к которым при понижении температуры присоединяются (900°C) гранат, амфибол, ортопироксен. Электронный микроанализ пироксенов и амфибола кварцевого толеита указал на их недосыщенность кремнеземом: содержание SiO_2 в них значительно меньше, чем в породе. В раннем фракционировании таких кристаллов амфибола и клинопироксена авторы усматривают эффективный механизм обогащения расплавов кремнеземом. Приведенные расчеты состава остаточных расплавов кварцевых толеитов указывают на обогащение их кремнеземом и щелочами, а на ранних стадиях – и глиноземом и на возможность получения жидкостей, отвечающих по составу андезитам, дацитам и риодацитам. Изверженные породы щелочноземельной серии могут быть получены путем фракционной кристаллизации содержащего воду базальта на глубинах 30 – 40 км в условиях $P_{\text{H}_2\text{O}} \ll P_{\text{нагр}}$ или путем частичного плавления нижней коры амфиболитового состава в сходных условиях глубинности и давления воды.

Эти же авторы исследовали плавление андезита и риодацита в присутствии контролируемого количества воды. Т. Грин (Green, 1972) изучил плавление андезита в сухих условиях и в присутствии 2,5 и 10 вес.% H_2O при общем давлении 9 – 36 кбар. В сухих условиях ликвидусная фаза при давлениях выше 18 кбар представлена клинопироксеном, к которому при понижении температуры присоединяются сначала гранат, а затем кварц. Добавление 2 вес.% воды резко снижает температуру ликвидуса (примерно на 100°C) и солидуса ($\sim 300^\circ\text{C}$), но порядок кристаллизации остается прежним. В присутствии 5 вес.% H_2O температура ликвидуса снижается еще на 50°C , и при давлении выше 27 кбар первым из расплава выделяется гранат, но кварц по-прежнему кристаллизуется последним. При 10 вес.% H_2O температура ликвидуса снижается на 220°C (относительно сухого ликвидуса), и гранат становится ликвидусной фазой при $P > 22$ кбар. В водных условиях при давлениях ниже 20 кбар появляется гидроксидсодержащая фаза – амфибол. Методом микроанализа определены составы гранатов, клинопироксенов и амфиболов и пути фракционирования расплавов при различных давлениях. При давлении 36 кбар и температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ в присутствии 10 вес.% H_2O удаление 15% граната и 12% клинопироксена дает расплав, близкий к дациту, а добавление 15% граната и 5% клинопироксена приводит к составу, близкому к базальтовому андезиту.

Одновременно Т. Грин и Рингвуд (Green, Ringwood, 1972) изучили плавление гранатсодержащего риодацита в интервале давлений 13,5–27 кбар. В

сухих условиях ликвидус риодацита расположен примерно на 100°C (при 27 кбар) выше, чем у андезита, использованного в предыдущей работе, и первым из расплава выделяется кварц. При добавлении 2 вес.% воды ситуация меняется – ликвидус расположен примерно на 40°C ниже, и первыми кристаллизуются кварц и гранат. При добавлении 5 и 10 вес.% воды на ликвидусе (он расположен также при более низких температурах, чем у андезита в условиях такого же содержания воды) выделяется гранат. Анализ гранатов, образующихся в близкидусных условиях, показал существенное отличие их от гранатов исходной породы и отсутствие тенденции в изменении состава синтетических гранатов в сторону природных при переменных давлениях и содержаниях воды. Предполагается, что природные гранаты образовались при давлениях менее 4 кбар.

Сопоставление температур плавления изученных Т.Грином и Рингвудом пород позволило сделать следующее заключение. Наименьшей температурой ликвидуса в ряду щелочноземельных пород в сухих условиях при давлениях до 36 кбар обладают андезиты, а в присутствии воды – дациты. Эти породы представляют собой предельные члены дифференциации кварцнормативных магм более основного состава или первые жидкости при расплавлении кварцевых эклогитов соответственно в сухих условиях и в присутствии воды.

Модель Рингвуда (Ringwood, 1974), основанная на этих экспериментах, предполагает образование пород щелочноземельной серии в пределах островных дуг и краин континентов по следующей схеме. При погружении плиты океанического дна происходит дегидратация амфиболов (без расплавления), и выделяющаяся вода способствует расплавлению вышележащего пиrolита с образованием расплавов толеитового состава. При опускании на более низкие горизонты ($\sim 80 - 100$ км) базальт поддвиговой плиты преобразуется в кварцевый эклогит, и после достижения температуры солидуса (в присутствии воды, образующейся за счет разложения серпентина) отделяется магма дацитового или риодацитового состава, которая реагирует с вышележащим пиrolитом с образованием тел гранатовых пироксенитов. Последние обладают меньшей плотностью, чем окружающие их породы. Падение давления, связанное с подъемом тел гранатовых пироксенитов, приводит к их расплавлению и генерации магм среднего состава.

Штерн и Уайли (Stern, Wyllie, 1973), так же как и Т.Грин и Рингвуд, исследовали плавление пород ряда базальт – риолит [оливиновый толеитовый базальт – тоналит (андезит) – гранит (риолит)] при давлении 30 кбар в присутствии 5% H_2O . Используя данные Т.Грина и Рингвуда по сухой системе, эти авторы определили положение минимума ликвидуса для пород щелочноземельной серии при содержании воды от 0 до избытка.

В сухой системе минимум ликвидуса приходится на состав, содержащий $\sim 62\% \text{SiO}_2$. Присутствие воды смещает его в область более кислых составов: 2% $\text{H}_2\text{O} - 68\% \text{SiO}_2$, 5% $\text{H}_2\text{O} - 72\% \text{SiO}_2$, 10% $\text{H}_2\text{O} - 73\% \text{SiO}_2$, избыток $\text{H}_2\text{O} - 74\% \text{SiO}_2$.

Как в сухих, так и в водных условиях в базальтовом составе на ликвидусе выделяются $\text{Crx} + \text{Ga}$, а в андезите такая ликвидусная ассоциация отмечается только при содержании воды до $\sim 1\%$. При больших содержаниях воды первым из расплава кристаллизуется гранат (при 5% H_2O), и интервал температуры первичной кристаллизации граната составляет около 100°C . В риолите ($\sim 76\% \text{SiO}_2$) при всех условиях первым выделяется кварц.

На основании анализа соотношения температур плавления и состава ликвидусных минералов авторы делают вывод, что при плавлении базальтов частичные расплавы не соответствуют породам щелочноземельной серии. Учитывая это обстоятельство, авторы высказывают предположение, что в поддвиговых зонах при плавлении эклогитов, в которые преобразуются оливиновые толеиты океанической коры, на глубинах около 100 км генерируются магмы, богатые щелочами и пересыщенные кремнеземом. Расплавы такого состава смешиваются с магмами, образовавшимися в результате плавления ультраосновного материала мантии, давая начало пересыщенным кремнеземом породам щелоч-

ноземельной серии. Нетрудно заметить принципиальное сходство этой схемы с моделью Т. Грина и Рингвуда.

Куширо (Kushiro et al., 1968, 1972) выдвинул иную гипотезу происхождения пород среднего состава, сущность которой сводится к тому, что магмы среднего состава могут образоваться на глубинах до 100 км путем частичного плавления ультраосновного материала мантии при $P_{H_2O} = P_{общ}$. Эта гипотеза базируется на опытах по плавлению нодулей перцолита в присутствии воды при 26 кбар. Микроанализ стекол, образующихся при частичном плавлении при 1190°C, указал на их дацитовый состав (68% SiO₂).

Гипотеза Куширо и приведенные в ее защиту результаты экспериментов вызвали ряд критических замечаний со стороны австралийских исследователей (Nicholls, Ringwood, 1972, 1973, 1974; Ringwood, 1974; Nicholls, 1974). В частности, ими проведены опыты (при $P_{H_2O} = 26$ кбар) с дацитовым стеклом, состав которого приводит Куширо, с добавкой 5% оливина. В этих экспериментах установлено, что ликвидусным минералом является клинопироксен, а не оливин, а температура ликвидуса 940°C, т.е. на 250°C ниже, чем у Куширо. Такое несоответствие Никколс и Рингвуд объясняют возможностью изменения состава частичного расплава в опытах Куширо при закалке за счет образования закалочных фаз (оливин ± амфибол) и метастабильного роста кристаллов оливина.

На основании данных экспериментов авторы делают вывод о том, что приведенный Куширо дацитовый расплав неравновесен с оливином и не может быть получен при плавлении перцолита при 1190°C.

Рингвуд и Никколс провели также эксперименты по определению верхних пределов по давлению воды, при которых оливин равновесен с расплавами различного состава, и получили следующие значения: базальтовые андезиты (56,6 и 53,7% SiO₂) – 5 и 7 кбар, насыщенный SiO₂ толеит (51,5% SiO₂) – 20 кбар, оливиновый толеит (45,9% SiO₂) – 27 кбар.

Основываясь на данных своих экспериментов, Рингвуд и Никколс считают сомнительной возможность образования андезитовых и более кислых расплавов при расплавлении вещества мантии на глубинах более 15 – 20 км.

В экспериментальном исследовании, проведенном Н.И. Хитаровым, В.А. Пугиным, А.Б. Слудким (1972), по плавлению кварцевого толеита в сухих условиях при давлениях до 28 кбар указывается на возможность получения андезитового и гранитного составов при фракционировании базальтового расплава в условиях стабильности эклогитовых ассоциаций. Здесь следует указать на противоречие вывода авторов о возможности получения гранитного расплава при фракционировании базальта и результатов экспериментов Т. Грина и Рингвуда.

Дело в том, что остаточная жидкость при фракционировании расплавов кварцевого толеита, по Н.И. Хитарову и др., имеет состав гранита, когда отделяется около 70% кристаллического остатка. Поэтому температура ликвидуса такого расплава должна быть лишь немного выше, чем температура солидуса исходного состава. Однако, по данным Т. Грина и Рингвуда, температуры ликвидуса кислых составов (~70% SiO₂) выше не только солидуса кварцевого толеита Н.И. Хитарова и др., но и выше температуры его ликвидуса. Кроме того, Т. Грин и Рингвуд прямо указывают на то, что при плавлении кварцевого эклогита состав первичных жидкостей относится к андезитовому.

Н.И. Хитаров с соавторами (1972), исследовав плавление оливинового толеита при давлениях до 28 кбар, также предполагают возможность получения кислых и средних расплавов при фракционировании. В экспериментах при 28 кбар базальтовый расплав кристаллизуется с образованием двухминеральной эклогитовой ассоциации: *Spx* + *Ga*. Кварц в продуктах экспериментов не обнаружен (впрочем, так же как во многих экспериментах с оливиновыми толеитами других исследователей), тем не менее при расчетах принимается, что кварц должен выделяться на солидусе. Вероятно, предлагаемый авторами

механизм образования пород среднего состава может рассматриваться как гипотетический, нуждающийся в дальнейшем экспериментальном подтверждении.

Приведенный выше обзор позволяет наметить три направления решения вопроса на глубинах, соответствующих верхней мантии.

1. Плавление кварцевых эклогитов или фракционирование эквивалентных им расплавов (Т. Грин и Рингвуд; Хитаров с соавторами).
2. Плавление ультраосновного материала мантии (Куширо).
3. Фракционирование расплавов оливиновых толеитов или частичное плавление двухминеральных эклогитов (Хитаров с соавторами).

В описанных выше экспериментах исследованы образцы изверженных горных пород, представляющих составы сложных многокомпонентных систем. Вполне понятно, что поведение таких составов при высоких давлениях определяется свойствами и взаимодействием главных компонентов эклогитов: клинопироксенов, гранатов и кварца. Поэтому результаты исследований простых систем с участием этих минералов весьма важны для понимания закономерностей плавления пород щелочноземельной серии.

Ниже приведены результаты изучения систем диопсид - пироп, диопсид - жадеит, диопсид - Ca-Tsch, диопсид - анортит, жадеит - Ca-Tsch, жадеит - анортит.

Система диопсид - пироп изучена при 30 кбар О'Хара (O'Hara, 1969) и при 40 кбар Дэвисом (Davis, 1971). Оба эти сечения приведены на рис. 13.

Отметим характерные особенности этих диаграмм. При 40 кбар отсутствует поле $Orx + L$, имеющееся в области минимальных температур плавления при 30 кбар, и разрез при 40 кбар характеризуется точкой минимума (система не бинарна, так как в твердом растворе Ga присутствует молекула Gross). При повышении давления (естественно, и температуры) расширяется поле первичной кристаллизации граната, т.е. состав точки минимума (она появляется между 30 и 40 кбар) смещается в сторону диопсида. В то же время состав, отвечающий минимальной температуре солидуса системы (эта точка соответствует пересечению солидуса клинопироксенового твердого раствора и сольвуса $Srx = Ga + Srx$), при 30 и 40 кбар постоянен, поэтому для такого состава (42,5 вес.% пироба) можно определить dT/dP линий солидуса и сольвуса данного состава. Они равны 7 град/кбар в интервале 30 - 40 кбар. Интересно, что для состава, содержащего такое же количество глинозема, в системе

$En - Py$ (Бойд, Ингленд, 1968) $dT/dP = 63$ град/кбар, т.е. повышение давления должно в большей степени сказываться на растворимости глинозема в ортопироксенах, чем в клинопироксенах.

Системы пироксен - гранат характеризуют растворимость глинозема в пироксене, или, точнее, растворимость соответствующей молекулы Чермака, так как состав граната может быть выражен через пироксен и молекулу Чермака.

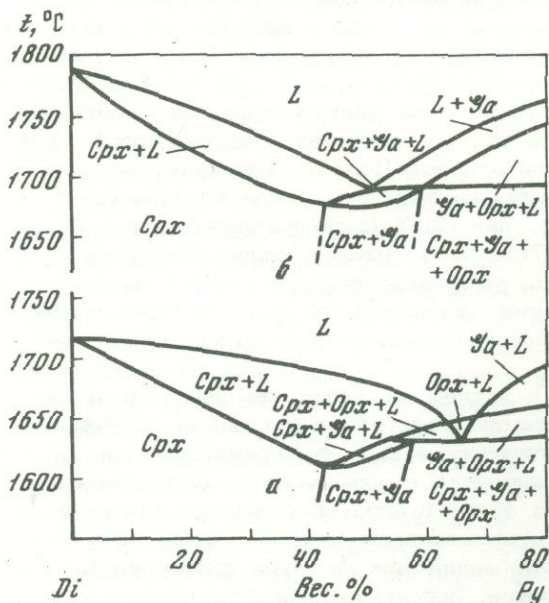
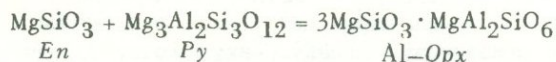
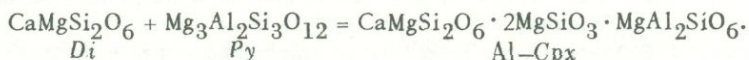


Рис. 13. Совмещенная фазовая диаграмма сечения диопсид - пироп (O'Hara, 1969; Davis, 1971)
а - при 30 кбар; б - при 40 кбар

Например:



или



Видно, что система $En - Py$ отражает растворимость $MgAl_2SiO_6$ в энстатите, тогда как система $Di - Py$ определяет растворимость $Mg-Tsch$ в пироксене состава $Di \cdot nEn$.

В этом плане можно рассматривать возникновение гранатов как разрыв смешимости в ряду пироксенов, т.е. образование граната тесно связано с изоморфной емкостью клинопироксенов. С этой точки зрения, интересна находка глиноземистого клинопироксена из эклогитов Северной Якутии (Соболев, Кузнецова, 1965), который близок по составу к гранату (17,8% Al_2O_3).

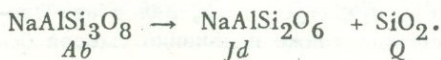
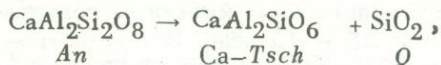
Система жадеит - диопсид изучена Беллом и Дэвисом (Bell, Davis, 1971) при давлении 30 кбар. Ликвидус системы подобен таковому в системе $Ab - An$ при атмосферном давлении, однако характер солидуса имеет существенные отличия от разреза $Ab - An$. Узкий интервал плавления прослеживается от диопсидового края примерно до середины составов, где он расширяется и заканчивается трехфазовым равновесием $2Px + L$. В области субсолидуса происходит распад твердых растворов: двухфазовая область прослеживается от ~5 до ~90 вес.% Di . Следует заметить, что существование двухпироксеновой области установлено только по расщеплению рефлекса (220).

В системе жадеит - $Ca-Tsch$ (Mao, 1970) в области субсолидуса при $P > 20$ кбар и $1200^\circ C$ отмечается практически полная смешимость компонентов (в составах, близких к $Ca-Tsch$, возможно появление граната и корунда, так как $Ca-Tsch$ при $P > 20$ кбар разлагается с образованием этих минералов).

Система диопсид - $Ca-Tsch$ представляет частный разрез тройной диаграммы $CaSiO_3 - MgSiO_3 - Al_2O_3$ и в пределах ее пересекается разрезом пироп - гроссуляр. По данным Кларка и др. (Clark et al., 1962), при 20 кбар стабильно пироксеновое сечение, тогда как при давлениях более 30 кбар стабильно гранатовое сечение. Отсюда следует, что в системе $Di - Ca-Tsch$ в зависимости от $P-T$ условий или существует полный ряд твердых растворов клинопироксенов, или происходит разрыв смешимости с образованием гранатосодержащей ассоциации. К сожалению, этот вопрос в полной мере до сих пор экспериментально не изучен.

Системы с участием кварца ($Cpx - Q$, $Cpx - Ca - Q$) практически не исследованы, несмотря на то, что они весьма важны при изучении закономерностей плавления пород щелочноземельной серии при высоких давлениях.

Плаггиоклазы при $P > 16 - 33$ кбар разлагаются с выделением кварца:



Тем не менее для эклогитовых ассоциаций характерно отсутствие кварца (или коусита) как в нормативно оливиновых, так и в нормативно кварцевых породах, что отмечено как для природных образцов, так и для полученных в опытах при высоких давлениях (Йодер, Тилли, 1965; Ито и др., 1970; Ито, Кеннеди, 1972). Все предлагаемые структурные формулы пироксенов и гранатов показывают, что отношения $MeO : SiO_2$, $(Me_2O + Me_2O_3) : SiO_2$ в них строго фиксированы. Расчеты на формулы пироксенов и гранатов эклогитов Гленелг (№ 35090), Лох-Дьюич (№ 35083) и др., изученных Йодером и Тилли, стекла $MN + 15$ объема.% кварца, исследованных Кеннеди и др. (Ито, Кеннеди, 1972; Ito, Kennedy, 1972), указывают на то, что при кристаллизации

этих образцов при давлениях около 30 кбар должен присутствовать кварц, однако в продуктах экспериментов он не обнаружен. К. Ито и Дж. Кеннеди (1972) высказали предположение, что кварц переходит в недиагностируемое стекло, образующее очень тонкую межзерновую пленку. Такую точку зрения трудно опровергнуть, однако нам кажется, что более реальное решение этого вопроса содержится в исследованиях Мао (Мао, 1970; Мао, Bell, 1971), который синтезировал и исследовал на микрозонде клинопироксены в системе жадит - анортит. Эта система представляет собой частный разрез системы $Jd - Ca - Tsch - SiO_2$. Составы (в вес.%) $Jd_{95}An_5$, $Jd_{85}An_{15}$, $Jd_{75}An_{25}$, $Jd_{65}An_{35}$ при давлениях более 30-32 кбар кристаллизуются в виде мономинеральных клинопироксенов: $(Na_{0,95}Ca_{0,04}Al_{1,00}(Al_{0,025}Si_{1,975})O_6)_0$; $(Na_{0,85}Ca_{0,11}Al_{1,00}(Al_{0,07}Si_{1,93})O_6)_0$; $(Na_{0,76}Ca_{0,18}Al_{1,0}(Al_{0,12}Si_{1,88})O_6)_0$; $(Na_{0,66}Ca_{0,26}Al_{1,0}(Al_{0,17}Si_{1,83})O_6)_0$. Растворение "избыточного" кремнезема происходит благодаря замещению кремнием алюминия в четверной координации (позиция T). Соответственно "избыточный" Al^{IV} переходит в шестерную координацию (позицию M1). Внешний слой (позиция M2), который занимают крупные анионы натрия и кальция, полностью не заполнен. В данных опытах, вслед за Кеннеди, можно было бы предполагать, что избыточный кремнезем образует межзерновую пленку и не диагностируется, а клинопироксен представляет собой твердый раствор жадеита и $Ca - Tsch$. Такое предположение опровергают данные микроанализа и особенно результаты определения параметров решетки полученных клинопироксенов: они существенно отличаются от таковых для клинопироксенов ряда $Jd - Ca - Tsch$.

Куширо (Kushiro, 1969) исследовал систему диопсид - анортит (разрез системы $Di - Ca - Tsch - SiO_2$) при давлениях до 35 кбар и установил, что клинопироксены могут растворять избыток кремнезема. Это приводит к тому, что составы, содержащие до 50 вес. % анортита, при давлениях выше стабильности анортита или кристаллизуются в виде мономинерального клинопироксена, или образуют двухминеральную эклогитовую ассоциацию $Cpx + Ga$. Параметры решетки таких клинопироксенов отличны от таковых для клинопироксенов ряда $Di - Ca - Tsch$.

Наиболее важными представляются следующие результаты исследования простых систем.

1. Значение dT/dP сольвуса в системах $Cpx - Ga$ существенно меньше, чем в системах $Opx - Ga$.

2. Клинопироксены способны растворять "избыточный кремнезем".

3. Растворение "избыточного кремнезема" сопровождается увеличением отношения Al^{VI}/Al^{IV} в составах клинопироксенов.

Результаты экспериментов

Ниже приведены результаты экспериментов по плавлению безводных базальта, андезита, дацита и липарита, а также базальта с естественным содержанием влаги (1,20 вес.% H_2O) при давлениях 25 - 45 кбар. В тексте употребляются для краткости термины "сухой" базальт и базальт + 1,2% H_2O . Так как другие породы исследовали только в сухих условиях, далее это специально не оговаривается. При 35 кбар изучено также плавление смесей базальт + андезит и базальт + кварц.

Материал для исследований и методы анализа продуктов экспериментов.
Для исследования плавления пород щелочноземельной серии использованы порошки (фракция < 0,07 мм) базальта, андезита, дацита, липарита и гранодиорита¹. При выборе образцов прежде всего принимали во внимание близость их химического состава к среднему по Дэли (Заварицкий, 1961). Химические составы и нормативные по CIPW приведены в табл. 6. Базальт по классификации, основанной на нормативном составе породы, применяемой Х.С. Йодером

¹ Образцы пород были любезно предоставлены в распоряжение автора А.В. Гущиным (МГУ), за что автор ему искренне благодарен.

Таблица 6

Составы исследованных пород

Компоненты	Базальт	Андезит	Дацит	Липарит
Химический состав*				
SiO ₂	50,81	62,42	66,99	76,22
TiO ₂	0,99	0,72	0,57	0,06
Al ₂ O ₃	16,27	16,99	15,54	12,94
Fe ₂ O ₃	4,46	2,16	3,05	0,45
FeO	3,72	2,99	0,82	0,45
MnO	0,13	0,07	0,02	0,03
MgO	8,07	3,33	1,92	0,16
CaO	9,76	4,92	3,42	0,75
Na ₂ O	3,38	4,26	3,99	4,09
K ₂ O	1,81	1,94	3,36	4,82
P ₂ O ₅	0,60	0,20	0,32	0,03

Нормативный состав по CIPW

<i>Q</i>	-	37,83	59,33	63,89
<i>Ort</i>	8,65	6,49	9,07	12,63
<i>Ab</i>	24,04	21,75	16,32	16,41
<i>Ne</i>	1,44	-	-	-
<i>An</i>	20,67	12,50	6,86	1,39
<i>Di</i>	20,67	1,46	0,91	0,25
<i>Hу</i>	-	17,86	5,18	5,18
<i>Ol</i>	18,03	-	-	-
<i>Mt</i>	3,61	0,81	1,42	0,25
<i>Ilm</i>	2,88	1,30	0,91	-

*Химические анализы выполнены в лаборатории силикатного анализа Киевского университета. Пересчитаны на 100% после удаления воды.

и К.Э.Тилли (1965), Т.Х.Грином и А.Е.Рингвудом (1968₁) и др., относится к щелочным базальтам (нормативные оливин и нефелин). По классификации Куно (Куно, 1960), в которой используется соотношение Na₂O+K₂O и Al₂O₃ (при определенных содержаниях SiO₂), базальт также относится к щелочному типу.

Для экспериментов использованы "сухие" породы: прокаленные в инертной атмосфере при 1100°C в течение 1 час, а базальт плавился также с естественным содержанием воды, т.е. порошок его только просушивали (на воздухе) при 110°C для удаления гигроскопической влаги. Содержание воды (1,2%) соответствует минимальной концентрации ее в магматическом расплаве, поскольку вторичные минералы в породе не отмечены.

Приведем краткие сведения об образцах пород, так как для нас наиболее важен их химический состав.

Базальт (Армения, р. Раздан) – микроклеритовой структуры, кристаллические фазы представлены мелкими зернами оливина, моноклинного пироксена и плагиоклаза.

Андезит (Кавказ, вулкан Казбек) – с микроклеритовой основной массой и вкраплениями плагиоклаза, ромбического и моноклинного пироксена и опацизированной роговой обманкой.

Дацит (Кавказ, вулкан Эльбрус) – с криптокристаллической структурой основной массы и вкраплениями ромбического пироксена, плагиоклаза и кварца.

Липарит (Армения, вулкан Артени) – с криптокристаллической основной массой и микролитами плагиоклаза.

Гранодиорит получен нами только в виде порошка, использованного для химического анализа. По данным рентгеновского исследования, он состоит в основном из кварца, полевых шпатов и, возможно, небольших количеств амфибола и слюды.

После опытов при высоких давлениях исследуемый образец представляет собой слиток чечевицеобразной формы. В 80 – 90% случаев после извлечения из капсулы слиток остается целым. Осмотр под бинокулярной лупой позволяет установить распределение стекла и кристаллических фаз и их процентное содержание, если содержание стекла более 5 – 10%. Равномерность распределения стекла (обычно прозрачное, с коричневым оттенком) и кристаллических фаз – главный критерий равномерности распределения температуры в образце. Одну часть образца использовали для изучения продуктов экспериментов в иммерсионных жидкостях, а другую (~10–20 мг) – для рентгенофазового анализа¹.

При исследовании в иммерсионных жидкостях определяли показатель преломления стекла и кристаллических фаз по полоске Бекке и методом фокального экранирования с использованием длиннофокусного объектива (20-кратного) с диафрагмой. Очень небольшие размеры зерен кристаллических фаз существенно затрудняли их диагностику и определение их оптических констант.

Многие исследователи указывали на трудность микроскопического обнаружения незначительных количеств стекла (Ito, Kennedy, 1972). Представляется, что метод фокального экранирования устраняет это затруднение, поскольку при глубоком диафрагмировании при близости показателей преломления иммерсионной жидкости и стекла мелкие зерна стекла "окрашиваются" и достаточно легко диагностируются. Таким способом установлено положение солидуса в изученных породах.

Дифрактограммы образцов снимали на аппарате ДРОН (FeK α , NiK α) в рентгеновской группе ИЭМ АН СССР. Часть анализов выполнена автором на аппарате УРС-50. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием картотеки ASTM и Рентгенометрического определителя минералов.

"Сухой" базальт. Изучено плавление в двух изобарических сечениях при 25 и 35 кбар. Опыты в области субсолидуса проведены также при давлениях 45 кбар. Результаты экспериментов приведены в табл. 7 и на рис. 14.

Кристаллизация расплава при 25 кбар начинается при 1410°C с совместного выделения клинопироксена и плагиоклаза. Ниже 1320°C к ним присоединяется небольшое количество граната. Эти минералы слагают и ассоциацию субсолидуса (солидус 1290°C). Интервал плавления – 120°C.

При 35 кбар интервал плавления резко сокращается до 35°C (ликвидус – 1445, солидус – 1410°C), и из расплава кристаллизуется только клинопироксен. Гранат в субсолидусе выделяется только при температуре 1350°C и ниже. Выше ликвидуса продукты экспериментов представлены прозрачным стеклом желто-коричневого цвета. По периферии образцов отмечаются мелкие включения черного, непрозрачного материала, вероятнее всего графита.

¹ Автор благодарен Л.Т. Хануховой за помощь в проведении микроскопических исследований и в расшифровке рентгенограмм.

Рис. 14. Результаты экспериментов с составом базальта

1 - опыты, проведенные с исходной породой (степень зачернения круга соответствует степени плавления); 2 - опыты с гранатосодержащей ассоциацией, синтезированной в заштрихованной области; 3 - предполагаемое положение фазовых границ

В опытах, проведенных при температурах немного ниже ликвидуса, получено стекло с равномерно распределенными в нем мелкими сферолитами кристаллических фаз. При большей степени кристаллизации стекло и кристаллические фазы образуют агрегат очень мелких зерен. Вблизи солидуса мелкие зерна стекла встречаются в виде "включений" в тонкозернистой массе кристаллических фаз.

При микроскопическом исследовании стекол образцов иногда встречаются обломки, значительно отличающиеся по показателю преломления. Вероятно, это вызвано изменением состава стекла в результате растворения в платине капсулы некоторой части железа. Это затрудняет использование данных оптического исследования стекол для установления закономерностей эволюции частичного расплава. Нам не удалось определить закономерность изменения показателя преломления стекла в зависимости от давления и степени плавления базальта. Можно указать только на тенденцию к его увеличению (на 0,010-0,012) при понижении степени плавления и некоторому увеличению (от 1,682 до 1,690 для случая полного плавления) при повышении давления от 25 до 45 кбар. Однако вполне вероятно, что эти тенденции отражают степень потерь железа навеской в зависимости от условий опыта.

Клинопироксен образует небольшие (до ~10 мкм) изометрические или короткопризматические зерна без кристаллографических очертаний. Для него характерно косое погасание (устанавливается в относительно крупных зернах). Показатели преломления по единичным измерениям: $N_g = 1,714$; $N_p = 1,698$. Вблизи солидуса при 25 кбар в зернах клинопироксена встречаются мелкие (~1 мкм) червеобразные включения с более высоким показателем преломления, диагностировать которые не удалось.

Плагиоклаз наблюдается в виде мелких зерен с низким показателем преломления ($N_g = 1,534$; $N_p = 1,527$), но с трудом и не всегда отличается от стекла, поэтому диагностировался главным образом рентгенофазовым методом.

Гранат в продуктах рядовых опытов оптически не обнаружен. Вероятно, он кристаллизуется в виде очень мелких зерен.

В специально проведенных опытах при 45 кбар и 1200°С при выдержке 150-180 мин выявлены редкие зерна граната размером 2-3 мкм с включениями других фаз (очевидно, клинопироксена). В связи с этим гранат диагностировали в основном рентгеновским методом.

В продуктах экспериментов не обнаружены тонковолокнистые, замутненные агрегаты, что позволяет предполагать отсутствие закалочного клинопироксена. Не встречены также зерна, которые могли бы быть диагностированы как ромбический пироксен, для которого характерны прямое погасание и очень низкое двупреломление.

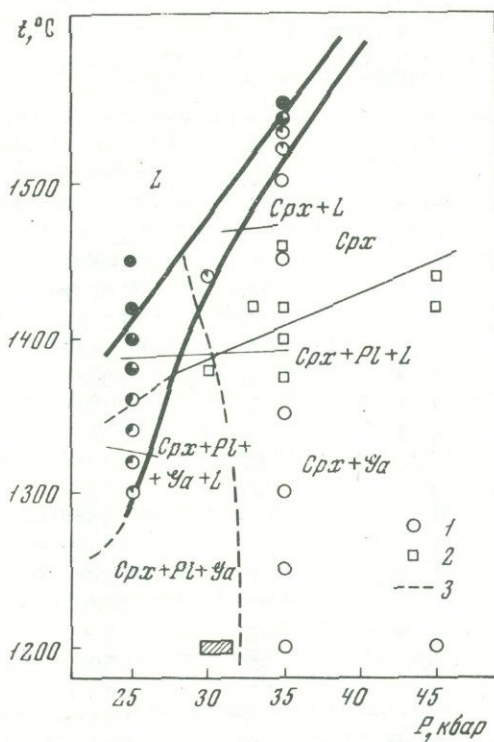


Таблица 7

Результаты экспериментов по плавлению сухого базальта

№ опыта	P, кбар	t, °C	Время, мин	Содержа- ние стекла	Кристалличес- кая фаза
416	25	1450	20	100	-
	25	1425	20	100	-
415	25	1400	30	90	<i>Crx + Pl</i>
419	25	1380	60	75	<i>Crx + Pl</i>
420	25	1360	60	40	<i>Crx + Pl</i>
423	25	1340	60	30	<i>Crx + Pl</i>
422	25	1320	60	30	<i>Crx + Pl + Ga</i>
421	25	1300	60	25	<i>Crx + Pl + Ga</i>
418	30	1440	60	20	<i>Crx</i>
237*	30	1380	60	-	<i>Crx + Ga</i>
236*	33	1420	60	-	<i>Crx</i>
205	35	1550	20	100	-
214, 222	35	1540	20	75	<i>Crx</i>
217	35	1530	20	25	<i>Crx</i>
213	35	1520	30	10	<i>Crx</i>
202	35	1500	30	-	<i>Crx</i>
233*	35	1460	60	-	<i>Crx</i>
201	35	1450	60	-	<i>Crx</i>
242*	35	1420	60	-	<i>Crx</i>
248*	35	1400	60	-	<i>Crx + Ga</i>
249*	35	1375	60	-	<i>Crx + Ga</i>
241	35	1350	60	-	<i>Crx + Ga</i>
270	35	1300	60	-	<i>Crx + Ga</i>
239	35	1250	60	-	<i>Crx + Ga</i>
238	35	1200	120	-	<i>Crx + Ga</i>
246	35	1200	120	-	<i>Crx + Ga</i>
	36	1450	60	-	<i>Crx</i>
234	38	1500	60	-	<i>Crx</i>
47, 48*	45	1440	60	-	<i>Crx, Crx + Ga</i>
50	45	1200	120	-	<i>Crx + Ga</i>

*Опыт проведен с гранатсодержащей ассоциацией.

Рентгенометрически минералы диагностировали путем сравнения дифрактограмм продуктов экспериментов с известными для крайних членов твердых растворов клинопироксенов, гранатов, плагиоклазов. При определении клинопироксена использовали рентгенометрические данные жадеита, эгирина, диопсида, *Ca-Tsch*, природных клинопироксенов, граната - пиропы, альмандина, гроссуляра, плагиоклазов - альбита, анортита и промежуточных по составу плагиоклазов.

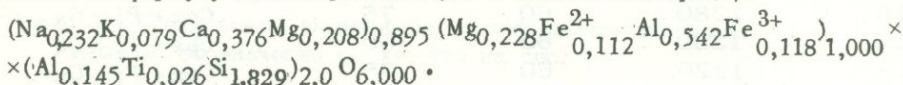
Для граната на дифрактограммах разрешаются только наиболее интенсивные пики - (420 и 642). Чтобы оценить количество граната, которое выделяется в составе базальта, проведено сравнительное исследование рентгеновским методом продуктов экспериментов с эталонными образцами. Последние представляли собой смеси базальта, раскристаллизованного в мономинеральной клинопироксен, и природного граната, близкого по составу к пиропу. Количество его в эталонах 5, 10 и 15 вес.%. Сравнение интенсивности пика (420) в образцах исследованного базальта и в эталонных (за 100 принимали интенсивность пика клинопироксена с $d/n = 2,95$) показало, что количество граната, выделяющегося во всех пробах базальта, не более 5 вес.%. Вероятно, это затрудняет оптическую диагностику граната. Во многих экспе-

риментальных работах указывалось на кинетические трудности зарождения граната. Так, в системе $En - Py$ (Бойд, Ингеленд, 1968) гранатсодержащая ассоциация образовывалась только при температуре на 75°C выше равновесной (при $P = 30$ кбар). Для точного определения линии равновесия $\text{Cr}_x \rightarrow \text{Cr}_x + \text{Ga}$ проведены специальные эксперименты (на рис. 14 они показаны квадратами). В качестве исходного вещества использовали базальт, предварительно раскристаллизованный в гранатсодержащую ассоциацию.

Синтез такой ассоциации проводили при давлении около 29 кбар при температуре 1200°C в течение 1 – 3 час. Образцы из первых пяти опытов дали совершенно идентичные дифрактограммы: клинопироксен и небольшие количества граната и плагиоклаза, поэтому в остальных опытах по синтезу минеральный состав не анализировали. Эксперименты по определению стабильности граната проводили в две стадии: сначала капсулу с базальтом выдерживали в течение 1 час при параметрах "синтеза", а затем эту же капсулу с образцом (не вскрывая) помещали в другую ячейку и проводили опыт при нужных параметрах. Контрольные опыты с проанализированными гранатсодержащими ассоциациями не показали расхождений в результатах по сравнению с экспериментами, проведенными в две стадии.

Температура равновесия была принята равной промежуточной между температурами опытов, в которых гранат оставался стабильным (в течение 1 час) и в которых он исчезал за такое же время. Уравнение верхней границы (по температуре) стабильности граната для исследованного базальта в интервале давлений 30 – 45 кбар: $t^{\circ}\text{C} = 1385 + 4(P - 30)$, где P – давление (в кбар). Расхождение в определении линии равновесия по данным опытов с исходным базальтом и гранатсодержащей ассоциацией составляет около 30°C .

Когда базальт перекристаллизовывается в мономинеральный клинопироксен, можно определить формулу последнего путем пересчета химического состава базальта на формулу клинопироксена (на 6 атомов кислорода):



Кварц или коусит ни в одном из опытов не обнаружены ни рентгеновским, ни оптическим методами.

Наклон линии ликвидуса в интервале 25 – 35 кбар составляет 14,5 град/кбар.

Базальт с естественным содержанием воды. Результаты экспериментов приведены в табл. 8 и на рис. 15. Присутствие воды (1,2 вес.%) значительно снижает температуру плавления и расширяет субликвидусную область.

Кристаллизация расплава при 25 кбар начинается с совместного выделения клинопироксена, граната и плагиоклаза (ликвидус 1320 , солидус 1170°C). Эти минералы выделяются во всем интервале кристаллизации и слагают ассоциацию субсолидуса. Количество граната и плагиоклаза – примерно по 5%.

При 35 кбар ликвидусным минералом является клинопироксен (ликвидус 1425 , солидус 1310°C). Примерно при 1370°C начинает кристаллизоваться гранат. В субсолидусе базальт перекристаллизовывается в двухминеральный эклотит.

Во всем интервале плавления при 45 кбар кристаллическая фаза представлена клинопироксеном (ликвидус 1525 , солидус 1455°C). Гранат появляется только в субсолидусе при температуре ниже 1445°C . Ни в одном из опытов не обнаружены ни кварц, ни коусит.

При увеличении давления от 25 до 45 кбар непрерывно сокращается интервал плавления: 25 кбар – 150°C ; 35 кбар – 115°C ; 45 кбар – 75°C . Наклон линий ликвидуса и солидуса в интервале 25 – 45 кбар соответственно 10 и 14 град/кбар.

Микроскопическое изучение продуктов экспериментов показало почти полную идентичность их образцам, полученным в экспериментах с безводным базальтом. Показатели преломления стекол находятся в пределах, характерных для стекол базальта.

Клинопироксены образуют несколько большие по размерам зерна (до 10–15 мкм). Показатели преломления их существенно не отличаются от клинопироксенов, полученных в опытах с сухим базальтом ($N_g = 1,714 - 1,696$; $N_p = 1,680 - 1,660$). Для них характерно косое погасание. Угол погасания точно определить трудно ($\sim 30 - 40^\circ$), так как чаще всего зерна клинопироксена имеют изометрическую или близкую к ней форму без кристаллографических очертаний и удлинение выражено нечетко. В относительно крупных зернах установлено присутствие червеобразных, петельчатых включений, диагностировать которые не удалось. Гранат оптическими методами не диагностируется.

Андезит. Результаты экспериментов приведены в табл. 9 и на рис. 16. При 25 кбар расплав начинает кристаллизоваться при 1315°C с выделением пироксена и плагиоклаза. Через 85°C к ним присоединяется кварц. В субсолидусе другие минералы не обнаружены (солидус 1170°C).

Таблица 8

Результаты экспериментов по плавлению базальта в присутствии 1,2 вес.% H_2O

№ образца	$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Содержание стекла, %	Кристаллическая фаза
$P = 25$ кбар				
314	1340	30	100	-
301	1300	30	85	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Ga}$
316	1280	60	75	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Ga}$
311	1250	60	50	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Ga}$
318	1220	60	35	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Ga}$
303	1200	60	30	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Ga}$
319	1160	60	-	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Ga}$
310	1150	60	-	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Ga}$
$P = 35$ кбар				
103	1420	30	95	Cpx
108	1400	30	90	Cpx
112	1380	60	75	Cpx
109	1350	60	25	$\text{Cpx} + \text{Ga}$
122	1320	60	10	$\text{Cpx} + \text{Ga}$
131	1300	60	-	$\text{Cpx} + \text{Ga}$
130	1150	120	-	$\text{Cpx} + \text{Ga}$
$P = 45$ кбар				
37	1530	20	100	-
35	1520	20	90	Cpx
12	1500	60	70	Cpx
28	1480	60	50	Cpx
23	1460	60	50	Cpx
24	1450	60	-	Cpx
25	1440	60	-	$\text{Cpx} + \text{Ga} (?)$
44, 46	1430	60	-	$\text{Cpx} + \text{Ga} (?)$
53	1440	160	-	$\text{Cpx} + \text{Ga}$
54	1350	120	-	$\text{Cpx} + \text{Ga}$
55	1300	120	-	$\text{Cpx} + \text{Ga}$
56	1200	120	-	$\text{Cpx} + \text{Ga}$

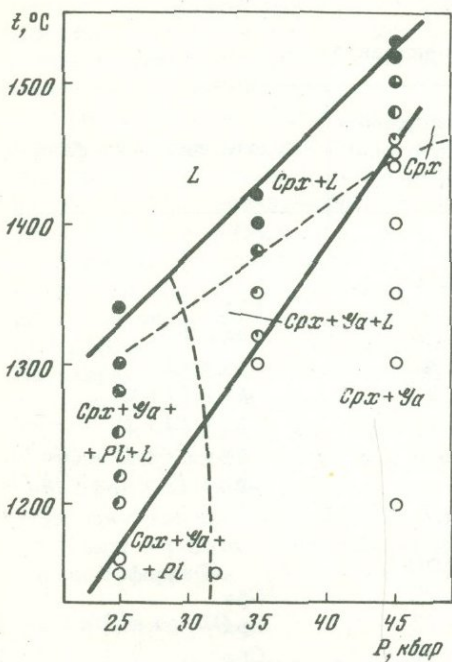


Рис. 15. Результаты экспериментов с составом базальта с естественным содержанием H_2O (1,2 вес.%)

Условные обозначения те же, что на рис. 14

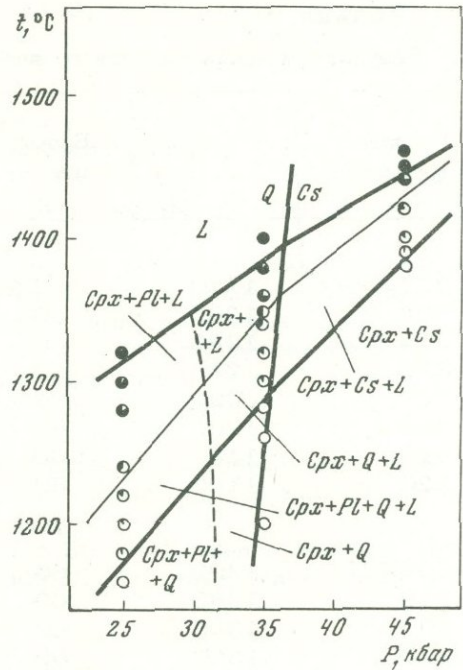


Рис. 16. Результаты экспериментов с составом андезита

Условные обозначения те же, что на рис. 14

В интервале давлений 25 – 35 кбар исчезает плагиоклаз, и при 35 кбар кристаллизация расплава начинается с выделением клинопироксена (ликвидус $1385^\circ C$), а через 40° совместно с последним кристаллизуется кварц. В суб-солидусе (солидус $1285^\circ C$) в интервале $1280-1000^\circ C$ другие минералы не обнаружены.

При 45 кбар из расплава, так же как и при 35 кбар, первым выделяется клинопироксен (ликвидус $1445^\circ C$), а через 20° к нему присоединяется коусит. Другие минералы до $1380^\circ C$ не обнаружены (солидус $1390^\circ C$). На диаграмму рис. 16 нанесена определенная нами линия равновесия кварц – коусит, разделяющая поля ассоциаций с разными полиморфными модификациями SiO_2 . Интересно отметить, что до начала выделения полиморфов SiO_2 кристаллизуется около $3/4$ всего объема расплава. Наклон линий ликвидуса и солидуса в изученном интервале давлений соответственно $7,5$ и 10 град/кбар.

Клинопироксен, так же как и в базальте, не образует зерен более 10 мкм. Показатели преломления его существенно не отличаются от таковых для базальтового состава ($N_g = 1,704 - 1,698$; $N_p = 1,664 - 1,670$). Плагиоклаз (при 25 кбар) присутствует в незначительном количестве в виде мелких зерен с низкими показателями преломления, точно определить которые затруднительно.

Кварц встречается в виде мелких зерен с характерным волнистым погасанием ($N_g = 1,540$; $N_p = 1,533$). Коусит образует мелкие, вытянутые, иногда игольчатые кристаллы с высокими показателями преломления ($N_g = 1,604$; $N_p = 1,599$). Показатель преломления стекла $1,560-1,574$. Вероятно, он несколько возрастает с увеличением степени плавления.

Рентгенометрическим исследованием образцов установлены некоторое смещение пиков клинопироксена относительно клинопироксенов базальта и несколько иное соотношение интенсивностей главных пиков. Сложность составов клинопироксенов в обоих случаях не позволяет использовать это обстоятельство

Таблица 9

Результаты экспериментов по плавлению андезита

№ опыта (образца)	$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Содержа- ние стек- ла, %	Кристаллическая фаза
$P = 25$ кбар				
327,329	1320	30,20	100	-
308	1300	30	95	$\text{Cpx} + \text{Pl}$
315,328	1280	60	80	$\text{Cpx} + \text{Pl}$
323	1240	60	40	$\text{Cpx} + \text{Pl}$
322	1220	60	20	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Q}$
305	1200	60	10	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Q}$
417	1180	60	5	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Q} + (\text{Ga}?)$
320	1160	60	-	$\text{Cpx} + \text{Pl} + \text{Q} + (\text{Ga}?)$
$P = 35$ кбар				
207,215	1400	60	100	-
219	1380	60	90	Cpx
104	1360	60	75	Cpx
209	1350	60	50	Cpx
114	1340	60	40	$\text{Cpx} + \text{Q}$
116	1320	60	20	$\text{Cpx} + \text{Q}$
211,216	1300	60	10	$\text{Cpx} + \text{Q}$
127,220	1280	60	-	$\text{Cpx} + \text{Q}$
221	1260	60	-	$\text{Cpx} + \text{Q}$
243	1200	60	-	$\text{Cpx} + \text{Q} + \text{Cs}$
244	1100	60	-	$\text{Cpx} + \text{Q} + \text{Cs}$
245	1000	60	-	$\text{Cpx} + \text{G} + \text{Cs}$
$P = 45$ кбар				
17	1460	30	100	-
5	1450	20	100	-
20, 26	1440	30	75	Cpx
30	1420	60	25	$\text{Cpx} + \text{Cs}$
31	1400	60	15	$\text{Cpx} + \text{Cs}$
40	1390	60	5	$\text{Cpx} + \text{Cs}$
34	1380	60	-	$\text{Cpx} + \text{Cs}$

для определения направления изменения составов клинопироксенов в зависимости от кислотности породы.

На рентгенограммах четко выражены главные пики кварца и коусита. В двух пробах отмечены пики с $d/n = 2,58$, которые могут быть определены как отражения (420) граната, однако интенсивность их очень мала (увеличение выдержки до 300 мин не приводит к ее возрастанию), поэтому на рис.16 гранат не показан. Возможно, что отсутствие граната является следствием кинетических трудностей его зарождения.

Дацил (табл.10, рис. 17). Кристаллические фазы, выделяющиеся из расплава дацитового состава, и ассоциации субсолидуса такие же, как и в андезите, однако порядок их образования иной. Во всем изученном интервале давлений ликвидусные фазы представлены полиморфами SiO_2 .

При 25 кбар (ликвидус 1310 , солидус 1185°C) к кварцу при температуре 1220°C присоединяются клинопироксен и небольшое количество плагиоклаза. В интервале давлений 25-35 кбар исчезает плагиоклаз, и при 35 кбар совместно с кварцем при 1340°C начинает выделяться клинопироксен. Они об-

разуют ассоциацию субсолидуса (ликвидус 1370, солидус 1280°C). При 45 кбар клинопироксен появляется через 20° после начала кристаллизации расплава (ликвидус 1485, солидус 1385°C). В этом разрезе ликвидусным минералом является коусит.

При пересечении линии равновесия кварц - коусит резко изменяется наклон линий ликвидуса и солидуса: в поле стабильности кварца соответственно 6 и 8,5 град/кбар, в поле коусита - 12,1 и 10,5 град/кбар. Эти изменения наклона обусловлены значительным изменением объемного эффекта реакций с участием полиморфов SiO₂.

В продуктах экспериментов ни оптическими, ни рентгеновскими методами не обнаружен гранат. Для решения вопроса о стабильности граната проведены специальные эксперименты. В качестве исходного вещества использовали дацит с добавками 5 и 10 вес.% природного граната, близкого по составу к пиррогу. На дифрактограммах таких исходных смесей четко фиксировались главные отражения граната. В продуктах экспериментов, проведенных при 35 кбар и 1250°C в течение 1 час, пики граната не обнаружены.

Клинопироксены в опытах с дацитом кристаллизуются в виде зерен, размеры которых меньше, чем в описанных выше породах (до 10 мкм). Показатели преломления: $N_g = 1,682$; $N_p = 1,664$.

Кварц образует относительно крупные (до 30 мкм) зерна с низкими цветами интерференции ($N_g = 1,552$; $N_p = 1,540$). Коусит характеризуется высокими

Таблица 10

Результаты экспериментов по плавлению дацита

№ опыта (образца)	$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Содержание стекла, %	Кристаллическая фаза
$P = 25$ кбар				
313	1320	60	100	-
304	1300	60	90	Q
325	1280	60	75	Q
326	1260	60	50	Q
321	1240	60	40	Q + сл. Cpx
306	1200	60	15	Q + Cpx + Pl
324	1180	60	-	Q + Cpx + Pl
$P = 35$ кбар				
208	1400	30	100	-
124	1380	20	100	-
125	1360	60	85	Q
210	1350	60	70	Q
115	1340	60	40	Q + Cpx
117	1320	60	20	Q + Cpx
212	1300	60	5	Q + Cpx
128	1280	60	5	Q + Cpx
$P = 45$ кбар				
3,8	1500	20	100	-
32	1490	20	100	-
18	1480	20	75	Cs
21	1460	30	50	Cs + Cpx
19	1440	60	30	Cs + Cpx
27,36	1420	60	20	Cs + Cpx
33	1400	60	5	Cs + Cpx
39	1380	60	-	Cs + Cpx

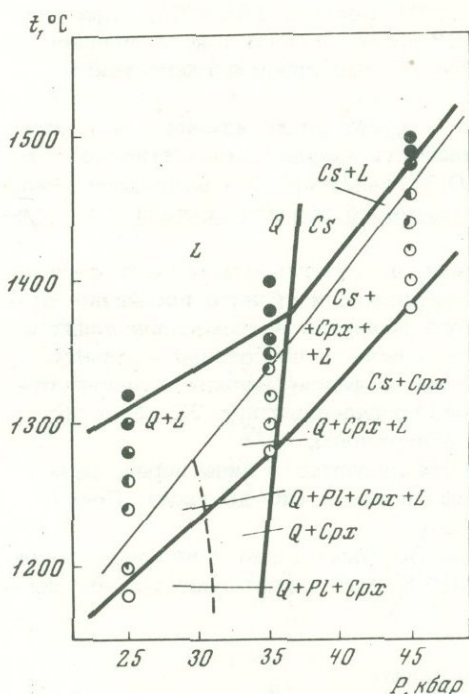


Рис. 17. Результаты экспериментов с составом дацита
Условные обозначения те же, что на рис. 14

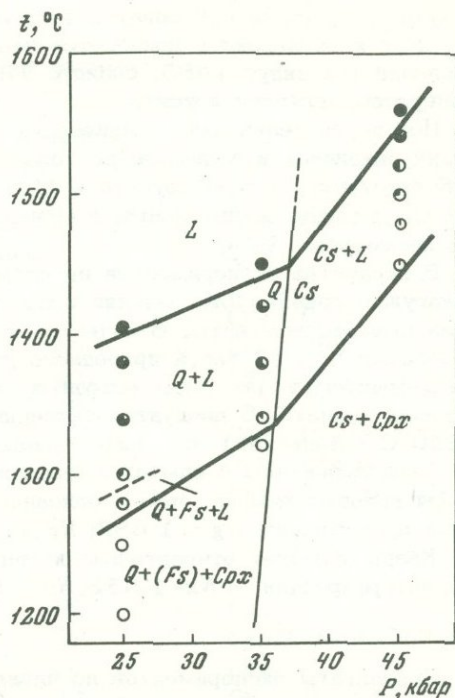


Рис. 18. Результаты экспериментов с составом липарита
Условные обозначения те же, что на рис. 14

ми показателями преломления и образует вытянутые кристаллы, в некоторых случаях игольчатого облика ($N_g = 1,604$; $N_p = 1,599$).

Стекло как при полном плавлении исходного состава, так и при частичном имеет очень слабый желтовато-коричневый оттенок. В тонких сколах оно бесцветное. Показатель преломления стекла 1,550–1,566. Вероятно, с ростом давления и увеличением степени плавления показатель преломления стекла несколько увеличивается. Однако установить точно это трудно, так как наблюдается колебание показателей преломления стекла в одной пробе (в пределах 0,006 – 0,012), вероятно, за счет потерь части железа в периферийных частях образца из-за растворения Fe в платине капсулы.

Липарит (рис.18, табл. 11). Плавление липарита изучено в трех изобарических сечениях – 25, 35 и 45 кбар. Исходная порода содержит большое количество стекловатой основной массы, которая в изученном интервале температур и давлений полностью не раскристаллизовывается. Однако новообразованное стекло (закаленный расплав) легко отличается от стекла исходной породы; новообразованное стекло прозрачное, со слабым коричневым оттенком, а стекло исходной породы замутненное.

Кристаллизация липарита начинается с выделения полиморфов SiO_2 – кварца при 25 (1410°C) и 35 кбар (1440°C) и коусита при 45 кбар (1550°C). В сечении 25 кбар при 1290°C совместно с кварцем начинает кристаллизоваться полевой шпат. Клинопироксен во всех трех сечениях выделяется в очень небольших количествах непосредственно на солидусе: 25 кбар – 1270°C ; 35 кбар – 1330°C ; 45 кбар – 1445°C .

Наклон линий ликвидуса и солидуса в поле кварца соответственно 3 и 6 град/кбар, в поле коусита – 12,9 и 11,9 град/кбар.

Кварц и коусит легко диагностируются оптически, тогда как другие кристаллические фазы встречаются в виде очень мелких зерен, не поддающихся

Таблица 11

Результаты экспериментов по плавлению липарита

№ опыта (образца)	$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Содержа- ние стек- ла, %	Кристаллическая фаза
$P = 25$ кбар				
312	1400			
312	1400	60	95	Q
331	1380	60	85	Q
330	1340	60	80	Q
302	1300	120	40	Q
317	1280	60	20	Q + Kfs
	1250	60	-	Q + Kfs + Cpx
$P = 35$ кбар				
	1450	60	100	Q
106	1420	60	75	Q
105	1380	60	60	Q
119	1340	60	20	Q + Cpx
121	1320	120	-	Q + Cpx
307	1200	120	-	
$P = 45$ кбар				
42	1560	60	100	-
41	1540	60	90	Cs
38	1520	60	50	Cs
1	1500	120	40	Cs
	1480	180	20	Cs
14	1450	120	Сл.	Cs + Cpx

ся оптическому исследованию. Они диагностированы рентгеновским методом. Как указано выше, стекло исходной породы полностью не раскристаллизовывается, причем увеличение выдержки до 300 мин не приводит к изменению результата. Это не дает возможности установить температурные границы полей различных ассоциаций в области субликвидуса, но определение температур ликвидуса (по полному плавлению исходной породы) и солидуса (по появлению расплава, в образцах - по появлению новообразованного стекла) достаточно точно.

Для определения фазового состава в кислых породах проведены эксперименты с природным гранодиоритом, имеющим следующий состав (в %):

SiO ₂	64,65	FeO	2,46	Na ₂ O	3,82
TiO ₂	0,60	MnO	0,10	K ₂ O	3,73
Al ₂ O ₃	15,80	MgO	2,45	P ₂ O ₅	0,13
Fe ₂ O ₃	1,64	CaO	4,59		

В интервале давлений 25 - 45 кбар субсолидусные ассоциации представлены полиморфами SiO₂, калиевым полевым шпатом, клинопироксеном и при $P < 30$ кбар - небольшим количеством плагиоклаза. Ликвидусные минералы при 25 и 35 кбар - кварц, при 45 кбар - коусит.

Отсутствие калиевого полевого шпата в продуктах опытов с липаритовым составом, вероятно, связано с кинетическими трудностями его зарождения.

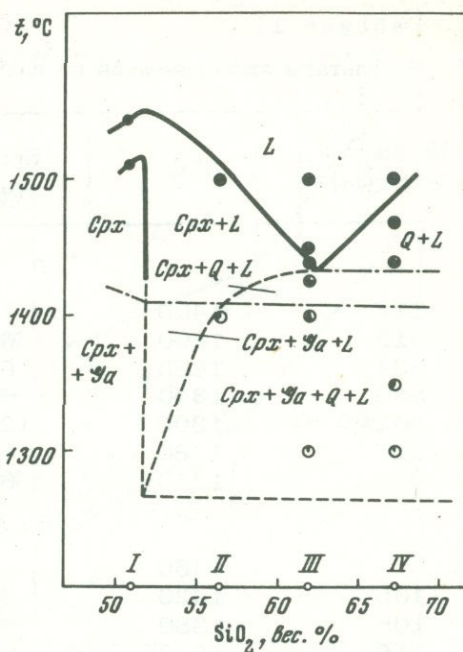
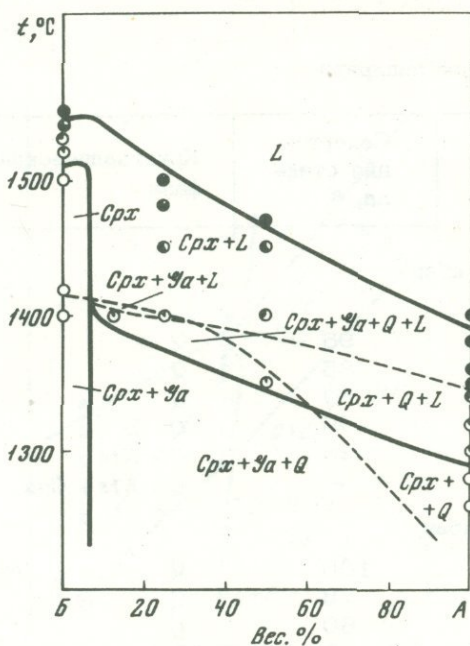


Рис. 19. Результаты экспериментов по плавлению смесей базальт + андезит при давлении 35 кбар (Б - базальт, А - андезит)

Условные обозначения те же, что на рис. 14

Рис. 20. Результаты экспериментов по плавлению смесей базальт (Б) + Q при давлении 35 кбар

I - Б; II - Б : Q = 8:1; III - Б : Q = 7:2; IV - Б : Q = 2:1. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 14

Таблица 12

Химические составы смесей базальт + андезит и базальт + кварц*

Компоненты	7Б: 1А	3Б:1А	1Б:1А	8Б:1Q	7Б:2Q	2Б:1Q
SiO ₂	52,25	54,44	56,61	56,27	61,74	67,20
TiO ₂	0,96	0,90	0,85	0,88	0,77	0,66
Al ₂ O ₃	16,36	16,50	16,63	14,47	12,65	10,85
Fe ₂ O ₃	4,17	3,74	3,31	3,96	3,47	2,97
FeO	3,63	3,50	3,36	3,31	2,89	2,48
MnO	0,12	0,11	0,10	0,12	0,10	0,09
MgO	7,48	6,59	5,70	7,17	6,28	5,38
CaO	9,16	8,25	7,34	8,68	7,59	6,51
Na ₂ O	3,49	3,66	3,82	3,00	2,63	2,25
K ₂ O	1,82	1,84	1,87	1,61	1,41	1,21
P ₂ O ₅	0,55	0,47	0,40	0,53	0,47	0,45

*Индексы смесей отражают весовые отношения базальта и андезита и базальта и кварца.

Таблица 11

Результаты экспериментов по плавлению липарита

№ опыта (образца)	$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Содержание стек- ла, %	Кристаллическая фаза
$P = 25$ кбар				
312	1400			
312	1400	60	95	Q
331	1380	60	85	Q
330	1340	60	80	Q
302	1300	120	40	Q
317	1280	60	20	Q + Kfs
	1250	60	-	Q + Kfs + Cpx
$P = 35$ кбар				
	1450	60	100	Q
106	1420	60	75	Q
105	1380	60	60	Q
119	1340	60	20	Q + Cpx
121	1320	120	-	Q + Cpx
307	1200	120	-	
$P = 45$ кбар				
42	1560	60	100	-
41	1540	60	90	Cs
38	1520	60	50	Cs
1	1500	120	40	Cs
	1480	180	20	Cs
14	1450	120	Сл.	Cs + Cpx

ся оптическому исследованию. Они диагностированы рентгеновским методом. Как указано выше, стекло исходной породы полностью не раскристаллизуется, причем увеличение выдержки до 300 мин не приводит к изменению результата. Это не дает возможности установить температурные границы полей различных ассоциаций в области субликвидуса, но определение температур ликвидуса (по полному плавлению исходной породы) и солидуса (по появлению расплава, в образцах – по появлению новообразованного стекла) достаточно точно.

Для определения фазового состава в кислых породах проведены эксперименты с природным гранодиоритом, имеющим следующий состав (в %):

SiO ₂	64,65	FeO	2,46	Na ₂ O	3,82
TiO ₂	0,60	MnO	0,10	K ₂ O	3,73
Al ₂ O ₃	15,80	MgO	2,45	P ₂ O ₅	0,13
Fe ₂ O ₃	1,64	CaO	4,59		

В интервале давлений 25 – 45 кбар субсолидусные ассоциации представлены полиморфами SiO₂, калиевым полевым шпатом, клинопироксеном и при $P < 30$ кбар – небольшим количеством плагиоклаза. Ликвидусные минералы при 25 и 35 кбар – кварц, при 45 кбар – коусит.

Отсутствие калиевого полевого шпата в продуктах опытов с липаритовым составом, вероятно, связано с кинетическими трудностями его зарождения.

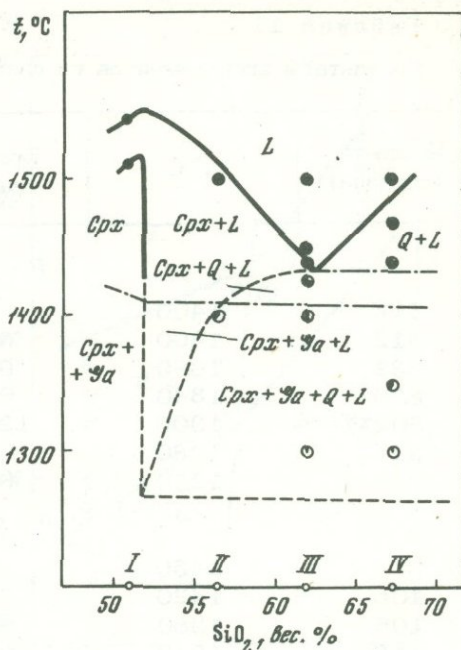
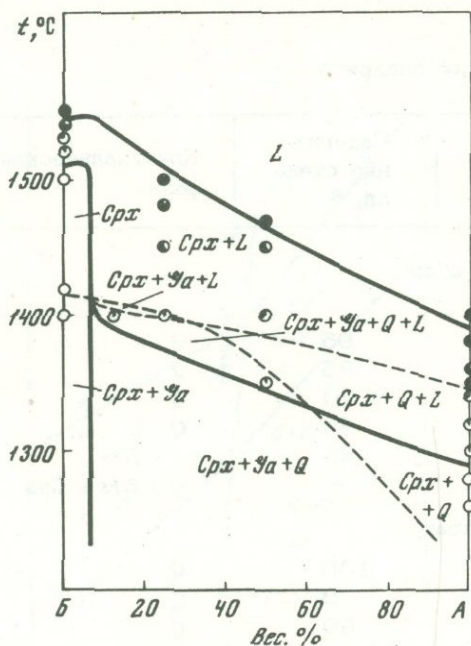


Рис. 19. Результаты экспериментов по плавлению смесей базальт + андезит при давлении 35 кбар (Б - базальт, А - андезит)

Условные обозначения те же, что на рис. 14

Рис. 20. Результаты экспериментов по плавлению смесей базальт (Б) + Q при давлении 35 кбар

I - Б; II - Б : Q = 8:1; III - Б : Q = 7:2; IV - Б : Q = 2:1. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 14

Таблица 12

Химические составы смесей базальт + андезит и базальт + кварц*

Компоненты	7Б:1А	3Б:1А	1Б:1А	8Б:1Q	7Б:2Q	2Б:1Q
SiO ₂	52,25	54,44	56,61	56,27	61,74	67,20
TiO ₂	0,96	0,90	0,85	0,88	0,77	0,66
Al ₂ O ₃	16,36	16,50	16,63	14,47	12,65	10,85
Fe ₂ O ₃	4,17	3,74	3,31	3,96	3,47	2,97
FeO	3,63	3,50	3,36	3,31	2,89	2,48
MnO	0,12	0,11	0,10	0,12	0,10	0,09
MgO	7,48	6,59	5,70	7,17	6,28	5,38
CaO	9,16	8,25	7,34	8,68	7,59	6,51
Na ₂ O	3,49	3,66	3,82	3,00	2,63	2,25
K ₂ O	1,82	1,84	1,87	1,61	1,41	1,21
P ₂ O ₅	0,55	0,47	0,40	0,53	0,47	0,45

*Индексы смесей отражают весовые отношения базальта и андезита и базальта и кварца.

Таблица 13

Результаты экспериментов со смесями базальт + андезит и базальт + кварц при давлении 35 кбар

$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Содержание стекла, %	Кристаллическая фаза
$B:A = 1:1$			
1470	60	100	-
1450	60	70	Cpx
1400	60	35	Cpx
1350	60	Сл.	$Cpx + Q + Ga$
$B:A = 3:1$			
1500	20	95	Cpx
1480	60	90	Cpx
1450	60	65	Cpx
1400	60	10	$Cpx + Ga + Q$
$B:A = 7:1$			
1400	60	5	$Cpx + Ga + Q$
$B:Q = 2:1$			
1500	30	100	-
1470	60	90	Q
1440	60	75	Q
1350	60	65	$Q + Cpx + Ga$
1300	60	5	$Q + Cpx + Ga$
$B:Q = 7:2$			
1500	30	100	-
1450	60	100	-
1440	60	95	Cpx
1420	60	75	$Cpx + Q$
1400	60	60	$Cpx + Ga + Q$
1300	60	5	$Cpx + Q + Ga$
$B:Q = 8:1$			
1500	20	95	Сл. Cpx
1400	60	40	$Cpx + Ga + Q (?)$

По данным Линдслея (Lindsley, 1971), кристаллизация расплава состава $KAlSi_3O_8$ при давлениях 25 - 40 кбар происходит практически без изменения объема.

Смеси базальта с андезитом и кварцем. Химические составы исследованных смесей приведены в табл.12, а результаты экспериментов (при 35кбар) в табл. 13 и на рис. 19 и 20. Эксперименты с этими составами проведены в связи с тем, что базальт во всем изученном интервале давлений кристаллизуется в виде бескварцевых ассоциаций, тогда как в андезите присутствуют полиформы кремнезема. В нашу задачу входило установление предельной емкости клинопироксенов относительно "избыточного" кремнезема и определение влияния свободного кремнезема в составе породы на соотношение температур ликвидуса и солидуса в ряду пород щелочноземельной серии.

Проведенные эксперименты показали, что кварц появляется в составе породы при 35 кбар только тогда, когда содержание "избыточного" кремнезема (рассчитывается как остаток SiO_2 при пересчете состава породы на пироксеновые минералы; см. табл.14) более 8 - 8,5 вес.%.

Для этих составов в сечениях базальт – андезит и базальт – кварц характерен максимум температуры ликвидуса, т.е. они находятся на "плоскости" (для многокомпонентных систем – в объеме или гиперобъеме), разделяющей кварцсодержащие и бескварцевые парагенезисы.

Температура солидуса с появлением в составе породы кварца в обоих сечениях резко уменьшается. В системе базальт – андезит в поле кварцсодержащих ассоциаций температура солидуса уменьшается с увеличением кислотности породы, а в системе базальт – кварц температура солидуса для таких ассоциаций постоянна. Это объясняется тем, что в первом случае изменяется не только содержание SiO_2 , но и соотношение других компонентов, тогда как в системе базальт – кварц эти соотношения неизменны.

Обсуждение результатов экспериментов

Наиболее важными результатами экспериментов, полученными при исследовании плавления пород, являются следующие.

1. Впервые изучено плавление пород щелочноземельной серии при давлении 45 кбар.

2. Установлена значительная изоморфная емкость клинопироксена относительно как глинозема ($16,7\% \text{Al}_2\text{O}_3$ в составе базальта), так и избыточного кремнезема (~8 вес.% сверх стехиометрии при расчете на пироксеновые миналы).

3. Породы щелочноземельной серии делятся на два типа: бескварцевые (базальт) и кварцсодержащие (остальные). Граница между ними характеризуется максимальной температурой ликвидуса.

4. По мере повышения кислотности пород происходит смена ликвидусных минералов: клинопироксен – кварц (коусит).

Изучение плавления отдельных пород позволяет определять их индивидуальные особенности. Для нас наиболее важно проследить закономерности плавления внутри щелочноземельной серии, поэтому дальнейший анализ построен на сопоставлении результатов экспериментов по плавлению пород ряда базальт – липарит.

Сопоставление температур плавления для изобарических сечений при 25, 35 и 45 кбар приведено на диаграммах рис. 21–23, на которые нанесены ликвидусы и солидусы изученных пород.

Прежде чем обсуждать эти диаграммы, поясним их сущность на простом примере. Рассмотрим тройную диаграмму с котектической кристаллизацией $A - B - \text{SiO}_2$ в которой A и B образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов (1 типа), а с SiO_2 – эвтектики (рис. 24). Диаграмма $T - \text{SiO}_2$ для составов K, L, M, N, P представляет проекцию сечения T – состав вдоль ломаной линии $K - P$ на любую плоскость T – состав, проходящую через вершину SiO_2 . Линия ликвидуса на диаграмме $T - \text{SiO}_2$ является проекцией поверхности ликвидуса тройной диаграммы в сечении $K - P$. Минимум температуры ликвидуса в этом сечении (естественно, и на диаграмме $T - \text{SiO}_2$) приходится на состав, соответствующий точке пересечения отрезка $N - L$ и линии котектики. Эта точка расположена между составами с разными ликвидусными минералами. Кристаллизация расплавов составов $K - L$ начинается с выделения AB_{ss} , а затем, когда состав остаточного расплава попадет на котектику, совместно с AB_{ss} начинает выделяться SiO_2 . Для составов M, N и P характерен обратный порядок кристаллизации: сначала выделяется SiO_2 , а когда состав расплава попадает на котектику, совместно с ним выделяется AB_{ss} . Точки, отвечающие таким составам остаточных расплавов при кристаллизации K, L, M, N и P , обозначены на рис. 24 соответственно k, l, m, n, p . Они в дальнейшем называются точками начала котектической кристаллизации. Состав таких расплавов при построении диаграмм $T - \text{SiO}_2$ неизвестен, поэтому для них принимается содержание SiO_2 , равное содержанию в исходном составе. Однако температуры начала котектической кристаллизации известны, поэтому на диаграмме $T - \text{SiO}_2$ линия, соединяющая проекции точек начала котектической кристаллизации, есть нечто иное, как профиль котектики тройной диаграммы между точками k и p . На рис. 24, а температура котектики монотонно падает от эвтектики

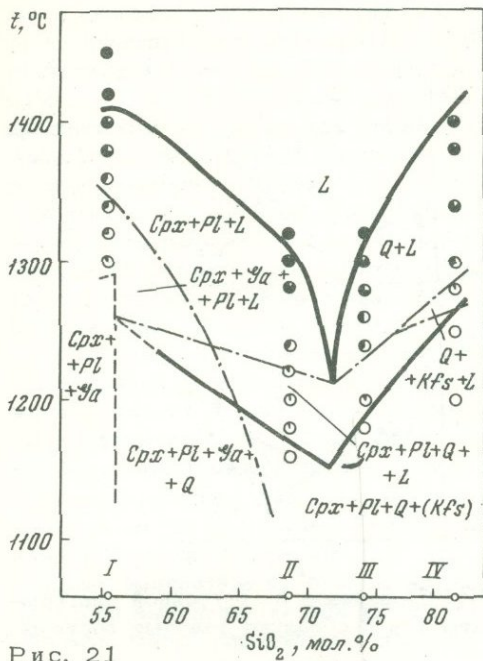


Рис. 21

Рис. 21. Сопоставление температур плавления исследованных пород при давлении 25 кбар

I - базальт; II - андезит; III - дацит; IV - липарит. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 14

Рис. 22. Сопоставление температур плавления исследованных пород при давлении 35 кбар

I - Б; II - Б : А = 7:1; III - Б : А = 3:1; IV - Б : А = 1:1; V - А; VI - дацит; VII - липарит. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 14

Рис. 23. Сопоставление температур плавления исследованных пород при давлении 45 кбар

I - андезит; II - дацит; III - липарит. Остальные условные обозначения те же, что на рис. 14

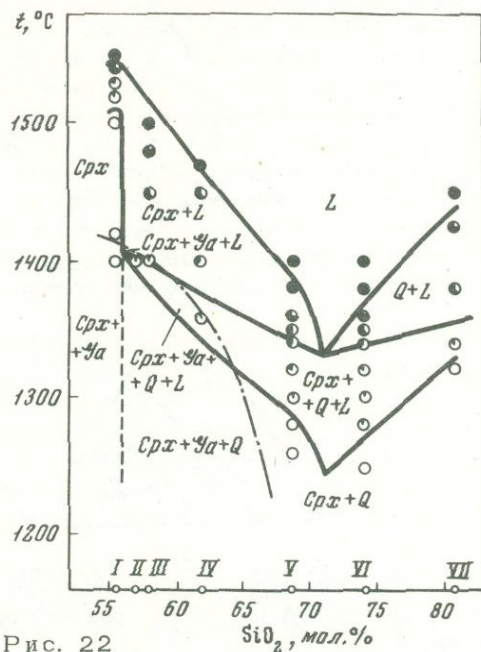


Рис. 22

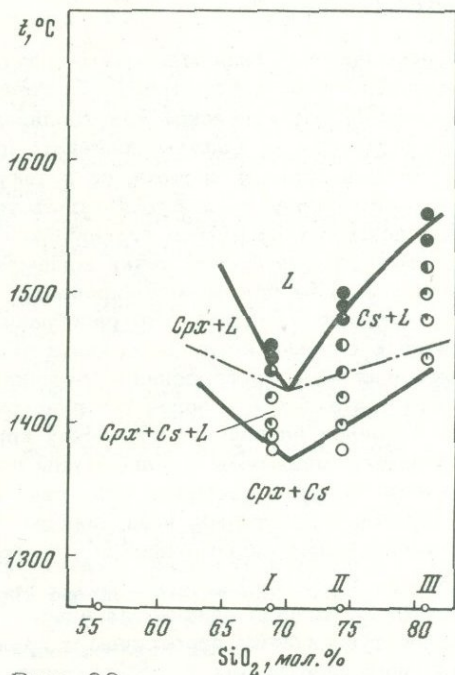


Рис. 23

В - SiO_2 к эвтектике А - SiO_2 , поэтому и на диаграмме $T - \text{SiO}_2$ температурный профиль начала котектической кристаллизации имеет монотонный наклон.

Все составы системы А - В - SiO_2 заканчивают кристаллизоваться на котектике, поэтому и температурный профиль линии солидуса на диаграмме $T - \text{SiO}_2$ отражает температурный профиль котектики, только на участке, несколько смещенном в сторону более низкоплавкой эвтектики А - SiO_2 от $k - p$.

Температурный профиль котектики в тройной системе определяется температурным профилем краевой системы А - В, поэтому если в последней существ-

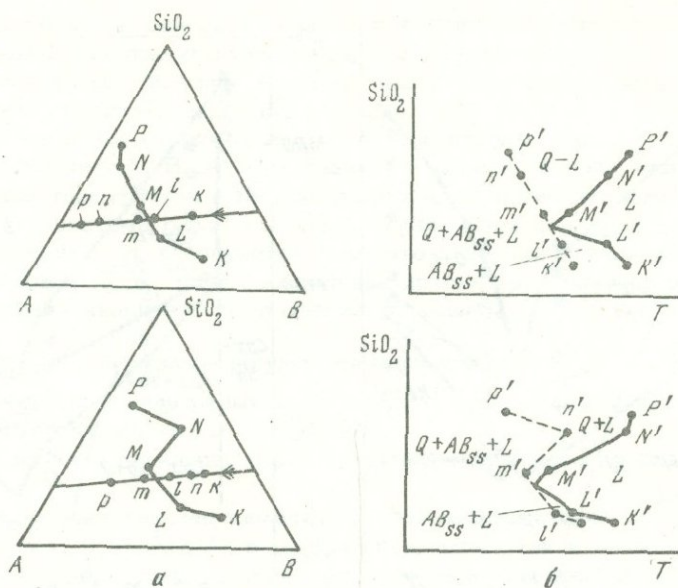


Рис. 24. Проекция на плоскость $T - SiO_2$ (б) разрезов $K-P$ тройной диаграммы с котектикой (а), в которой компоненты A и B образуют твердые растворы I типа
 $k - p$ – составы котектических расплавов исходных составов $K-P$ (пояснения в тексте)

ует минимум (или максимум, или оба), то и на котектике будет точка минимума (и (или) максимума). Соответственно минимумы появятся и на линиях начала котектической кристаллизации и солидуса на диаграмме $T - SiO_2$ (температуры их должны совпадать для трехкомпонентной системы).

Если в тройной системе на котектике существует точка минимума, то совершенно очевидно следующее свойство такой системы: фракционирование любых исходных расплавов ограничено составом, соответствующим этой точке. В этом смысле состав точки минимума на котектике можно назвать предельным составом при фракционировании.

Нетрудно заметить, что разобранный выше пример (см. рис. 24, а) относится к случаю, когда в составах точек от K до P наряду с увеличением содержания SiO_2 прогрессивно увеличивается отношение менее тугоплавкого компонента A к B – более тугоплавкому. Если этот принцип не будет выдержан, то на линии начала котектической кристаллизации на диаграмме $T - SiO_2$ могут появиться минимумы и максимумы даже тогда, когда A и B образуют непрерывные твердые растворы (см. рис. 24 б).

Рассмотрим теперь наши породы. В ряду базальт – липарит одновременно с увеличением содержания SiO_2 прогрессивно увеличивается и отношение $(Na_2O + K_2O) : (MgO + CaO + FeO + Fe_2O_3 + Al_2O_3 - Na_2O - K_2O)$, т.е. увеличивается отношение количества наиболее низкоплавкого пироксена – жадеита к более тугоплавким пироксенам и гранатам. Отсюда ясно, что для нашего ряда пород диаграммы $T - SiO_2$ могут быть использованы для сопоставления температур как ликвидуса, так и начала котектической кристаллизации и солидуса.

Наименьшей температурой ликвидуса при 25 и 35 кбар обладает дацит, а при 45 кбар – андезит (см. рис. 21–23). Однако минимум температуры во всех сечениях должен приходиться на составы, промежуточные между этими двумя породами, так как они отличаются порядком кристаллизации: в андезите на ликвидусе выделяется пироксен, в даците – кварц (коусит). Тот факт, что температура начала кристаллизации дацита при 45 кбар выше, чем у андезита, объясняется резким увеличением dT/dP ликвидуса дацита при пересечении

линии равновесия кварц – коусит (см. рис. 17). Графическая интерполяция температур ликвидуса на диаграммах $T - SiO_2$ при давлениях 25, 35 и 45 кбар указывает на относительно небольшое смещение состава, обладающего минимумом плавления, в сторону андезита при повышении давления. Такой вывод представляется верным, так как на $T - P$ диаграмме для андезита характерно сокращение температурного интервала кристаллизации Cpx (поля $Cpx + L$) с ростом давления (см. рис. 16). Кроме того, экстраполяция экспериментальных данных до давлений 50–55 кбар показывает, что примерно при этих параметрах возможно совместное выделение на ликвидусе клинопироксена и коусита, т.е. состав нашего андезита будет соответствовать котектическому составу. Смещение минимума ликвидуса при повышении давления от 25 до 45 кбар не превышает 2–3 вес.% SiO_2 .

Минимальная температура солидуса среди изученных пород при 25 кбар характерна для андезита, при 35 кбар – для дацита, а при 45 кбар андезит вновь обладает наименьшей температурой солидуса. Вполне вероятно, что минимум солидуса (он, так же как и минимум ликвидуса, приходится на состав, промежуточный между андезитом и дацитом) на диаграмме $T - SiO_2$ смещается с изменением давления, однако определить направление смещения не представляется возможным, так как минимум в данном случае определяется нами интерполяцией температур.

Для температурного профиля начала котектической кристаллизации (совместного выделения кварца (коусита) и клинопироксена) также характерен минимум между андезитом и дацитом как при 35, так и при 45 кбар. В последнем случае (в коуситовом поле) температура начала кристаллизации $Q + Cpx$ для дацита существенно выше, чем для андезита. Возможно, что при повышении давления от 35 до 45 кбар положение минимума начала котектической кристаллизации смещается в сторону андезита.

Таким образом, анализ диаграмм $T - SiO_2$ показывает, что повышение давления от 25 до 45 кбар незначительно изменяет положение отмеченных минимумов, вероятно, не более чем на 2–3% SiO_2 . Из этого следует очень важный вывод: изменение давления практически не изменяет закономерности плавления кварцсодержащих пород щелочноземельной серии.

При рассмотрении модельной диаграммы трехкомпонентной системы установлено, что минимум ликвидуса определяется сменой ликвидусных минералов, а минимум начала котектической кристаллизации и солидуса – появлением минимума в ряду твердых растворов. Следовательно, минимумы начала котектической кристаллизации и солидуса в ряду базальт – липарит связаны с температурным минимумом твердых растворов клинопироксенов. Однако из диаграмм $T - SiO_2$ невозможно определить, какая же краевая система ответственна за появление минимумов, поэтому для выяснения главных закономерностей плавления пород щелочноземельной серии необходимо использовать упрощенные трех- и четырехкомпонентные системы.

Однако это не единственная причина, заставляющая обратиться к анализу диаграмм многокомпонентных систем. На всех $T - SiO_2$ диаграммах изученные породы можно разделить на два типа: бескварцевые (базальт) и кварцсодержащие (остальные). Эксперименты со смесями базальт + андезит, базальт + кварц при 35 кбар позволяют установить влияние минерального состава породы на температуры ликвидуса и солидуса исследованного ряда пород.

Как видно из рис. 22, породы критически насыщенные кремнеземом, обладают наиболее высокими температурами ликвидуса, т.е. бескварцевые ассоциации отделены от кварцсодержащих термическим барьером. Частичное плавление бескварцевых эклогитов или омфацитовых клинопироксенитов (так, вероятно, следует называть породу, в которую перекристаллизовывается при высоких давлениях наш базальт) или фракционирование эквивалентных им расплавов не может привести к появлению кварцсодержащих жидкостей. Таким образом, возникновение расплавов, соответствующих андезитам или базальтовым андезитам, возможно только из кварцсодержащих пород. Появление свободного кремнезема в составе породы приводит к резкому понижению температуры солидуса.

Из изложенного выше совершенно очевидно, какова роль появления свободного кварца в составе породы. Однако появление его тесно связано с изоморфной емкостью клинопироксенов. Расчет составов, соответствующих максимумам ликвидуса при 35 кбар (в сечениях базальт – андезит, базальт – кварц), показывает, что максимальное количество избыточного кремнезема, которое может растворить наш базальт, около 8 вес. %.

Так как способность растворять "избыточный кремнезем" определяет, какие же породы щелочноземельной серии могут быть родоначальными для более кислых разновидностей, необходимо выяснить закономерности, обуславливающие эту способность. Ясно, что такой анализ может быть выполнен с помощью диаграмм многокомпонентных систем.

Третья задача, которую предстоит решить при анализе результатов экспериментов с помощью многокомпонентных систем – это проблема граната. В наших породах в области субликвидуса гранат кристаллизуется только в базальте при 25 кбар. При более высоких давлениях в базальте гранат появляется при разложении клинопироксена в области субсолидуса. В остальных породах гранат не обнаружен. В породах, изученных Т.Х. Грином и А.Е. Рингвудом (1968), отмечено образование граната при 36 кбар в базальте, базальтовом андезите, андезите и в даците при меньших давлениях, хотя составы этих пород незначительно отличаются от соответствующих пород, изученных нами.

Таким образом, при изучении многокомпонентных диаграмм должны быть решены следующие задачи: 1) определение изоморфной емкости клинопироксенов при высоких давлениях относительно "избыточного кремнезема" и гранатового компонента; 2) установление закономерностей плавления кварцосодержащих составов, соответствующих породам щелочноземельной серии.

Если в качестве компонентов использовать окислы, то наши породы представляют девятикомпонентную систему, поэтому необходимо провести ее упрощение, но так, чтобы оно не привело к искажению реальной картины. Исходя из кристаллохимического подобия катионов, приняли: $Na = Na + K$, $Mg = Mg + Fe^{2+} + Mn$, $Al = Al + Fe^{3+}$, $Si = Si + Ti$. Тогда составы наших пород могут быть выражены через компоненты: жадеит, диопсид, энстатит, Al_2O_3 , SiO_2 или жадеит, (Ca, Mg) -*Tsch*, диопсид, энстатит, SiO_2 (табл. 14). В обоих случаях содержание *Jd*, *En* и SiO_2 одинаково. В дальнейшем мы использовали второй способ расчета, ибо глинозем в клинопироксенах растворяется в виде молекулы Чермака. В обоих случаях рассматриваются пятикомпонентные системы, которые на имеют пространственного изображения. Мы приняли $Di = Di + 2 En$, так как содержание энстатита во всех породах невелико. Кроме того, диопсидовый твердый раствор, содержащий до 40 вес. % *En*, при 30 кбар имеет практически такую же температуру плавления, что и чистый диопсид (Davis, 1969). Таким образом, приходим к четверной системе *Jd* – *Di* – (Ca, Mg) -*Tsch* – SiO_2 .

Чтобы определить закономерности растворения избыточного кремнезема, рассмотрим сначала солидусные отношения в системе *Jd* – *Di* – Ca -*Tsch* – SiO_2 . В обзоре литературы указывалось, что Мао и Куширо при изучении систем *Jd* – *An* и *Di* – *An* получены клинопироксены с "избыточным кремнеземом". Эти системы являются частными сечениями тройных систем *Jd* – Ca -*Tsch* – SiO_2 , *Di* – Ca -*Tsch* – SiO_2 . Так как для *Jd* и *Q*, *Di* и *Q* характерны эвтектические отношения, то растворение избыточного кремнезема происходит в виде не SiO_2 , а неизвестного кальцийсодержащего минерала (*xPx*). Тогда клинопироксены состава жадеит + анортит и диопсид + анортит представляют собой твердые растворы *Jd*, Ca -*Tsch* и *xPx* и *Di*, Ca -*Tsch* и *xPx*. Приведенные в обзоре литературы составы клинопироксенов, полученных Мао, дают возможность определить формулу этого минерала. Так как в них внешний слой содержит вакансии, то в *xPx* в этой позиции ионов кальция должно быть меньше 1. С другой стороны, весь Al должен находиться в шестерной координации, поскольку в приведенных формулах $Ca > Al^{IV}$ (в Ca -*Tsch* $Ca = Al^{IV}$). К этому же выводу можно прийти также и потому, что *xPx* должен представлять собой предельный член ряда клинопироксенов, в котором кремнезем полностью

Таблица 14

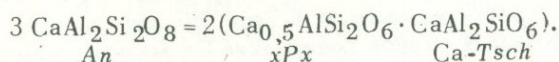
Пересчет составов пород и клинопироксенов на "пироксеновые" нормы*
(в мол. %)

Минал	Базальт		Андезит		Дацит	
	порода	клинопи- роксен	порода	клинопи- роксен	порода	клинопи- роксен
NaAlSi ₂ O ₆	25,82	34,63	21,72	53,70	21,95	67,59
CaMgSi ₂ O ₆	31,27	41,95	10,74	26,54	6,49	20,00
Mg ₂ Si ₂ O ₆	7,27	9,76	2,37	5,86	0,11	0,34
Al ₂ Si ₂ O ₆	10,18	13,66	5,62	13,90	3,92	12,07
SiO ₂	25,46	-	59,55	-	67,53	-
NaAlSi ₂ O ₆	25,82	34,63	21,72	53,70	21,95	67,59
(Ca,Mg)Al(AlSi)O ₆	20,63	27,69	11,24	27,78	7,86	24,21
CaMgSi ₂ O ₆	20,82	27,92	5,12	12,65	2,55	7,86
Mg ₂ Si ₂ O ₆	7,27	9,76	2,37	5,86	0,11	0,34
SiO ₂	25,46	-	59,55	-	67,53	-

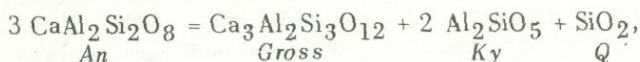
*Na = Na + K, Mg=Mg+Fe²⁺+Mn, Al = Al + Fe³⁺, Si = Si + Ti.

заместит Al^{IV}. Исходя из изложенного выше, формула xPx: Ca_{0,5}AlSi₂O₆.

Тогда анортит можно представить в виде двух миналов. (клинопироксенов):



Так как анортит при высоких давлениях разлагается на гроссуляр, кианит и кварц (Йодер, Тилли, 1965):



то Ca_{0,5}AlSi₂O₆, вероятно, не образует полный ряд твердых растворов с жадеитом и Ca-Tsch. К сожалению, пределы по составу пироксенов Jd - Ca-Tsch - Ca_{0,5}AlSi₂O₆ Mao не определены. Тем не менее, если жадеит образует твердые растворы с Ca-Tsch · Ca_{0,5}AlSi₂O₆, то в некоторых пределах он должен образовывать их с Ca_{0,5}AlSi₂O₆.

Результаты опытов Куширо также указывают на возможность существования минала ¹ Ca_{0,5}AlSi₂O₆. Это следует учитывать при рассмотрении солидусных отношений в четверной системе Jd - Di - Ca-Tsch - SiO₂. Особенно-стью системы является то, что в ней нет фаз, не характерных для краевых систем, поэтому строение последних дает ясную картину распределения полей устойчивости различных ассоциаций в четверной системе.

¹ Минал такого состава Эскола (Escola, 1921) назвал "псевдожадеитом".

Система $Jd - Di - Ca-Tsch.$ В этой системе нет кварца, и ни одна из фаз не разлагается с его образованием, поэтому для нее характерны бескварцевые ассоциации: мономинеральные клинопироксены, $Cpx + Ga$, а вблизи $Ca-Tsch$ возможно появление при определенных $P - T$ условиях и глиноземистых фаз.

Система $Jd - Di - SiO_2.$ Ранее указывалось, что Jd и Di образуют непрерывный ряд твердых растворов с возможным разложением на два клинопироксена ниже солидуса. Системы $Jd - Q$ и $Di - Q$ характеризуются эвтектической кристаллизацией. Это заключение подтверждают эксперименты Куширо (Kushiro, 1969) при $P = 15-30$ кбар в системе диопсид - алббит: при всех соотношениях компонентов образуются кварцсодержащие ассоциации $Cpx + Q \pm Pl$. Отсюда ясно, что для всех составов этой системы при высоких давлениях характерна солидусная ассоциация $Cpx + Q$.

Система $Jd - Ca-Tsch - SiO_2.$ В сечении $Ca-Tsch - SiO_2$ расположены фигуративные точки An и $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$. Эксперименты Мао (1970) указывают на существование твердых растворов $Jd, Ca-Tsch$ и $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$. Нами предполагается возможность образования твердых растворов ряда $Jd - Ca_{0,5}AlSi_2O_6$. Тогда в тройной системе должно существовать поле мономинеральных клинопироксенов $Jd - Z - Ca-Tsch$, где Z - предельный состав клинопироксенов в ряду $Jd - Ca_{0,5}AlSi_2O_6$. Внутри этого поля при определенных

T и P могут быть развиты двухминеральные эклогитовые парагенезисы $Cpx + Ga$ или $Cpx + Ga + Cor$ (вблизи угла $Ca-Tsch$).

Система $Di - Ca-Tsch - SiO_2$ имеет такое же строение, как и предыдущая. В ней также можно выделить поле бескварцевых ассоциаций (Cpx или $Cpx + Ga$): $Di - Y - Ca-Tsch$, где Y - предельный состав клинопироксенов ряда $Di - Ca_{0,5}AlSi_2O_6$.

Схемы солидусных ассоциаций описанных выше трехкомпонентных систем показаны в виде развертки тетраэдра на рис. 25.

Если в двух краевых системах $Jd - Ca-Tsch - SiO_2$ и $Di - Ca-Tsch - SiO_2$ существуют поля бескварцевых ассоциаций, то в четверной системе должен существовать объем бескварцевых парагенезисов, который представляет собой неправильную четырехгранную пирамиду с основанием $Jd - Z - Y - Di$ и вершиной $Ca-Tsch$ (см. рис. 25). Внутри этого объема в зависимости от состава, P и T исходные расплавы будут кристаллизоваться в виде Cpx или $Cpx + Ga$.

В большинстве реальных пород молекулярное содержание Ca меньше, чем $Mg + Fe^{2+} + Al - (Na + K) + Fe^{3+}$, т.е. меньше, чем необходимо для образования Di и связывания Al , оставшегося после образования Jd в $Ca-Tsch$. Поэтому часть Al входит в состав $Mg-Tsch$, и при исследовании природных составов необходимо пользоваться тетраэдром $Jd - Di - (Ca, Mg)-Tsch - SiO_2$. Принципиальное строение его не должно отличаться от рассмотренной выше четверной системы, изменятся лишь соотношения объемов тех или иных ассоциаций.

Из изложенного выше можно сделать следующее заключение. Насыщенные кремнеземом составы системы $Jd - Di - (Ca, Mg)-Tsch - SiO_2$ могут кристаллизоваться с образованием одного из следующих парагенезисов: 1) Cpx ; 2) $Cpx + Ga$; 3) $Cpx + Ga + Cor$; 4) $Cpx + Ga + Ky + Cor$; 5) $Cpx + Q$; 6) $Cpx + Ga + Q$; 7) $Cpx + Ga + Ky + Q$, каждый из которых соответствует определенному типу эклогитов. Эти ассоциации обнаружены как в природных образцах, так и в опытах при высоких давлениях.

В исследованных нами породах отмечаются парагенезисы $Cpx, Cpx + Ga, Cpx + Ga + Q$ (в смесях базальт + андезит и базальт + кварц). В двух сечениях четверной системы: базальт - андезит, базальт - кварц установлено значение растворимости "избыточного кремнезема", равное ~30 мол.% при расчете на пироксеновые нормы.

Чтобы построить поверхность насыщения SiO_2 в четверной системе, использованы также данные других исследователей по кристаллизации при высоких давлениях базальтовых и эклогитовых составов (табл. 15).

Таблица 15

Результаты экспериментов с составами базальтов (эклогитов) при

№ пп	Порода	Состав породы, мол.%				
		<i>Jd</i>	(Ca,Mg)- <i>Tsch</i>	<i>Di+2 En</i>	<i>Q</i>	<i>T : D</i>
1	2	3	4	5	6	7
1	Базальт	25,82	20,63	28,09	25,46	0,42
2	8 <i>B</i> : 1 <i>Q</i>	19,16	15,03	20,56	45,25	0,42
3	7 <i>B</i> : 1 <i>A</i>	25,51	19,05	24,49	30,95	0,44
4	Кварцевый толеит	15,87	18,73	26,67	38,74	0,41
5	Эклогит, Гленелг	14,70	19,60	34,39	31,82	0,36
6	Эклогит, Лох- Дьюич	8,52	26,41	52,72	12,35	0,33
7	Кварцевый долерит	16,07	15,77	24,19	43,97	0,39
8	Толеит	15,34	17,78	36,01	30,86	0,33
9	Оливиновый толеит	15,34	18,98	47,08	18,60	0,29
10	Высокоглинозе- мистый базальт	14,58	22,19	31,86	31,37	0,41
11	Щелочной базальт	23,65	22,58	48,82	4,95	0,32
12	Оливиновый толеит	19,36	19,91	35,16	25,57	0,36
13	Кварцевый толеит	15,93	20,82	28,12	35,13	0,42
14	Высокоглинозе- мистый базальт	7,57	30,61	31,56	30,26	0,49
15	Стекло М-5 (толеит)	18,73	20,75	37,01	23,51	0,36
16	Стекло М-5+ +20% кварца	11,47	12,96	22,87	52,70	0,36
17	Габбро-анорто- зит	20,88	22,48	10,08	46,56	0,69
18	Кианитовый эклогит	8,82	28,08	29,47	33,63	0,49
19	Гросспидит	10,74	37,78	26,77	24,71	0,58

а в гранате весь алюминий находится в шестерной координации. Повышение давления способствует расширению поля кристаллизации граната, т.е. увеличению доли Al^{VI} . Повышение температуры, наоборот, благоприятствует увеличению отношения $Al^{IV} : Al^{VI}$. Для системы *Di - Py*, как указывалось в обзоре, dT/dP сольвуса около 7 град/кбар. Для нашего базальта наклон аналогичной линии существенно меньше - 4 град/кбар. Объяснение этого, вероятно, следует искать в особенностях состава клинопироксена, в который перекристаллизовывается наш базальт. Выше отмечалось, что такой клинопироксен "растворяет" около 8 вес.% SiO_2 , или 30 мол.% при пересчете на пироксеновые нормы. Растворение избыточного кремнезема происходит при замещении части Al^{IV} кремнеземом, т.е. сопровождается увеличением доли Al^{VI} . Пересчет состава базальта на формулу клинопироксена указывает на то, что алюминий ($+Fe^{3+}$) в шестерной координации составляет 82% всего алюминия. Отношение Al^{VI} :

высоких давлениях и температурах

Экспериментальные данные					Литературный источник
P , кбар	t , °C	$T_{liq} - T_{sol}$	фазовый состав на солидусе	последовательность кристаллизации	
8	9	10	11	12	13
35		1545-1510	Cpx	Cpx	Данные автора
35			$Cpx+Ga+Q$	$Cpx \rightarrow Ga \rightarrow Q$	" "
35		1550-1390	$Cpx+Ga+Q$	$Cpx \rightarrow Ga \rightarrow Q$	" "
36		1530-1440	$Cpx+Ga+Q$	$Cpx \rightarrow Ga \rightarrow Q$	Т. Грин, Рингвуд (1968)
30		1425-1365	$Cpx+Ga$	$Cpx \rightarrow Ga$	Йодер, Тилли (1965)
30		1400-1360	$Cpx+Ga$	$Cpx \rightarrow Ga$	Там же
31,4	1200		$Cpx+Ga+Q$		" "
31,4	1200		$Cpx+Ga$		" "
31,4	1200		$Cpx+Ga$		" "
31,4	1200		$Cpx+Ga$		" "
31,4	1200		$Cpx+Ga$		" "
28		1375-1150	$Cpx+Ga$	$Cpx+Ol+Sp \rightarrow Cpx+Ga$	Хитаров и др. (1972)
28		1420-1220	$Cpx+Ga+Q$	$Cpx+Opx+Mt \rightarrow Cpx+Ga \rightarrow Cpx+Ga+Q$	Там же
28		1430-1240	$Cpx+Ga+Ky+Q$	$Cor+Cpx+Ol+Mt \rightarrow Cpx+Ga+Ky+Q$	Хитаров и др. (1971)
30		1500-1450	$Cpx+Ga$	$Cpx \rightarrow Ga$	Ito, Kennedy (1972)
30		?-1300	? + Q		Там же
36	1300		$Cpx+Ga+Q$		Грин (1970)
36	1200		$Cpx+Ga+Cs+Ky$		Там же
36	1100		$Cpx+Ga+Ky$		" "

:Al^{IV} является главным признаком, определяющим появление гранатсодержащей ассоциации. Совершенно очевидно, что клинопироксены, содержащие значительные количества жадеитового минала и $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$, в которых алюминий находится в шестерной координации, должны распагаться с появлением граната при более высоких давлениях (при постоянной температуре), чем клинопироксены с таким же содержанием Al_2O_3 , но не содержащие этих миналов. При постоянном давлении температура образования гранатсодержащих ассоциаций будет ниже для первого случая, чем для второго.

Так как dT/dP солидуса базальта существенно больше, чем сольвуса, то повышение давления будет способствовать расширению температурного интервала субсолидусной кристаллизации мономинерального клинопироксена. При давлении ниже ~28 кбар линия сольвуса пересекает солидус сухого базальта, и гранат кристаллизуется в области субликвидуса. Присутствие воды не меняет положе-

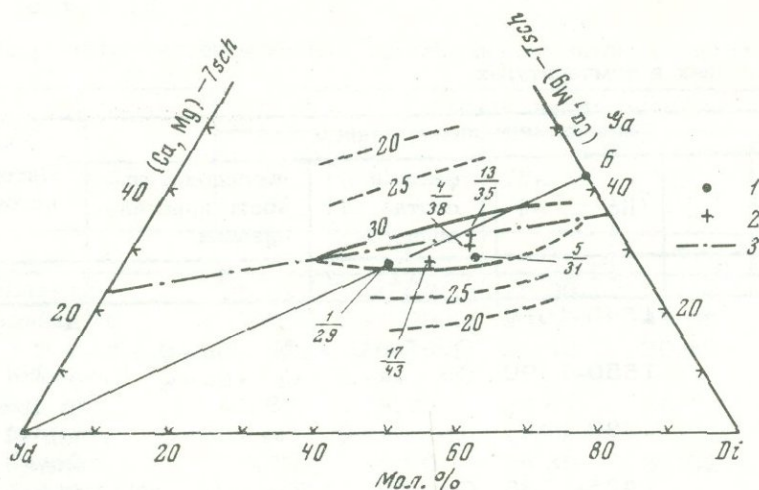


Рис. 26. Проекция поверхности критического насыщения кремнеземом (показана линиями равных содержаний SiO_2 в мол.% при пересчете на пироксеновые нормы) в системе $Jd - Di - (\text{Ca}, \text{Mg}) - \text{Tsch} - \text{SiO}_2$ из вершины SiO_2

Линия $Jd - B$ - "базальтовый" разрез четверной системы. $17/43 =$ № в табл. 15 / "нормативное" содержание SiO_2 ; 1 - бескварцевые, 2 - кварцсодержащие ассоциации; 3 - линия соответствует YZ на рис. 25 (см. текст)

ния сольвуса, но значительно снижает температуру солидуса, поэтому в базальте в присутствии 1,2% H_2O гранат в субликвидусе кристаллизуется до давления ~43-44 кбар (см. рис. 15). Резко снижает температуру солидуса и присутствие в породе свободного кварца. Вероятно, положение сольвуса при этом меняется менее значительно, поэтому в смесях базальт + андезит и базальт + кварц наблюдается субликвидусная кристаллизация гранатсодержащей ассоциации.

В андезите, даците и липарите гранат даже в области субсолидуса не появляется. Это объясняется тем, что при почти равном с базальтом содержании

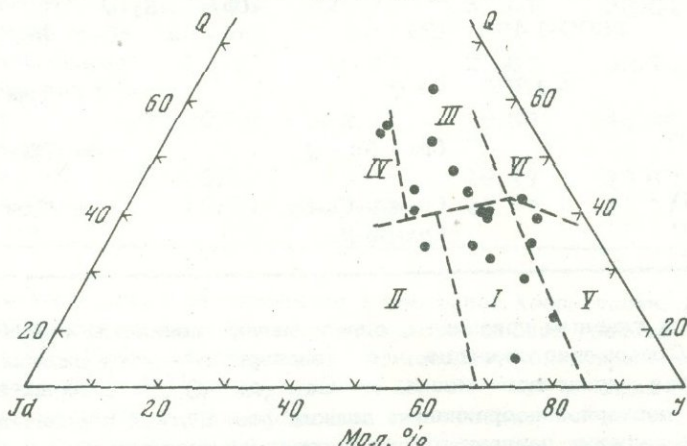


Рис. 27. Солидусные отношения для базальтовых и эклогитовых составов при давлениях выше стабильности плагиоклазов по экспериментальным данным (см. табл. 15). "Базальтовый" разрез системы $Jd - Di - (\text{Ca}, \text{Mg}) - \text{Tsch} - \text{SiO}_2$

I - двухминеральные эклогиты; II - омфацитовые клинопироксениты; III - кварцевые эклогиты; IV - кварцевые клинопироксениты; V - корундовые и кианитовые эклогиты; VI - кварц-кианитовые эклогиты. $l = 0,4 (\text{Ca}, \text{Mg}) - \text{Tsch}$.

$\cdot 0,6 (\text{Di} + 2\text{En}) = 0,4 \text{ Ga} \cdot 0,2 (\text{Di}, 2 \text{En})$

глинозема в этих породах существенно больше щелочей, т.е. в составе клинопироксенов велико содержание жадеитового компонента. Наличие свободного кварца заставляет предполагать насыщенность клинопироксенов этих пород минералом $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$. Тогда можно считать, что доля алюминия в шестерной координации в этих породах существенно больше, чем в базальте, и, следовательно, температура сольвуса при одном и том же давлении для них должна быть ниже, чем для базальта.

Наши породы отличаются от одноименных пород, исследованных Т.Х. Грином и А.Е. Рингвудом (1968), большим содержанием щелочей (в вес. %) и жадеитового компонента (при пересчете на пироксеновые нормы). Вероятно, это объясняет различия в их минеральном составе при высоких давлениях.

Влияние содержания жадеитового компонента (а следовательно, и щелочей) подтверждает также диаграмма рис. 27 ("базальтовый" разрез четверной системы), построенная с использованием результатов экспериментов других исследователей. Поле двухминеральных эклогитов характеризуется более низким содержанием жадеитового компонента по сравнению с полем мономинеральных клинопироксенов.

Таким образом, выше мы рассмотрели влияние различных факторов на минеральный состав пород при высоких давлениях. Показано также, что кварцосодержащие расплавы могут образовываться только при частичном плавлении более основных кварцсодержащих пород или фракционировании эквивалентных им кварцмодальных расплавов.

Теперь необходимо выявить закономерности эволюции таких кварцмодальных пород. Вначале рассмотрим общие закономерности плавления в четверной модельной системе, в которой три компонента (Crx_1 , Crx_2 и Ga) образуют между собой твердые растворы (разного типа), а с четвертым (Q) — эвтектики. Предполагается, что системы $\text{Crx} - Ga$ относятся к V типу диаграмм твердых растворов с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (см. системы $Di - Py$, $En - Py$), а система $\text{Crx}_1 - \text{Crx}_2$ характеризуется непрерывным рядом твердых растворов (возможно, с минимумом).

Исследуем сначала тройную диаграмму $\text{Crx} - Ga - Q$, ибо в известной нам литературе (Заварицкий, Соболев, 1961) такой тип диаграмм не рассматривается. Пусть в системе $A - B - C$ ($A - \text{NaAlSiO}_4$, $B - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_2\text{O}_4$, $C - \text{SiO}_2$, $D - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, $E - (\text{Mg,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) соединения D и E образуют эвтектики с C , а между собой — ограниченные твердые растворы (рис. 28), причем изменение температуры существенно меняет растворимость E в D и не меняет растворимость D в E . Обозначим через n и k составы твердых растворов, сосуществующих с жидкостью, отвечающей по составу температурному минимуму (m). Тогда на диаграмме $D - E - C$ выделится область трехминеральных парагенезисов ($nn'ck'k$) и области двухминеральных — $Dnn'C$ и $Ekk'C$. Кристаллизация всех составов первой области будет заканчиваться в точке e_3 , тогда как составы поля $Dnn'C$ закончат кристаллизоваться на котектической линии e_1n' , а поля $Ekk'C$ — на линии e_2k . Последовательность кристаллизации: поле $Dnn'e_1 - D_{ss} + L \rightarrow D_{ss} + C + L$, поле $e_1n'C - C + L \rightarrow C + D_{ss} + L$ (в этих полях фаза E_{ss} может появиться только в субсолидусе), поле $nn'e_3m - D_{ss} + L \rightarrow D_{ss} + E_{ss} + L$ (или $D_{ss} + C + L \rightarrow E_{ss} + D_{ss} + C$, поле $me_3k'k - E_{ss} + L \rightarrow E_{ss} + D_{ss} + L$ (или $E_{ss} + C + L \rightarrow E_{ss} + D_{ss} + C$, поле $kk'e_2E - E_{ss} + L \rightarrow E_{ss} + C + L$, поле $k'Ce_2 - C + L \rightarrow C + E_{ss} + L$. В качестве примера на рис. 28 показана эволюция расплава при кристаллизации состава s . Было принято, что соотношение компонентов D и E в составах линии минимума me_3 не изменяется при добавлении компонента C . Если компонент C влияет на соотношение компонентов D и E , то модельная диаграмма должна иметь вид, изображенный на рис. 28, б. Отметим еще некоторые особенности такого типа диаграмм. Любой состав от n до k (система $D - E$), например f , при расплавлении дает первоначальную жидкость состава m (при температуре T_m) с содержанием в ней компонента $A - m_A$. В поле $nn'e_3k'k$ расплавление

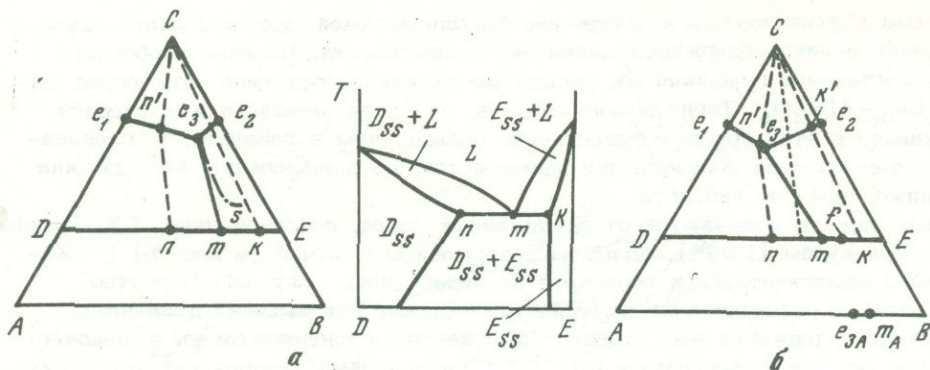


Рис. 28. Диаграммы состояния тройной системы, в которой соединения D и E образуют между собой твердые растворы с ограниченной растворимостью, а с компонентом C — эвтектики

a — соотношение компонентов D и E в составах, лежащих на линии me_3 , постоянно; б — это соотношения зависят от концентрации C

любого состава начинается при T_{e_3} с появлением жидкости состава e_3 , содержащей компонент A — e_3 ($> m_A$). Прибавление к составу компонента C или удаление из состава f компонента A, или B, или другого состава в пределах ADEB приведет к скачкообразному изменению температуры солидуса от T_m до T_{e_3} и соответственно изменится состав первой жидкости. Здесь возможен парадоксальный, на первый взгляд, вариант: чтобы получить первичную жидкость, более богатую компонентом A, необходимо из исходного состава удалить некоторое количество этого компонента.

Эти же свойства характерны и для четверной системы, причем добавление компонента не приведет к появлению новых фаз. В четырехкомпонентной системе точки "преобразуются" в линии, а линии — в плоскости. На рис. 29 изображена плоскость котектической кристаллизации в виде проекции из вершины C на плоскость DEF. Плавление составов, фигуративные точки которых находятся в объеме $nn'n_1n_1e_5e_3mm_1kk'k'_1$, начнется с появления жидкости, состав которой лежит на линии e_3e_5 . Остальные составы начнут плавиться с образованием жидкости, состав которой лежит на плоскости $e_1e_4n'n'$ или $e_2k'k'_1$.

Выше была рассмотрена модельная диаграмма системы $Cpx_1 + Cpx_2 + Ga + Q$. Нетрудно заметить, что эта диаграмма моделирует также систему $Jd - Di - (Ca, Mg)-Tsch - SiO_2$, поскольку при $m > n$:

$$n(Ca, Mg)Al_2SiO_6 + m(CaMgSi_2O_6 + Mg_2Si_2O_6) =$$

$$\begin{matrix} (Ca, Mg)-Tsch & Di & En \end{matrix}$$

$$= n(Ca, Mg)_3Al_2Si_3O_{12} + (m-n)(CaMgSi_2O_6 + Mg_2Si_2O_6)$$

$$\begin{matrix} Ga & Cpx \end{matrix}$$

или при $n > m$:

$$n(Ca, Mg)Al_2SiO_6 + m(CaMgSi_2O_6 + Mg_2Si_2O_6) =$$

$$= m(Ca, Mg)_3Al_2Si_3O_{12} + (n-m)(Ca, Mg)Al_2SiO_6,$$

$$\begin{matrix} Ga & Cpx \end{matrix}$$

т.е. в обоих случаях мы приходим к системе $Cpx_1(Jd) - Cpx_2(Di$ или $(Ca, Mg)-Tsch) - Ga - SiO_2$. Из этого можно заключить, что закономерности плавления, выявленные для модельной системы, характерны и для четверной системы, разбираемой нами. Тогда породы, солидусные ассоциации которых представлены $Cpx + Q$, будут плавиться с образованием первичной жидкости, состав которой расположен на плоскости. Соотношения Jd , $(Ca, Mg)-Tsch$ и Di не будут взаи-

мосвязаны, тогда как для ассоциаций $Cpx + Ga + Q$ составы первичных жидкостей будут находиться на линии, соотношение двух компонентов будет определять содержание третьего.

Из модельной диаграммы следует, что на плоскости котектики существуют следующие поля: $Cpx + Q$, $Cpx + Q + (Ga)$ (фаза, помещенная в скобки, появляется только тогда, когда состав расплава попадет на линию $Cpx + Q + Ga$), $Ga + Q + (Cpx)$. Естественно, эти ассоциации сосуществуют с расплавом. Фигуративные точки дацитов в проекции из вершины SiO_2 совпадают с проекциями составов, для которых характерно совместное выделение на ликвидусе Cpx и Q , так как в дацитах (как в нашем, так и Т. Грина и Рингвуда) первым кристаллизуется кварц, т.е. исходные и "котектические" составы отличаются только по содержанию кварца.

Следовательно, проекции фигуративных точек дацитов попадают на плоскости котектической кристаллизации в поле $Cpx + Q$.

В нашем андезите первым из расплава выделяется клинопироксен, а затем, когда состав расплава попадет на плоскость котектики, начнет выделяться кварц. Так как ассоциация субсолидуса андезита представлена $Cpx + Q$, то состав расплава от начала совместного выделения Cpx и Q до полной кристаллизации будет находиться на плоскости котектики в поле $Cpx + Q$. Таким образом, котектическая кристаллизация наших андезита и дацита начинается и заканчивается в поле $Cpx + Q$, но из диаграммы $T - SiO_2$ следует, что между этими составами находятся минимумы начала котектической кристаллизации и солидуса. Поэтому между точками проекций этих составов проходит линия минимума (рис. 30, линия mM).

В андезите Т.Грина и Рингвуда на ликвидусе выделяется гранат, а затем появляется клинопироксен и последним выделяется кварц. Напомним, что в

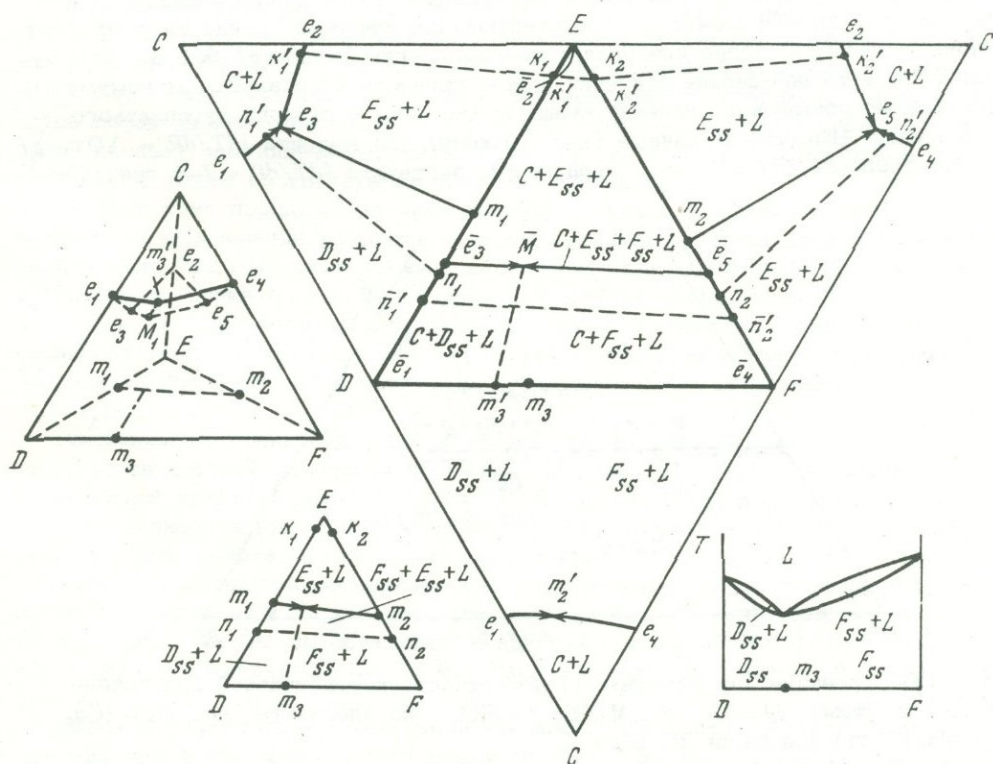


Рис. 29. Проекция поверхности котектики системы $C-D-E-F$ из вершины C на плоскость $D-E-F$. Показаны диаграммы состояния систем $D-C-E$, $E-C-F$, $D-C-F$ (на развертке тетраэдра), $D-E-F$ и $D-F$ (отдельно). На четверной диаграмме $D-C-E-F$ показано положение поверхности котектики $e_1e_3m_3e_4e_5e_2$

даците этих авторов сначала кристаллизуется кварц, а затем клинопироксен. Совершенно очевидно, что промежуточные составы между этими андезитом и дацитом будут характеризоваться последовательностью выделения минералов: $L \rightarrow Q + L \rightarrow Q + Crx + Ga + L$ и $Q + Crx + Ga + L$. Тогда между проекциями составов андезита и дацита на плоскости котектики должна находиться линия совместного выделения из расплава Q, Crx и Ga .

Из данных Т. Грина и Рингвуда следует, что составы, промежуточные между андезитом и дацитом, характеризуются минимальными температурами начала котектической кристаллизации. Это вполне естественно, так как линия совместного выделения Q, Crx и Ga на плоскости котектики есть линия минимума.

Для состава $2B + 1Q$ последовательность выделения минералов из расплава: $L \rightarrow Q + L \rightarrow Q + Crx + L \rightarrow Q + Crx + Ga + L$. Этот состав проектируется на плоскость котектики в поле $Crx + Q + (Ga)$, так как гранат выделяется после того, как началась совместная кристаллизация Crx и Q .

Из результатов наших экспериментов и данных Т. Грина и Рингвуда вытекает, что на плоскости котектики имеются две линии минимума. Пересечение их отметит на плоскости котектики точку, обладающую наименьшей температурой (М, см. рис. 30).

Линия минимума, обозначенная нами как линия совместной кристаллизации Q, Crx и Ga , обусловлена минимумом в краевой системе твердых растворов Di и $(Ca, Mg)-Tsch$, или, вернее, в твердых растворах Di и Ga , так как фигуративная точка $1Di + 1(Ca, Mg)-Tsch$ соответствует составу граната. Появление точки минимума в системе $Di - Ga$ подтверждается экспериментами в системе $Di - Py$ при 30 и 40 кбар (см. обзор литературы).

Другая линия минимума (mM), вероятно, обусловлена минимумом в другой краевой системе: диопсид - жадеит. При 30 кбар, как указывалось в обзоре литературы, система $Di - Jd$ имеет монотонный наклон линии ликвидуса и в первом приближении может рассматриваться как система I типа твердых растворов. Если dT/dP более низкоплавкого компонента (жадеита) больше, чем тугоплавкого, то повышение давления может привести к появлению минимума. Дальнейшее повышение давления смещает минимум в сторону тугоплавкого соединения. Имеющиеся данные (при 30 кбар) для жадеита ($dT/dP \approx 10$ град/кбар), диопсида ($dT/dP \approx 5-7$ град/кбар), энстатита ($dT/dP \approx 7-8$ град/кбар)

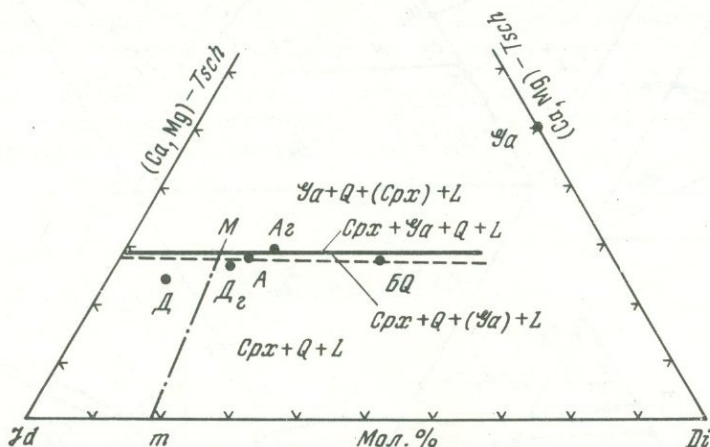


Рис. 30. Проекция (из вершины Q) поверхности котектической кристаллизации в системе $Jd - Di - (Ca, Mg)-Tsch - SiO_2$ на плоскость $Jd - Di - (Ca, Mg)-Tsch$ при давлении 35 кбар

A - андезит; D - дацит; BQ - смеси базальт + кварц (данная работа); A_2, D_2 - андезит, дацит Грина и Рингвуда; m - точка температурного минимума твердых растворов системы $Jd - Di$; M - точка температурного минимума на линии совместной кристаллизации $Crx + Ga + Q$

подтверждают реальность данного предположения (Bell, 1971; Boyd, England, 1963; Boyd et al., 1964). По нашим данным, при 35 кбар минимум приходится на состав ~20 мол.% Di.

Рассмотрим теперь, каково содержание SiO_2 в котектических составах. В ряду изученных нами пород в котектическом составе (он соответствует минимуму ликвидуса) содержание SiO_2 больше, чем в андезите, но меньше, чем в даците: $59,55 < \text{SiO}_2 \text{ мол.} \% < 67,53$ или $62,42 < \text{SiO}_2 \text{ вес.} \% < 66,99$. Учитывая, что минимум при 35 кбар, вероятно, расположен ближе к андезиту, чем к дациту, содержание SiO_2 в нем можно определить равным $63 \pm 2 \text{ вес.} \%$. По данным Т.Грина и Рингвуда, содержание SiO_2 на плоскости котектики $60,52 < \text{SiO}_2 \text{ мол.} \% < 65,42$ или $62,0 < \text{SiO}_2 \text{ вес.} \% < 65,6$, т.е. равно $63,8 \pm 1,8$. В сечении базальт - кварц (см. рис. 20) содержание SiO_2 в котектическом составе $62 \pm 1 \text{ вес.} \%$. Эти данные определяют содержание SiO_2 на плоскости котектики в различных ее участках (см. рис. 30), поэтому с достаточной степенью достоверности можно говорить о том, что содержание SiO_2 во всех котектических составах практически постоянно и равно $63 \pm 2 \text{ вес.} \%$.

Это же положение можно сформулировать иначе. При расплавлении любого кварцсодержащего состава системы $Jd - Di - (\text{Ca}, \text{Mg})\text{-Tsch} - \text{SiO}_2$ до тех пор, пока в кристаллическом остатке существует кварц (при содержании $< 63 \text{ вес.} \% \text{ SiO}_2$ в исходном составе) или $\text{Cpx} + \text{Ga}$ (при $> 63 \text{ вес.} \% \text{ SiO}_2$ в составе расплава), содержание SiO_2 остается постоянным: $63 \pm 2 \text{ вес.} \%$

Диаграмма рис. 30 позволяет определить закономерности начальных стадий плавления кварцсодержащих пород щелочноземельной серии или фракционирования соответствующих им расплавов в сухих условиях при 35 кбар. Рассматривать мы будем породы и расплавы более основные, чем котектические ($< 63 \% \text{ SiO}_2$).

Наименьшая температура на плоскости котектики характерна для состава точки M, поэтому фракционирование любых кварцсодержащих расплавов системы $Jd - Di - (\text{Ca}, \text{Mg})\text{-Tsch} - \text{SiO}_2$ ограничено этим составом. Содержание SiO_2 в нем около 63 вес.%, поэтому фракционирование кварцмодальных расплавов пород щелочноземельной серии не может привести к появлению пород, более кислых, чем андезито-дациты. Соотношение других компонентов в составе точки M также соответствует андезито-дацитам.

Расплавление пород, солидусная ассоциация которых представлена Cpx и Q, начинается с появления жидкости, состав которой лежит на плоскости котектики в поле $\text{Cpx} + \text{Q}$; по мере расплавления состав расплава будет двигаться в сторону от точки M, и в нем будут уменьшаться соотношения $Jd : Di$ и $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-Tsch} : Di$. При расплавлении любых исходных составов в котектических расплавах (пока в кристаллическом остатке существует кварц¹) соотношения $Jd : Di$ и $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-Tsch} : Di$ в частичном расплаве меньше соответственно 2 : 8 и 3,5 : 7,5.

Расплавление гранатсодержащих ассоциаций начинается с появления жидкости, состав которой находится на плоскости котектики на линии минимума (совместной кристаллизации Cpx , Ga, и Q). Отношение $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-Tsch} : (Di + Jd)$ в таких жидкостях примерно постоянно (3 : 7). Соотношение $Jd : Di$ зависит от исходного состава, но не может быть больше 8 : 2.

Таким образом, при расплавлении кварцсодержащих пород основного или среднего состава при 35 кбар в сухих условиях пока в кристаллическом остатке существует кварц, образуются жидкости с содержанием $\text{SiO}_2 = 63 \pm 2 \text{ вес.} \%$, а отношения $Jd : Di$, $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-Tsch} : (Di + Jd)$ не более 8 : 2 и 3 : 7.

Выше мы проанализировали закономерности плавления составов, более основных, чем котектические, при давлении 35 кбар. При 25 и 45 кбар эти

¹ Напомним, что в качестве исходных мы рассматриваем только составы, более основные, чем котектические (в составах с содержанием $< 63 \text{ вес.} \% \text{ SiO}_2$ кварц при расплавлении исчезает последним).

закономерности сохраняются (см. рис. 21, 23) несмотря на то, что при 25 кбар в породах присутствует (правда, в незначительных количествах) плагиоклаз. При 45 кбар минимум ликвидуса и начала котектической кристаллизации смещается в сторону андезита. По содержанию SiO_2 смещение минимума ликвидуса, вероятно, не более чем на 1 вес.%. Минимум начала котектической кристаллизации определяет положение линии минимума (mM) на плоскости котектики. Смещение линии минимума в сторону андезита указывает на уменьшение отношения $Jd:Di$, вероятно, до 7,5:2,5. Соответственно смещается и положение точки M .

Если влияние изменения давления в интервале 35 – 25 кбар такое же, как и в интервале 35 – 45 кбар, то можно предположить, что содержание SiO_2 на плоскости котектики при 25 кбар будет на 1 вес.% больше, чем при 35 кбар, а соотношение $Jd:Di$ увеличится до 7:3.

Для 35 кбар было определено, что содержание SiO_2 на плоскости котектики постоянно: 63 ± 2 вес.%, т.е. изменение содержания SiO_2 при увеличении давления до 45 кбар и уменьшении его до 25 кбар входит в пределы принятой нами точности. Поэтому можно отметить следующую особенность разбираемой четверной диаграммы: содержание SiO_2 на плоскости котектики практически не зависит от давления (в интервале 25 – 45 кбар) и равно 63 ± 2 вес.%.

Тогда приходим к следующему выводу. При плавлении в сухих условиях любых кварцсодержащих составов системы $Jd - Di - (\text{Ca}, \text{Mg})\text{-Tsch} - \text{SiO}_2$ с $\text{SiO}_2 < 61-63$ вес.% или фракционировании эквивалентных им составов при давлении 25 – 45 кбар в частичном расплаве содержание SiO_2 не может быть выше 63 ± 2 вес.%. Этот вывод можно сформулировать иначе: при плавлении основных кварцсодержащих пород или фракционировании их расплавов в сухих условиях в интервале давлений 25–45 кбар невозможно получить жидкости, более кислые, чем андезито–дациты.

При значительном расплавлении пород, более основных, чем котектические, состав расплава "уходит" с плоскости котектической кристаллизации, и в кристаллическом остатке исчезает кварц. По мере увеличения степени расплавления содержание кварца в расплаве уменьшается, оно зависит только от содержания кварца в исходном составе и степени плавления (соотношения расплав : кристаллический остаток) и не зависит от содержания остальных компонентов ни в исходном составе, ни в расплаве. Поясним это положение примером.

Пусть расплавляется порода весом 100 г, содержащая 10% кварца. После того, как в кристаллическом остатке исчезнет кварц, в расплаве всегда будет 10 г кварца. Концентрация его в расплаве зависит от количества расплава, а количество расплава определяется степенью расплавления породы. При расплавлении на 50% содержание кварца в расплаве составляет 20% ($10 \text{ г} : 50 \text{ г} \times 100$) и совершенно не зависит от соотношения других компонентов в расплаве и в кристаллическом остатке. Очевидно, что не имеют значения и условия, при которых происходит плавление породы.

Выше говорилось о содержании кварца в частичном расплаве, но содержание кварца и содержание всего SiO_2 – величины, связанные практически прямой зависимостью, вследствие того, что содержания SiO_2 в жадеите, диопсиде и $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ очень близки между собой (соответственно 59, 56, 57 вес.%). Поэтому только изменение содержания молекулы Чермака (29–30% SiO_2) при постоянном содержании кварца может изменить содержание всего кремнезема в расплаве. Однако расчеты показывают, что повышение содержания молекулы Чермака в расплаве от 15 до 25 вес.% изменяет общее содержание SiO_2 не более чем на 2–3%. Поэтому можно считать, что и содержание SiO_2 в частичном расплаве определяется практически только содержанием свободного кремнезема (кварца) в исходной породе и степенью ее плавления.

Если известны содержания кварца в частичном расплаве и в исходном составе, то можно определить степень плавления исходной породы. Это свойство систем с котектической кристаллизацией кварца будет использовано при обсуждении проблемы происхождения пород среднего ряда щелочноземельной серии.

По мере повышения основности частичного расплава, после исчезновения кварца в исходном составе, изменяется соотношение других компонентов. Чтобы установить закономерности изменения состава частичного расплава в интервале плавления от исчезновения кварца до полного плавления, имеющих данных недостаточно. Однако очевидно, что отношение $(Ca, Mg)\text{-Tsch} : (Di + Jd)$, или $T : D$, будет больше при плавлении гранатосодержащих пород, чем безгранатовых. Возможно, это отношение для расплавов гранатосодержащих пород до тех пор, пока состав расплава находится на плоскости $Cpx + Ga + L$ (пока в остатке не исчезнет Cpx или Ga), меняется незначительно. Это предположение основывается на следующих данных. Для котектических расплавов гранатосодержащих пород отношение $T : D$ при 35 кбар равно 3 : 7 (см. рис. 30). В расплаве базальтового андезита (Т.Грин, Рингвуд, 1968), для которого это отношение равно 3,6 : 6,4, при 36 кбар на ликвидусе выделяется гранат. В андезите Т.Грина ($SiO_2 = 60$ вес.%; Green, 1972) ликвидусным минералом является клинопироксен, и отношение $T : D = 2,6 : 7,4$. В кварцевом толците (Т.Грин, Рингвуд, 1968) при таком же давлении на ликвидусе одновременно кристаллизуются гранат и клинопироксен, а разбираемое отношение равно 2,8 : 7,2. Интересно, что при плавлении двухминерального эклогита Лох-Дьюич (см. табл. 15), в котором $T : D = 3 : 7$, при 30 кбар на ликвидусе одновременно выделяются клинопироксен и гранат. Для других базальтовых составов, которые характеризуются выделением на ликвидусе Cpx , при давлении около 30 кбар это отношение меньше 3 : 7 (см. табл. 15). При расплавлении всего граната таких пород состав расплава "уходит" с плоскости $Cpx + Ga + L$, и в нем уменьшается отношение $T : D$. При полном расплавлении породы оно достигает значения, соответствующего исходной породе.

На основании изложенного выше приходим к выводу, что при плавлении в сухих условиях при 35 кбар кварц- и гранатосодержащих пород с отношением $T : D < 3 : 7$ в составе частичного расплава это отношение всегда $\leq 3 : 7$.

Повышение давления способствует расширению поля ликвидусной кристаллизации граната (Т.Грин, Рингвуд, 1968), плоскость $Cpx + Ga + L$ смещается в сторону меньшего значения $T : D$. Уменьшение давления смещает положение этой плоскости в сторону больших значений.

При плавлении безгранатовых кварцсодержащих пород отношение $T : D$ в расплаве меньше 3 : 7 (при 35 кбар), потому что оно меньше и в исходных породах, и в котектических расплавах. Так как после исчезновения кварца в кристаллическом остатке состав расплава "уходит" с плоскости котектики в объем $Cpx + L$, соотношение всех компонентов при различной степени плавления определяется составом исходной породы.

Таким образом, мы проследили, насколько позволили экспериментальные данные, эволюцию состава расплава от начальных стадий до полного плавления исходной породы. Суммируем основные положения.

Плавление кварцсодержащих составов начинается с появления жидкости с 63 ± 2 вес.% SiO_2 независимо от давления (в интервале 25 - 45 кбар), при котором происходит плавление. Такое содержание кремнезема остается постоянным в расплаве до исчезновения кварца в кристаллическом остатке. После того, как расплавится весь кварц породы, содержание кремнезема в расплаве уменьшается и практически зависит только от содержания кварца в исходной породе и степени плавления и не зависит от условий плавления, в частности от давления.

Учитывая изложенное, можно считать, что давление не оказывает существенного влияния на содержание кремнезема в частичных расплавах, оно лишь изменяет соотношение других компонентов. В частности, увеличение давления способствует уменьшению доли молекулы Чермака в частичных расплавах.

Результаты проведенных экспериментов и их интерпретация использованы при обсуждении проблемы происхождения пород среднего состава щелочноземельной серии.

Происхождение средних пород щелочноземельной серии

Полученные нами данные экспериментов позволяют обсуждать следующие аспекты проблемы происхождения магм щелочноземельной серии: 1) возможные родоначальные (исходные) породы; 2) эволюция расплавов при частичном плавлении исходной породы; 3) вероятный состав частичного расплава, способного отделиться от расплавляющейся исходной породы. В этой последовательности и рассмотрим проблему происхождения средних пород.

Источник. Кварцмодальные составы при высоких давлениях отделены от более основных пород термическим барьером. В условиях, соответствующих верхней мантии (~100 км), кварцмодальные расплавы не могут быть производными двухминеральных эклогитов или ультраосновных пород. Большинство современных исследователей считают, что базальтовые расплавы, достигающие поверхности, зародились в верхней мантии. Вполне вероятно, что часть таких расплавов могла закристаллизоваться на глубоких горизонтах, образуя тела различных эклогитов. Если такое предположение верно, представляет интерес определить, какие эклогиты (по минеральному составу) образуют различные типы базальтов.

На рис. 27 приведена построенная по экспериментальным данным диаграмма, позволяющая, с одной стороны, разделить базальты (эклогиты) на бескварцевые и кварцсодержащие, а с другой — вычислить количество кварца в последних. На эту же диаграмму (рис. 31) нанесены фигуративные точки средних составов базальтов различных формаций, по Ю.А. Кузнецову (1964), взя-

Таблица 16

Химические составы и "пироксеновые нормы" различных типов базальтов

Компоненты	I	II	III	IV	V
SiO ₂	50,86	51,28	47,78	49,84	48,16
TiO ₂	1,04	0,97	2,22	2,52	2,91
Al ₂ O ₃	17,73	17,76	15,33	14,09	18,31
Fe ₂ O ₃	3,92	4,15	4,09	3,06	4,24
FeO	6,33	5,50	7,51	8,61	5,89
MnO	0,17	0,18	0,15	0,16	0,16
MgO	5,37	5,77	6,99	8,52	4,87
CaO	9,81	9,49	9,00	10,41	8,79
Na ₂ O	2,69	2,64	2,85	2,15	4,05
K ₂ O	1,00	1,17	1,31	0,38	1,69
<i>Jd</i>	17,64	17,95	22,16	13,39	30,16
(Ca,Mg)- <i>Tsch</i>	22,61	23,24	21,42	20,26	22,34
<i>Di</i> +2 <i>En</i>	20,61	20,83	30,01	34,42	21,71
	39,13	37,98	26,41	31,93	25,79

I — средний состав базальтов андезитовой формации (355 ачализмов); II — средний состав базальтов Камчатки и Курильских островов; III — средний состав базальтов континентальной оливин-базальтовой формации (I-III — по Кутолину, 1972); IV — средний состав толеитов и оливиновых толеитов Гавайских островов; V — средний щелочной базальт подводных вулканов и островов Тихого океана (IV-V — по MacDonald, Katsura, 1964).

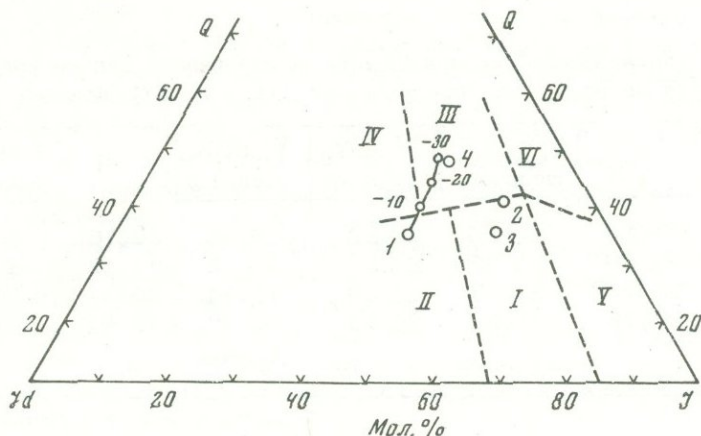


Рис. 31. Положение фигуративных точек средних составов базальтов в "базальтовом" разрезе системы $Jd - Di - (Ca, Mg) - Tsch - SiO_2$ (см. рис. 27). Показано изменение состава среднего щелочного базальта при удалении 10, 20 и 30% щелочей

1-4 - средние составы базальтов: 1 - щелочного базальта островов Тихого океана (MacDonald, Katsura, 1964), 2-3 - океанической и континентальной оливин-базальтовых формаций, 4 - андезитовой формации (2-4 - по Кутолину, 1972). 1-VI - см. рис. 27

тые из работы В.А. Кутолина (1972), а также средние составы базальтов из других работ (табл. 16).

Фигуративная точка среднего состава представляет собой центр "роя" фигуративных точек пород, входящих в данный подсчет. Тем не менее использованы именно средние составы, ибо нас интересует, может ли быть источником образования андезитов-дацитов тип пород, а не его отдельные члены.

Как видно из диаграммы (см. рис. 31), если бы базальты закристаллизовались при давлениях 25 - 45 кбар, базальты андезитовой формации, как и средний базальт Камчатки и Курильских островов (Кутолин, 1972), образовали бы тела кварцевых эклогитов (~5 вес.% кварца); щелочные базальты островов Тихого океана - тела омфацитовых клинопироксенов; базальты океанической и континентальной оливин-базальтовых формаций - тела двухминеральных эклогитов. Из перечисленных типов только базальты андезитовой формации могут быть родоначальными для пород среднего состава щелочноземельной серии.

Встает вопрос, каким образом на больших глубинах могли образоваться тела кварцевых эклогитов. Современные экспериментальные данные по плавлению вероятного состава верхней мантии (пиролита) указывают на возможность образования кварцмодальных расплавов (кварцевых толеитов) только на глубинах до 20 км (Т.Грин, Рингвуд, 1968).

Вероятны два альтернативных решения. Возможно, что погружающаяся в поддвигающих зонах плита океанического дна содержит тела базальтов, соответствующих по составу кварцевым эклогитам, которые отличаются от средних составов базальтов океанического дна большим содержанием кремнезема (~52-53%) и калия (в океанических базальтах обычно 0,1-0,2%).

Другое решение этого вопроса, возможно, заключается или в изменении химизма базальтовых расплавов, возникавших при расплавлении вещества мантии, или в преобразовании уже закристаллизовавшихся эклогитов. Если принять во внимание возможность изменения химизма исходной породы (расплава), то, очевидно, это, в первую очередь, должно относиться к щелочам, так как, согласно Б.Г. Лутцу (1974), наибольшей подвижностью в условиях эклогитовой фации обладают именно щелочи. Поэтому наиболее вероятным процессом изменения химизма при превращении базальт - эклогит или кристалли-

Таблица 17

Изменение "нормативного" состава базальтов различного типа и содержания свободного кремнезема в них при удалении 10, 20, 30% щелочей

Минал	V	V, 10% щелочей	V, 20% щелочей	V, 30% щелочей	III	III, 10% щелочей
<i>d</i>	30,16	26,25	22,22	18,99	22,16	19,41
(Ca, Mg)- <i>Tsch</i>	22,34	22,92	23,57	24,22	21,42	21,92
<i>Di+2En</i>	21,74	20,21	18,69	17,51	30,01	28,66
<i>Q</i>	25,79	30,62	35,52	39,28	26,41	30,01
<i>Q</i> , вес. %	-	1	3-4	5-7	-	-

Таблица 17 (окончание)

Минал	III, 20% щелочей	III, 30% щелочей	IV	IV, 10% щелочей	IV, 20% щелочей	IV, 30% щелочей
<i>d</i>	16,80	14,32	13,39	11,81	10,29	8,73
(Ca, Mg)- <i>Tsch</i>	22,40	22,85	20,26	20,59	20,91	21,02
<i>Di+2En</i>	27,38	26,17	34,42	33,50	32,61	31,45
<i>Q</i>	33,42	36,66	31,93	34,10	36,19	38,80
<i>Q</i> , вес. %	2	4	-	1	2-3	4-5

Q, вес. % - содержание свободного кремнезема (вычисленное); V - средний щелочной базальт; III - средний состав базальтов континентальной оливин-базальтовой формации; IV - средний толеит Гавайских островов.

защиты базальтовой магмы на глубинах, соответствующих стабильности эклогита, является вынос щелочей.

В табл. 17 приведены расчеты составов на пироксеновые миналы тех же базальтов, что и в табл. 16, без 10, 20 и 30% общего количества щелочей. Установлено, что уменьшение содержания щелочей увеличивает количество остаточного кремнезема и в какой-то момент способствует появлению свободного кварца (коусита) в исходных двухминеральных эклогитах или омфацитовых клинопироксенитах. Это вполне понятно, если учесть, что 1 молекула Na_2O связывает в жадеите 4 молекулы SiO_2 , кроме того, уменьшение жадеитового компонента уменьшает и количество избыточного кремнезема, растворенного в клинопироксене.

Графически изменение "нормативного" (в пересчете на пироксеновые нормы) состава показано на рис. 31, а изменение содержания кварца в породе - на рис. 32.

Появление кварца в породе сильно понижает температуру солидуса, как и в системах базальт - андрезит (см. рис. 19) и базальт - кварц (см. рис. 20). Поэтому вынос из твердой породы щелочей может вызвать частичное плавление ее без повышения температуры. Вынос щелочей (естественно, с участием летучих) представляется вполне реальным геологическим процессом, так как он связывает (в генетическом смысле) процессы метаморфизма и магматизма. Возможны два варианта этого процесса: воздействие летучих на твердые породы (эклогиты) или потеря щелочей базальтовой магмой в процессе кристаллизации на глубоких горизонтах, где невозможно образование гидроксилсодержащих фаз. В последнем случае подразумевается, что остаточный расплав (вернее, флюид) содержит значительные количества растворенных щелочей и

постепенно покидает объем, в котором кристаллизуется базальт (кварцевый эглогит). Существующие модели происхождения кварцевых толеитов при расплавлении ультраосновных пород (пиролита), основанные на экспериментальных данных, подразумевают плавление в закрытой системе и ограничены глубиной $-(0 - 20)$ км (Д.Грин, Рингвуд, 1968). Если учесть возможность выноса щелочей из магмы, то кварцсодержащие базальтовые расплавы (кварцевые эглогиты) могут образовываться на больших глубинах, соответствующих глубинам образования магм толеитов, оливиновых толеитов и щелочных базальтов в модели Д.Грина и Рингвуда. Вполне вероятно, что и высокоглиноземистые разновидности базальтов при потере щелочей будут кристаллизоваться в виде кварцсодержащих (кварц-кианитовых) эглогитов.

Таким образом, приходим к выводу, что потеря щелочей базальтами (эглогитами) разных типов преобразует их в кварцсодержащие разновидности, при расплавлении которых могут образоваться жидкости с содержанием SiO_2 , соответствующим средним породам.

В типичных средних породах щелочноземельной серии (андезитах) отношение $\text{K}:\text{Na}$ примерно $0,3 - 0,4$ (табл. 18). Следовательно, в исходных породах, при расплавлении которых образуются такие расплавы, это отношение должно быть примерно таким же (или даже большим), потому что и Na , и K

Таблица 18

Средние химические составы андезитов и пересчет этих составов на "пироксеновые" нормы

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO_2	59,59	54,20	58,68	58,65	58,05	58,31
TiO_2	0,77	1,31	0,81	0,79	1,10	1,71
Al_2O_3	17,31	17,17	17,29	17,43	17,15	13,77
Fe_2O_3	3,33	3,48	2,97	3,21	3,30	3,37
FeO	3,13	5,49	3,96	3,48	2,54	6,48
MnO	0,18	0,15	0,12	0,10	0,13	0,23
MgO	2,75	4,36	3,14	3,28	2,16	2,27
CaO	5,80	7,92	7,13	6,26	5,13	5,58
Na_2O	3,58	3,67	3,24	3,89	4,57	3,91
K_2O	2,04	1,11	1,27	1,99	3,60	1,88
H_2O	1,26	0,86	1,20	1,06	1,64	1,01
P_2O_5	0,26	0,28	0,17	0,18	0,43	0,46
<i>Jd</i>	20,28	21,13	16,53	22,04	31,84	22,52
<i>(Ca, Mg)-Tsch</i>	14,07	17,71	15,64	14,34	10,95	9,91
<i>Di+2 En</i>	6,72	15,48	8,84	8,90	7,46	11,94
<i>Q</i>	58,93	45,68	58,99	54,72	49,75	55,63

1 - средний состав по Дэли; 2 - средний состав по Ноккольдсу; 3-6 - средний состав по Мак-Берни (1972): 3 - известковые андезиты островных дуг, 4 - известково-щелочные андезиты окраин континентов, 5 - щелочно-известковые андезиты внутриконтинентальных районов, 6 - обогащенные Fe "андезиты", айсландиты и др. океанов, внескладчатых континентальных областей.

входят в один и тот же минерал (клинопироксен). При расплавлении породы они будут практически одновременно переходить в расплав.

Если использовать этот критерий, то не могут быть источником для образования андезитовых расплавов океанические базальты, так как для них отношение $K:Na = 0,2 - 0,07$ (MacDonald, Katsura, 1964; Engel et al., 1965; Кутолин, 1972).

Эволюция состава расплавов, образующихся при частичном плавлении кварцевых эклогитов, и вероятный состав магмы, способной отделиться от кристаллического осадка. Проанализируем составы типичных андезитов, чтобы установить генетическую связь их с кварцевыми эклогитами. В табл. 13 приведены средние составы андезитов и расчет этих составов на пироксеновые нормы. Напомним, что в сухих условиях на плоскости котектической кристаллизации при 25 ~ 45 кбар содержание $SiO_2 = 63 \pm 2$ вес.%, или 62-63 мол.% (в пересчете на пироксеновые нормы).

Как видно из табл. 18, содержание SiO_2 в типичных андезитах меньше, чем характерно для плоскости котектической кристаллизации, т.е. в сухих условиях на линии ликвидуса в этих породах кварц появиться не может. Поэтому расплавы таких андезитов должны сосуществовать с бескварцевым остатком. Изменятся ли эти выводы, если допустить плавление таких андезитов в присутствии воды? Экспериментальные работы по плавлению пород среднего состава в присутствии воды проведены лишь Т.Грином и Рингвудом с андезитом и риодацитом при давлениях до 36 кбар и Штерном и Уайли с породами ряда базальт - риолит при 30 кбар. Результаты этих опытов свидетельствуют о том, что при возрастании в системе содержания воды поверхность котектической кристаллизации смещается в сторону более кислых составов.

При содержании 2% воды фигуративная точка риодацита Т.Грина и Рингвуда находится на поверхности котектической кристаллизации (на ликвидусе при 36 кбар одновременно выделяются Ga и Q), при 5 и 10% воды на ликвидусе выделяется гранат. Следовательно, составы, находящиеся на поверхности котектической кристаллизации, содержат больше 69 вес.% SiO_2 . По Штерну и Уайли, котектические составы при 2% воды имеют 68 вес.% SiO_2 , при 5 и 10% соответственно - 72 и 73 вес.% SiO_2 . Таким образом, расплавы типичных андезитов и в водных условиях должны сосуществовать с бескварцевыми кристаллическими остатками.

Это позволяет использовать упомянутое ранее свойство диаграмм с котектической кристаллизацией: содержание SiO_2 в частичном расплаве, сосуществующем с бескварцевым остатком, определяется практически только содержанием кварца в расплавляющемся составе и степенью плавления. Содержание SiO_2 , нормативного или модалного кварца, является главным признаком при классификации пород щелочноземельной серии. Приходим к выводу, что тип магмы, генерирующейся при частичном плавлении кварцсодержащих эклогитов, определяется только содержанием кварца в исходной породе и степенью ее расплавления, необходимой для того, чтобы образовавшийся расплав отделился от кристаллического остатка.

Если расплавление исходной породы происходит в закрытом объеме, то может быть достигнута 100%-ная степень сплавления, образовавшаяся магма будет иметь состав исходного кварцевого эклогита (базальтовый). В открытом объеме, когда существует канал, по которому отделяющаяся магма удаляется от участка ее зарождения, тип ее зависит от того, при каком соотношении расплав - остаток магма отделится от остатка.

Механизм сегрегации магматического расплава от кристаллического остатка все еще остается предметом дискуссии, однако большинство исследователей принимают, что расплав отделяется тогда, когда он составляет 20-40% породы (Т.Грин, Рингвуд, 1968). Эта величина, несомненно, определяется реологическими свойствами частичного расплава и всей системы расплав + остаток, а в реальной геологической обстановке - и тектоническими условиями (наличием структур, по которым магма может удаляться из очага магмообразования).

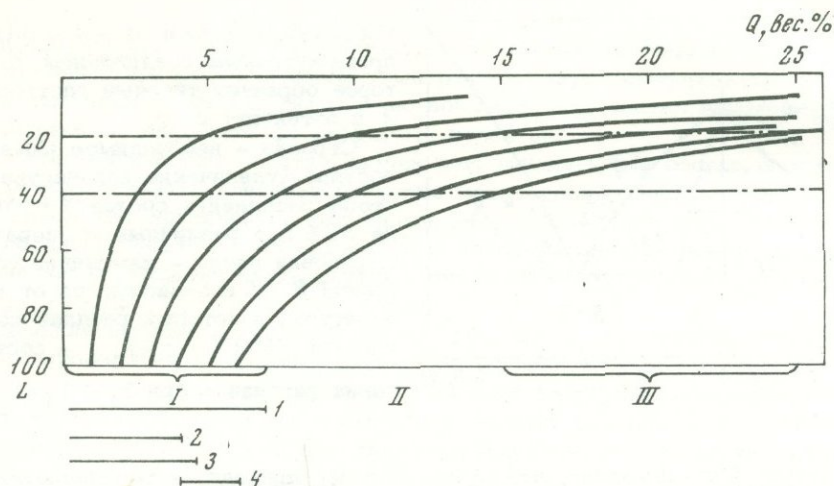


Рис. 32. Изменение содержания свободного кремнезема (кварца) в расплаве при различной степени плавления исходного базальта с 1-6% свободного кремнезема

L — степень расплавления (в вес.%); штрихпунктирными линиями отмечена область 20-40% степени плавления; I — базальты (49-52% SiO_2); II — андезит-базальты (52-56% SiO_2); III — андезиты (56-62% SiO_2)

1 — щелочной базальт без 7-30% щелочей; 2 — базальт континентальной оливин-базальтовой формации без 15-30% щелочей; 3 — базальт океанической формации без 10-30% щелочей; 4 — базальт андезитовой формации

Вероятно, наиболее существенно влияние вязкости частичного расплава. По мере расплавления кварцевого эглогита состав расплава изменяется от кислого к основному, поэтому проследим, как меняется вязкость таких расплавов. Наиболее полные данные имеются для атмосферного давления. Они показывают, что вязкость резко уменьшается от риолитов до андезитов (от $\sim 10^6$ до $10^2 - 10^3$ пз), а в ряду андезит — базальт изменение вязкости менее значительно (от 10^2 до $n \cdot 10 - n \cdot 10^2$ пз). Можно предполагать, что увеличение давления не может изменить этой картины, так как давление мало влияет на вязкость. Вследствие того, что присутствие воды снижает вязкость по одинаковым законам как в базальтовых, так и в гранитных расплавах (Хитаров, Лебедев, 1974), закономерность, выявленная для сухих условий, будет характерна и для случая присутствия летучих.

Из этих данных можно сделать вывод, что если вязкость частичного расплава играет решающую роль при сегрегации его от кристаллического остатка, то наиболее вероятный состав отделяющихся магм — андезитовый или более основной независимо от давления и от содержания летучих.

Рассмотрим теперь, насколько нужно расплавить наиболее вероятные составы кварцевых эглогитов, чтобы получить расплавы, содержащие 54 - 64% SiO_2 (ряда андезитовые базальты — дациты). Результаты приведены на рис.32.

Если принять, что минимальное количество расплава, которое может отделиться от остатка, составляет 20% (Т.Грин, Рингвуд, 1968), то при расплавлении пород, которые приняты в качестве родоначальных, невозможно получить магмы, более кислые, чем андезиты, независимо от того, при каких условиях происходит плавление. В этом случае мы приходим другим путем к тому же выводу, что и при использовании данных по вязкости расплавов.

Графики рис. 32 позволяют определить, какие составы будут иметь магмы при различной степени расплавления исходных кварцевых эглогитов с разным содержанием кварца. Количество кварца в породе зависит от того, сколько вынесено щелочей из бескварцевой исходной породы. Возникает вопрос, какое количество щелочей необходимо вынести, чтобы образовалось то количество

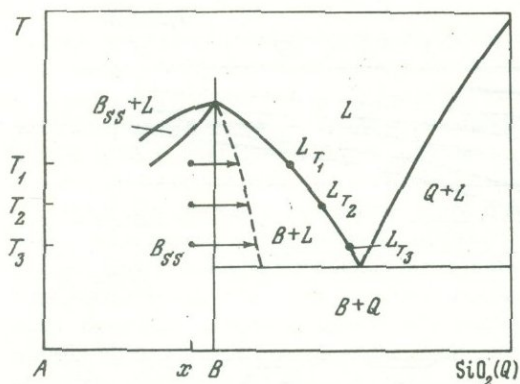


Рис. 33. Система $B - A - \text{SiO}_2$ с промежуточным соединением B , которое образует твердые растворы с A и эвтектику с Q

Стрелки - необходимое изменение состава (увеличение количества SiO_2), чтобы расплавить состав $x + n\text{SiO}_2$ на 33% при различных температурах; штриховая линия - изменение состава смесей $B + L$ в зависимости от температуры, в которых расплав составляет 33%; $L_{T_1} - L_{T_3}$ - составы таких расплавов при $T_1 - T_3$

магмы (выше было показано, что вынос щелочей приводит к расплавлению породы), при котором она может отделиться от кристаллического остатка, и каков будет ее состав. В данном случае главным параметром будет температура. Чем выше первоначальная температура бескварцевой исходной породы (предполагается, что все последующие процессы происходят без изменения температуры), тем меньшее количество щелочей необходимо удалить из нее, чтобы начала сегрегироваться магма, и тем более основной состав она будет иметь. Это положение можно доказать на простом примере.

Пусть система $A - \text{SiO}_2$ (рис. 33) содержит соединение B , которое образует с A твердые растворы, а с SiO_2 - эвтектику. Примем в качестве исходного состав X , который при температуре $T_1 - T_3$ находится в твердом состоянии. Рассмотрим, какое количество SiO_2 необходимо прибавить к этому составу, чтобы перевести систему в состояние, когда в ней содержится какое-то определенное количество (n) расплава при разных температурах. На рис. 33 в качестве примера показана линия (штриховая) фигуративных составов, в которых при разных температурах количество расплава составляет 33%. Чем при более высокой температуре находится исходный состав X , тем меньшее количество кварца необходимо прибавить для расплавления состава $X + Q$ на 33% и тем более основной состав будет иметь частичный расплав. Так как в нашем случае количество добавочного кварца связано с количеством выносимых щелочей, то мы приходим к заключению, изложенному выше.

Резюмируя анализ результатов экспериментов и гипотетические построения, можно предположить следующую схему образования кварцсодержащих пород щелочноземельного ряда. В первую стадию при расплавлении вещества мантии генерируются расплавы, соответствующие толеитовым базальтам - щелочным, высокоглиноземистым или оливиновым. Кристаллизация таких магм на глубинах, где плагиоклазы неустойчивы, при температуре T приведет к образованию тел соответственно омфацитовых клинопироксенитов, кианитовых и двухминеральных эклогитов. Принимается, что температура T ниже солидуса соответствующей системы базальт - флюид.

На следующем этапе роль флюидов в рамках данной схемы сводится к выносу щелочей из твердой породы и преобразованию ее в кварцсодержащую разновидность. Появление свободного кварца приведет к скачкообразному падению температуры солидуса, т.е. расплавлению породы. Так как плавление в кварцсодержащих системах происходит по котектической схеме, то кварц сразу же переходит в расплав. Состав первичных (котектических) расплавов соответствует примерно риодацитам, однако количество такого расплава невелико, и он не сможет отделиться от кристаллического остатка. Поэтому процесс выноса щелочей из системы (безразлично откуда - из твердой фазы или из расплава) и увеличение количества свободного кремнезема в системе продолжают до тех пор, пока количество расплава не достигнет той величины, при которой магма способна отделиться от кристаллического остатка. В общем виде чем выше температура T , тем меньшее количество щелочей необходимо удалить

из исходного состава, чтобы получить необходимое количество расплава. Соответственно при более высокой температуре будут генерироваться магмы более основного состава. Выше было показано, что состав вероятных магм изменяется от андезитов до кварцевых толеитов.

В кристаллическом остатке кварца нет: минеральный состав реститов будет соответствовать клинопироксенитам или двухминеральным эклогитам. Для них характерно критическое насыщение SiO_2 . Естественно, что составы реститов обеднены щелочами по сравнению с исходным эклогитом, в меньшей мере изменится содержание двухвалентных металлов и SiO_2 , очень мало содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Образование кислых магм (дацитов, риодацитов и риолитов), вероятно, связано с процессами фракционирования андезитовых и, может быть, более основных магм с отсадкой эклогитовых ассоциаций на глубоких горизонтах.

В рамках этой же схемы возможен и вариант без промежуточной кристаллизации базальтовых магм, зародившихся при плавлении вещества мантии.

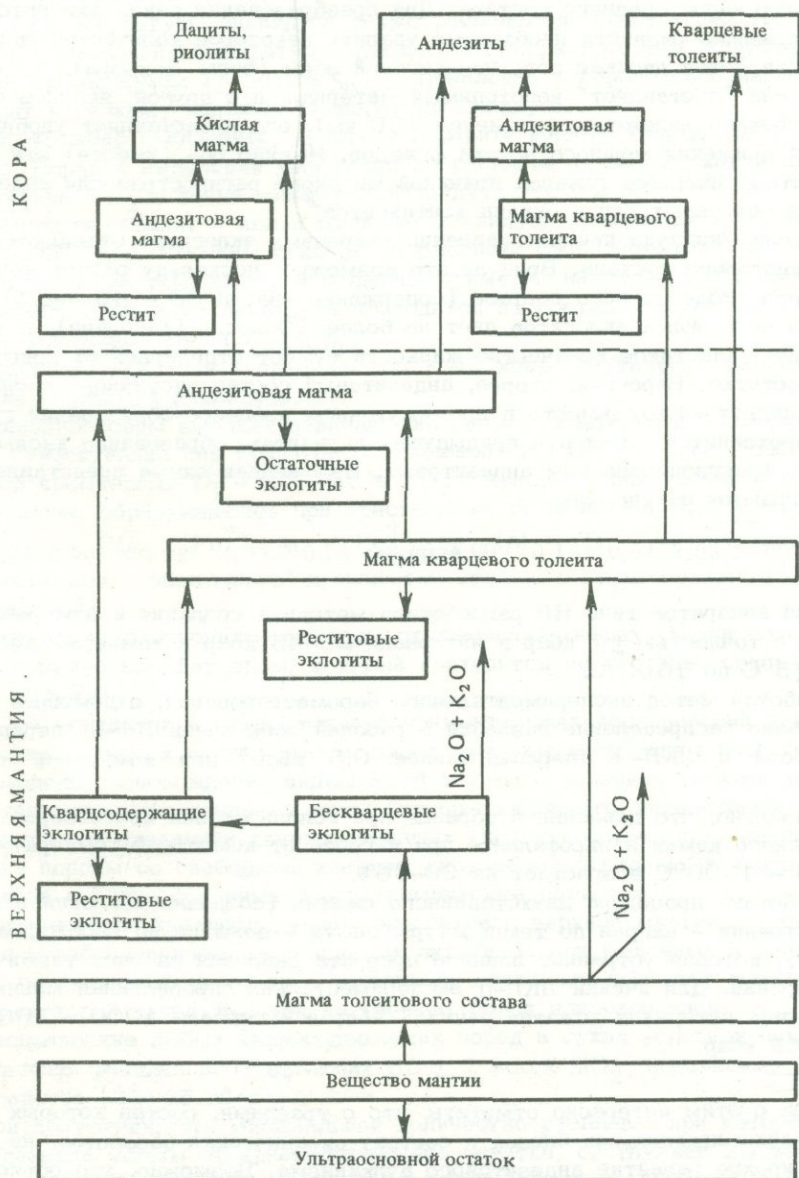


Рис. 34. Схема образования пород щелочноземельной серии

Вынос щелочей из поднимающейся магмы (например, за счет более быстрого подъема флюидной фазы с растворенными щелочами) преобразует ее в кварц-содержащие разновидности. Фракционирование такой преобразованной магмы приведет к возникновению андезитовых или более основных расплавов. Андезитовые магмы могут фракционировать в сторону более кислых - дацитовых или риодацитовых.

Такой вариант настоящей схемы представляет модификацию известной модели Рингвуда (Ringwood, 1974) происхождения пород щелочноземельной серии в районах островных дуг и окраин континентов. В модели Рингвуда пространственно разобщены процессы генерации базальтовых магм и плавление кварцевых эклогитов, в которые преобразуются эти базальты. Предлагаемая схема вносит некоторые изменения в модель Рингвуда. Базальты океанической коры перекристаллизовываются не в кварцевые эклогиты, а в двухминеральные эклогиты или омфацитовые клинопироксениты, т.е. простое плавление таких пород за счет погружения на глубокие горизонты не может привести к появлению магм среднего состава. Для преобразования таких эклогитов в кварцсодержащие разновидности необходимо удалить некоторое количество щелочей. Здесь проявляется двоякая роль поддвиговой зоны (зоны Беньофа). С одной стороны, она "поставляет" необходимый материал, а с другой, являясь структурой глубокого заложения (не менее 750 км), она представляет удобный канал для движения мощного потока флюидов. Именно оба (вместе) эти фактора, вероятно, являются главной причиной широкого распространения андезитов в районах островных дуг и окраин континентов¹.

В модели Рингвуда при расплавлении кварцевых эклогитов отделяются магмы риодацитового состава. Вряд ли это возможно, поскольку расчет количества расплава риодацитового состава (содержание кварца 35 - 40 вес.%) при плавлении возможных эклогитов дает не более 10 вес.% (расплава), и трудно представить, как такое количество жидкости сумеет отделиться от кристаллического остатка. Вероятен, скорее, андезитовый состав частичного расплава. Тогда отпадает необходимость в промежуточном процессе образования гранатовых пироксенитов. Как и в предыдущих вариантах, образование кислых магм связано с фракционированием андезитовых. Изложенная схема представлена в виде диаграммы на рис. 34.

ВЫВОДЫ

1. Для аппаратов типа НЛ разработана методика создания и измерения давления с точностью ± 1 кбар в интервале 25-45 кбар и температуры с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ до 1600°C .

Разработан метод экспериментального барометрирования, с помощью которого изучено распределение давления в рабочей зоне ячеек ЛК-II (перепад до 1,75 кбар) и ЛКП-II (перепад менее 0,5 кбар) при комнатной температуре.

Установлено, что давление в образце при использовании контейнеров из литографского камня и пиррофиллита при нагреве от комнатной температуры до $1200 - 1600^\circ\text{C}$ возрастает на 20-60%.

Разработана процедура двухстадийного сжатия (создание давления в холодном состоянии - нагрев до температуры опыта - дожатие до необходимой величины), которая устраняет влияние прироста давления за счет термического расширения. Для ячейки ЛКП-II экспериментально определенная минимальная величина интервала дожатия равна 7 кбар в интервале $1000 - 1600^\circ\text{C}$ и 25 - 45 кбар.

1

В связи с этим интересно отметить, что с траппами, состав которых по содержанию кремнезема близок к составу океанических базальтов, не связано широкое развитие андезитового вулканизма. Возможно, это объясняется отсутствием глубокозаложённых (планетарных) структур, подобных зонам Беньофа.

Создана конструкция нагревателя для аппаратов с твердой сжимаемой средой, позволяющая создавать температурные поля заданной конфигурации, особенно изотермические. Методом материала-свидетеля установлено изотермическое распределение температуры в образце в пределах $< 10^{\circ}\text{C}$ (ячейка ЛКП-11).

2. Экспериментально изучено плавление базальта, андезита, дацита и липарита в сухих условиях при давлениях 25 – 45 кбар: определены температуры ликвидуса, солидуса и минеральный состав кристаллизующихся ассоциаций.

При 25 кбар базальт кристаллизуется в виде ассоциации клинопироксен+плагиоклаз+гранат, тогда как остальные породы образуют кварцсодержащие ассоциации. Минимум температуры ликвидуса приходится на состав, промежуточный между андезитом (ликвидусный минерал – клинопироксен) и дацитом (ликвидусный минерал – кварц), содержащий ~ 63 вес.% SiO_2 .

При 35 кбар базальт в субликвидусе и вблизи солидуса кристаллизуется с образованием только клинопироксена, который ниже 1410°C разлагается с выделением граната. Остальные породы образуют кварцсодержащие ассоциации. Минимум температуры ликвидуса также расположен между андезитом и дацитом. Максимальной температурой ликвидуса обладает состав, критически насыщенный кремнеземом ($\sim 51,5\%$ SiO_2). Появление в породе свободного кварца приводит к резкому падению температуры солидуса.

При 45 кбар в андезите, даците и липарите вместо кварца кристаллизуется коусит. Порядок выделения минералов из расплава такой же, как и при 35 кбар. Содержание SiO_2 в точке минимума ликвидуса ~ 62 вес.%.

В сечении базальт – кварц минимум ликвидуса приходится на состав с ~ 62 вес.% SiO_2 . Составы с кварцсодержащими субсолидусными ассоциациями характеризуются температурой солидуса примерно на $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ ниже, чем у базальта. Максимум ликвидуса приходится на состав, критически насыщенный кремнеземом ($\sim 51,5\%$ SiO_2).

Изменение давления в пределах 25 – 45 кбар практически не меняет положение минимума ликвидуса.

Клинопироксены высоких давлений обладают значительной изоморфной емкостью относительно как гранатовых компонентов ($16,7\%$ Al_2O_3), так и избыточного кремнезема ($8\text{--}8,5$ вес.% SiO_2). Кристаллохимическая формула клинопироксена, образующегося при кристаллизации базальта: $(\text{Na}_{0,23}\text{K}_{0,08}\text{Ca}_{0,38} \times \text{Mg}_{0,21})_{0,90}(\text{Mg}_{0,23}\text{Fe}_{0,11}^{2+}\text{Al}_{0,54}\text{Fe}_{0,12}^{3+})_{1,00}(\text{Al}_{0,14}\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{1,83})_{2,00}\text{O}_{6,00}$. Растворимость "избыточного" кремнезема связана с существованием минала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$.

Бескварцевые эклогиты отделены от кварцсодержащих (коуситсодержащих) пород термическим барьером, который приходится на составы, содержащие 51 – 52% SiO_2 .

3. На основании проведенных экспериментальных исследований и использования литературных данных рассмотрены возможные варианты петрогенетической модели происхождения андезитовой магмы в условиях верхней мантии.

Генерация кварцмодальных магм (кварц-толеитовых, андезитовых) возможна только при плавлении кварцсодержащих (коуситсодержащих) эклогитов, поскольку породы со свободным кварцем (коуситом) отделены от бескварцевых эклогитов и более основных пород термическим барьером.

Формирование кварцсодержащих эклогитов в верхней мантии, вероятно, связано с преобразованием бескварцевых эклогитов или щелочных и толеитовых магм, генерирующихся за счет частичного плавления вещества мантии, при выносе некоторой части щелочей из твердых пород или расплавов.

Расплавление любых кварцсодержащих пород в сухих условиях начинается с появления расплавов, содержащих 63 ± 2 вес.% SiO_2 , независимо от глубины процесса (25–45 кбар).

При допущении, что минимальное количество расплава, при котором возможно отделение магмы от кристаллического остатка, составляет 20 вес.%, невозможно при плавлении вероятных родоначальных пород получить магмы более

кислые, чем андезитовые, независимо от глубины (давления в пределах 25–45 кбар) процесса, качественного и количественного состава флюидной фазы.

Образование более кислых пород, чем андезиты, связано с фракционированием андезитовой магмы в присутствии летучих компонентов в пределах коры и верхней мантии.

ЛИТЕРАТУРА

- Бойд Ф.Р., Ингленд Дж.Л. Система энстатит – пиррол. – В кн.: Петрология верхней мантии. "Мир", 1968.
- Бутузов В.П., Безруков Г.Н., Давыденко А.Г., Литвин Ю.А. Экспериментальное изучение распределения температуры в рабочей камере установок высокого давления. – В кн.: Физико-механические свойства горных пород верхней части земной коры. "Наука", 1968.
- Геншафт Ю.С., Лившиц Л.Д., Рябинин Ю.К. Определение параметров состояния твердых тел при высоких давлениях методом смещения поршня. – Прикл. механ. и техн. физ., 1962, № 5.
- Герасимович Г.В., Вишневецкий Э.Б., Ляшенко А.Ф. Ячейка для измерения сверхвысоких давлений. – Синтетич. алмазы, 1973, № 3, 4.
- Горшков Г.С. Новая глобальная тектоника и вулканизм. – В кн.: Геодинамика, магмообразование и вулканизм. Петропавловск-Камчатский, 1974.
- Грин Д.Х., Рингвуд А.Е. Происхождение базальтовых магм. – В кн.: Петрология верхней мантии. "Мир", 1968.
- Грин Т.Х. Опыты при высоких давлениях, касающиеся генезиса анортозитов. – В кн.: Происхождение главных серий изверженных пород по данным экспериментальных исследований. "Недра", 1970.
- Грин Т.Х., Рингвуд А.Е. Происхождение магматических пород известково-щелочного ряда. – В кн.: Петрология верхней мантии. "Мир", 1968.
- Грин Т.Х., Рингвуд А.Е. Кристаллизация базальтов и андезитов в водных условиях при высоком давлении. – В кн.: Происхождение главных серий изверженных пород по данным экспериментальных исследований. Л., "Недра", 1970.
- Жариков В.А., Иванов И.П., Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Экспериментальные исследования плавления изверженных пород щелочноземельной серии при давлении 35 кбар. – Докл. АН СССР, 1974, 219, № 2.
- Заварицкий А.К. Изверженные горные породы. Изд-во АН СССР, 1961.
- Заварицкий А.К., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
- Ито К., Кеннеди Дж.К. Экспериментальное изучение перехода базальт – гранатовый гранулит – эклогит. – Геохимия, 1972, № 4.
- Ито К., Коэн Л.Х., Кеннеди Д.К. Плавление и фазовые соотношения в безводных базальтах при давлении до 40 кбар. – В кн.: Происхождение главных серий изверженных пород по данным экспериментальных исследований. Л., "Недра", 1970.
- Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Устройство электроконтактного нагрева для создания высокотемпературных полей в аппаратах сверхвысокого давления. Авт. свид. № 443786. Бюлл. изобретений, 1974, № 35.
- Йодер Х.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. "Мир", 1965.
- Кузнецов Ю.А. Главнейшие типы магматических формаций. "Недра", 1964.
- Куголин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. Новосибирск, "Наука", 1972.
- Лутц Б.Г. Петрология глубинных зон континентальной коры и верхней мантии. "Наука", 1974.
- Мак-Берни А.Р. Андезитовый и риолитовый вулканизм складчатых поясов. – В кн.: Земная кора и верхняя мантия. "Мир", 1972.
- Мишинский Д.С. Теория и методика расчета многокомпонентных аппаратов сверхвысокого давления с упругопластической средой. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1964.
- Молчанова В.А. Экспериментальные исследования физико-химических условий минералообразования в кимберлитах. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1973.
- Островский И.А. О методике исследования фазовых равновесий при сверхвысоких давлениях (P–T диаграмма SiO₂). – Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 8.
- Островский И.А. Расчет высокотемпературных равновесий плотных модификаций кремнекислоты и выводы для геологии и сейсмологии. – Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 10.
- Рябинин Ю.Н. Некоторые результаты исследований свойств вещества при высоких давлениях и температурах, представляющие интерес для геофизики. –

- Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 8.
- Рябинин Ю.Н., Петров В.П., Марков В.И., Лившиц Л.Д., Делицин И. Дальнейшие сведения об условиях образования плотных модификаций кремнезема при высоких давлениях и температурах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 8.
- Самсонов Г.В., Ерошенко А.И., Островерхов В.И., Крат В.А., Дубовик Г.В. Карбонитрид бора - высоко-температурный электроизоляционный и огнеупорный материал. - Порошковая металлургия, 1972, № 12 (120).
- Сирота И.Н., Мазуренко А.М., Шипило В.Б. Получение сверхвысоких давлений при высоких температурах для физических исследований. - Вестн. АН БССР, серия физ.-мат. наук, 1970, № 4.
- Соболев Н.В., Кузнецова И.К. Новые данные по минералогии эколгитов из кимберлитовых трубок Якутии. - Докл. АН СССР, 1965, 163, № 2.
- Ступаков Е.П., Литвин Ю.А. Автоматическое прецизионное управление тепловым режимом в аппаратах сверхвысокого давления. - Приборы и техника эксперимента, 1973, № 5.
- Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б. Вязкость базальта при высоких параметрах $P-T$. - В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. Тбилиси, 1974.
- Хитаров Н.И., Пугин В.А., Слуцкий А.В. Плавление и кристаллизация кварцевого толеита при высоких давлениях и эволюция толеитовых магм в глубинных условиях. - Геохимия, 1972, № 4.
- Хитаров Н.И., Пугин В.А., Слуцкий А.В., Солдатов И.А., Ревин Н.И. Оливиновый толеит, его плавление и эволюция в $P-T$ условиях эксперимента. - Геохимия, 1972, № 12.
- Хитаров Н.И., Слуцкий А.В., Пугин В.А., Ревин Н.И., Солдатов И. Высокоглиноземистый базальт, механизм его плавления и кристаллизации на больших и малых глубинах. - Геохимия, 1971, № 9.
- Akella J. Friction measurement in solid-media, high-pressure apparatus. - Carnegie Inst., Wash. Yearb., 1974, 73, p. 606-609.
- Baker E.K. Calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres. - Chem. Soc. J., 1962, N 464.
- Ballhausen C. Hochdruck-Hochtemperatur Verfahren in Wissenschaft und Technik. - VDI-Zeitschr., 1963, 15, S. 617.
- Bell R.M. Соотношения при плавлении жадитового состава при высоких давлениях. - В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. "Недра", 1971.
- Bell R.M., Davis B.T.C. Диаграмма $T-x$ системы $Di-Jd$. - В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. "Недра", 1971.
- Bell P.M., Boyd F.R., England J.H. Effects of hydrostatic pressure on Pt/Pt 10% Rh and chromel-alumel thermocouples. - Sympos. on Accurate Characterization of High-Pressure Environment. Maryland, N.B.S., 1970.
- Bell P.M., Mao H.K., England J.L. A discussion of pressure distribution in modern solid-pressure-media apparatus. - Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1971, 70, p. 277-281.
- Boyd F.R., England J.L. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. - J. Geoph. Res., 1960, 65, p. 741-748.
- Boyd F.R., England J.L. Effect of pressure on the melting point of diopside, $CaMgSi_2O_6$ and albite, $NaAlSi_3O_8$ in the range up to 50 kilobars. - J. Geoph. Res., 1963, 68, p. 311-323.
- Boyd F.R., England J.L., Davis B.T.C. Effect of pressure on melting and polymorphism of enstatite, $MgSiO_3$. - J. Geoph. Res., 1964, 69, p. 2101.
- Boyd F.R., Bell P.M., England J.L., Gilbert M.C. Pressure measurements in single-stage apparatus. - Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1967, 65, p. 410-414.
- Clark S.P., Schairer G.F., Neufville J., de. Phase relations in the system $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ at low and high pressure. - Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1962, 61.
- Cohen L.H., Klement W. High-low quartz inversion: determination to 35 kilobars. - J. Geoph. Res., 1967, 72, N 16, p. 4245-4251.
- Davis B.T.C. Система энстатит - диопсид при давлении 30 кбар. - В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. "Недра", 1969.
- Davis B.T.C. Система $Di-Fe-Py$. - В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. "Недра", 1971.
- Engel A.E.J., Engel C.G., Havens R.J. Chemical characteristics of oceanic basalts and the upper mantle. - Bull. Geol. Amer., 1965, 76, N 7.
- Eskola P. On the eclogites of Norway. - Videnskaps Skr. J., Kristiania, I, Mat. Nat. kl., 1921, N 8.
- Green T. Crystallization of calc-alkaline andesite under controlled high-pressure hydrous conditions. - Contr. Miner. Petrol., 1972, 34, p. 150-166.
- Green T.K., Ringwood A.E., Major A. Friction effects and pressure calibration

- in a piston-cylinder apparatus at high pressure and temperature. — *J. Geoph. Res.*, 1966, 71, N 14.
- Green T.H., Ringwood A.E. Crystallization of garnet-bearing rhyodacite under high pressure conditions. — *J. Geop. Res. Australia*, 1972, 19, p. 203–212.
- Hedge C.E. Variations in radiogenic strontium found in volcanic rocks. — *J. Geoph. Res.*, 1966, 71, p. 6119–6126.
- Holm J.H., Kleppa O.J., Westrum E.F. Thermodynamics of polymorphic transformation in silica. Thermal properties from 5 to 1070°K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1967, 31, N 12.
- Irving A.E., Wyllie P.J. Melting relationships in CaO–CO₂ and MgO–CO₂ to 36 kilobars with comments on CO₂ in the mantle. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, 20, p. 220–225.
- Ito K., Kennedy G.C. An experimental study of the basalt – garnet granulite – eclogite transition. — In: *Structure and physical properties of the Earth's crust*, Washington, 1972, p. 303–314.
- Johannes W., Bell P.M., Mao H.K. et al. An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite-breakdown reaction. — *Contr. Miner. Petrol.*, 1971, 32, N 1.
- Kitahara S., Kennedy G.C. The quartz-coesite transition. — *J. Geoph. Res.*, 1964, 69, N 24, p. 5295–5400.
- Klement W., Jayagarman A., Kennedy G.C. Transformation in mercury at high pressures. — *Phys. Rev.*, 1963, 131, N 1.
- Kuno H. High-alumina basalt. — *J. Petr.*, 1960, 1, N 1.
- Kushiro J. Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressures. — *Miner. Soc. Amer. Spec. Paper*, 1969, N 2.
- Kushiro J., Syono Y., Akimoto S. Melting of peridotite nodule at high water pressure. — *J. Geoph. Res.*, 1968, 73, p. 6023–6029.
- Kushiro J., Shinizu N., Nakamura V., Akimoto S. Composition of coexisting liquid and solid phases formed upon melting of natural garnet and spinel lherzolites at high pressures: a preliminary report. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, 14, N 1.
- Lindsley D.K. P–T диаграмма для части K₂–SiO₂. — В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. "Недра", 1971.
- Mac Donald G.A., Katsura T. Chemical composition of Hawaiian lavas. — *J. Petr.*, 1964, 5, N 1.
- Mao H.K. The system jadeite (NaAlSi₂O₆) – anortite (CaAl₂Si₂O₈) at high pressures. — *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1970, 69, N 1.
- Mao H.K., Bell P.M. Behaviour of thermocouples in the single-stage piston-cylinder apparatus. — *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1970, 69, p. 207–216.
- Mao H.K., Bell P.M. Composition of clinopyroxene in the system NaAlSi₂O₆ – CaAl₂Si₂O₈. — *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1971, 70, p. 71.
- 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. Wash. Yearb.*, 1971, 70, p. 281–287.
- Nicholls J.A. Liquids in equilibrium with peridotitic mineral assemblages at high water pressures. — *Contr. Miner. Petrol.*, 1974, 45, N 4.
- Nicholls J.A., Ringwood A.E. Production of silica-saturated tholeiitic magmas in island arcs. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, 17, p. 243–246.
- Nicholls J.A., Ringwood A.E. Effects of water on olivine stability in tholeiites and the production of silica saturated magmas in the island arc environment. — *J. Geol.*, 1973, 81, N 2.
- Nicholls J.A., Ringwood A.E. A possible mantle origin for andesitic magmas. Discussion of paper by Nicholls and Ringwood: 2. Reply of opening discussion. 4. Final reply. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1974, 21, p. 221–229.
- O'Hara M.J. Melting of garnet peridotite and eclogite at 30 kilobars. — *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1963, 62, N 1.
- O'Hara M.J. Разрез диопсид – пироп при давлении 30 кбар. — В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. "Недра", 1969.
- Pushkar P.D. Strontium isotope ratios in volcanic rocks of the island arc areas. — *J. Geoph. Res.*, 1968, 73, p. 2701–2714.
- Ringwood A.E. The petrological evolution of island arc systems. — *J. Geol. Soc. London*, 1974, 130, N 3.
- Stern C.R., Wyllie P.J. Melting relations of basalt – andesite – rhyolite – H₂O and a pelagic red clays at 30 kb. — *Contr. Miner. Petrol.*, 1973, 42, p. 313–323.
- Takahashi T. Factors influencing pressures in multi-anvil devices. — In: *High pressures measurements*. Washington, 1963, p. 240–244.
- Taylor S.R. Geochemistry of andesites and growth of continents. — *Nature*, 1965, 208, p. 271–273.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КИСЛЫХ РАСПЛАВАХ.**

**I. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭВТЕКТИКИ $Q + Or$
ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ РАВНОВЕСНОГО ФЛЮИДА**

Среди многих факторов, обуславливающих возникновение тех или иных магматических ассоциаций, важное место занимает химический режим вполне подвижных компонентов. При этом оказывается, что увеличение основности магм (например, за счет увеличения активностей щелочей в сквозьмагматических растворах) должно приводить к повышению активностей всех основных компонентов расплава, а повышение кислотности (вызванное, например, возрастанием химических потенциалов вполне подвижных кислот) будет усиливать активности всех кислотных компонентов, причем в меру их относительной кислотности-основности. В этом и заключается принцип кислотно-основного взаимодействия, установленный Д.С. Коржинским (1959). Важным следствием из этого принципа является изменение эвтектических и котектических отношений в расплавах при изменении их основности. В частности, в случае простой бинарной эвтектики повышение основности должно вызывать смещение эвтектики в сторону более кислого компонента и соответственно расширение поля кристаллизации более основного компонента. Это можно показать, рассматривая совместно уравнение зависимости коэффициента активности от температуры (Пригожин, Дэфэй, 1966):

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P = \frac{h_i - h_i^{id}}{RT^2} \quad (1)$$

и уравнение зависимости коэффициента активности основного компонента от основности расплава (Коржинский, 1965):

$$\frac{d \ln \gamma_i}{d \ln a_{O^{2-}}} = a. \quad (2)$$

Здесь γ_i - коэффициент активности основного компонента i ; $a_{O^{2-}}$ - активность ионов кислорода в расплаве, служащая мерой его основности; T - температура выделения из расплава компонента i (ликвидус); R - газовая постоянная; a - степень диссоциации компонента i ; $h_i - h_i^{id}$ - отклонение парциальной мольной энтальпии от идеального значения.

Приравнявая изменение коэффициента активности в обоих случаях, получаем:

$$d \ln T = - \frac{aRT}{h_i - h_i^{id}} d \ln a_{O^{2-}}. \quad (3a)$$

Таким образом, повышение основности ведет к повышению температуры кристаллизации основного компонента. Для кислотного компонента аналогичным образом получаем снижение температуры плавления с ростом основности:

$$d \ln T = - \frac{aRT}{h_i - h_i^{id}} d \ln a_{O^{2-}}. \quad (3б)$$

В свою очередь, изменение температур вызывает соответствующее смещение состава эвтектики.

Приложение принципа кислотно-основного взаимодействия к природным процессам дало возможность объяснить многие существенные закономерности эво-

лоции и состава магматических систем (Коржинский, 1960, 1972, 1973; Перчук, 1962, 1964; Кравченко, 1969 и др.). В то же время экспериментально эффект кислотно-основного взаимодействия в настоящее время изучен недостаточно. Можно привести лишь несколько работ, в которых освещается этот вопрос. Видимо, в первую очередь, следует упомянуть ставшие классическими исследования Вилли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1959, 1961, 1964). В серии работ ими было теоретически и экспериментально рассмотрено влияние добавления к воде различных летучих на температуру начала плавления альбита и гранита. Для нас представляет интерес тот факт, что при $P = 2750$ бар в опытах с HF , SO_3 , P_2O_5 и HCl , когда их концентрация превышает 4 вес. %, наблюдается первичная кристаллизация кварца, что рядом исследователей рассматривается как результат значительного расширения поля кристаллизации кварца в силикоислых условиях (Рябчиков, Когарко, 1963; Когарко, Кригман, 1973).

В работе И.Д. Рябчикова (1963) сделана попытка количественной оценки эффекта кислотно-основного взаимодействия в алюмосиликатных расплавах. Для этого им изучалось распределение щелочных элементов между несмешивающимися силикатными и хлоридными жидкостями при 1 атм. Оказалось, что при возрастании кислотности расплава (за счет увеличения в нем содержания SiO_2) фактор разделения $D_{\text{Li-Na}}$ увеличивается, а $D_{\text{Rb-Na}}$ и $D_{\text{Cs-Na}}$ уменьшаются, что полностью соответствует принципу кислотно-основного взаимодействия.

И.А. Евтюхиной, Л.Н. Когарко и др. (1967) проведено сравнительное изучение кислотно-основных свойств нескольких силикатных расплавов (эвтектики альбит - кварц, альбит - нефелин и альбит - нефелин - дисиликат натрия, являющиеся упрощенными моделями гранита, нефелинового сиенита и агпайтового нефелинового сиенита) при 1 атм. Для этого использовался метод измерения э.д.с. в цепях с переносом, позволяющий вычислить коэффициенты активности и активности Na_2O в расплавах. Результаты изучения показали, что в ряду взятых расплавов щелочность существенно возрастает от гранита к агпайтовому нефелиновому сиениту. Проведенный по полученным данным расчет ряда магматических равновесий показал, что на эти равновесия существенное влияние оказывают кислотно-основные свойства расплавов.

Заслуживает внимание также работа Н.Ф. Челищева, В.А. Кузнецова и Ю.П. Дикова (1963). В опытах по кристаллизации плавленого диабаз (при атмосферных условиях) им никак не удавалось воспроизвести минеральный состав и структуру исходного природного диабаз (в эксперименте первой фазой всегда был пироксен, тогда как в породах четко устанавливается более ранняя кристаллизация плагиоклаза). Причину такого несоответствия авторы объяснили повышенной активностью вполне подвижного натрия при образовании диабаз, что, согласно эффекту кислотно-основного взаимодействия, должно было значительно расширять поле кристаллизации плагиоклаза в породах. Действительно, при добавлении в расплав NaOH при достаточно высоких его концентрациях, в опытах был получен кристаллический агрегат, по составу и структуре отвечающей природному диабазу.

Большой интерес представляет недавнее исследование Куширо (Kushiro, 1973), в котором экспериментально изучено влияние добавок ряда окислов (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5) на смещения линии ликвидуса в системах форстерит - протоэнстатит, протоэнстатит - SiO_2 , фаялит - SiO_2 и псевдвопластонит - SiO_2 при 1 атм, а также влияние P_2O_5 на линии ликвидуса форстерит - энстатит (твердый раствор) в системах форстерит - диопсид - SiO_2 и форстерит - нефелин - SiO_2 при 20 кбар в водонасыщенных условиях. Полученные Куширо смещения хорошо объясняются на основе правила кислотно-основного взаимодействия. Однако автором они не рассматриваются с этой точки зрения¹, а интерпретируются как результат

¹ В 1975 г. вышла новая работа Куширо (Kushiro, 1975), в которой при рассмотрении этих закономерностей учитываются представления о кислотно-основном взаимодействии Д.С. Коржинского.

различного полимеризующего—деполимеризующего действия на структуру расплавов, оказываемого различными окислами в зависимости от их валентности. Кроме того, изменение основности расплава происходит путем введения в изучаемую бинарную систему дополнительного инертного компонента; по существу, изучаются области двойной эвтектики в соответствующих тройных системах, что уже было сделано Д.С. Коржинским (1959 и др.) на основании анализа имеющихся диаграмм плавкости силикатных систем.

Особо следует отметить работу фон Платена (Platen, 1965) по кристаллизации обсидиановых стекол в присутствии H_2O и растворов HCl и NH_3 при 2000 бар. Им впервые экспериментально показано, что кислотность раствора (флюида) способна существенно изменять состав эвтектического расплава.

В природных магматических системах вследствие дифференциальной подвижности компонентов основность расплавов определяется двумя группами факторов (Коржинский, 1960): 1) содержанием инертных компонентов (кремнезема и оснований типа CaO и MgO), 2) режимом (химическими потенциалами) вполне подвижных компонентов (в.п.к.), таких как щелочи и летучие, в сквозьмагматических и остаточных флюидах. Аналогично в экспериментальных исследованиях кислотность—основность расплавов можно регулировать либо путем изменения их валового состава, например, изменяя соотношения SiO_2 и сильных оснований или вводя добавочные инертные компоненты ("закрытые" системы), либо за счет изменения кислотности (вида и концентрации летучего компонента) сосуществующего с расплавом флюида ("открытые" системы). Как видно из приведенного краткого обзора работ в этой области, исследования в основном проводились в закрытых системах. Нам представляется более правильным и перспективным второй путь (открытые системы), так как он позволяет с большим приближением воссоздать природные условия и, кроме того, дает возможность получать важную информацию о поведении и роли летучих в магматических процессах.

Для экспериментального моделирования открытой системы расплав—раствор (флюид) используется тот факт, что ограниченная и достаточно малая, за некоторыми исключениями, растворимость летучих в расплавах (Кадик и др., 1971; Кадик, Луканин, 1973; Kilinc, Burnham, 1972) обуславливает относительно постоянство химического потенциала летучего в равновесном флюиде. Это позволяет считать систему расплав—флюид открытой в отношении летучего после достижения условий насыщения расплава этим летучим компонентом¹.

В настоящей работе нами предпринято изучение влияния кислотности равновесного флюида на эвтектические отношения в бинарной системе кварц + ортоклаз. Выбор этой системы обусловлен тем, что она представляет собой простейшую модель гранита, а также достаточно хорошо изучена при повышенных P_{H_2O} . В то же время эта система более доступна для термодинамического анализа с позиций кислотно—основного взаимодействия, чем более сложные системы, состоящие из трех или более инертных компонентов (например, система, изученная фон Платеном).

Основность расплавов регулировали с помощью 6 М (19,9%) и 3 М (10,3%) растворов HCl и 13,3 М (25%) раствора NH_3 . В качестве исходных материалов использовали чистый обезвоженный аморфный кремнезем (легко кристаллизующийся в гидротермальных условиях) и природный ортоклаз, который очищали от примеси Na путем ионного обмена в расплаве KCl при $900^\circ C$ (Зырянов, Дорогокупец, 1973), очищенный ортоклаз содержал 0,1–0,7 вес.% Na_2O . Исходные материалы в соответствующих пропорциях помещали вместе с растворами или водой в золотые или платиновые ампулы соответственно, которые после этого заваривали. При заваривании ампул обращали внимание на потерю веса ампул, поскольку она может быть вызвана потерей некоторого количества летучего, что приведет к изменению его концентрации в растворе. Ампулы, потерявшие

¹ Аналогичный по смыслу принцип экспериментального моделирования системы с в.п.к. использован в работе Н.Ф. Челишева и др. (1963).

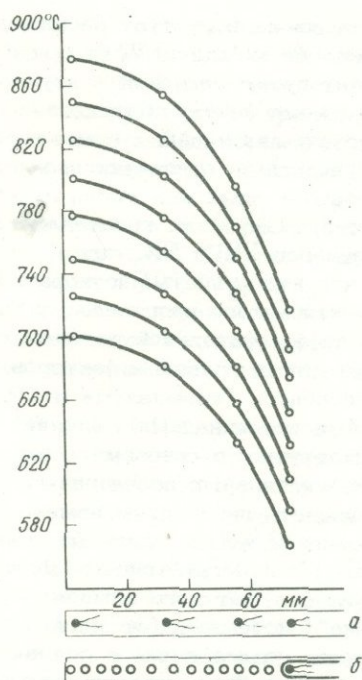


Рис. 1. Распределение температуры внутри градиентного реактора

a - термопарный блок; *b* - контейнер для ампул

при заварке более 0,05–0,20 мг, в зависимости от задаваемого количества раствора и размера ампулы отбраковывали (за исключением опытов с 6 М НСl, так как азеотропная точка в системе НСl – Н₂О отвечает 20,2 вес.% НСl), Герметичность ампул контролировали взвешиванием ампул до опыта и после него.

Эксперименты проводили на экзоклавной установке таттдовского типа при $P_{общ} = P_{фл} = 1000 \pm 20$ атм. Давление измеряли манометрами типа СВ, а температуру - хромель-алюмелевыми термопарами с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. В опытах температуру поддерживали постоянной в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$. Работа делилась на два этапа: 1) определение температуры начала плавления (солидуса) в системе с данным летучим; 2) определение состава эвтектики в этой системе. Для решения первой задачи применена разработанная нами применительно к условиям гидротермальных установок

термоградиентная методика, заключающаяся в следующем. Расположение печи по отношению к реактору изменяли таким образом, чтобы в реакторе исчезала безградиентная зона (печь приподнимали). При некоторой заданной температуре, контролируемой расположенной в теле реактора термопарой, внутри реактора устанавливается определенное распределение температур. Снизу, через реакторный узел, вводится блок, несущий четыре термопары. Блок представляет собой заглушенную сверху трубку из сплава ЭИ-437Б, внутрь которого введены термопары, обеспечивающие измерение градиента в рабочей зоне. Блок уплотнен конусной поверхностью "металл по металлу" с помощью нажимной гайки. Таким блоком термопар установлено распределение температур внутри реактора при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм при нескольких задаваемых контролирующей термопарой значениях температуры (рис. 1). Далее вместо термопарного в реактор вводили рабочий градиентный блок, по теплофизическим свойствам максимально похожий на термопарный. Градиентный блок имеет такие же геометрические размеры, но в районе верхних трех термопар выполнен как сплошной цилиндр, в котором перпендикулярно его оси высверлены 13 отверстий (ячеек), в которые помещали ампулы с исследуемым веществом. В зависимости от объекта и целей изучения выбирали подходящую кривую распределения температур и участок на этой кривой. Температуру контролировали по наружной термопаре и термопаре, подведенной снизу через приставку. На рис. 2 приведена схема термоградиентного устройства.

Температуру солидуса кислых силикатных систем определяли по первому появлению стекла в закаленных образцах, достаточно надежно устанавливаемому под бинокляром. Продолжительность опытов - от нескольких часов до 1–2 суток. Следует заметить, что некоторую неопределенность в оценку температуры вносят размеры образцов. При градиенте 7–10 град/см и диаметре ампулы 2,2–3 мм неопределенность определения температуры не превышает 3°C . Таким образом, точность определения температуры солидуса этим методом практически определяется точностью показывающего прибора, в нашем случае $\pm 5^\circ\text{C}$. Контрольные опыты с солями-реперами, имеющими известную $T_{пл}$ (NaCl, CaCl₂, KBr), подтвердили указанную точность. Это подтверждается также совпадением температур солидуса в системе кварц + ортоклаз + Н₂О, определенных термоградиентным методом и методом ряда температурных сече-

ний. Таким образом, термоградиентный метод дает достаточно высокую точность определений и имеет то преимущество, что в одном кратковременном опыте (для определения солидуса нет необходимости доводить систему до равновесия) определяется положение температуры эвтектики. По нашему мнению, термоградиентный метод может широко применяться для изучения диаграмм состояния при высоких давлениях.

Состав кварц-ортоклазовой эвтектики определяли обычным закалочным методом ($T-X$ сечений с шагом по X , равным 2,5 вес.%). Навески готовили путем тщательного перемешивания тонкорастертых кварца и ортоклаза, взятых в соответствующих пропорциях. Соотношение раствора и навески во всех опытах составляло 0,2-0,3. Фазы в закаленных продуктах диагностировали с помощью рентгенофазового анализа по нескольким наиболее сильным отражениям каждой фазы (ортоклаз после опыта отвечал "high sanidine" по картотеке ASTM). Закалочные фазы в ампулах после опытов при 1000 атм не наблюдались.

Опыты по определению состава эвтектики проводили при сравнительно небольших превышениях над температурой солидуса (15-40°C); в нашу задачу не входило определение положения линий ликвидуса. Кинетические опыты с известным составом эвтектики кварц + ортоклаз + H_2O показали, что при этих условиях для достижения равновесия (полного проплавления кварца и ортоклаза) необходимы довольно большие выдержки, порядка 2-3 недели. Однако даже в трехнедельных опытах в отдельных случаях оставались следы кварца в эвтектическом стекле, что связано с высокой вязкостью и малыми коэффициентами диффузии SiO_2 в изучаемых расплавах.

Результаты первых опытов по определению температуры и состава кварц-ортоклазовой эвтектики в зависимости от состава флюида при $P_{обш} = P_{пл} = 1000$ атм приведены в таблице и показаны на рис. 3 и 4.

Наши данные по положению эвтектики в системе кварц + ортоклаз + H_2O хорошо согласуются, в пределах точности определения, с данными Шоу (Shaw, 1963) при $P = 1000$ бар ($T_{сол} = 795 \pm 7^\circ C$, эвтектика: кварц 43 ± 1 вес. %, ортоклаз 57 ± 1 %) и заметно отличаются от данных Таттла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958; $T_{сол} = 760^\circ C$, эвтектика: кварц 46 вес. %, ортоклаз 54%). В случае 6 и 3 М растворов HCl температура солидуса понизилась соответственно на 35 и $27^\circ C$, а эвтектика сместилась на 10 и ~ 6 вес.% в сторону ортоклаза. В присутствии 13,3 М раствора NH_3 температура солидуса повысилась на $20^\circ C$; хотя состав эвтектики изменился слабо (на 1,25%), сдвиг эвтектики в сторону кварца фиксируется вполне определенно.

В изучаемой системе кварц, конечно, является более кислотным компонентом, чем ортоклаз. Установленные закономерности в смещении кварц-ортоклазовой эвтектики в зависимости от кислотности флюида, следовательно, полностью отвечают принципу кислотно-основного взаимодействия и могут рассматриваться также как экспериментальное подтверждение реальности развиваемых Д.С.Коржинским (1960, 1972, 1973) представлений об апоэвтектических магмах.

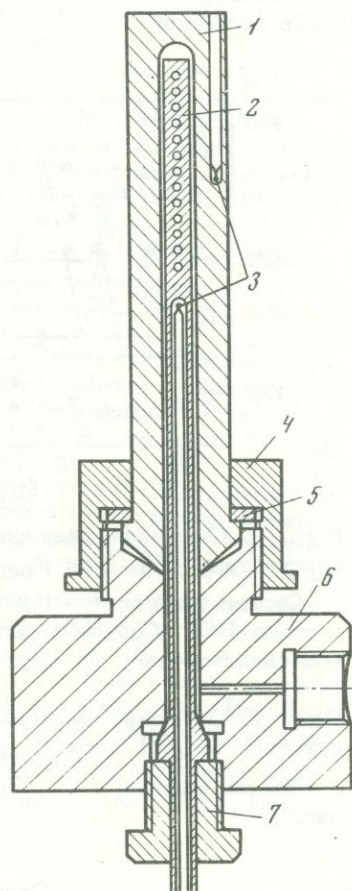


Рис. 2. Термоградиентное устройство

1 - реактор; 2 - контейнер; 3 - контролирующая термодара; 4 - накидная гайка; 5 - кольцо; 6 - корпус; 7 - нажимная гайка

Положение эвтектики кварц + ортоклаз в зависимости от кислотности флюида при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000 \text{ атм}$

Состав флюида	$T_{\text{эвт}}, ^\circ\text{C}$	Состав эвтектики, вес. %
H_2O	795 ± 5	Кварц $45 \pm 1,25$ Ортоклаз $55 \pm 1,25$
19,9%-ный раствор HCl	760 ± 5	Кварц $35 \pm 1,25$ Ортоклаз $65 \pm 1,25$
10,3%-ный раствор HCl	768 ± 5	Кварц $38,75 \pm 1,25$ Ортоклаз $61,25 \pm 1,25$
25%-ный раствор NH_4OH	815 ± 5	Кварц $46,25 \pm 1,25$ Ортоклаз $53,75 \pm 1,25$

Обогащение остаточного расплава кислотными летучими компонентами, не входящими в состав кристаллизующихся минералов (в частности, HCl), должно приводить, в соответствии с полученными данными, к существенному расширению поля кристаллизации кварца и, следовательно, к более раннему относительно полевых шпатов выделению его из расплава.

Более полное и всестороннее изучение эвтектических отношений в зависимости от основности расплава (регулируемой кислотностью равновесного флюида), проводимое в настоящее время в системах кварц + ортоклаз и кварц + ортоклаз + биотит, несомненно, позволит лучше понять и оценить значение эффекта кислотно-основного взаимодействия в ряду факторов природных магматических процессов.

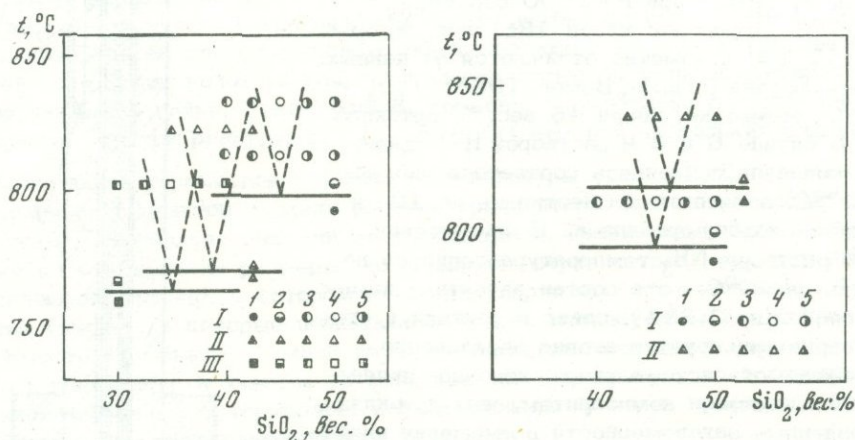


Рис. 3. Смещение температуры и состава эвтектики кварц + ортоклаз в присутствии HCl (при $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$)

Состав флюида: I - H_2O ; II - 19,9%-ный раствор HCl ; III - 10,3%-ный раствор HCl . Состав закаленных продуктов: 1 - кварц + ортоклаз; 2 - кварц + ортоклаз + стекло; 3 - ортоклаз + стекло; 4 - стекло; 5 - кварц + стекло

Рис. 4. Смещение температуры и состава эвтектики кварц + ортоклаз в присутствии NH_4OH (при $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$)

Состав флюида: I - H_2O ; II - 25%-ный раствор NH_4OH . 1-5 - см. рис. 3

- Евтюхина И.А., Когарко Л.Н., Кушин Л.Л., Малкин В.И., Рудченко Л.Н. Кислотно-основные свойства некоторых алюмосиликатных расплавов - упрощенных аналогов гсерных пород. - Докл. АН СССР, 1975, № 6.
- Зырянов В.Н., Дорогокулец П.И. Равновесия твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при $T = 800-1000^{\circ}\text{C}$ в расплавах хлоридов щелочей. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. "Наука", 1973.
- Кадик А.А., Луканин О.А. Поведение воды и углекислоты в магматических процессах, определяемое их растворимостью. - Геохимия, 1973, № 2.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. "Наука", 1971.
- Когарко Л.Н., Кригман Л.Д. Структурное положение фтора в силикатных расплавах. - Геохимия, 1973, № 1.
- Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. - Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. - В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. Изд-во АН СССР, 1960.
- Коржинский Д.С. Вывод термодинамических потенциалов открытых систем с внешне задаваемыми кислотностью и восстановленностью. - В кн.: Проблемы геохимии. "Наука", 1965.
- Коржинский Д.С. Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации. - В кн.: Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли. "Наука", 1972.
- Коржинский Д.С. Метамагматические процессы. - Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 12.
- Кравченко С.М. О кислотно-основном взаимодействии компонентов при формировании эффузивных базальтовых дифференцированных серий. - Докл. АН СССР, 1969, 186, № 1.
- Перчук Л.Л. Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов в системе эгирин - геденбергит - диопсид. - Докл. АН СССР, 1962, 147, № 6.
- Перчук Л.Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. "Наука", 1964.
- Пригожин И., Дэфэй Р. Химическая термодинамика. "Наука", 1966.
- Рябчиков И.Д. Экспериментальное изучение распределения щелочных элементов между несмешивающимися силикатными и хлоридными расплавами. - Докл. АН СССР, 1963, 149, № 5.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава. - Геохимия, 1963, № 3.
- Челишев Н.Ф., Кузнецов В.А., Диков Ю.П. Экспериментальное исследование процесса кристаллизации силикатных расплавов, отвечающих по составу основным горным породам. - Докл. АН СССР, 1963, 152, № 3.
- Kilinc I.A., Burnham C.W. Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8 kilobars. - Econ. Geol., 1972, 67, N 2.
- Kushiro I. Regularities in the shift of liquidus boundaries in silicate system and their significance in magma genesis. - Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1973, 72.
- Kushiro I. On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. - Amer. J. Sci., 1975, 275, p. 411-451.
- Platen H., von. Kristallisation granitischer Schmelzen. - Beitr. Miner., Petrol., 1965, 11, p. 334-381.
- Shaw H.R. The four-phase curve sanidine-quartz-liquid-gas between 500 and 4000 bars. - Amer. Miner., 1963, 48, N 7-8.
- Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. - Mem. Geol. Soc. Amer., 1958, 74.
- Wyllie P.T., Tuttle O.F. Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. - Amer. J. Sci., 1959, 257, p. 648-655.
- Wyllie P.T., Tuttle O.F. Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components. Pt 1. Geometrical considerations. - Amer. J. Sci., 1960, 258, p. 498-517.
- Wyllie P.T., Tuttle O.F. Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components. Pt 2. The effects of NH_3 and HF , in addition to H_2O , on the melting temperatures of albite and granite. - Amer. J. Sci., 1961, 259, p. 128-143.
- Wyllie P.T., Tuttle O.F. Experimental investigations of silicate systems containing two volatile components. Pt 3. The effects of SO_3 , P_2O_5 , HCl and Li_2O , in addition to H_2O on the melting temperatures of albite and granite. - Amer. J. Sci., 1964, 262, p. 930-939.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Cu-Fe-Sn-S-H}_2\text{O}$ ПРИ $300-500^\circ\text{C}$
И ГЕНЕЗИС КАССИТЕРИТ-СУЛЬФИДНЫХ РУД

Во многих оловорудных месторождениях наряду с касситеритом широко развит станнин, количество которого в отдельных участках рудных тел достигает 50% и более. Станнином, как правило, обогащены фланги рудных тел, а касситеритом — центральная их часть. Ранее на ряде месторождений богатые станниновые руды добывали для получения медно-оловянного сплава (пертанга), используемого для изготовления посуды (Корнуэлл, Англия; месторождения провинции Юньнань, Китай). На других месторождениях, несмотря на высокое общее содержание олова (порядка 1–5%), сульфидное олово все еще не извлекается из-за технологических трудностей. Познание физико-химических условий, при которых из рудоносных растворов могли отлагаться станнын или касситерит, следовательно, имеет не только научное, но и большое практическое значение при оценке оловорудных месторождений и разработке технологических схем извлечения Sn из сульфидных руд.

Получение количественных данных о таких важных для понимания процесса рудообразования физико-химических параметрах, как t , pH, Eh, a_S и f_{O_2} , в растворах, равновесных с касситеритом и станнином, возможно² путем теоретического и экспериментального изучения окисно-сульфидных равновесий в системе $\text{Cu-Fe-Sn-S-H}_2\text{O}$. Прежде чем приступить к этому, целесообразно рассмотреть природные парагенезисы станнина. Станнин широко распространен в месторождениях различных генетических типов: от относительно высокотемпературных пегматитов и скарнов до своеобразных низкотемпературных близповерхностных сульфидных жил, где отлагается совместно с галенитом, сфалеритом, сульфостаннатами, сульфоантимонитами, в меньшей мере сульфоарсенидами Pb и Ag.

В оловоносных пегматитах Боливии (фабулоза) и Северо-Востока СССР (Кестер, Абытанья) станнин кристаллизуется совместно с касситеритом, колумбитом, а иногда с амблигонитом и фосфатами (аугеллитом, штоффеллитом и др.) в виде довольно крупных скоплений (диаметром до 10–15 см). В пироксен-гранатовых скарнах этот минерал чаще всего отлагается в сульфидную стадию в парагенезисе с касситеритом, пирротинном, халькопиритом, сфалеритом и минералами висмута, магнетитом. В кварц-слюдяных и топаз-слюдяно-кварцевых грейзенах станнин развивается одновременно с арсенопиритом, молибденитом, вольфрамитом и касситеритом на завершающей стадии их формирования.

Наиболее развит станнин на месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций. Для них характерно многостадийное отложение станнина. Станнин наиболее ранней генерации образуется в парагенезисе с арсенопиритом, данаитом, леллингитом, сафлоритом и другими арсенидами Fe и Co, замещая кварц, турмалин и хлорит. Станнину более поздних генераций присущи следующие парагенезисы: касситерит + пирит; пирротин + касситерит; халькопирит + касситерит; сфалерит + халькопирит; сульфостаннаты (тиллит, франкеит) + сульфоантимониты (буланжерит, джемсонит); галенит + сульфостаннаты + касситерит и антимонит + станнин¹.

Соотношения между станнином и касситеритом в сульфидных рудах обычно сложные даже в пределах одного рудного тела. В литературе описаны случаи

¹ Парагенезис антимонит + станнин известен пока только на Танкичанском месторождении.

замещения как касситерита станнином (особенно интенсивно проявленные в касситерит-халькопирит-пирротиновых рудах), так и станнина - мелкокристаллическим касситеритом. Это свидетельствует о неоднократной смене физико-химических условий в процессе формирования рудных тел.

Кроме собственно оловорудных месторождений, станнин и другие минералы его группы (станноидит, родостаннин, гексастаннин, кестерит, моусонит) встречаются и в месторождениях других типов. Так, многочисленные находки станноидита, а затем и моусонита были сделаны в последние годы в колчеданных месторождениях Японии: Конджо, Тада, Инуко, Анекоба, Фукоку, Кадзина, Асно и др. (Kato, 1969; Kato, Fujuki, 1969; Накамура, 1973), Южного Урала (Пшеничный и др., 1972) и Северного Кавказа (Качаловская и др., 1973); в полиметаллических и меднополиметаллических месторождениях Алтая (Куличихина, Вяльсов, 1970), Британской Колумбии (Harris, Owens, 1972), Нью-Брунсвика в Канаде (Petrucc, 1973), на Балканах (Terziev, 1971).

Столь широкое развитие станнина в рудах месторождений разных генетических типов (от пегматитовых до полиметаллических и сурьмяно-ртутных) указывает на широкий диапазон изменения физико-химических параметров (t , E_h , pH , a_{S_2} и f_{O_2}), при которых он может быть стабилен в растворах.

ФАЗЫ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Cu-Fe-Sn-S

Четверная система Cu - Fe - Sn - S до настоящего времени совершенно не исследована в гидротермальных и слабо изучена в сухих условиях. В работе Бернарда и др. (Bernhardt et al., 1972) приведены данные лишь о фазовых соотношениях в частном разрезе системы (CuFeS₂ - Cu₂FeSnS₄) при температурах выше 500°C, что практически лишает возможности использовать их для интерпретации условий образования станнина.

Из тройных краевых систем наиболее детально изучены фазовые равновесия в системе Cu - Fe - S (Schlegel, Schuller, 1952; Hiller, Probsthain, 1956; Donnay, Kullerud, 1958; Roseboom, Kullerud, 1958; Yung, Kullerud, 1966; Adams et al., 1972; Cabri, Harris, 1973; Mernin, Lombard, 1937). В двух других краевых системах (Cu - Sn - S и Fe - Sn - S) исследованы частные, в основном высокотемпературные (при 600°C и выше) разрезы (Moh, Otteman, 1962; Moh, 1962-1963), что также недостаточно для оценки физико-химических параметров образования станнина и ассоциирующих с ним сульфидов железа, меди и олова. В условиях, близких к природным, изучена только система Fe - Sn - S - H₂O при t от 300 до 550°C и $P_{\text{общ}} = 1000$ атм (Некрасов, Сипавина, 1974). Что же касается двойных систем (Cu - S, Fe - S и Sn - S), то они исследованы довольно детально в сухих и гидротермальных условиях.

Из табл. 1 видно, что в упомянутых двойных и тройных системах, а также в четверной системе Cu - Fe - Sn - S стабильны более 30 соединений. Из них около 20 сульфидов являются природными соединениями. Особенно велико число сульфидов, устойчивых в системе Cu - Fe - S. Значительная их часть обнаружена в последние 10 лет и в природе: талнахит, моихукит, фукучилит, анилит, дюрлеит и др. В то же время число фаз, содержащих все три металла (Cu, Fe и Sn), невелико. По существу, все тройные сульфиды, стабильные в системе Cu - Fe - Sn - S, представляют собой разновидности станнина.

Из краткого рассмотрения состояния изученности отдельных частей системы видно, что фазовые соотношения станнина с другими сульфидами, а также с окислами (в присутствии H₂O в системе) практически не изучены. Прежде чем приступить к изложению экспериментальных данных, необходимо теоретически рассмотреть наиболее важные равновесия в системе Cu - Fe - Sn - S. Естественно, что с учетом всех упомянутых выше (см. табл. 1) стабильных фаз, анализ фазовых соотношений в системе был бы очень затруднительным. Кроме того, нас интересует не вся данная система, а только та ее часть, которая наиболее полно отображала бы реальные соотношения между окислами и суль-

Таблица 1

Сульфиды, стабильные в системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sn} - \text{S}$

Fe - S		Cu - S		Sn - S	
Формула	Минерал	Формула	Минерал	Формула	Минерал
FeS	Троилит	CuS	Ковелин	SnS	Герценберgit
Fe_{1-x}S	Пирротин	$\text{Cu}_{1,1}\text{S}$	Синтетический	Sn_2S_3	Оттеманит
FeS_2	Пирит	$\text{Cu}_{1,75}\text{S}$	Анилит	SnS_2	Бердтит
$\text{Fe}_{3,3}\text{S}_4$	Смитит	$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$	Дюрлеит		
Fe_3S_4	Грейгит	Cu_2S	Халькозин		
		Cu_9S_5	Дигенит		

фидами Cu , Fe и Sn в касситерит-сульфидных рудах. Из рассмотрения природных парагенезисов в этих рудах следует, что мы можем ограничиться лишь пятью наиболее распространенными сульфидами: станнином, пиритом, пирротинном, халькопиритом и герценбергитом. Из окислов в таких рудах постоянно присутствует лишь касситерит и спорадически магнетит¹.

Таким образом, мы должны рассмотреть фазовые соотношения между семью упомянутыми соединениями. Важнейшими физико-химическими параметрами, наиболее полно отражающими равновесные условия отложения этих соединений из гидротермальных растворов, являются t , a_{S_2} , f_{O_2} , pH и E_h среды.

Параметры f_{O_2} и E_h характеризуют окислительно-восстановительные условия, а pH - кислотность-щелочность рудоносных растворов. Из этих трех параметров независимыми являются только два (Коржинский, 1973), и поэтому при заданных t и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в качестве основных термодинамических величин, характеризующих окисно-сульфидные равновесия в системе $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$, достаточно избрать a_{S_2} , f_{O_2} и pH растворов.

Частные производные этих физико-химических параметров могут быть легко получены перекрестным дифференцированием из уравнения смещенного равновесия:

$$\Delta G_{T,P} = -\Delta SdT + \Delta VdP + \sum \Delta n_i D\mu_i = 0. \quad (1)$$

Для анализа парагенезисов станнина с другими стабильными фазами системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sn} - \text{S}$ при заданных t и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ наиболее важны диаграммы в координатах $f_{\text{S}_2} - f_{\text{O}_2}$ или $f_{\text{H}_2\text{S}} - f_{\text{O}_2}$. При построении диаграмм эти компоненты (S_2 и O_2) приняты за вполне подвижные, а Cu , Fe и Sn являются виртуальными инертными компонентами. Тогда, исходя из правила фаз, мы имеем дело с дивариантной мультисистемой, в которой число неинвариантных точек $C_{K+2}^{K+2} = 21$, моновариантных линий $C_{K+2-n}^{K-1} = 35$ и дивариантных полей $C_{K+2-n}^K = 35$.

¹ Приняты следующие условные сокращения для обозначения фаз: G_c - герценберgit; Kc - касситерит; Mt - магнетит; Py - пирит; Py - пирротин; St - станнин; Xn - халькопирит.

Cu - Sn - S		Cu - Fe - S		Cu - Fe - Sn - S	
Формула	Минерал	Формула	Минерал	Формула	Минерал
Cu_5SnS_4	Синтетический	$CuFeS_2$	Халькопирит	Cu_2FeSnS_4	Станнин
Cu_2SnS_3	"	$CuFe_2S_3$	Кубанит	Cu_3FeSnS_6	Гексастаннин
$Cu_2Sn_2S_5$	"	$Cu_9Fe_8S_{16}$	Талнахит	$Cu_5Fe_2SnS_8$	Станноидит
Cu_3SnS_4	"	$Cu_9Fe_9S_{16}$	Моихукит	$Cu_7Fe_2Sn_3S_8$	Родостаннин
$CuSnS_2$	"	$Cu_4Fe_5S_8$	Хейкоцит	$Cu_6Fe_2SnS_8$	Моусонит
Cu_5SnS_6		Cu_3FeS_8	Фукучилит		
		Cu_5FeS_4	Борнит		
		Cu_3FeS_4	Идаит		

В данной системе имеется всего семь фаз. Поэтому в каждой точке могут быть стабильны пять фаз, а на каждой линии — четыре фазы. Каждая линия моновариантных равновесий при таком условии должна проходить через три точки.

Однако топология рассматриваемой части системы Cu - Fe - Sn - S существенно упрощается вследствие того, что на треугольнике составов (рис. 1) фигуративные точки ряда фаз совпадают; в частности, это касается пирита, пирротина и магнетита, а также касситерита и герценбергита. Это приводит к появлению запрещенных и сингулярных (вырожденных) нон- и моновариантных равновесий. Такой запрещенной является ассоциация, содержащая пять фаз. Она лежит на линии Fe - Sn треугольника составов (см. рис. 1).

В число незапрещенных правил фаз стабильных нон- и моновариантных равновесий входят: а) три точки, содержащие по четыре фазы на линии Cu - Fe, плюс еще какая-либо другая фаза; б) двенадцать точек, содержащих по три фазы на линии Cu - Fe, плюс две другие фазы; в) шесть точек с двумя фазами на этой же линии Cu - Fe плюс три другие фазы. Таким образом, общая диаграмма данной мультисистемы должна содержать 20 стабильных и метастабильных нонвариантных точек, среди которых 12 сингулярных.

Выбор реального стабильного варианта мультисистемы определяется термодинамическими и общими топологическими правилами построения диаграмм подобного типа (Коржинский, 1957). Стабильные моновариантные равновесия, мультисистемы, помещены в табл. 2. Там же приведены также и вычисленные нами константы равновесия 11 реакций для трех темпера-

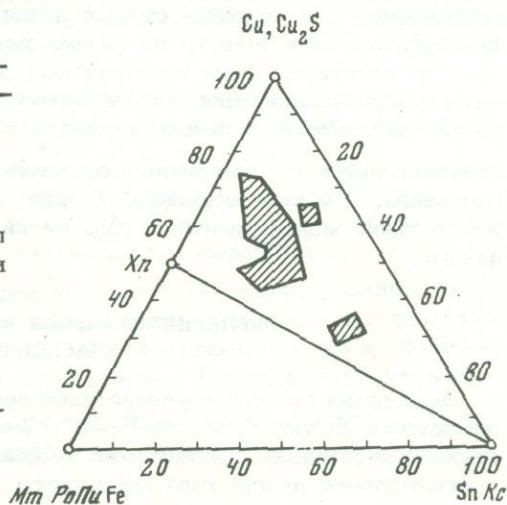


Рис. 1. Диаграмма Cu - Sn-(Fe, Zn) станнинов. Заштрихованы поля составов станнинов

Таблица 2

Константы равновесия стабильных моновариантных реакций в системе
Cu - Fe - Sn - S - O

№ п/п	Реакция	$\frac{d \lg S_2}{d \lg f_{O_2}}$	$\lg K_T$		
			300°C	400	500°C
1	$2Fe + S_{2(g)} = 2FeS$	0	21,89	17,82	14,81
2	$2Sn + S_{2(g)} = 2SnS$	0	9,12	7,52	6,32
3	$3Fe + 2O_{2(g)} = Fe_3O_4$	-	84,09	69,11	58,04
4	$Sn + O_{2(g)} = SnO_2$	-	42,20	34,36	28,40
5	$2FeS + S_{2(g)} = 2FeS$	0	11,90	7,90	4,92
6	$3FeS + 2O_{2(g)} = Fe_3O_4 + 1,5S_{2(g)}$	1,33	51,24	42,38	35,83
7	$3FeS_2 + 2O_{2(g)} = Fe_3O_4 + 3S_{2(g)}$	0,67	-33,42	-30,56	-28,46
8	$SnS + O_{2(g)} = SnO_2 + 0,5S_2$	2	33,08	26,84	22,08
9	$2CuFeS_2 + SnO_2 + 0,5S_{2(g)} =$ $= Cu_2FeSnS_4 + FeS + O_{2(g)}$	2	29,80	24,40	20,10
10	$2CuFeS_2 + SnO_2 + S_{2(g)} =$ $= Cu_2FeSnS_4 + FeS_2 + O_{2(g)}$	1	23,60	20,00	17,38
11	$6CuFeS_2 + 3SnO_2 =$ $= 3Cu_2FeSnS_4 + Fe_3O_4 + O_{2(g)}$	-	38,50	30,80	24,60

1-8 - по Роби, Вальдбаум (Robie, Waldbaum, 1968); 9-11 - данные авторов.

турных сечений, которые использованы в дальнейшем при построении количественных диаграмм в координатах $f_{S_2} - f_{O_2}$ с учетом экспериментальных данных.

Из табл. 2 следует, что для понимания условий образования касситерит-сульфидных руд наибольшее значение имеют три моновариантных равновесия (9-11), линии которых разграничивают диаграмму мультисистемы на две области. В одной из них стабилен касситерит в ассоциации с халькопиритом и магнетитом, а в другой - станнин в парагенезисе с сульфидами железа и герценбергитом. Эти области по физико-химическим условиям отложения минералов соответствуют двум генетическим формациям: касситерит-кварцевой и касситерит-сульфидной. Для первой характерны высокая окислительная среда и низкая активность сульфидной серы, а для другой - более высокая f_{S_2} и восстановительная или умеренно окислительная обстановка в период минералообразования. Для количественной оценки влияния активностей S_2 и O_2 на положение линий моновариантных равновесий в системе нужны экспериментальные данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ СТАННИНА

Экспериментальное изучение равновесий с участием станнина проводили в автоклавах из титана марки ВТ-8 объемом 15 мл и в золотых ампулах. Давление в автоклавах оценивали по коэффициенту их заполнения чистой водой в соответствии с диаграммой Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960), оно

составляло 1000 атм. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой и регистрировали на потенциометре КСП-4 с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$. Опыты в золотых ампулах проводили на установке УВД с задаваемым извне давлением, которое измеряли манометром с точностью ± 50 атм. Точность измерения температуры в реакторах $\pm 5^\circ\text{C}$. В качестве исходных материалов в опытах использовали SnO_2 — реактив марки ос.ч. и специально синтезированные из элементов марки ос.ч. станнин, пирит, пирротин, магнетит и халькопирит. В ряде предварительных опытов вместо синтетических соединений брали природные халькопирит и сульфиды железа из Дальнегорского полиметаллического месторождения и колчеданных месторождений Южного Урала. Однородность фазового состава природных образцов проверяли рентгенофазным анализом. Закалку автоклавов и реакторов с ампулами осуществляли холодной проточной водой за 1–2 мин. Растворы после вскрытия автоклавов анализировали на Sn, Fe и Cu. Анализ олова проводили объемным и фотоколориметрическим методами с фенилфлуороном, а Fe и Cu определяли полярографическим методом в химической лаборатории ИЭМ АН СССР (аналитик В.П. Косогова).

Твердые фазы после опыта изучали под бинокляром и в полированных шлифах под микроскопами МИН-9 и "Neophot". Затем их фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-1. Для отдельных опытов состав твердых фаз устанавливали на рентгеновском микроанализаторе JXA-3.

Подход к равновесию осуществляли с двух сторон: а) когда в качестве исходного вещества использовали фазы только левой или правой части уравнения; б) методом моно- и невариантной ассоциации, когда в состав шихты входили все фазы, стабильные в данной невариантной точке или на моновариантной линии.

Концентрация серы в системе задавалась серой элементарной (S), а кислотность-щелочность — добавлением в раствор HCl. Окислительно-восстановительные условия регулировали сульфидными и сульфидно-кислородными буферами и индикаторами, а также $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Наиболее удобным индикатором для оценки a_{S_2} в системе является пирротин, для которого хорошо изучена зависимость состава от a_{S_2} (Тулмин, Бартон, 1968). С помощью пирротина может быть количественно определена a_{S_2} многих равновесий, лежащих в поле его устойчивости. В нашей системе по пирротинному индикатору можно оценить $a_{\text{S}_2}(f_{\text{S}_2})$ равновесной реакции $Kc + Xn = Cm + Po$. Для определения a_{S_2} равновесия $Kc + Xn = Cm + Pu$ нужны другие индикаторы или сульфидные буферы.

В качестве таких буферных пар при изучении равновесий в системе Cu — Fe — Sn — S — H_2O мы использовали Hg — HgS, $\text{Ni}_{1-x}\text{S} - \text{Ni}_2\text{S}_3$ и PtS — PtS_2 . Методика оценки a_{S_2} с помощью подобных сульфидных буферов описана ранее (Некрасов, Сипавина, 1974). Использование этой методики все же не позволяет охарактеризовать другие важные условия рудообразования, в частности pH и окислительно-восстановительные условия (f_{O_2}).

Параметр pH мы получили прямым измерением в закалочных растворах. Что касается параметра f_{O_2} , то в настоящее время нет прямых методов его измерения в процессе опыта. Фугитивность кислорода существенно изменяется даже в растворах, полученных после опыта, вследствие того, что присутствуют элементы переменной валентности (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}). Прямые измерения f_{O_2} во время опытов пока технически не разработаны.

Выход из этого положения мы видим в совместном использовании сульфидных и кислородных буферных смесей и индикаторов. Известная методика двойных ампул в данном случае неприемлема. Она эффективна только в области низкой f_{S_2} , т.е. в поле устойчивости элементарной Pt, поскольку основана на явлении диффузии водорода через платину. При более высокой f_{S_2} платина, как известно, хорошо реагирует с серой с образованием соответствующих сульфидов (PtS или PtS_2).

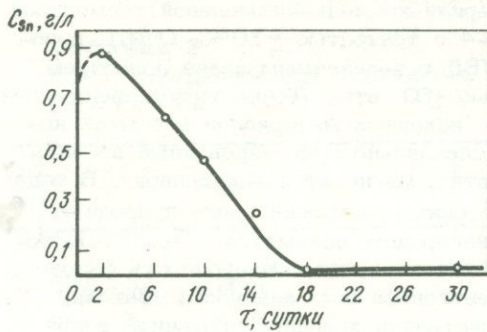


Рис. 2. Зависимость концентраций Sn в закалочных растворах 0,5 н. HCl от длительности опыта при $t = 400^{\circ}\text{C}$

Большое преимущество при оценке a_{S_2} (f_{S_2}) в нашем случае дает применение сульфидно-кислородного буфера из смеси пирротина и магнетита. Термодинамика равновесия $\text{Fe}_{1-x}\text{S}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ хорошо изучена (Маракушев, Безмен, 1972).

Следовательно, постановкой опытов вдоль линии равновесия пирротин — магнетит можно одновременно определять a_{S_2} (по составу пирротина) и f_{O_2} на ней, а также в неинвариантной точке, где в равновесии находятся пять интересующих нас фаз (Kc ; Mm ; Po ; Cm и Xn). Зная положение этой неинвариантной точки на диаграммах a_{S_2} (f_{S_2}) — f_{O_2} при постоянных T и P_{H_2O} , мы можем определить положение и других интересующих нас линий равновесия с участием станнина и касситерита.

Время установления равновесия в системе экспериментально определяли только для $t = 400^{\circ}\text{C}$ в растворах 0,5 н. HCl. Результаты кинетических опытов по оценке времени достижения равновесия приведены в виде графика на рис. 2.

При данных условиях равновесие в системе достигнуто за 18 суток. Для других условий (t и концентрации HCl) время достижения равновесия оценивали эмпирически, исходя из соответствия числа фаз после опыта правилу фаз и неизменности состава растворов при разной длительности опытов. Так, при 300°C в растворах 0,5 н. HCl равновесие достигается за 60 суток, а при 500°C и той же концентрации HCl — за 14 суток. Изложенное подтверждается также равномерным распределением компонентов в синтетических станнинах, установленном при их сканировании (рис. 3).

Условия постановки опытов по изучению моновариантных равновесий с участием станнина и касситерита по автоклавной и ампульной методикам приведены в табл. 3 и 4. Эти данные использованы для построения диаграмм фазовых равновесий в системе в зависимости от f_{S_2} и f_{O_2} (рис. 4).

Таким образом, координаты неинвариантной точки, в которой стабильны Cm , Xn , Kc , а также Mm и Po , определяли экспериментально с помощью магнетит-пирротинового буфера. Положение линий равновесия реакций 9–11 (см. табл. 2) и других неинвариантных точек легко устанавливается расчетным путем.

Результаты расчета констант равновесия реакций (K_p) приведены в табл. 2. При расчетах сделаны следующие допущения: активности твердых фаз приняты за единицу; влиянием давления на равновесия мы пренебрегли вследствие малой величины эффекта ΔV при изменении давления $P_{\text{общ}}$ от 1 до 1000 атм.

С учетом этих допущений для равновесия 11 с участием магнетита (см. табл. 2) величина $\lg K_p(T) = -\lg f_{O_2}$. Линия этого равновесия, как не зависящая от f_{S_2} , расположена на рис. 4 параллельно координате f_{S_2} .

Зная K_p , найдем ΔG_T :

$$\Delta G_T = -2,303RT \lg K_p \quad (2)$$

Точно так же для равновесия 9 (см. табл. 2) с участием пирротина определяется $\lg K_{(T)}$ по уравнению:

$$\lg K_{(T)} = -0,51 \lg f_{S_2} - \lg f_{O_2} - \lg(a_{FeS}). \quad (3)$$

Активность FeS в пирротине оценивается рентгенометрически по положению отражения (102) на диаграмме П.Тулмина и П.Б.Бартона (1968), а $\Delta G_{(T)}$ равновесия определяется по уравнению (2). Задавая a_{S_2} (f_{S_2}) и зная соответствующую ей активность FeS в пирротине (a_{FeS}^{Po}), определяем f_{O_2} и тем самым положение линии данного равновесия на диаграммах рис. 4.

Таким образом, для построения количественных диаграмм фазовых соотношений в интересующей нас части системы в координатах $f_{O_2} - f_{S_2}$ достаточно иметь экспериментально полученные координаты лишь одной инвариантной точки, из которой выходят две линии равновесия с участием $Cu_2FeS_{11}S_4$ и SnO_2 (9 и 11; см. табл. 2). Координаты остальных инвариантных точек и положение линии моновариантного равновесия (10; см. табл. 2) определяются расчетным путем.

Анализируя диаграммы рис. 4, можно сделать следующие выводы, касающиеся условий образования ассоциаций с участием станнина или касситерита. Для отложения минеральных ассоциаций с участием станнина наиболее благоприятны низкотемпературные условия (300°C и менее), при которых он кристаллизуется из сравнительно слабо сернистых растворов ($f_{S_2} = 10^{-20} - 10^{-22}$ атм) с невысокой фугитивностью C_2 ($f_{O_2} = 10^{-30}$ атм) в них. При увеличении температуры границы полей устойчивости ассоциаций с участием станнина смещаются в область более высокой активности (фугитивности) сульфидной серы и кислорода.

Фактически при повышении температуры равновесия смещаются в сторону образования касситеритсодержащих руд, так как маловероятно, что природные рудоносные растворы имели столь высокую концентрацию сульфидной серы.

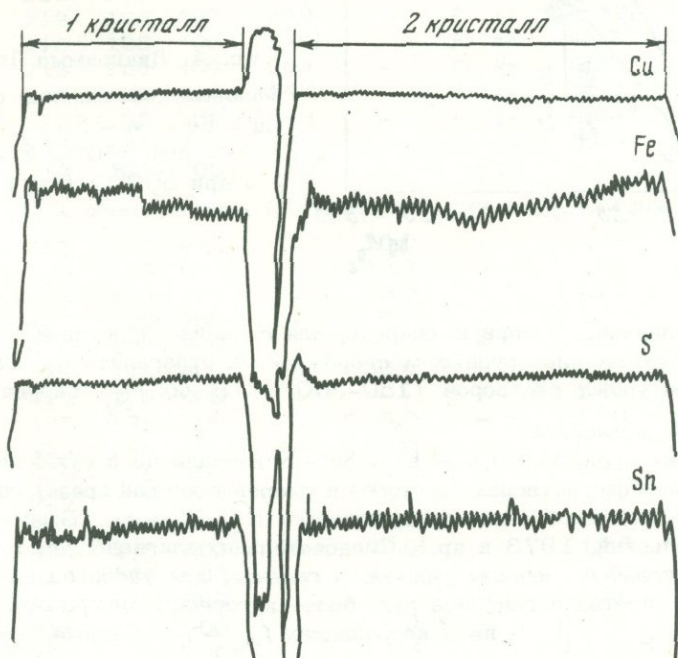


Рис. 3. Концентрационные кривые распределения компонентов в кристаллах синтетического станнина, полученные на микроанализаторе JXA со скоростью 100 мк/мин

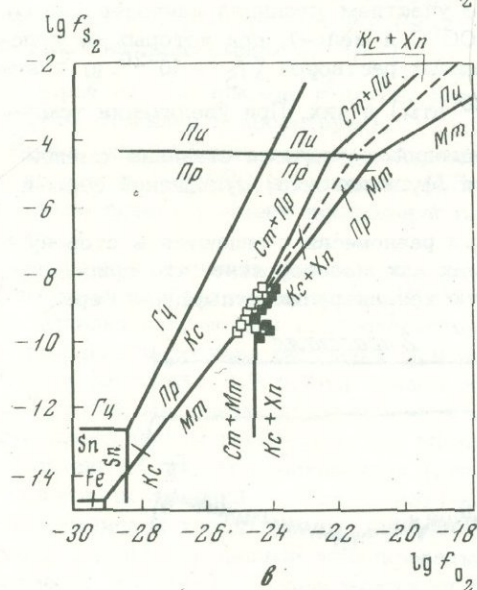
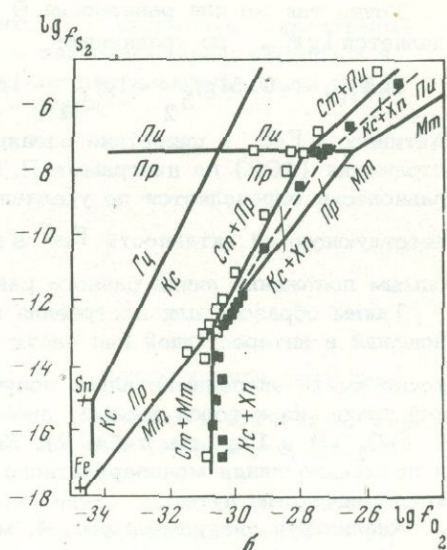
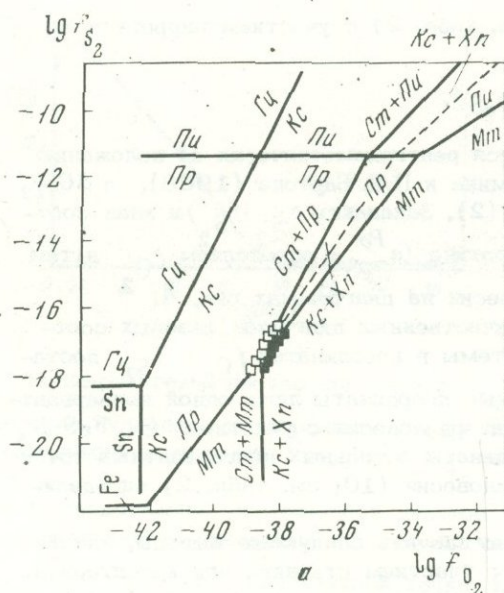


Рис. 4. Диаграмма $\lg f_{S_2} - \lg f_{O_2}$.
Фазовые соотношения системы
Cu - Fe - Sn - S
а - при 300°C; б - при 400°C;
в - при 500°C; $P = 1$ кбар

Это справедливо, в первую очередь, для станий-пирротиновых руд, которые во всех известных оловорудных месторождениях отлагались из сравнительно низкотемпературных растворов (150–300°C). В них f_{S_2} скорее всего была сравнительно невысокой.

Равновесия в системе Cu - Fe - Sn - S изучали не в сухих условиях, а в хлоридных водных растворах (в кислой и умеренно кислой среде), где преобладающей формой нахождения серы является H_2S , а не S_2 (Барнс, Куллеруд, 1966; Рафальский, 1973 и др.). Следовательно, для наиболее точного отображения условий проведения опытов, а главное, для удобства их использования при интерпретации генезиса руд более интересны диаграммы равновесия в координатах $f_{H_2S} - f_{O_2}$, а не в координатах $f_{S_2} - f_{O_2}$. Данные, необходимые для построения диаграмм такого типа, легко получить, суммируя стабильные реакции "сухой" системы (см. табл. 2) с реакцией диссоциации воды:



Таблица 3

Опыты по изучению систем $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sn} - \text{S}$ в хлоридных растворах при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар в автоклавах

№ пп	Концентрация HCl в растворе	Исходные вещества, мг					Состав буфера	pH раствора	Состав фаз после опыта.
		CuFeS_2	SnO_2	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	S			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
300°C, объем раствора 12,5 мл, продолжительность 6500 час									
52	0,77	425	175	400	-	5,0	Ро, Мт	4,70	Ст, Ро, Кс, Хп
53	0,77	425	175	400	-	10,0	Ро, Мт	4,65	Ст, Ро, Кс, Хп
54	0,77	425	175	400	-	15,0	Ро, Мт	4,70	Ст, Ро, Кс, Хп
55	0,77	425	175	400	-	20,0	Ро, Мт	4,60	Ст, Ро, Кс, Хп
56	0,66	425	175	400	-	20,0	Ро, Мт	4,95	Ст, Ро, Кс, Хп
57	0,66	425	175	400	-	15,0	Ро, Мт	5,00	Ст, Ро, Кс, Хп
58	0,66	425	175	400	-	10,0	Ро, Мт	5,10	Ст, Ро, Кс, Хп
59	0,66	425	175	400	-	5,0	Ро, Мт	5,00	Ст, Мт, Кс, Хп
60	0,55	425	175	400	-	5,0	Ро, Мт	5,20	Ст, Мт, Кс, Хп
61	0,55	425	175	400	-	10,0	Ро, Мт	5,20	Ст, Ро, Кс, Хп
64	0,55	425	175	400	-	20,0	Ро, Мт	5,35	Ст, Ро, Кс, Хп
65	0,55	425	175	400	-	25,0	Ро, Пу	5,25	Ст, Пу, Кс, Хп
63	0,50	425	175	400	-	15,0	Ро, Мт	5,35	Ст, Ро, Кс, Хп
62	0,44	425	175	400	-	10,0	Ро, Мт	5,00	Ст, Ро, Мт, Кс, Хп
67	0,44	425	175	400	-	20,0	Ро, Мт	5,10	Ст, Ро, Кс, Хп
66	0,44	425	175	400	-	25,0	Ро, Мт	5,15	Ст, Ро, Кс, Хп
69	0,33	425	175	400	-	20,0	Ро, Мт	5,00	Ро, Кс, Хп
68	0,33	425	175	400	-	25,0	Ро, Мт	5,10	Ро, Кс, Хп
71	0,1	425	175	400	-	25,0	Ро, Мт	5,65	Ро, Кс, Хп
70	0,1	425	175	400	-	30,0	Ро, Пу	5,60	Ст, Пу, Кс, Хп
136	0,66	425	175	400	-	-	Ро, Мт	5,20	Ст, Ро, Кс, Хп
137	0,63	213	135	400	249	-	Ро, Мт	5,40	Ст, Ро, Мт, Кс, Хп
138	0,60	213	135	400	249	-	Ро, Мт	4,90	Ст, Ро, Кс, Хп
139	0,57	213	135	400	249	-	Ро, Мт	4,68	Ст, Ро, Мт, Кс, Хп
144	0,22	213	135	400	249	-	Ро, Мт	5,27	Кс, Хп, Ро, Мт
145	0,27	213	135	400	249	-	Ро, Мт	5,40	Ст, Кс, Хп, Ро, Мт
147	0,33	213	135	500	249	-	Ро, Мт	6,00	Ст, Кс, Хп, Ро
148	0,38	213	135	400	249	-	Ро, Мт	5,64	Ст, Кс, Хп, Ро
149	0,44	213	135	400	249	-	Ро, Мт	5,87	Ст, Ро, Кс, Хп
400°C, объем раствора 9,5 мл, продолжительность 672 час									
1	1,0	425	175	600	-	10,0	-	1,05	Ст, Ро, Кс, Хп
6	1,0	425	175	600	-	10,0	-	1,10	Ст, Ро, Кс, Хп
2	1,0	425	175	600	-	20,0	-	1,25	Ст, Ро, Пу, Кс, Хп
63	1,0	425	175	600	-	20,0	-	1,30	Ст, Ро, Пу, Кс, Хп
20	1,0	425	175	600	-	-	-	0,95	Ст, Мт, Кс, Хп
3	1,0	425	175	600	-	30,0	-	1,00	Ст, Пу, Кс, Хп
22	0,82	425	175	600	-	-	-	1,00	Ст, Мт, Кс, Хп
12	0,82	425	175	600	-	5,0	-	1,00	Ст, Кс, Хп
13	0,82	425	175	600	-	10,0	-	0,95	Ст, Кс, Хп
29	0,82	425	175	600	-	12,5	-	1,20	Ст, Кс, Хп
15	0,82	425	175	600	-	15,0	-	1,60	Ст, Ро, Кс, Хп
33	0,82	425	175	600	-	17,5	-	1,30	Ст, Ро, Кс, Хп
32	0,82	425	175	600	-	20,0	-	1,30	Ст, Кс, Хп
30	0,82	425	175	600	-	32,5	-	1,30	Ст, Пу, Кс, Хп
28	0,77	425	1,75	600	-	-	-	2,40	Ст, Мт, Кс, Хп
73	0,77	425	1,75	600	-	5,0	-	1,6	Ст, Мт, Кс, Хп
31	0,77	425	1,75	600	-	7,5	-	1,66	Ст, Мт, Ро, Кс, Хп
74	0,77	425	1,75	600	-	15,0	-	1,60	Ст, Ро, Кс, Хп
75	0,77	425	1,75	600	-	17,5	-	1,65	Ст, Ро, Кс, Хп
72	0,75	425	1,75	600	-	20,0	-	1,66	Ст, Ро, Кс, Хп
10	0,66	425	1,75	600	-	-	-	1,45	Ст, Ро, Пу, Кс, Хп

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	0,66	425	175	600	-	5,0	-	1,45	См, Мм, Кс, Хн
14	0,66	425	175	600	-	10,0	-	1,45	См, Мм, Кс, Хн
46	0,66	425	175	600	-	15,0	-	1,45	См, По, Кс, Хн
34	0,71	213	135	600	249	20,0	-	1,60	См, По, Пу, Кс, Хн
101	0,64	213	135	600	249	2,5	-	1,70	См, Мм, Кс, Хн
103	0,64	213	135	600	249	7,5	-	1,75	См, Мм, По, Кс, Хн
105	0,64	213	135	600	249	15,0	-	1,80	См, По, Кс, Хн
125	0,64	425	175	600	-	20,0	-	2,0	См, По, Кс, Хн
100	0,60	213	135	600	249	-	-	2,15	Кс, Хн, Мм
102	0,60	213	135	600	249	5,0	-	2,25	Кс, Хн, Мм
104	0,60	213	135	600	249	10,0	-	2,20	Кс, Мм
106	0,60	213	135	600	249	15,0	-	2,25	См, Кс, Хн
107	0,60	213	135	600	249	21,5	-	2,30	См, По, Кс, Хн
108	0,60	213	135	600	249	20,0	-	2,20	По, Кс, Хн
126	0,60	425	175	600	-	20,0	-	2,20	По, Кс, Хн
21	0,50	425	175	600	-	5,0	-	2,35	См, По, Кс, Хн
18	0,50	425	175	600	-	15,0	-	2,45	Кс, Хн
17	0,50	425	175	600	-	10,0	-	2,00	Кс, Хн
36	0,50	425	175	600	-	17,5	-	2,10	Кс, Хн
20	0,44	425	175	600	-	20,0	-	2,10	См, Кс, Хн
19	0,30	425	175	600	-	20,0	-	1,95	Хн, Кс
37	0,44	425	175	600	-	25,0	-	2,70	Хн, Кс
38	0,33	425	175	600	-	25,0	-	2,85	См, Пу, Кс, Хн
117	0,22	425	175	600	-	25,0	-	1,90	См, Пу, Кс, Хн
118	0,44	425	175	600	-	22,5	-	1,85	См, Пу, Кс, Хн
110	0,44	425	175	600	-	22,5	-	3,10	Кс, Хн, Пу
109	0,60	425	175	600	-	25,0	-	3,00	См, Пу, Кс, Хн
55	0,50	425	175	600	-	30,0	-	3,10	См, Пу, Кс, Хн
59	0,10	425	175	600	-	30,0	-	3,15	См, Пу, Кс, Хн
77	0,10	425	175	600	-	27,5	-	3,35	Кс, Хн
8	0,10	425	175	600	-	10,0	-	3,10	Кс, Хн
58	0,10	425	175	600	-	15,0	-	3,40	Кс, Хн
116	0,10	425	175	600	-	27,0	-	3,35	Кс, Хн
114	0,10	425	175	600	-	20,0	-	3,40	Кс, Хн
500°C, объем раствора 7,5 мл, продолжительность 480 час									
150	0,77	425	175	400	-	1,0	По, Мм	2,10	Кс, Хн, По, Мм
151	0,82	425	175	400	-	0,9	По, Мм	1,95	Кс, Хн, Мм
152	0,88	425	175	400	-	0,9	По, Мм	0,85	Кс, Хн, Мм
153	0,93	425	175	400	-	0,9	По, Мм	1,40	Кс, Хн, Мм
154	1,0	425	175	400	-	0,9	По, Мм	1,25	Кс, Хн, Мм, По
155	1,1	425	175	400	-	1,35	По, Мм	1,46	См, Кс, Хн, Мм, По
156	1,2	425	175	400	-	1,35	По, Мм	1,00	См, Кс, Хн, Мм, По
158	1,3	425	175	400	-	1,35	По, Мм	1,60	См, Кс, Хн, Мм, По
159	1,4	425	175	400	-	1,35	По, Мм	1,62	См, Мм, Кс, Хн
160	1,2	425	175	400	504	4,0	По, Мм	1,20	См, По, Мм
161	1,15	425	175	400	504	4,0	По, Мм	1,10	См, По, Мм
162	1,10	425	175	400	504	4,0	По, Мм	1,10	См, По, Мм, Кс, Хн
163	1,05	425	175	400	504	4,0	По, Мм	1,15	См, По, Мм, Кс, Хн
164	1,00	425	175	400	504	4,0	По, Мм	1,25	По, Мм, Кс, Хн
165	1,15	425	175	400	-	8,0	По, Мм	1,00	По, Мм, Кс, Хн, См
166	1,10	425	175	400	-	8,0	По, Мм	0,90	По, Мм, Кс, Хн, См
167	1,05	425	175	400	-	8,0	По, Мм	0,95	По, Мм, Кс, Хн
168	1,00	425	175	400	-	8,0	По, Мм	1,05	По, Мм, Кс, Хн
169	0,95	425	175	400	-	8,00	По, Мм	1,20	По, Кс, Хн
157	1,25	425	175	400	-	1,35	По, Мм	1,50	По, Кс, Хн

Таблица 4

Опыты по изучению системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sn} - \text{S}$ в хлоридных растворах при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар в золотых ампулах

№ пп	Концентрация HCl в растворе	Исходные вещества, мг					Состав буфера	Состав фаз после опыта
		CuFeS_2	SnO_2	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	S		
300°C, объем раствора 0,5 мл, продолжительность 1440 час								
190	0,63	42,5	17,5	40	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро</i>
191	0,60	42,5	17,5	40	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Мт, Ст</i>
192	0,55	42,5	17,5	40	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Ст, Кс, Хп</i>
196	0,40	42,5	17,5	40	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Мт, Ст, Кс, Хп</i>
197	0,35	42,5	17,5	40	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Мт, Кс, Хп</i>
198	0,33	42,5	17,5	40	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Мт, Кс, Хп</i>
400°C, объем раствора 0,3 мл, продолжительность 670 час								
84	0,82	42,5	17,5	60	-	0,5	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Мт, Ро, Кс, Хп</i>
85	0,82	42,5	17,5	60	-	1,0	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Мт, Кс, Хп</i>
86	0,82	42,5	17,5	60	-	1,5	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Пи, Кс, Хп</i>
87	0,82	42,5	17,5	60	-	2,0	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Пи, Кс, Хп</i>
88	0,52	42,5	17,5	60	-	2,5	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Пи, Ро, Кс, Хп</i>
89	0,10	42,5	17,5	60	-	3,0	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Пи, Ро, Кс, Хп</i>
91	0,60	42,5	17,5	60	-	0,5	<i>Ро, Мт</i>	<i>Мт, Кс, Хп</i>
92	0,64	42,5	17,5	60	-	0,8	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Мт, Кс, Хп</i>
93	0,64	42,5	17,5	60	-	1,3	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Кс, Хп</i>
94	0,60	42,5	17,5	60	-	1,8	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Кс, Хп</i>
95	0,60	42,5	17,5	60	-	2,3	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Пи, Кс, Хп</i>
129	0,66	42,5	17,5	60	-	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Кс, Хп, Ро</i>
130	0,64	42,5	17,5	60	-	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Кс, Хп</i>
131	0,60	42,5	17,5	60	-	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Кс, Хп</i>
132	0,57	42,5	17,5	60	-	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Мт, Кс, Хп</i>
133	0,63	-	-	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Кс, Хп</i>
134	0,60	-	-	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Кс, Хп</i>
500°C, объем раствора 0,3 мл, продолжительность 480 час								
170	1,1	42,5	17,5	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Мт, Кс, Хп</i>
171	1,2	42,5	17,5	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Мт, Кс, Хп</i>
172	1,3	42,5	17,5	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Кс, Хп</i>
173	1,4	42,5	17,5	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Мт, Кс, Хп</i>
174	1,0	42,5	17,5	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ро, Мт, Кс, Хп</i>
175	0,9	42,5	17,5	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Мт, Кс, Хп</i>
176	0,8	42,5	17,5	60	50,9	-	<i>Ро, Мт</i>	<i>Ст, Ро, Кс, Хп</i>

Результаты расчета констант равновесия этих реакций приведены в табл. 5, а диаграммы в координатах $f_{\text{H}_2\text{S}} - f_{\text{O}_2}$ представлены на рис. 5 для трех изотермо-изобарических сечений. Они дают возможность дать количественную оценку фугитивности сероводорода при формировании минеральных ассоциаций с $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ или SnO_2 . Из сопоставления этих изотермических разрезов видно, что при высокой t касситерит может отлагаться из растворов с относительно высокой концентрацией (фугитивностью) сероводорода. Снижение температуры, при прочих постоянных условиях ($f_{\text{H}_2\text{S}}$ и f_{O_2}), резко смещает равновесия в сторону образования ассоциаций, содержащих станин, а не касситерит.

Приведенные построения и следующие из них выводы справедливы для фаз постоянного состава, какими в первом приближении можно считать пирит, халькопирит, касситерит и магнетит. Что же касается станина, то он, подобно пирротину, представляет собой соединение переменного состава. Это следует из табл. 6 и 7, в которых приведены литературные и наши данные о хими-

Таблица 5

Константы равновесий стабильных моновариантных реакций в системе
Cu - Fe - Sn - S

№ п/п	Реакция	$\frac{d \lg f_{S_2}}{d \lg f_{O_2}}$	$\lg K_T$		
			300°C	400	500°C
1	$0,5 S_{2(r)} + H_2O = H_2S_{(ж)} + 0,5 O_{2(r)}$	-	-13,99	-11,99	-10,30
2	$Fe + H_2S_{(r)} + 0,5 O_{2(r)} = FeS + H_2O$	-0,5	24,94	20,81	17,71
3	$Sn + H_2S + 0,5 O_{2(r)} = SnS + H_2O$	-0,5	23,11	19,42	16,62
4	$FeS + H_2S + 0,5 O_{2(r)} = FeS_2 + H_2S$	-0,5	19,94	15,85	12,76
5	$3FeS + 0,5 O_{2(r)} + 3H_2O = Fe_3O_4 + 3H_2S$	-0,167	9,27	6,68	4,93
6	$SnS + 0,5 O_{2(r)} + H_2O = SnO_2 + H_2S$	-0,5	19,09	14,94	11,78
7	$Fe_3O_4 + 6H_2S + O_{2(r)} = 3FeS + 6H_2O$	-0,167	50,52	40,84	33,34
8	$Cu_2FeSnS_4 + FeS + 0,5 O_{2(r)} + H_2O = 2CuFeS_2 + SnO_2 + H_2S$	0,5	15,81	12,50	8,80
9	$Cu_2FeSnS_4 + FeS_2 + 2H_2O = 2CuFeS_2 + SnO_2 + 2H_2S$	0	4,38	3,86	3,22

1-7 - по Роби, Вальдбауму (Robie, Waldbaum, 1968); 8,9 - данные авторов.

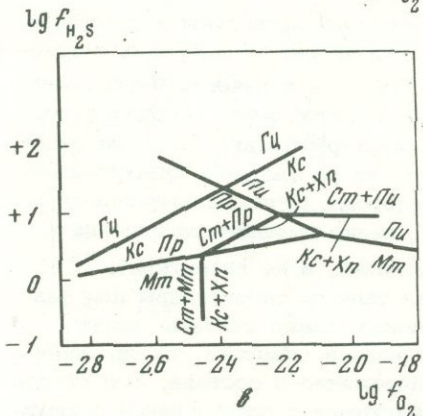
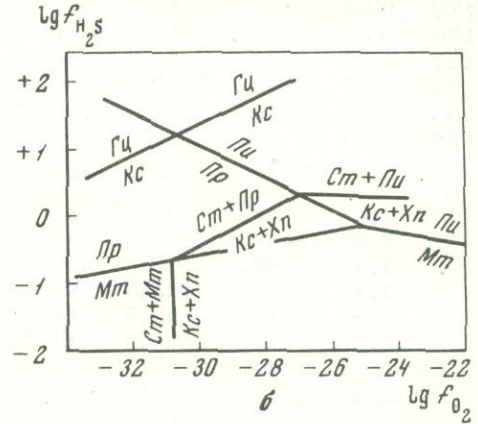
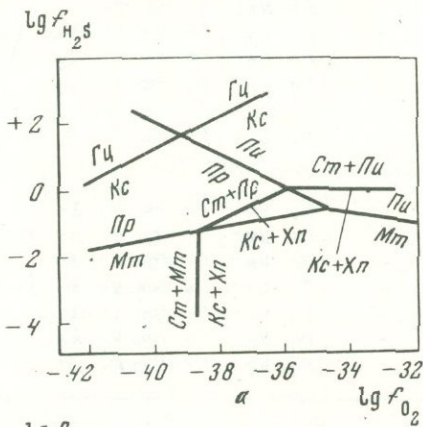


Рис. 5. Зависимость окисно-сульфидных равновесий в системе Cu - Fe - Sn - S - H₂O от f_{H_2S} и f_{O_2}

а - при 300°C; б - при 400°C;
в - при 500°C; $P_{H_2O} = 1$ кбар

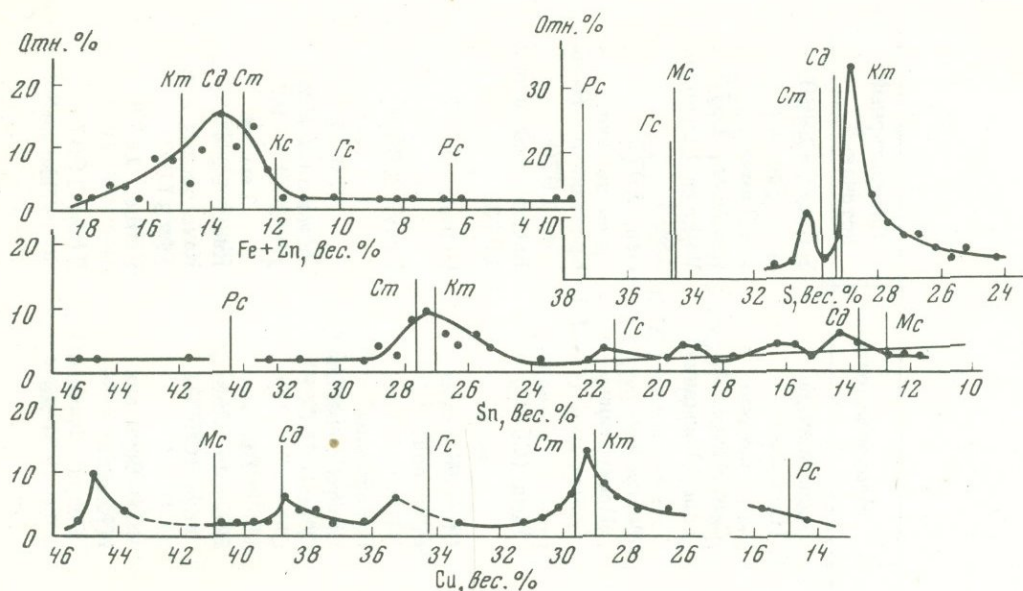


Рис. 6. Гистограммы составов станнинов

ческом составе природных и синтетических станнинов. Часть из них нанесена и на гистограмму (рис. 6). Из табл. 6 и 7, рис. 1 и 6 видно, что, по существу, мы имеем дело с двумя рядами твердых растворов. Особое положение на треугольнике (см. рис. 1) и гистограмме (см. рис. 6) занимает родостаннин, который отличается от всех других разностей данной группы не только составом, но и структурой. Для него характерны следующие наиболее интенсивные отражения рентгеновых лучей (в Å): 6,09(40); 5,93(60); 3,12(100); 2,58(50) и 1,82(30). Для станнина, станноидита и моусонита величины d всех сильных рефлексов близки между собой и варьируют в следующих пределах (в Å): 3,09–3,13(100); 2,86–2,71(50); 1,90–1,93(80); 1,62–1,64(40).

Содержание Fe в природных родостаннинах изменяется в пределах 6,5–8,8%, а Sn – 41–46%. В целом это высокооловянистое соединение. Не исключено, что между родостаннином $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ и синтетическим соединением типа $\text{Cu}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ существует свой ряд твердых растворов, так как в отдельных синтезированных нами образцах содержание Fe не превышает 2% (см. табл. 7).

Крайними членами первого ряда твердых растворов являются станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и кестерит $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. В нем при относительном постоянстве содержания Sn существенно изменяется содержание Fe и Zn. Кестерит и Zn-станнины не являются предметом настоящего исследования.

Крайними членами второго ряда являются моусонит $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ и станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. В этом ряду сильному изменению подвержены не только соотношения между тремя металлами, но и соотношение между их суммой и серой. В них содержание Sn варьирует в пределах 13–29%, Cu – от 27 до 45% и Fe – от 9 до 18%. Наименее существенно изменяется содержание Fe, что хорошо видно и на рис. 6. Что касается отношения суммы Me к S, то в станнине оно составляет 8:8, в станноидите в среднем 13:12, а в моусоните 9:8, т.е. в двух последних разностях имеет место дефицит серы.

В свете полученных экспериментальных данных и с учетом анализов (см. табл. 7) важно рассмотреть влияние состава станнина на положение линий моновариантных равновесий на диаграммах $f_{\text{S}_2} - f_{\text{O}_2}$. В настоящее время в литературе отсутствуют термодимические данные не только для промежуточных членов ряда твердых растворов ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 - \text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$), но и для самого станнина. Поэтому учесть в полной мере эффект изменения состава станнина на положение линий равновесия с его участием весьма трудно. На рис. 4 по-

Таблица 6

Химический состав минералов группы станнина (в вес.%)

№ пп	Минерал	Cu	Sn	Fe	Zn	S	Сумма	Месторождение	Литературный источник
1	Родостаннин	16,0	45,5	6,8	-	31,3	99,6	Вила Апачета (Боливия)	Springer, 1968
2	"	15,9	45,5	6,5	-	32,8	100,6	Там же	Там же*
3	"	14,5	41,5	8,8	-	32,3	97,3	Синтетический	Некрасов, 1972
4	Моусонит	45,0	11,8	11,8	-	30,3	98,9	Тинг (Тасмания)	Markham, Lawrence, 1965
5	"	44,8	14,5	12,5	-	28,1	99,9	Менгвальд (Португалия)	Oen, 1970
6	"	44,9	13,8	12,6	-	31,2	102,5	Белоусовка (СССР)	Куличихина, Вальсов, 1970
7	"	43,8	15,8	13,5	-	31,2	104,3	Уруп (СССР)	Качаловская и др., 1973
8	"	43,9	14,4	12,7	-	29,9	100,9	Нью-Брунсуик (Канада)	Petruc, 1973
9	"	44,9	13,8	12,6	-	31,2	102,5	Моунт-Лайель (Тасмания)	Levy, 1967
10	"	45,0	14,2	14,9	-	28,1	102,2	Волри (Франция)	Там же
11	"	45,4	12,2	13,3	-	26,8	97,7	Учалы (СССР)	Пшеничный и др., 1972
12	Станноидит	39,9	16,1	9,1	5,0	29,7	99,8	Там же	Там же
13	"	37,2	16,5	12,5	1,2	31,2	98,6	Конджо (Япония)	Kato, 1969
14	"	41,0	15,2	9,6	4,9	26,4	97,1	Уруп (СССР)	Качаловская и др., 1973
15	"	38,5	19,5	9,1	6,1	29,6	101,8	Нью-Брунсуик (Канада)	Petruc, 1973
16	Гексастаннин	38,8	21,0	10,5	3,2	29,9	103,4	Волри (Франция)	Levy, 1967
17	"	35,5	19,2	10,7	2,3	30,0	97,7	Там же	Там же
18	"	38,0	15,6	11,2	4,1	29,2	98,1	Тинг (Тасмания)	Markham, Lawrence, 1965
19	"	36,5	17,8	11,8	3,6	27,9	97,6	Моунт-Плезант (Канада)	Boorman, Abbot, 1967
20-21	"	37,8- 41,7	13,0- 18,3	10,5- 12,5	2,6- 3,1	27,9- 31,6	-	Менгульде (Португалия)	Oen, 1970
22	"	38,2	18,7	11,9	0,8	29,9	99,5	Вила Апачета (Боливия)	Springer, 1968
23	"	38,9	18,6	11,3	-	29,3	98,1	Синтетический	Некрасов, 1972
24	Станнин	29,5	27,6	11,1	1,8	30,0	100,0	Оуро (Боливия)	Springer, 1968
25	"	29,2	27,7	10,5	3,1	30,0	100,5	Корнуэлл (Англия)	Там же
26	"	29,3	27,8	11,2	2,0	30,3	100,6	Циновец (Чехословакия)	" "
27	"	31,0	25,1	11,7	0,7	29,7	99,2	Вила Апачета (Боливия)	" "
28	"	31,2	25,7	11,3	1,2	30,0	99,4	Там же	" "
29	"	29,7	26,1	12,9	1,0	29,7	99,4	" "	" "
30	"	28,7	27,2	11,7	2,2	29,8	99,6	Потоси (Боливия)	" "
31	"	29,00	27,50	13,75	0,75	29,00	100,00	Там же	" "
32	"	33,2	21,7	9,8	0,6	25,1	100,4	Бургавли (СССР)	Наши данные
33	"	29,13	28,03	12,19	1,97	27,12	98,44	Эге-Хая (СССР)	" "
34	"	30,02	26,38	11,76	4,15	28,70	101,01	Улахан-Эгелях (СССР)	" "
35	"	28,33	26,90	10,70	3,12	29,12	98,17	Хета (СССР)	" "
36	"	28,00	21,60	17,55	0,20	29,77	97,22	Депутатское (СССР)	Иванов, 1964
37	"	30,0	22,5	18,1	-	30,00	100,6	Синтетический	Некрасов, 1972
38	"	28,2	26,7	16,3	-	29,1	100,5	"	Там же
39	"	29,8	27,5	10,0	3,9	29,5	100,8	Нью-Брунсуик (Канада)	Petruc, 1973
40	"	29,7	29,0	11,7	1,4	29,5	101,3	Там же	Там же
41	"	29,1	27,2	9,9	4,3	29,6	100,1	" "	" "

Таблица 6 (окончание)

№ пп	Минерал	Cu	Sn	Fe	Zn	S	Сумма	Месторождение	Литературный источник
42	Станнин	29,0	27,2	9,1	6,6	30,1	102,1	Нью-Брунсуик (Канада)	Petrus, 1973
43	"	28,0	25,6	9,0	8,5	29,9	101,0	Там же	Там же
44	Кестерит	27,0	25,8	3,7	13,7	29,0	99,2	" "	" "
45	"	29,7	26,9	1,4	13,8	29,7	101,5	" "	" "
46	"	29,5	23,9	2,5	14,5	29,8	100,2	" "	" "
47	"	26,69	31,80	2,62	10,32	27,58	99,01	Кестер (СССР)	Иванов, 1964
48	"	28,73	29,05	1,68	12,15	28,40	100,61	Там же	Наши данные
49	"	28,51	25,18	3,43	11,25	30,70	99,17	Депутатское (СССР)	" "

Примечание. В кестерите и станнине из Нью-Брунсвика присутствует постоянно цинк (0,1-3,8%), а в кестерите из месторождения Кестер - серебро (0,05-0,5%).

Таблица 7

Химический состав синтетических станнинов

Компоненты	1		2		3		4	
	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.
Cu	38,68	60,87	39,30	61,85	35,50	55,87	35,34	55,62
Fe	2,86	5,12	3,12	5,58	7,75	13,87	8,31	14,88
Sn	32,20	27,13	31,48	26,52	28,88	24,33	28,24	23,79
S	25,02	78,02	26,40	83,33	27,34	85,26	28,68	89,44
Сумма ...	98,76		100,30		99,47		100,57	
Формула	$Cu_{2,98}FeSn_{1,33}S_{3,81}$		$Cu_{2,77}FeSn_{1,19}S_{3,69}$		$Cu_{4,03}FeSn_{1,75}S_{6,15}$		$Cu_{3,74}FeSn_{1,60}S_{6,01}$	

Примечание. Анализ выполнен на рентгеновском микроанализаторе JXA-3 при напряжении 25 кв и диаметре зонда 400 мкм (среднее по пяти точкам). Стандарты: синтетические FeS_2 , SnS_2 и $CuFeS_2$ и природный, химические - проанализированный станнин.

казано, как изменяется положение лишь одной из линий равновесия с участием его крайних членов. Из рис. 4 видно, что линия с участием моусонита незначительно смещена по сравнению с линией с участием станнина. Следовательно, положение равновесия 9 (см. табл. 2) будет изменяться незначительно, если в наших опытах вместо станнина образуются другие его разновидности.

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРОВ И КОНЦЕНТРАЦИИ Sn В НИХ НА РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ СТАННИНА

Одним из важных параметров, характеризующих условия равновесия в водных растворах, является их кислотность-щелочность (pH). Она взаимосвязана с двумя другими параметрами - Eh и f_{O_2} , что следует из реакции диссоциации H_2O (4). Для изучения трех равновесий рассчитаны частные производные Eh, pH, а также a_{S_2} для трех температур, характеризующие изменение двух из этих величин при постоянной третьей (табл. 8). Из табл. 8 видно, что если величина Eh незначительно влияет на изменение a_{S_2} , то pH оказывает заметное влияние на этот параметр.

Влияние щелочности-кислотности (pH) на равновесия мы попытались исследовать и экспериментально. В экспериментах по изучению окисно-сульфидных равновесий pH задавали концентрацией HCl и измеряли в закалочных растворах. Фугитивность кислорода (f_{O_2}), как описано выше, контролировали магнетит-пирротинным буфером или поддерживали на заданном уровне добавлением в шихту оксалата Fe.

Хотя измененные величины pH закалочных растворов далеки от истинных при повышенной t , располагая ими, мы можем оценивать влияние кислотности-щелочности на окисно-сульфидные равновесия. В наших опытах величина pH варьировала в пределах от 5,5 (практически нейтральных) до 0 (очень кислых растворов). В щелочной области опыты не проводили, так как ранее было установлено, что при pH ~8 станнин неустойчив и разлагается на касситерит + халькопирит даже при $t = 300^\circ C$.

Щелочность-кислотность растворов оказывает сильное влияние и на растворимость стабильных соединений, точнее, на концентрацию компонентов в растворах, равновесных с ними. Концентрацию металлов в закалочных растворах определяли сразу после опытов, когда они были прозрачными. При стоянии на воздухе из них обычно осаждалась часть Sn и Fe соответственно в виде $Sn(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$. Концентрация меди во всех растворах, квазиравновесных с касситерит-халькопиритовой, станнин-пиритовой или станнин-пирротиновой ассоциациями, была низкой, т.е. на пределе чувствительности используемого нами аналитического метода (порядка 1 мг/л и ниже).

Наиболее высокой в растворах была концентрация Fe, варьирующая при $300^\circ C$ от 522 (pH 4,0) до 126 мг/л (pH 2,1). Однако наибольший интерес для оценки состава рудоносных растворов имеют данные о содержании в них не железа (всегда или часто находящегося в достаточном количестве для отложения минералов), а олова. Концентрация последнего в растворах подвер-

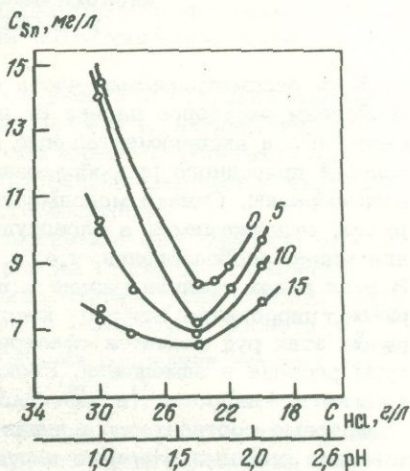


Рис. 7. Изменение содержания Sn в закалочных растворах в зависимости от концентрации HCl и серы в исходной системе при $400^\circ C$ для равновесия $Xn + Kc = St + Pr$

Таблица 8

Зависимость между Eh, pH и a_{S_2} при $t = 300-500^\circ\text{C}$ равновесий с учас

Реакция	$\frac{dEh}{dpH}$		
	300°C	400	500
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CuFeS}_2 + \text{Sn}_2\text{O}_3 + 1/2\text{S}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	0,114	0,134	0,153
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CuFeS}_2 + \text{SnO}_2 + \text{S}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	0,114	0,134	0,1530
$3\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 6\text{CuFeS}_2 + 3\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	-0,114	-0,134	-0,153

жена сильному изменению, прежде всего в зависимости от pH и активности S_2 (концентрации S_2) в них. Так, для заданной температуры 400°C эта зависимость отражена на рис. 7. Из графика следует, что при постоянной pH (концентрации HCl, в г/л) содержание Sn изменяется существенно в зависимости от количества S в системе (загрузки ее в шихте). Увеличение концентрации серы в системе при всех значениях pH снижает содержание Sn в растворе, т.е. способствует связыванию его в соединение.

Любопытно наличие минимумов на этих изолиниях содержаний Sn при одинаковых или близких значениях pH (1,5–1,6). Данный экстремум на кривых фактически соответствует изменению фазовых соотношений в системе: в правой части от него стабильны касситерит + халькопирит, а в левой (на более крутой ветви) – станнин + пирротин. Следовательно, правые ветви кривых отражают зависимость растворимости SnO_2 (в присутствии халькопирита) от pH: она возрастает с увеличением pH. Левые ветви в какой-то мере можно использовать для оценки растворимости станнина в зависимости от pH при заданной температуре: она возрастает с увеличением концентрации HCl (и, конечно, с увеличением S) в растворах.

Данные результаты являются предварительными, т.е. они получены пока лишь для одной t и для одного равновесия. Однако они дают нам представление о вероятной минимальной концентрации Sn в растворах, при которой из них мог отлагаться станнин. Следовательно, для отложения станнина достаточна концентрация Sn не ниже 7–9 мг/л (при 400°C).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Хотя рассматриваемая часть системы Cu – Fe – Sn – S – H_2O по составу и свойствам растворов далека от природных рудоносных растворов, полученные расчетные и экспериментальные данные можно использовать для интерпретации условий природного рудообразования. Природные парагенезисы станнина очень разнообразны. Однако максимальные его скопления приурочены к сульфидным рудам, отложившимся в оловянных месторождениях в одну из конечных стадий минералообразования, т.е. в сравнительно низкотемпературных условиях. В этих рудах станнин развит в парагенезисе либо с касситеритом + халькопиритом + пирротин, либо с касситеритом + пиритом. Кроме них, обычным минералом этих руд является сфалерит, с которым станнин образует сложные структуры распада и замещения. Редка в природе ассоциация станнин + касситерит + магнетит + пирротин (в известково-скарновых телах).

Фазовые соотношения в рудах между станнином и упомянутыми минералами довольно сложные. Нередко в рудных телах касситерит–сульфидных месторождений хорошо проявлена горизонтальная и вертикальная зональность в разме-

$\frac{d E_h}{d \lg a_{S_2}}$			$\frac{d \lg a_{S_2}}{d pH}$		
300	400	500	300	400	500°C
0,0142	0,0167	0,0192	8	8	8
0,0284	0,0334	0,0384	4	4	4
-	-	-	-	-	-

щении руд, богатых касситеритом или станнином. В большинстве случаев зональное размещение руд относительно контактов гранитоидных интрузивов геологи склонны объяснять двумя причинами: постепенным падением температуры по мере удаления рудоносных растворов от металлоносного очага, за который безоговорочно принимается данный интрузив, и последовательным раскрытием рудоносных трещин от центра рудного поля к его периферийным участкам. Другие факторы рудообразования, как правило, не учитываются, вероятно, вследствие отсутствия количественных данных об активностях и концентрациях компонентов, величине окислительно-восстановительного потенциала и щелочности-кислотности рудоносных растворов.

Во многих оловорудных месторождениях мира (Корнуэлл, Ист-Пул, Куала Лампур, Илиан Игон, Ллалагуа, Чохайя, Хета, Бургавли и др.) центральные части рудных тел обогащены касситеритом, а фланги и глубокие горизонты — станнином. Переход между этими зонами постепенный, а взаимоотношения между касситеритом и станнином обычно сложные, т.е. имеются участки, где станнин замещает SnO_2 , и участки, где SnO_2 развивается по станнину.

В рудах собственно станниновой зоны обычно резко преобладает какой-либо один из сульфидов железа: моносульфид ($Fe_{1-x}S$) или сульфид (FeS_2). Второй играет, как правило, второстепенную роль. Так, пирротин является главным минералом (до 80% объема) многих рудных тел таких месторождений Боливии и СССР, как Ллалагуа, Депутатское, Эге-Хая, Бургавли, Лазо, Рудный. Свообразные касситерит-станнин-пиритовые руды широко развиты на месторождениях Мария Тереза и Потоси в Боливии, Хета и Хотоп-Хая на Северо-Востоке СССР и др. Наименее развиты станнин-халькопиритовые руды с подчиненным содержанием в них пирита и пирротина (месторождения провинции Юньнань, КНР).

На устойчивость определенных парагенезисов с участием станнина или касситерита, как отмечалось выше, наиболее сильно влияние t , активности (фугтивности) S_2 или H_2S и pH растворов. Поэтому ниже мы обратимся к более детальному анализу характера изменения этих физико-химических факторов в процессе рудообразования на оловорудных месторождениях.

Для этого целесообразно построить диаграммы, на которых было бы отражено влияние всех трех упомянутых параметров на стабильность моновариантных ассоциаций с SnO_2 и станнином при разных температурах (300–500°C). Для их построения необходимо рассчитать K_T и E^0 . Результаты расчета K_T и E^0 для важнейших окисно-сульфидных равновесий, на основании которых вычислены ΔG_T^0 а затем E_h pH и a_{S_2} , приведены в табл. 9.

Эти диаграммы (рис. 8) позволяют оценить влияние каждого из трех физико-химических параметров на окисно-сульфидные равновесия с участием SnO_2 и станнина. Поскольку у Sn сродство к кислороду более высокое, чем к сере (S_2), поля устойчивости ассоциаций с SnO_2 охватывают широкий интервал из-

Таблица 9

Результаты расчета K_T и E^0 равновесий в система Cu - Fe - Sn - S - H₂O

№ пп	Реакция	$\lg K_T$			E^0		
		300°C	400	500	300	400	500°C
1	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	-35,60	-28,00	22,32	1,012	0,935	0,856
2	$3FeS + 4H_2O = Fe_3O_4 +$ $+ 1,5S_2 + 8H^+ + 8e$	-19,96	-13,56	-8,81	0,283	0,227	0,169
3	$3FeS_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 +$ $+ 3S_2 + 8H^+ + 8e$	-37,38	-25,44	-17,18	0,536	0,425	0,311
4	$Cu_2FeSnS_4 + FeS + 2H_2O =$ $= 2CuFeS_2 + SnO_2 + 0,5S_2 + 4H^+ + 4e$	-5,80	-3,60	-2,22	0,165	0,120	0,085
5	$Cu_2FeSnS_4 + FeS_2 + 2H_2O =$ $= 2CuFeS_2 + SnO_2 + S_2 + 4H^+ + 4e$	-12,00	-8,00	-4,94	0,341	0,262	0,18
6	$3Cu_2FeSnS_4 + Fe_3O_4 + 2H_2O =$ $= 6CuFeS_2 + 3SnO_2 + 4H^+ + 4e$	2,90	2,80	2,28	-0,082	-0,094	-0,08

менения параметра Eh: от -0,2 (рН 0) до +0,80 в (и выше) при 300°C и от -0,6 до +0,2 в (и выше) при 500°C. Следовательно, образование станнина возможно только в слабо окислительной и восстановительной средах. У железа сродство к кислороду проявлено не так сильно, как у олова. Поэтому касситерит может отлагаться в ассоциации не только с пиритом и пирротинном, но и с магнетитом (и даже с гематитом). Последняя ассоциация в наших опытах не была получена, так как f_{O_2} была сравнительно невысокой (опыты протекали в поле стабильности магнетита). В природе она встречается также довольно редко, например, на месторождении Эберфойл (Тасмания). Что же касается станнина, то он может быть устойчив в поле магнетита лишь в узком диапазоне изменения растворов (см. рис. 8).

Щелочность-кислотность рудоносных растворов, как известно (Коржинский, 1973), закономерно изменяется от стадии к стадии. Она подвержена иногда существенному изменению и в течение какой-либо одной стадии минералообразования. В общем случае, т.е. при любой t и постоянном значении параметров Eh или a_{S_2} , увеличение щелочности в растворах ведет к расширению полей стабильности касситеритсодержащих ассоциаций. На оловорудных месторождениях это выражается в разложении станнина и образовании за его счет "вторичного" касситерита, что наблюдается в рудных телах, где позднее сульфидной стадии отчетливо проявлены ассоциации карбонатной стадии. Этот процесс особенно интенсивно протекает на фоне одновременного увеличения рН и Eh рудоносных растворов, т.е. в приповерхностных условиях.

Из рис. 8 можно сделать еще один важный для геологии рудных месторождений вывод, касающийся роли t в минералообразовании. Не только для данной системы, но для других рудных окисно-сульфидных систем обычно смещение равновесий в сторону образования сульфидов при снижении t и в сторону образования окислов при ее возрастании. В отношении оловорудных месторождений это проявляется в образовании преимущественно касситерит-кварцевых руд при высокой t и сульфидных со станнином - при снижении t до 300°C (и менее). Понижение температуры в сочетании с изменяющимися окислительно-восстановительными условиями и рН растворов и являются главными причинами возникновения зональности в касситерит-сульфидных месторождениях. Изученные моновариантные равновесия моделируют процесс смены касситеритовых

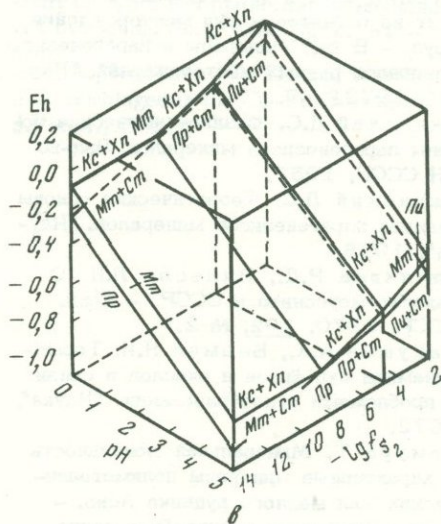
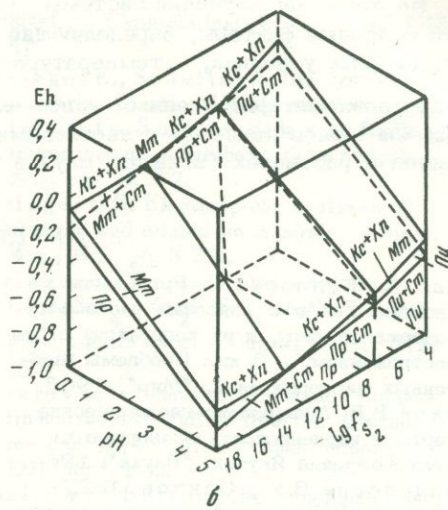
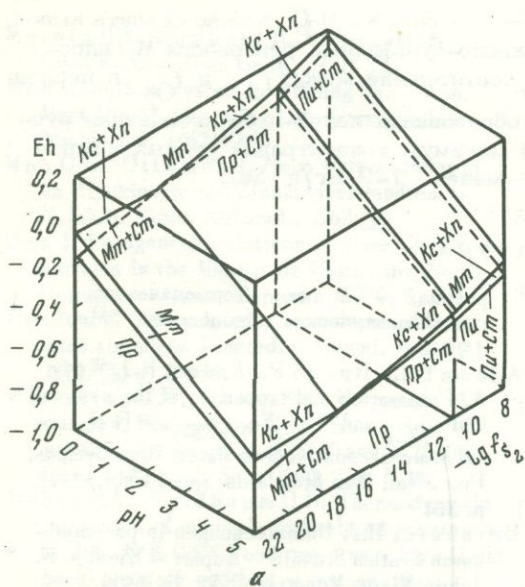


Рис. 8. Зависимость равновесий в системе $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sn} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ от pH , Eh и a_{S_2}

a - при 300°C ; b - при 400°C ;
 $в$ - при 500°C ; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

руд в центре рудных полей и тел станниновыми на их флангах по мере изменения этих параметров.

Что же касается преобладания пиритовых или пирротиновых руд в парагенезисе с касситеритом или станнином, то здесь ведущая роль принадлежит, несомненно, активности S_2 (или H_2S) в растворах. При высокой активности сульфидной серы отлагаются оловоносные пиритовые руды, а при низкой активности - пирротиновые руды. Естественно, что пределы активности S_2 , при которых будут отлагаться Fe_{1-x}S или FeS_2 , существенно зависят от t : в низкотемпературных условиях (300°C и ниже) для отложения пирита + станнина достаточно, чтобы a_{S_2} была $10^{-10,7}$, а при 500°C она возрастает до $10^{-4,6}$.

Точно так же с увеличением t границы между минеральными ассоциациями халькопирит + касситерит и пирит + станнин, а также халькопирит + касситерит и пирротин + станнин подвержены сильному изменению (см. рис.8).

Для образования халькопирит-станниновой ассоциации немаловажное значение имеет концентрация рудных компонентов в растворах. Станнин в парагенезисе с касситеритом может отлагаться только из растворов, богатых медью. В изученной части системы $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{Sn} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ концентрация Cu в закалочных растворах была довольно низкой по сравнению с концентрацией Sn , чем и обусловлено возникновение наблюдаемых парагенезисов станнина с пиритом или пирротинном, а не с халькопиритом или борнитом.

На основании изучения системы $Cu - Fe - Sn - S - H_2O$ можно сделать вывод, что основные факторы, определяющие окисно-сульфидные равновесия в гидротермальных условиях, — температура и соотношение между f_{S_2} и f_{O_2} в период рудоотложения. Непременным условием образования какой-либо ассоциации рудных минералов является и необходимый минимум концентрации рудных компонентов в растворах (в нашем случае не менее 7–9 мг/л Sn).

ЛИТЕРАТУРА

- Барнс Х., Куллеруд Г. Равновесия в системе $Fe-As-S$ в водных растворах, содержащих серу, и их корреляция с рудоотложением. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. "Мир", 1966.
- Иванов В.В. Минералого-геохимические черты и индиенность оловорудных месторождений Якутии. "Наука", 1964.
- Качаловская В.М., Осипов Б.С., Кунаев В.А. и др. Моусонит и станноидит из борнитовых руд месторождения Уруп. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. "Наука", 1973.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. "Наука", 1973.
- Куличихина Р.Д., Вяльсов Л.Н. О находке моусонита в СССР. — Докл. СССР, 1970, 192, № 2.
- Маракушев А.А., Безмен Н.И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. "Наука", 1972.
- Накамура Т. Минеральная зональность и характерные минералы полиметаллических жил медного рудника Асио. — В кн.: Вулканизм и рудообразование. "Мир", 1973.
- Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
- Некрасов И.Я. Экспериментальное изучение условий образования станнина. — Докл АН СССР, 1972, 206, № 1.
- Некрасов И.Я., Сипавина Л.С. Фазовые соотношения в системе $Fe-Sn-S-H_2O$ при 300–550°C. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. "Наука", 1974.
- Пшеничный Г.Н., Шадлун Т.Н., Вяльсов Л.Н. и др. Сульфиды олова, меди и железа — станноидит и моусонит в колчеданных рудах Урала. — Геол. рудн. месторожд., 1972, 14, № 5.
- Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. Атомиздат, 1973.
- Тулмин П., Бартон П.Б., мл. Термодинамическое исследование пирита и пиротина. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. "Мир", 1968.
- Adams R.L., Russo P., Arnott R.J. Woid A. Preparation and properties of the systems $CuFeS_{2-x}$ and $Cu_{1-x}Fe_{1-x}S_{2-y}$. — Roth, solid state chemistry. 5-th Mater. Res. Sympos. Proc. Nat. Bur. Standards Spec. Publ., 1972, p. 364
- Bernhardt H.J. Untersuchungen in pseudobinaren System Stannin — Kupfer — Kies. — N. Jahrb. Miner. Monatsh., 1972, H. 12.
- Bernhardt H.J., Lee Y.H., Moh G., Vaasjoni R.Ch. Experimentelle Untersuchungen in Systems $Cu-Fe-Zn-Sn-S$. — Ref. 50. Jahresstagung, D.M.G. Karlsruhe. — Fortsch. Miner., 1972, 1, N 50.
- Boorman R., Abbot D. Indium in coexisting from the Mount Pleasant in deposit. — Canad. Miner., 1967, 9.
- Cabri L.J., Harris D.C. New data on phase relations in the $Cu-Fe-S$ system. — Econ. Geol., 1973, 68, N 4.
- Donnay G., Kullerud G. High-temperature chalkopyrite. — Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1958, 57.
- Harris D.C. Owens D.R. Stannite - kesterite exolution from British Columbia. — Canad. Miner., 1972, 11, N 2.
- Heller J.E., Probsthain K. Thermische und röntgenographische Untersuchungen am Kupferkies. — Z. Krist., 1956, 108.
- Kato A. Stannoidite, $Cu_5(FeZn)_2Sn_8$, a new stanite-line mineral from the Konjo mine, Okajoma, Japan. — Bull. Nat. Sci. Museum, 1969, 12, N 1.
- Kato A., Fujiki V. The occurrence of stannoidites from the xenothermal ore deposits of the Akenobe, Ikuno and Tada mines, Hyogo Prefecture, and the Fukoku mine, Kyoto Prefecture. — Japan Miner. J., 1969, 5.
- Lee B.J.Y. Experimental investigation on stanite-sphalerite solid solution series. — N. Jahrb. Miner. Monatsh., 1972, 32, H. 12.
- Levy C. Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type Cu_3XS_4 . — Mém. Bur. Rech. Géol. Minières, 1967, 54, N 1.
- Markham N.L., Lawrence L.I. Mawsonite, a new copper-iron-tin sulfide from Mt. Lyell, Tasmania and Tingha, New South Wales. — Amer. Miner., 1965, 50, N 7–8.

- Mernin H.E., Lombard R.H. The system Cu-Fe-S. - *Econ Geol.*, 1937, 32.
- Moh G. Sulfide system containing Sn. - *Ann. Rept Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington*, 1962-1963.
- Moh G.H., Otteman J. Neue Untersuchungen an Zinnkiesen und Zinnkiesverwandten. - *N.Jahrb. Miner. Abhandl.*, 1962, 99.
- Oen J. Paragenetic relations of some Cu-Fe-Sn sulfides in the Mangualde Pegmatite, North Portugal. - *Miner. Deposita*, 1970, 5, N 1.
- Petruc W. The sulphides from depot of Brunswick tin mines Limited. - *Canad. Miner.*, 1973, 12, p. 16-54.
- Pistorius C.W., Sharp W.E. Properties of water. I. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10-1000 C and 1-25000 bars. - *Amer. J. Sci.*, 1960, 258, N 10.
- Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K (25°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and higher temperatures. *Washington, US Govt Print. Office*, 1968.
- Roseboom E.H., Kullerud G. The solidus in the system Cu-Fe-S between 400°C and 800°C. - *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1958, 57.
- Schlegel E., Schuller A. Die Schmelz- und Kristallisationsgleichgewichte in System Cu-Fe-S und ihre Bedeutung für Kupfergewinnung. - *Freiberg. Forschungsh.*, 1952, sec. B, N 2.
- Springer B.G. Electronprobe analyses of stannite and related tin minerals. - *Miner. Mag.*, 1968, 36, N 284.
- Springer G. The pseudobinary system $Cu_2ZnSnS_4 - Cu_2FeSnS_4$ and its mineralogical significance. - *Canad. Miner.*, 1972, 11, N 2.
- Terziev G.Y. Hemusite. A complex cupper-tin molybdenum sulfide from the Chelopech ore deposit, Bulgaria. - *Amer. Miner.*, 1971, 56, N 1-12.
- Toulmin P., Barton P.B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1964, 28, p. 641-674.
- Yung R.A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. - *J. Petrol.*, 1966, 7.

И. Я. НЕКРАСОВ, В. И. СОРОКИН, Е. Г. ОСАДЧИЙ,
В. И. ТИХОМИРОВА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ Zn—Sn—S ПРИ 300—500°С В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Одной из геохимических особенностей сфалерита является вхождение в его кристаллическую структуру многих элементов: Fe, Mn, Cd, Ga, In и др. К числу примесей, которые содержатся в повышенной концентрации в сфалеритах, принадлежит и олово (Некрасов и др., 1973). Проблема оловоносности сфалерита уже давно привлекает внимание многих минералогов и геохимиков (Бетехтин, 1959; Рамдор, 1962; Добровольская, Боярская, 1966 и др.), но причина повышенной оловоносности оставалась неясной.

В оловорудных и полиметаллических месторождениях в парагенезисе со сфалеритом находятся халькопирит (нередко содержащий до 0,1% Sn), станнин, касситерит, сульфостаннаты (франкеит, тиллит) и простые сульфиды олова (герценбергит, оттеманит, берндтит). Эти минералы образуют тесные взаимопрорастания, а часто и структуры распада твердых растворов. Поэтому обычными методами анализа (химическим, спектральным и др.) определить истинное содержание олова в сфалеритах невозможно. В этом случае мы получаем валовое содержание олова, как изоморфно входящего в решетку сфалерита, так и заключенного в "механических" включениях и микровостках распавшихся твердых растворов станнина и других минералов олова. Поэтому колебания содержаний олова в сфалеритах из различных месторождений могут варьировать в весьма широких пределах: от тысячных долей процента до 1,5–2% Sn.

Наблюдая известные структуры распада, можно предположить существование высокотемпературных твердых растворов сфалерита с рядом оловосодержащих фаз, в первую очередь со станнином, с оловосодержащим халькопиритом и др. Однако неясно, сохранится ли изоморфное олово в сфалерите до нормальной температуры, а если сохранится, то в каком виде, может ли, например, олово входить в сфалерит в виде твердого раствора $(Zn, Sn)_2S$, как это происходит с железом, основная масса которого находится в виде твердого раствора $ZnS-FeS$. Хотя обычно наблюдаются структуры распада сфалерит – халькопирит, сфалерит – станнин и др., практически мы не знаем природных распадов сфалерит – пирротин (троилит), между тем последний – обыкновенный сосед сфалерита.

Все это послужило основанием для постановки экспериментальной работы по изучению фазовых соотношений в системе Zn – Sn – S.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводили в основном методом изотермической реакции в автоклавах из титанового сплава ВТ-8. Кроме того, небольшая часть опытов выполнена по методу транспортной реакции с перепадом температур по автоклаву (Сорокин и др., 1968). Автоклавы нагревали в вертикальных печах сопротивления. Заданную температуру с помощью регуляторов ВРТ-2 поддерживали с точностью $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Трехсекционные обмотки печей позволяли работать как в безградиентных, так и в градиентных условиях. В последнем случае градиент температур между нижней и верхней частями автоклава составлял 60–90°С. Во всех случаях проводили закалку холодной проточной водой. Охлаждение до комнатной температуры происходило за 2–3 мин. Давление в автоклавах оценивали по $P-V-T$ отношениям для воды и хлоридных растворов,

оно составляло 1000 кг/см. Некоторые опыты (для ассоциаций с металлическим оловом) проведены в сухих условиях в вакуумированных кварцевых ампулах.

Во всех случаях исходными материалами для опытов служили синтезированные сухим путем SnS , SnS_2 , ZnS (для люминофоров и для полупроводников), сера (марки ос.ч.) и олово (марки ос.ч.). ZnS для полупроводников - вюрцит $2H$, ZnS для люминофоров - рентгеноаморфен. Реакционная среда - водные растворы HCl и NH_4Cl , которыми регулировали кислотность среды. Во всех изотермических опытах в качестве восстановителя добавляли щавелевую кислоту, составляющую в пересчете на концентрацию 0,5-1,0 мол.%

Кристаллические продукты реакции диагностировали рентгенометрически, методом порошка, на дифрактометре ДРОН-1, а также минералографически в отраженном свете. Содержание олова определяли в сульфиде цинка и в сосуществовавших с ним растворах, отфильтрованных после опыта.

Наибольшие трудности, вследствие малых размеров частиц (1 - 70 мкм) сульфида цинка и многофазности образцов, были при определении олова в сульфиде цинка. Основная масса анализов сульфида цинка выполнена на лазерном микроанализаторе LMA-1 (аналитик Н.Н. Кривицкая). Предварительно запрессованные в полистирол и полированные образцы изучали в отраженном свете микроскопически и выборочно на рентгеновском микроанализаторе JXA-3 для оценки однородности их состава (в отношении содержания железа). При анализе железистых разновидностей сфалерита учитывали поправку на диаметр кратера, который в среднем был в 2,5 раза больше, чем у безжелезистых. Спектры снимали в пяти различных точках зерна или разных зерен и результаты суммировали.

Эталоны для спектрального определения олова в сульфиде цинка готовили из материала наших же опытов. Как показала практика, выделить однофазную фракцию ZnS из образца весьма сложно, и это удалось выполнить только в трех опытах (39, 41 и 45). После анализа они были использованы как эталоны. В остальных случаях материал для эталонов готовили следующим образом. Навеску 0,5 г образца, состоящую из смеси сульфидов цинка и олова, а также касситерита, разделяли в жидкости Клеричи. После центрифугирования легкую фракцию, состоящую из сульфида цинка с налипшими мельчайшими чешуйками сульфидов олова, обрабатывали полисульфидом аммония или натрия для превращения SnS в SnS_2 . Затем навеску (примерно 40 мг) растворяли в H_2SO_4 (1:4) при слабом нагревании на водяной бане в течение такого времени, которое требовалось для разложения аналогичной навески монофракции ZnS такой же степени дисперсности. Предварительно проведены опыты по растворению SnS_2 и SnO_2 в разбавленной серной кислоте (1:3 и 1:4), в которой хорошо растворяются монокристаллические образцы ZnS . Варьировали также температуру раствора при растворении. Установлена следующая зависимость растворения SnO_2 и SnS_2 (в вес.%) от концентрации H_2SO_4 :

	(1 : 3)	(1 : 4)
SnO_2	0,02	0,003
SnS_2	0,085	0,015

Нерастворившийся осадок отфильтровывали, сжигали и взвешивали в виде SnO_2 . Истинную навеску ZnS находили вычитанием из общей навески количества нерастворившегося остатка. Фильтрат анализировали на олово с вычитанием такого же количества, которое могло попасть в раствор при растворении SnS_2 или SnO_2 . Контроль проводили по анализу однофазных фракций ZnS , которые были специально очищены.

При анализе на олово как твердых образцов ZnS , так и растворов за основу взята методика колориметрического определения олова с фенилфлуороном, имеющая абсолютную чувствительность 0,02 μ /мл конечного раствора (Хализова и др., 1970). Однако применить эту методику для растворов в присутствии щавелевой кислоты, образующей с оловом комплексы, можно только пос-

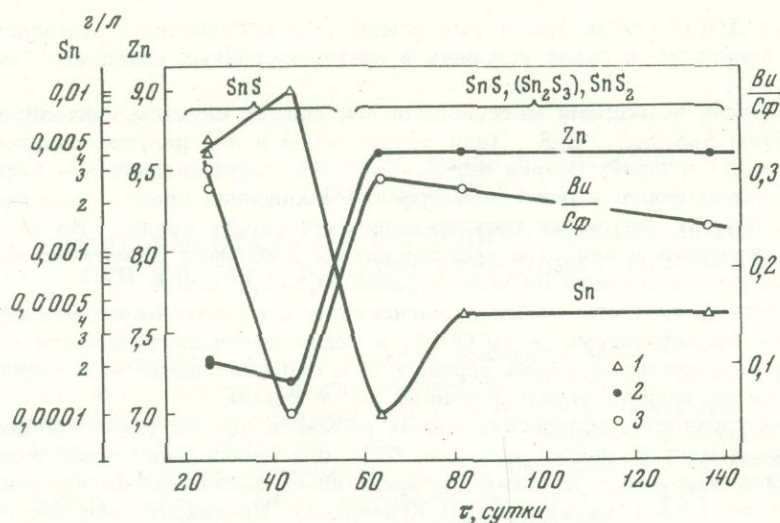


Рис. 1. Зависимость концентрации олова (1), цинка (2) и вюрцит-сфалеритового ($Bu/C\phi$) отношения (3) при $t = 300^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ атм от длительности опытов

ле проверки полноты сорбируемости и вымывания олова из хроматографических колонок со смолой АВ-17, используемой для отделения его от мешающих компонентов. Установлено, что при разбавлении раствора до 0,02 М шавелевой кислоты адсорбция олова на анионите и последующее вымывание 2,5 М серной кислоты обеспечивают надежное отделение олова от шавелевой кислоты, которая мешает при конечном определении олова с фенилфлуороном. При анализе растворов абсолютная ошибка определения составляет $\pm 0,005$ мг на весь анализируемый объем, при анализе твердых образцов - $\pm 0,005$ абс.%, что соответствует $\pm 1,5$ отн.%.

Цинк и в растворах, и в твердых фазах (после кислотного разложения) определяли объемным комплексометрическим титрованием с индикатором эриохром-черный, с использованием весовых бюреток, повышающих точность титрования. Необходимо перед определением надежно окислить олово до четырехвалентного, которое в условиях титрования цинка при pH 9 не вступает в комплекс с трилоном Б. Абсолютная ошибка определения цинка в растворах составляет $\pm 0,010$ мг на весь объем, а в твердых образцах $\pm 0,02$ абс.%. Кроме того, содержание цинка в сульфидах олова в ряде случаев устанавливали на рентгеновском микроанализаторе JXA-3 (ускоряющее напряжение 20-30 кв, диаметр

Таблица 1

Кинетические опыты в системе Zn - Sn - S при $t = 300^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$

№ опыта	Продолжительность, сутки	Содержание в растворе, мг/мл		pH после опыта	$\frac{Bu}{C\phi}$	Фазы, равновесные с ZnS
		Sn	Zn			
141	26	5	7310	0,80	0,30	SnS
142	26	4	7320	0,78	0,28	SnS
76	44	10	7200	0,75	0,05	SnS
74*	64	0,1	8600	0,75	0,29	SnS, (Sn ₂ S ₃), SnS ₂
71*	82	0,4	8600	0,75	0,28	SnS, (Sn ₂ S ₃)SnS ₂
73*	136,5	0,4	8600	1,00	0,24	SnS, (Sn ₂ S ₃)SnS ₂

*В оп. 74, 71 и 73 присутствовал Sn₂S₃ - оттеманит, который по ряду признаков является закалочной фазой.

зонда 400 мк, аналитик Л.Г. Николаева). Полученные результаты согласуются с данными химического анализа.

Железистость сфалерита оценивали по величине параметра a_0 в соответствии с ранее полученной зависимостью (Сорокин и др., 1968). Влияние олова вследствие очень малых его содержаний не учитывали. Проверка показала, что параметр a_0 безжелезистых разностей и чистого сфалерита имеет совершенно одинаковую величину даже при максимальных содержаниях олова (опыт С-1).

Отдельного обсуждения требует вопрос достижения системой равновесия. При температурах выше 300°C и при выдержке более 20 суток воспроизводимость опытов, однородность состава фаз, неизменность во времени как фазового состава, так и находившегося в контакте с твердыми фазами раствора позволяют надеяться, что в большинстве случаев система в той или иной степени достигала равновесия. Сомнения возникают относительно опытов, проводившихся при температуре 300°C, где наряду со сфалеритом развиваются вюрцит, а также отгеманит (Sn_2S_3). В качестве иллюстрации можно привести серию опытов (табл. 1, рис. 1) при постоянных составах шихты ($SnS - 0,541$ г; ZnS рентгеноаморфный - 1,2375; олово металлическое - 0,2154 г) и раствора (0,6 М $HCl + 0,2$ г $H_2C_2O_4$), а также при одинаковом отношении шихта:раствор (1:10 по весу). Отношение вюрцит : сфалерит определяли по относительной интенсивности рефлексов (100) вюрцита и (200) сфалерита, предварительно количественно оттарированной на искусственных смесях. Даже через 136 суток отношение вюрцит : сфалерит все еще меняется в сторону уменьшения вюрцита по сравнению с опытом длительностью 80 суток. Равновесие не достигнуто, хотя состояние системы в химическом отношении, видимо, близко к равновесному, поскольку после 80 суток содержание олова и цинка в растворах остается неизменным. Появление Sn_2S_3 , как будет показано ниже, может рассматриваться как результат выпадения при понижении температуры при закалке.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Zn-Sn-S (Zn-Fe-Sn-S)

Система Zn - Sn - S изучена в интервале температур 300-500°C при давлении 1000 кг/см². Наиболее детально исследованное изометрическое сечение системы при 500°C представлено на рис. 2. К сожалению, получить в гидротермальных условиях металлическое олово в ассоциации с сульфидами не удалось, и указанные равновесия изучали в сухих условиях (табл. 2, опыт С-1). Результаты, естественно, несопоставимы по давлению.

Однако близость порядка цифр, отсутствие влияния олова на параметр a_0 сфалерита и, следовательно, видимо, небольшой объемный эффект и небольшое влияние давления позволяют, на наш взгляд, привести эти данные на одной диаграмме.

Во всем исследованном диапазоне температур и составов стабильны в сис-

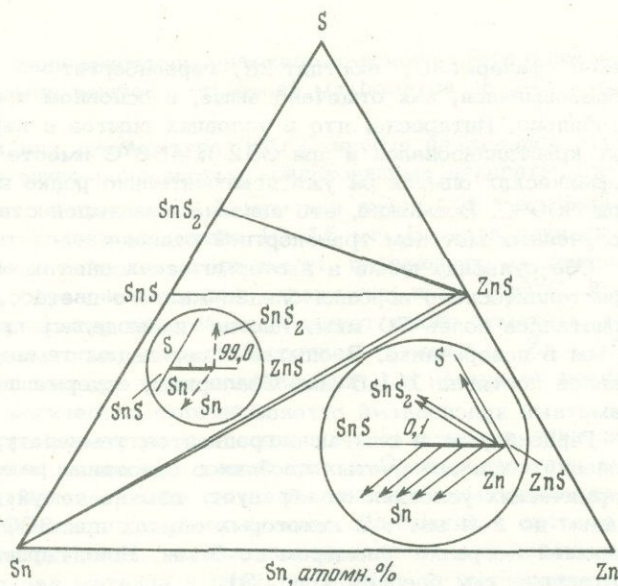


Рис. 2. Диаграмма фазовых отношений в системе Zn - Sn - S - HCl (NH_4Cl) при $t = 500^\circ C$ и $P = 1000$ атм

Таблица 2

Результаты опытов по изучению равновесия в системах $Zn - Sn - S - HCl$ и

№ опыта	Навеска, г				
	ZnS	SnS	Sn	Fe	S
48	1,396		0,092		0,012
44	1,491		0,009		
51	1,387	0,113			
52	1,387	0,113			
45	1,387	0,113			
47	1,488	0,012			
50	1,387	0,113			
43	1,482		0,018		
41	1,403		0,091		0,06
39	1,410		0,090		
C-1*	0,900		0,080		0,020
6**	2,0	2,0	0,4226		
8**	2,0	2,0		2,5	0,5
10**	2,0	2,0		1,8	1,2
67	1,0406	0,5368	0,4226		
68	0,8511	0,5276	0,6223		
85	1,4	0,1			
86	1,4	0,1			
2**	2,0	2,0			
3**	2,0	2,0			
59	1,1964	0,2178	0,0858		
54	1,4546		0,0454		
55	1,3651		0,1349		
56	1,2346		0,2654		

* Изотермический опыт в вакуумированной кварцевой ампуле.

**Градиентные опыты в NH_4Cl . В оп. 8 и 10 сфалериты содержат 44 и 29

теме: сфалерит 3С, вюрцит 2Н, герценбергит SnS и берндтит SnS_2 . Вюрцит образовывался, как отмечено выше, в основном при $300^{\circ}C$ и, видимо, метастабильно. Интересно, что в условиях опытов с перепадом температур вюрцит кристаллизовался и при 352 и $458^{\circ}C$ вместе со сфалеритом, хотя в изотермических опытах он уже исключительно редко появляется при 400 и никогда при $500^{\circ}C$. Возможно, это связано с меньшей степенью равновесности фаз, полученных методом транспортной реакции.

Оба сульфида цинка в изотермических опытах образовывались в виде тонкокристаллического порошка бледно-желтого цвета с максимальным размером кристаллов более 70 мкм. Иногда наблюдались кристаллические сростки до 2 мм в поперечнике. В опытах с перепадом температур размер отдельных кристаллов достигал $1-1,5$ мм. Сфалериты, содержащие олово, имели в этом случае заметный красноватый оттенок.

Герценбергит в опытах с градиентом температур кристаллизовался в виде коленчатых и звездчатых двойников срастания размером до $2-3$ мм. В изотермических условиях он образует обычно чешуйки толщиной ~ 1 мкм и площадью до $2-4$ мм². В некоторых опытах при $300^{\circ}C$ образовались кристаллы хорошей огранки размером до 5 мм. Цвет герценбергита черный, с сильным металлическим блеском (рис. 3).

рН после опыта	t, °C	Продолжительность опыта, сутки	Фазы, равновесные с ZnS	Содержание Sn в ZnS, вес. %	Содержание ZnS в SnS, вес. %
0,55	500	26	SnS ₂ , SnO ₂	0,005	
0,14	500	26	SnS ₂	0,001	
0,38	500	25	SnS ₂ , S	0,010	
0,44	500	25	SnS ₂ , S	0,009	
0,09	500	26	SnS, SnS ₂	0,010	
0,05	500	26	SnS, SnS ₂	0,017	
0,27	500	25	SnS, SnS ₂	0,010	
0,17	500	26	SnS, SnS ₂	0,007	
0,16	500	26	SnS	0,049	
0,17	500	26	SnS	0,033	
	500	80	Sn, SnS	0,083	
3,65	458	14	SnS	0,015	0,5
Не опр.	458	9	SnS, Fe _{0,980} S	0,030	
" "	458	9	SnS, Fe _{0,946} S	0,042	
0,32	400	56	SnS ₂ , SnO ₂	0,010	
0,32	400	56	SnS ₂ , SnO ₂	0,010	
Не опр.	400	18	SnS ₂	0,029	
0,57	400	18	SnS	0,034	
7,63	352	33	SnS	0,020	0,3
7,22	352	33	SnS	0,020	
0,71	300	60	SnS ₂	Не обн.	
0,63	300	60	SnS, SnS ₂	Сл.	
0,73	300	60	SnS, SnS ₂	Сл.	0,41
0,75	300	60	SnS, SnS ₂	0,010	

мол. % FeS соответственно.

Беридтит образует чешуйчатые кристаллы оранжево-красного цвета с весьма совершенной спайностью. Размер чешуек - от долей микрометра до 2-3 мм в поперечнике (рис. 4).

В изотермических опытах при температуре 300°C иногда наблюдался оттеманиит Sn₂S₃. Он образует спутанно-волокнистые войлоковидные агрегаты. Диаметр отдельных кристаллитов не превышает 1 мкм при длине 1-5 мм. Количество фазы в отдельных автоклавах достигало 10-15 мг. Во всех случаях оттеманиит обнаруживали в виде войлоковидного комка, плавающего на поверхности раствора. Он, видимо, образовывался при охлаждении ниже 300°C, а в исследованном диапазоне температур неустойчив. Следует также отметить, что оттеманиит наблюдали в опытах только с шихтой состава (в мол. %): Zn - 35; Sn - 20; S - 45. Интересно, что при этом составе шихты в продуктах реакции присутствует максимальное количество вюртцита.

При всех исследованных температурах в ассоциации с сульфидами эпизодически в небольших количествах развивался касситерит SnO₂ в результате окисления водой олова системы. На диаграмме он не показан и рассматривается как избыточная фаза, не влияющая на картину фазовых отношений в системе Zn - Sn - S. Тройные фазы, соединения, индивидуализированные в кристаллическом отношении, содержащие два металла и серу, в системе не установлены.

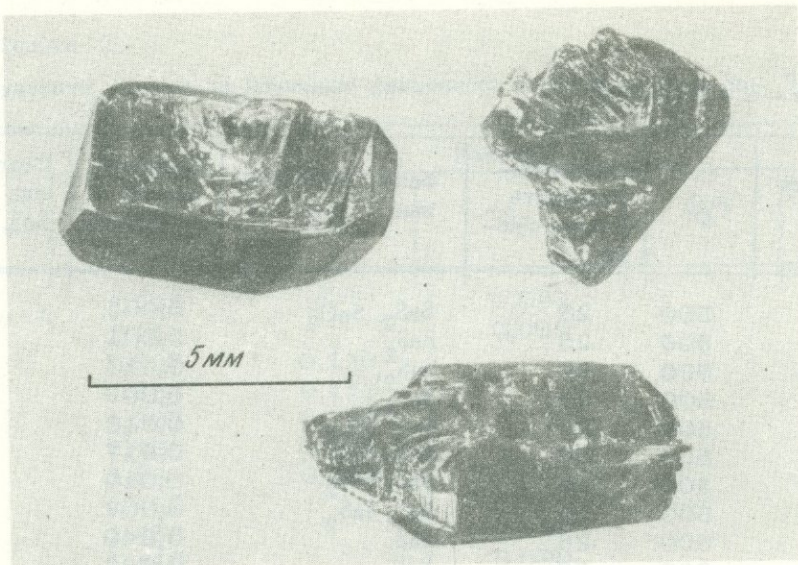


Рис. 3. Монокристаллы герценбергита (SnS)



Рис. 4. Сrostки чешуйчатых кристаллов берндтита (SnS_2)

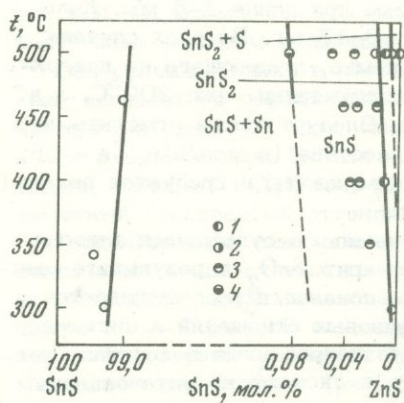


Рис. 5. Диаграмма составов ZnS в равновесии с сульфидами олова

1-4 - опыты, в которых сульфид цинка находился в равновесии: 1 - с SnS_2 , 2 - с $\text{SnS}_2 + \text{SnS}$, 3 - с SnS , 4 - с $\text{SnS} + \text{Sn}$

Как видно из рис. 2 и 5, фазовые отношения в системе при всех изученных условиях сохраняются практически неизменными. Твердые растворы развиты очень ограниченно. Так, содержание олова в сульфиде цинка в ассоциации со SnS_2 и SnS составляет от ~ 0,005 мол.% SnS при 300°C до 0,018 мол.% SnS при 500°C и достигает максимума при 500°C – 0,086 мол.% SnS в ассоциации со SnS и Sn . Довольно отчетлива общая тенденция увеличения содержания олова в сульфиде цинка при повышении температуры.

В пределах ошибки анализа не удалось заметить влияния содержания железа на вхождение в него олова. Содержание последнего сохранялись в обычных пределах даже при железистости сфалерита 43 мол.% FeS (см. табл. 3, оп. 2 и 3).

Содержание цинка в сульфиде олова (см. рис. 5) мало зависит от температуры, возрастая от 0,76 мол.% ZnS при 300°C до 0,94 мол.% SnS при 500°C . Количество входящего в берндтит цинка нами не определялось.

Выводы

1. В системе $\text{Zn} - \text{Sn} - \text{S}$ при температурах $300-500^\circ\text{C}$ и давлении 1000 атм устойчиво существуют четыре фазы: сфалерит 3С, вюрцит 2Н (?), герценбергит и берндтит. Оттеманит, видимо, развит при более низких температурах.

2. Количество олова, изоморфно входящего в сульфид цинка, мало: не более 0,086 мол.% SnS при 500°C в ассоциации с герценбергитом и металлическим оловом. В равновесии с герценбергитом и берндтитом сульфид цинка содержит не более 0,018 мол.% SnS при 500°C . В ассоциации же с берндтитом и серой он практически не содержит олова. Железистость сфалерита, вплоть до 43 мол.% FeS , не оказывает влияния на вхождение в него олова.

3. Тройные фазы в системе не установлены.

4. Во всех изотермических опытах при 300°C , а в опытах с перепадом температур и при более высоких температурах (до 458°C) образовывался и, возможно, был устойчив вюрцит 2Н.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А.Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1959.
- Добровольская М.Г., Боярская Р.В. Сфалерит с высоким содержанием олова в рудах Благодатского месторождения (Восточное Забайкалье). – Геол. рудн. месторожд., 1966, № 6.
- Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г., Николаева Л.Г. Об оловяности сфалерита (по геологическим и экспериментальным данным). – Сов. геология, 1974, № 9.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Сорокин В.И., Безмен Н.И. Сульфиды системы Zn-Sn-S в равновесии с раствором хлоридов при 600°C и 1000 кг/см^2 . – В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. "Наука", 1973.
- Сорокин В.И., Груздев В.С., Шорыгин В.А. Изменение параметра сфалерита, полученного в гидротермальных условиях, в зависимости от содержания в нем железа. "Наука", 1968.
- Хализова В.А., Алексеева А.Я., Смирнова Е.П., Красюкова Н.Т. Изучение анионнообменного определения олова при анализе минерального сырья. – Журнал хим., 1970, вып. 8.

ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ РАСТВОРИМОСТЕЙ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ (СООБЩЕНИЕ II)

Предложенный ранее (Некрасова, 1975) способ определения концентрации равновесных растворов в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ снятием данных с фазовой диаграммы был проиллюстрирован лишь для простейших полей устойчивости. В настоящей работе приведен экспериментальный материал, по которому построена диаграмма, а метод расчета концентрации раствора распространен на все поля диаграммы, кроме участка предполагаемого существования фаз переменного состава.

В отличие от общепринятых способов изображения экспериментальных результатов, когда на фазовую диаграмму наносятся данные, находящиеся в пропорциональных отношениях к координатам диаграммы, и информация при этом может быть снята с чертежа при помощи правила рычага, нами использован принцип нанесения на диаграмму информации, не пропорциональной координатам, но составляющей разность по отношению к ним (Некрасова, Некрасов, 1973).

В названной четырехкомпонентной системе при фиксированном количестве четвертого компонента — H_2O , постоянных температуре и давлении фазовые соотношения изучены в зависимости от содержания трех первых компонентов. Бариецентрическими координатами треугольной диаграммы в этом случае являются мольные содержания La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 в системе в целом, а поля, выделенные на диаграмме, отвечают полям устойчивости твердых фаз за вычетом раствора. На первый взгляд, отсутствие прямой информации о растворе является недостатком этого метода, однако именно этот подход позволяет оценивать состав равновесного раствора через разность между координатами диаграммы и составом твердых фаз. Как известно, состав твердых фаз, как и состав большинства минералов в природе, в настоящее время может быть легко определен различными методами (прямой химический анализ, микросонд, ИК-спектроскопия и др.) ввиду того, что твердые фазы, устойчивые при высоких параметрах, не теряют обычно своих свойств при закалке и могут изучаться в нормальных условиях. Напротив, растворы, находящиеся в равновесии с твердыми фазами в условиях опыта, не способны сохраняться в неизменном виде при охлаждении, и изучение их равновесного состава и свойств представляет большую методическую проблему в современном гидротермальном эксперименте. Вот почему возможность снимать концентрацию равновесных растворов с диаграмм, построенных по составу твердых фаз, т.е. при использовании широко доступной информации, по-видимому, представляет определенный интерес. Правда, применение этого метода пока ограничивается системами, содержащими по крайней мере один нерастворимый компонент, а также необходимостью брать довольно большой избыток H_2O по сравнению с остальными компонентами — только в этом случае разность между составом системы и составом твердых фаз будет достаточно ощутимой. Однако большие массы растворов, проходящие через зону минералообразования, это именно те условия, которые мы предполагаем для собственно гидротермальных месторождений с их непререкаемыми тектонически ослабленными зонами или открытыми полостями, в которых циркулировали растворы, в отличие от магматических и метаморфических образований, где в реакциях участвовало неизмеримо меньшее количество воды по отношению к массе всех других компонентов. Следовательно, условие, ограничивающее метод, по сути, связывает его модельными отношениями с определенной группой природных образований — с собственно

гидротермальными минеральными ассоциациями и вместе с тем делает его применимым при гидротермальном росте кристаллов.

Экспериментальные данные, использованные для построения фазовой диаграммы в нашей работе 1975 г. и в настоящем исследовании (рис. 1), приведены в табл. 1. Опыты проводили по методике, описанной ранее (Некрасова, Некрасов, 1973), при 300°C и давлении паров H₂O 1000 атм в автоклавах из сплавов ЭИ-437Б и ВТ-8. Количество заливаемой воды (бидистиллят, освобожденный от CO₂) 7,95 см³. Суммарная навеска окислов $m_k = m_{La_2O_3} + m_{SiO_2} + m_{B_2O_3}$ составляла 100 мг. Температуру в печи поддерживали регулирующей системой ВРТ2 с точностью ±2°C, продолжительность опытов менялась для разных частей диаграммы от 1 до 2,5 месяцев. Главным методом изучения твердых фаз был рентгенофазовый анализ, съемку образцов проводили на аппарате ДРОН. Анализы растворов после опыта выполнены Т.К. Лебедевой. Твердые фазы, устойчивые в этих условиях, такие же, что и при 500°C, с той лишь разницей, что силикат La₂O₃·2SiO₂ представлен низкотемпературной модификацией (Некрасова, Каширцева, 1975). Состав фаз изображен на диаграмме (см. рис. 1) в индексах, применяемых в химии силикатов: La(OH)₃ - LH₃; La₂O₃·B₂O₃ - LB; 7La₂O₃·9SiO₂ - L₇S₉; La₂O₃·2SiO₂ - LS₂; 2La₂O₃·3SiO₂·B₂O₃ - L₂S₃B; La₂O₃·2SiO₂·B₂O₃ - LS₂B;

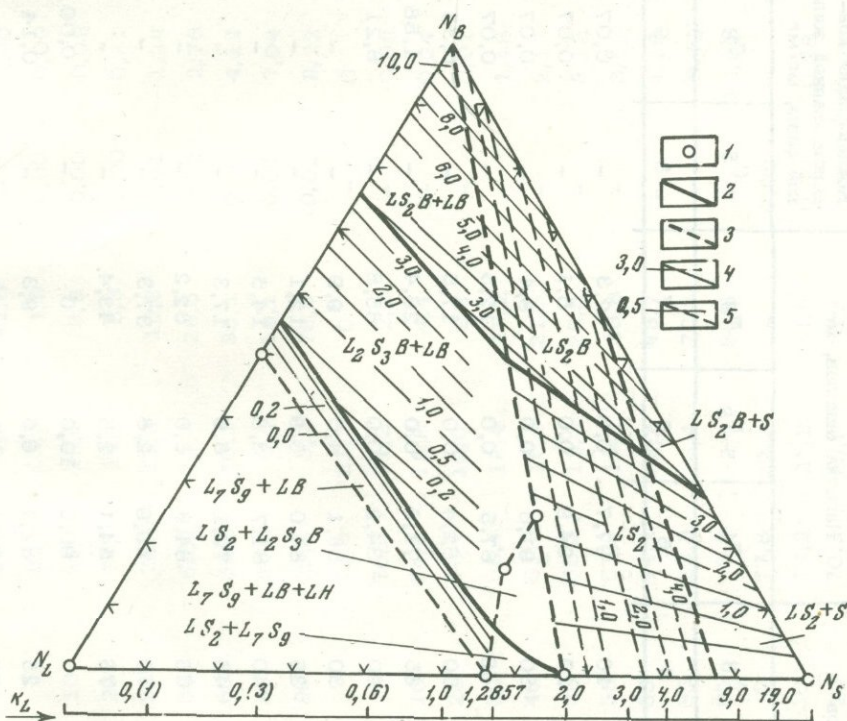


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий в системе La₂O₃ - SiO₂ - B₂O₃ - H₂O при t = 300°C и P = 1000 атм в координатах мол.% La₂O₃(N_L), SiO₂(N_S) и B₂O₃(N_B); N_L + N_S + N_B = 100 в частном сечении по весовому содержанию воды H = m_{H₂O}: m_k = 79,5

1 - составы системы, соответствующие стехиометрии фаз: LH₃ - La₂O₃·3H₂O; LB - La₂O₃·B₂O₃; LS₂ - La₂O₃·2SiO₂; L₇S₉ - 7La₂O₃·9SiO₂; L₂S₃B - 2La₂O₃·3SiO₂·B₂O₃; LS₂B - La₂O₃·2SiO₂·B₂O₃; S - SiO₂; 2 - линии равновесий между силикатными и боросиликатными фазами; 3 - границы избыточных фаз; 4, 5 - изоконцентраты содержаний соответственно B₂O₃ и SiO₂ в равновесном растворе в пересчете на объем конденсированной H₂O (мг/мл)

Таблица 1

Условия проведения и результаты опытов в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 300°C и 1000 атм $\text{H} = m\text{H}_2\text{O} : m_k = 79,5; m_k = m\text{La}_2\text{O}_3 + m\text{SiO}_2 + m\text{B}_2\text{O}_3$

№ опыта	Моль. % окислов			Навеска окислов, мг			Концентрация конденсированной жидкой фазы, мг/мл		Фазовый состав системы
	N_L	N_S	N_B	m_L	m_S	m_B	C_S	C_B	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1075	90	-	10	97,7	0,0	2,3	-	0,07	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3$
1077	80	-	20	94,9	0,0	5,1	-	0,07	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3$
1079	70	-	30	91,6	0,0	8,4	-	0,07	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3$
1081	60	-	40	87,5	0,0	12,5	-	0,07	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3$
1083	50	-	50	82,4	0,0	17,5	-	0,33	LaBO_3
1086	35	-	65	71,6	0,0	28,4	-	1,88	LaBO_3
1091	10	-	90	34,2	0,0	65,8	-	8,21	LaBO_3
2116	56	14	30	86,1	4,0	9,9	-	-	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3 + 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$
2117	52	13	35	84,0	3,9	12,1	-	-	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3 + 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$
2118	48	12	40	81,7	3,8	14,5	-	-	$\text{LaBO}_3 + 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
2119	44	11	45	79,1	3,6	17,3	-	-	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
2120	28	7	65	64,8	3,0	32,2	-	-	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
2121	24	6	70	59,9	2,8	37,3	-	-	$\text{LaBO}_2 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
2122	20	5	75	54,1	2,5	43,4	-	-	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1972	62,5	37,5		90,0	10,0	0	-	0,00	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$
1977	46,9	28,1	25	81,7	9,0	9,3	-	0,14	$\text{LaBO}_3 + 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1936	34,4	20,6	45	71,9	8,0	20,1	-	1,24	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

1938	21,9	13,1	65	57,3	6,3	36,4	-	3,48	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1939	18,8	11,2	70	52,4	5,8	41,8	-	4,00	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
762	47,5	47,5	5	82,8	15,3	1,9	0,00	0,09	$\text{LaBO}_3 + 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$
763	45	45	10	81,1	15,0	3,9	0,00	0,09	$\text{LaBO}_3 + 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$
765	40	40	20	77,4	14,3	8,3	0,00	0,31	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
768	32,5	32,5	35	70,7	13,0	16,3	0,01	1,24	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
770	25	25	50	62,1	11,4	26,5	0,02	2,76	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
772	20	20	60	54,8	10,1	35,1	0,03	4,14	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
774	10	10	80	34,5	6,4	59,1	0,01	7,04	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
775	5	5	90	19,8	3,7	76,5	0,02	9,22	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1942	40	60		78,3	21,7	0	-	0	$7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1943	38	57	5	76,6	21,2	2,2	-	0,09	$7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1944	36	54	10	74,8	19,8	4,4	-	0,24	$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1946	32	48	20	70,9	19,6	9,5	-	0,91	$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1948	28	42	30	66,4	18,4	15,2	-	1,48	$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1950	24	36	40	61,3	16,9	21,8	-	2,17	$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1952	20	30	50	55,2	15,3	29,5	-	3,13	$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1953	18	27	55	51,9	14,3	33,8	-	3,57	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1955	14	21	65	44,1	12,2	43,7	-	4,26	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{LaBO}_3$
1959	6	9	85	23,3	6,4	70,3	-	8,40	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{LaBO}_3$
1961	2	3	95	8,8	2,4	88,8	-	10,96	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{LaBO}_3$
808	37,5	62,5	0	77,8	22,2	-	0,02	-	$7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
810	33,7	56,3	10	74,2	21,2	4,6	0,00	0,28	$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
812	30	50	20	70,2	20,0	9,8	0,00	0,88	$2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
813	18,7	31,3	50	54,2	15,5	30,3	0,05	2,75	$\text{LaBO}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
816	13,1	21,9	65	43,0	12,2	44,7	0,04	4,33	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1017	36,7	63,3	-	75,9	24,1	-	-	-	$7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1019	33,1	56,9	10	72,3	23,0	4,7	-	0,26	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1021	29,4	50,6	20	68,3	21,7	10,0	-	0,97	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1023	25,7	44,3	30	63,7	20,2	16,1	-	1,67	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1025	14,7	25,3	40	58,4	18,6	23,0	-	2,51	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1026	32,7	67,3	-	72,5	27,5	-	-	-	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1027	31,1	63,9	5	70,8	26,8	2,4	-	0,33	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1028	27,8	57,2	15	67,0	25,4	7,6	-	1,00	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
1031	18,0	37,0	45	52,4	19,9	27,7	-	3,51	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$
1164	14,7	30,3	55	46,1	17,5	36,4	-	3,31	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
909	26,2	74,8	-	64,6	35,4	-	-	-	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
911	22,7	67,3	10	60,9	33,3	5,8	1,46	0,72	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
914	17,6	52,4	30	52,3	28,6	19,1	-	2,30	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
916	15,1	44,9	40	47,3	25,9	26,8	1,51	2,52	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
791	12,6	37,4	50	41,7	22,8	35,5	-	3,45	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
794	8,8	26,2	65	32,0	17,5	50,5	0,89	5,60	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
797	2,5	7,5	90	10,9	5,9	83,2	0,02	10,2	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
838	11,4	88,6	-	41,0	59,0	-	2,34	-	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \alpha\text{-SiO}_2$
839	10,2	79,8	10	37,7	54,2	8,1	2,55	1,01	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
840	9,1	70,9	20	34,1	49,2	16,7	2,77	2,07	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
919	7,4	57,6	35	28,6	41,2	21,1	1,42	-	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
920	6,8	53,2	40	26,7	38,4	34,9	1,90	3,82	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

Координаты диаграммы выражены в мол.% окислов, задаваемых в каждой экспериментальной точке:

$$N_L + N_S + N_B = 100, \quad (1)$$

где N_L , N_S и N_B - мол. % соответственно La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 при условии постоянства суммы их масс:

$$m_L + m_S + m_B = m_k (\text{const}), \quad (2)$$

а также постоянном количестве воды, откуда следует:

$$m_{H_2O} : m_k = H(\text{const}) = 79,5. \quad (3)$$

Поскольку рентгенофазовый анализ не дает сведений об относительном количестве фаз, необходимой предпосылкой для расчета является нерастворимое поведение одного из компонентов - La_2O_3 , установленное с помощью взвешивания шихты, а также анализа растворов после опыта (Nekrasova, Nekrasov, 1972). Равновесные концентрации B_2O_3 и SiO_2 можно вычислить по формулам, вывод которых дается в нашей ранней работе (Некрасова, 1975) для полей устойчивости силиката-1 (LS_2), стилуэллита (LS_2B) и поля стилуэллит+борат ($LS_2B + LB$):

$$C_B(LS_2) = \frac{M_B \cdot 1000}{H} \cdot \frac{N_B(k_L+1)}{100(k_L M_S + M_L) + N_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мг/мл}; \quad (4)$$

$$C_B(LS_2B+LB) = \frac{M_B \cdot 1000}{H} \cdot \frac{N_B(k_L+2) - 100}{100(k_L M_S + M_L) + N_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мг/мл}; \quad (5)$$

$$C_S(LS_2, LS_2B) = \frac{M_S \cdot 1000}{H} \cdot \frac{(100 - N_B)(k_L - 2)}{100(k_L M_S + M_L) + N_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мг/мл}; \quad (6)$$

где C_B и C_S - концентрации B_2O_3 и SiO_2 в равновесном растворе в пересчете на объем H_2O в стандартном состоянии; M_L , M_S и M_B - молекулярные веса La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 ; k_L - отношение мол.% SiO_2 и La_2O_3 ($k_L = N_S : N_L$).

Анализ формулы (6) показывает, что при $k_L = 2$ все выражение равно нулю, т.е. при $La_2O_3 : SiO_2 > 1:2$ кремнезем в равновесных растворах не содержится, и для остальных полей устойчивости вывод формул нахождения концентрации B_2O_3 облегчается тем, что весь загружаемый кремнезем здесь связывается в твердую фазу. Выведенные аналогично (4) - (6) выражения концентрации B_2O_3 для полей устойчивости боросиликат-X+борат ($L_2S_3B + LB$) и силикат-2 + борат ($L_7S_9 + LB$):

$$C_B(L_2S_3B+LB) = \frac{M_B \cdot 1000}{3H} \cdot \frac{2N_B(k_L+3) + 100(k_L-3)}{100(k_L M_S + M_L) + N_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мг/мл}; \quad (7)$$

$$C_B(L_7S_9+LB) = \frac{M_B \cdot 1000}{9H} \cdot \frac{100(7k_L-9) + 2N_B(k_L+9)}{100(k_L M_S + M_L) + N_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мг/мл}. \quad (8)$$

Обозначив в выражениях (4) - (6) и (7) - (8) постоянные множители

$$\frac{M_B \cdot 1000}{H} = K \frac{B}{h}, \quad (9)$$

$$\frac{M_S \cdot 1000}{H} = K_h^S \quad (10)$$

можно преобразовать эти уравнения относительно N_B , что дает формулы для нахождения изоконцентрат:

$$N_B(LS_2) = \frac{100C_B(k_L M_S + M_L)}{K_h^B(k_L + 1) - C_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мол.}\%; \quad (11)$$

$$N_B(LS_2B, LS_2B + LB) = \frac{100K_h^B + C_B(k_L M_S + M_L)}{K_h^B(k_L + 2) - C_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мол.}\%; \quad (12)$$

$$N_B(LS_2, LS_2B) = \frac{100K_h^S(k_L - 2) - C_S(k_L M_S + M_L)}{K_h^S(k_L - 2) + C_S[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мол.}\%; \quad (13)$$

$$N_B(L_2S_3B + LB) = \frac{100K_h^B(3 - k_L) + 3C_B(k_L M_S + M_L)}{2K_h^B(k_L + 3) - 3C_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мол.}\%; \quad (14)$$

$$N_B(L_7S_9 + LB) = \frac{100K_h^B(9 - 7k_L) + 9C_B(k_L M_S + M_L)}{2K_h^B(k_L + 9) - 9C_B[k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мол.}\%; \quad (15)$$

При определенном k_L , т.е. вдоль линии, соединяющей данное отношение $\text{SiO}_2 : \text{La}_2\text{O}_3$ на основании треугольника с его вершиной, формулы (11) - (15) дают точки пересечения этой линии с заданными изоконцентратами и сводятся к весьма простым выражениям, поскольку содержат только одну переменную C_B (или C_S) с постоянными коэффициентами, равными $a = 100(k_L M_S + M_L)$ и $b = k_L(M_B - M_S) + (M_B - M_L)$:

$$N_B(LS_2) = \frac{aC_B}{B - bC_B} \text{ мол.}\%; \quad (16)$$

$$N_B(LS_2B, LS_2B + LB) = \frac{A_1 + aC_B}{B_1 - bC_B} \text{ мол.}\%; \quad (17)$$

$$N_B(LS_2, LS_2B) = \frac{A_2 - aC_S}{B_2 + bC_S} \text{ мол.}\%; \quad (18)$$

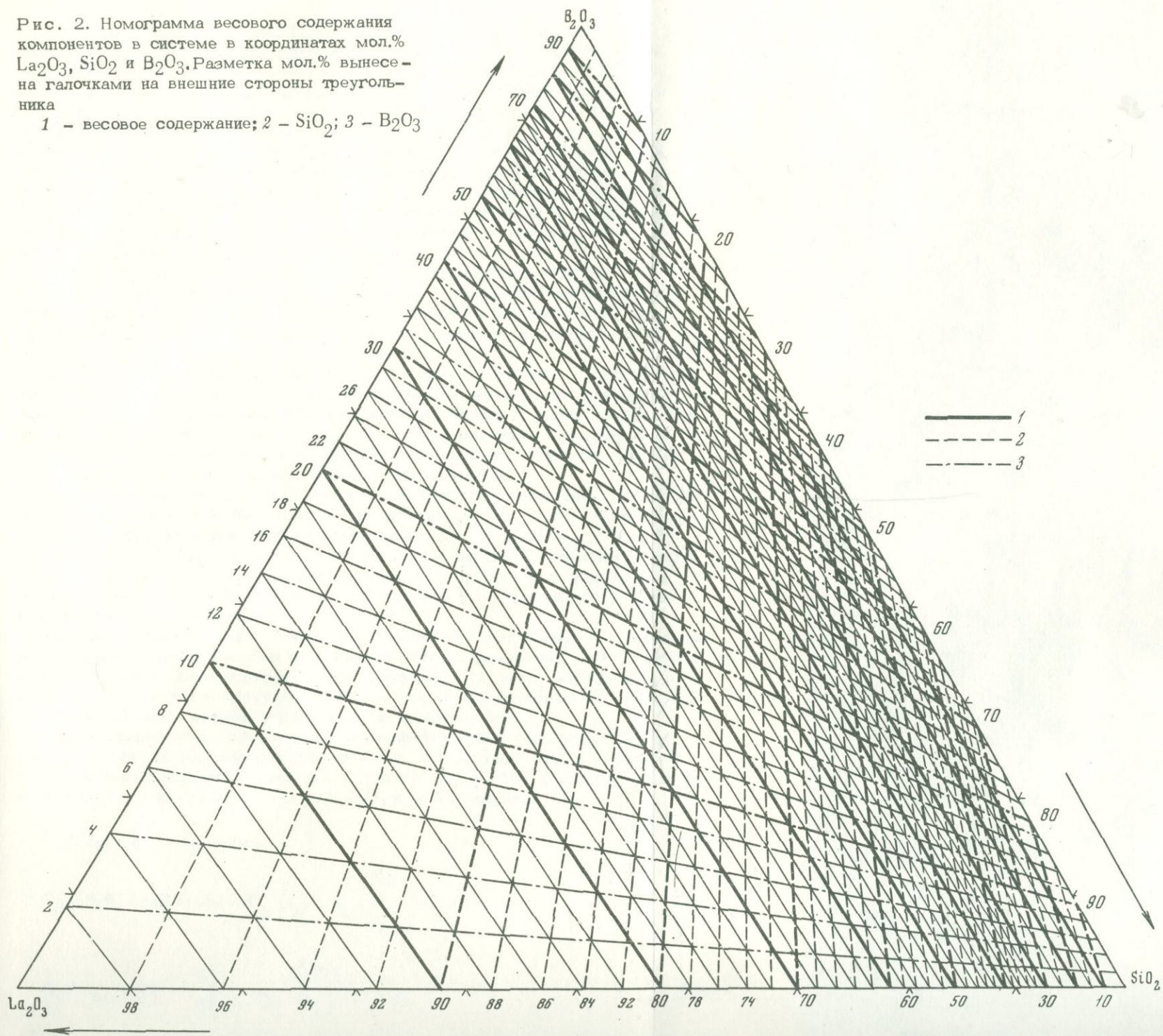
$$N_B(L_2S_3B + LB) = \frac{A_3 + 3aC_B}{B_2 - 3bC_B} \text{ мол.}\%; \quad (19)$$

$$N_B(L_7S_9 + LB) = \frac{A_4 + 9aC_B}{B_4 - 9bC_B} \text{ мол.}\%; \quad (20)$$

где $B = K_h^B(k_L + 1)$; $A_1 = 100K_h^B$ и $B_1 = K_h^B(k_L + 2)$; $A_2 = 100K_h^S(k_L - 2)$ и $B_2 = K_h^S(k_L - 2)$; $A_3 = 100K_h^B(3 - k_L)$ и $B_3 = K_h^B \cdot 2(k_L + 3)$; $A_4 = 100K_h^B(9 - 7k_L)$ и $B_4 = 2K_h^B(k_L + 9)$.

Рис. 2. Номограмма весового содержания компонентов в системе в координатах мол.% La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 . Разметка мол.% вынесена на внешние стороны треугольника

1 - весовое содержание; 2 - SiO_2 ; 3 - B_2O_3



Очевидно, что зависимости (11) – (15) имеют линейный характер, и изоконцентраты, нанесенные на диаграмму (см. рис. 1), представляют собой прямые линии, проходящие через все поле с определенным фазовым составом. Точки для нанесения изоконцентрат вычисляли на машине "Наири" по программе, составленной В.В. Суриковым. Результаты приведены в табл. 2. Они описывают положение изоконцентрат с точностью, которая зависит от степени нерастворимости La_2O_3 (не хуже 0,0005 мг в объеме), порядка округления молекулярных весов – 0,0001, точности задания величины k_L . При записи данных с точностью до пятого десятичного разряда ошибка в вычислении координаты N_B составляет 10^{-3} – 10^{-5} мол. %. Границы фазовых реакций, проведенные на рис. 1 примерно через середины зон экспериментальных ошибок, характеризуются погрешностью $\pm(2-3)$ мол. %.

При рассмотрении диаграммы можно сделать следующие выводы.

1. Растворимость отдельных окислов носит "автономный" характер: изоконцентраты B_2O_3 и SiO_2 независимо накладываются на диаграмму, перекрывая друг друга (это характерно и для избыточных твердых фаз – бората и SiO_2).

2. Для обоих компонентов выделяются участки с "нулевой" концентрацией, при удалении от которых содержание компонента в растворе последовательно возрастает со скачкообразными перегибами в зонах смены одних твердых фаз другими, если при этом изменяется содержание компонента в твердой фазе.

3. Зоны реакций между фазами проходят параллельно предельной изоконцентрате фазы с меньшим содержанием данного компонента.

4. Собственно граница между полями устойчивости разных фаз, на которой устойчивы обе смежные фазы, должна характеризоваться, таким образом, разными концентрациями растворов в различных точках, так как на границе пересекаются разные изоконцентраты одного поля с единой изоконцентратой другого. Последнее заключение весьма неожиданно и требует дополнительного исследования, так как важно для методов расчета термодинамических функций по данным растворимости.

Все названные особенности являются следствием присутствия в системе нерастворимого компонента. Они позволяют прийти к заключению, что в системах такого типа можно говорить о растворимости отдельных компонентов и их влиянии друг на друга, оставляя в стороне вопрос о растворимости отдельных фаз, который более сложен при изучении и интерпретации.

Расчет равновесных концентраций компонентов может быть существенно упрощен, если воспользоваться номограммой, связывающей мол. % в системе с соответствующими вес. % (рис. 2). С учетом (9) и (10) формулы для оценки равновесной концентрации B_2O_3 и SiO_2 приобретают вид:

$$C_B(LS_2) = K_h^B \cdot m_B \text{ мг/мп}; \quad (21)$$

$$C_B(LS_2B, LS_2B + LB) = K_h^B \left(m_B - m_L \cdot \frac{M_B}{M_L} \right) \text{ мг/мп}; \quad (22)$$

$$C_S(LS_2, LS_2B) = K_h^S \left(m_S - m_L \cdot \frac{2M_S}{M_L} \right) \text{ мг/мп}; \quad (23)$$

$$C_B(L_2S_3B+LB) = K_h^B \left(m_B + m_S \cdot \frac{2M_B}{3M_S} - m_L \cdot \frac{M_B}{M_L} \right) \text{ мг/мп}; \quad (24)$$

$$C_B(L_7S_9+LB) = K_h^B \left(m_B + m_S \cdot \frac{7M_B}{9M_S} - m_L \cdot \frac{M_B}{M_L} \right) \text{ мг/мп}; \quad (25)$$

Таблица 2

Координаты изоконцентрат B_2O_3 и SiO_2 , вычисленные по формулам (11) - (15)

Поле, № формулы	K_L	N_b (в мол.%) для концентраций (в мг/мл)		
		3	4	5
1	2	3	4	5
		$C_B = 0,5$	$C_B = 1,0$	$C_B = 1,5$
LS_2 (11)	2,0	8,12144	15,57054	22,42746
	2,(3)	7,67468	14,77993	21,37683
	3,0	6,99633	13,56583	19,74640
	4,0	6,30794	12,31664	18,04691
	5,(6)	5,60928	11,03082	16,27390
	9,0	4,90012	9,70673	14,42247
	19,0	4,18022	8,34262	12,48731
32,3	3,88921	7,78537	11,68851	
		$C_B = 4,0$	$C_B = 5,0$	$C_B = 6,0$
LS_2B , $LS_2B + LB$ (12)	0,(3)	74,99510	78,73625	82,85332
	1,0	66,94668	72,66540	77,69722
	2,0	59,74906	66,23950	72,10502
	9,0	42,09658	49,67756	57,01611
	19,0	36,09053	43,76612	51,38058
32(3)	33,32415	40,99349	48,68970	
		$C_S = 0,5$	$C_S = 1,0$	$C_S = 1,5$
LS_2 , LS_2B (13)	2,(3)	14,01944		
	5,(6)	91,30875	81,93366	71,79040
	9,0	93,31256	86,40259	79,25879
	19,0	94,56551	89,09910	83,60050
32,(3)	94,94439	89,90026	84,86755	
		$C_B = 0,5$	$C_B = 1,0$	$C_B = 1,5$
L_9S_9B+LB (14)	0,(3)	45,90182	51,12460	55,77915
	1,0	31,59394	37,55793	42,97814
	1,5	23,50095	29,75903	35,51083
		$C_B = 0,2$	$C_B = 0,5$	
L_7S_9+LB (15)	0,(3)	38,45121	45,45204	
	1,0	13,62071	18,72810	
	1,2857	3,93154	9,49013	

Точность вычислений в этом случае уже зависит, в первую очередь, от погрешностей построения номограммы и ошибки графического снятия с нее величин. Номограмма позволяет в каждой точке диаграммы (т.е. при заданных мол.%) определить массы реагирующих компонентов, входящих в формулы (21) - (25).

Нанесение на диаграмму изоконцентрат и экспериментальное уточнение фазовых границ по сравнению с вариантом диаграммы, приводившимся ранее (Нек-

N_b (в мол.%) для концентраций (в мг/мл)

6	7	8	9
$C_B = 2,0$	$C_B = 2,5$	$C_B = 3,0$	$C_B = 3,5$
28,76012	34,62643	40,07607	45,15192
27,51807	33,24928	38,61019	43,63557
25,57158	31,07117	36,27172	41,19699
23,51766	28,74614	33,74807	38,53788
21,34718	26,25878	31,01631	35,62690
19,04990	23,59147	28,04956	32,42644
16,61439	20,72397	24,81618	28,89112
15,59865	19,51579	23,43997	27,37119
$C_B = 7,0$	$C_B = 8,0$	$C_B = 9,0$	$C_B = 10,0$
86,42422	89,55086	92,31129	94,76630
82,15889	86,14212	89,71996	92,95128
77,43173	82,29062	86,74072	90,83154
64,12366	71,01095	77,68806	84,16448
62,68923	66,42900	73,86438	81,24147
56,41291	64,16328	71,94094	79,74603
$C_S = 2,0$	$C_S = 3,0$	$C_S = 4,0$	$C_S = 5,0$
60,78088	35,67726	5,40176	
71,86908	56,29936	39,57851	21,57397
78,06940	66,90859	55,61431	44,18416
79,84623	69,83760	59,87406	49,95531
$C_B = 2,0$	$C_B = 2,5$	$C_B = 3,0$	$C_B = 3,5$
59,95342	63,71811	67,13066	70,23829
47,92569	52,45982	56,63027	60,47911
40,81540	45,72294	50,27642	54,51283

расова, 1975), сделали понятным положение линий равновесия силикатных и боросиликатных фаз. Так, например, изгиб границы поля устойчивости сти-луэллита находит четкое объяснение: эта линия, следующая в левой части диаграммы вдоль изоконцентраты поля боросиликата L_2S_3B , в правой части диаграммы проходит уже параллельно изоконцентрате поля силиката LS_2 . Точно так же выяснилось, что граница появления избыточного SiO_2 соответствует примерно изоконцентрате 5 мг/мл.

ЛИТЕРАТУРА

Некрасова Р.А. Графический метод оценки растворимостей в гидротермальной системе. - Докл. АН СССР, 1975, 25, № 3.

Некрасова Р.А., Каширцева Г.А. Влияние относительного количества воды на фазовые соотношения в системе $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. "Наука", 1975.

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.

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, Sect. 14, Ottawa, 1972.

СХЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ, РАВНОВЕСНЫХ С НЕКОТОРЫМИ МИНЕРАЛАМИ РУДНЫХ СИСТЕМ

Настоящая работа является обобщением опыта по микрохимическому анализу растворов, равновесных с сульфидными минералами таких элементов, как Sn, Sb, Pb, Fe, Cu, Zn. Опыты по изучению условий синтеза или изоморфного вхождения примесей в минералы рудных систем обычно проводят в гидротермальных растворах с различной, часто довольно большой концентрацией иона хлора (до 1 М) или с введением некоторых ионов, играющих роль окислительно-восстановительного буфера, таких как оксалат-ион.

При небольшом количестве такого раствора (несколько миллилитров) перед аналитиком ставится серьезная задача выбора рационального хода анализа, чтобы разбавление раствора не привело к гидролизу и соосаждению элементов, не потерялись в процессе нагревания летучие хлоридные соединения таких элементов, как олово (IV) и сурьма (III), и выбора конечного метода определения с минимальными операциями по отделению мешающих компонентов.

Для перечисленных выше элементов, которые изучали в различных сочетаниях их сульфидов, удобнее всего начинать подготовку раствора для анализа с подкисления соляной кислотой и доведения до определенного объема. Это, во-первых, предупреждает гидролиз таких элементов, как Sn, Sb, Fe; во-вторых, способствует удалению сероводорода, который поддерживает восстановительные условия в растворах, нежелательные при последующем определении некоторых элементов.

Для конечного определения элементов выбраны методики анализа для малых количеств (мкг) — спектрофотометрические и люминесцентные методы, а для сравнительно больших количеств (мг) — микрообъемные методы с применением весовых бюреток, повышающих точность титрования. Для таких элементов, как Pb, Zn, Cu, применяли полярографический метод анализа, позволяющий определять металлы без отделения мешающих элементов.

Ниже рассмотрены основы методики определения элементов, перечисленных выше, и особенности анализа при различных их сочетаниях.

Анализ на олово. Для больших содержаний олова (от 0,5 мг на весь объем и более) рекомендуется объемный иодометрический метод титрования, которому не мешает присутствие в растворе свинца, железа, цинка. Аликвотную часть раствора подкисляют до 2 н. по соляной кислоте и олово (IV) восстанавливают гипофосфитом кальция до двухвалентного (индикатором восстановления служит обесцвечивание раствора при одновременном восстановлении трехвалентного железа). Чтобы не происходило обратное окисление олова кислородом воздуха, колбы с раствором закрывают затвором, наполненным бикарбонатом натрия, который при втекании и нейтрализации кислотой создает атмосферу углекислого газа, в среде которого после снятия затвора и должно происходить титрование иодом в присутствии крахмала. Особенно важно следить за сохранением кислой среды в колбе, так как при интенсивном втекании бикарбоната может произойти полная нейтрализация. В этом случае последующее титрование иодом в щелочной среде совершается по другой реакции, что приводит к неверным результатам. При соблюдении всех условий определения абсолютная ошибка объемного титрования составляет $\pm 0,05$ мг на анализируемый объем.

Если в растворе присутствуют сурьма, мышьяк, вольфрам, медь, хром, то как перед объемным титрованием, так и перед далее описанным колориметри-

ческим определением необходимо отделять олово от мешающих компонентов. По методике, разработанной в АИМС (Хализова и др., 1970), отделение олова проводят на анионите АВ-17 из 2 н. по соляной кислоте раствора, где олово сорбируется в виде комплексного аниона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, а элементы, не образующие хлорокомплексы, проходят в фильтрат без адсорбции. Элюирование олова проводят серной кислотой (1:6). При отделении олова от сурьмы и железа особое внимание надо уделять полноте окисления Fe до трехвалентного, а сурьмы — до пятивалентной, так как сурьма (III) сорбируется на анионите, подобно олову (IV), и мешает последующему определению. Удобно окислять сурьму в подготовленном солянокислом растворе несколькими миллилитрами 10%-ного раствора NaNO_2 .

Малые количества олова в растворе определяют спектрофотометрически по поглощению окрашенного в оранжевый цвет коллоидного соединения олова (IV) с фенилфлуороном. Волна максимального поглощения $\lambda = 520$ нм, для измерения экстинкции раствора можно использовать фотоколориметр ФЭК-60. Абсолютная чувствительность метода 0,02 μ /мл конечного раствора. Подобно методика описана в работе В.А. Хализовой и др. (1970).

Если в небольшом количестве раствора присутствуют малые содержания олова, то неудобством данного колориметрического метода является необходимость сильного разбавления пробы в процессе элюирования. В результате этого на конечное определение может быть взята 1/50 часть исходного раствора.

При необходимости определить из одного раствора олово и сурьму, содержащиеся в микрограммовых количествах, удобнее применять флуоресцентный метод, основанный на свечении в ультрафиолетовом свете комплексных соединений олова и сурьмы с морином (Шербов и др., 1973).

Предварительное отделение от мешающих элементов (Al, Fe, Ti, Cr и др.) проводят путем последовательной экстракции иодидов сурьмы и олова бензолом. Из органической фазы сурьму реэкстрагируют 0,2 н., а олово — 0,05 н. HCl . Свечение реэкстрактов с морином замеряют на объективном флуориметре ЭФ-ЭМА при $\lambda = 500$ нм. Абсолютная чувствительность метода 0,01 μ /мл конечного раствора по олову и 0,05 μ /мг — по сурьме. Разброс между параллельными определениями составляет ± 1 μ /10 мл конечного раствора, что не выходит за пределы погрешности метода.

Анализ на сурьму. Большие содержания сурьмы (0,5 мг и больше) в растворах определяют объемным броматометрическим методом. В исследуемом растворе создают сернокислую среду (15 объемн. % по H_2SO_4), где сурьма (V) восстанавливается сернистой кислотой до Sb (III). Титрование проводят в серно-солянокислой среде разбавленным раствором бромата калия (0,02 н.) до обесцвечивания индикатора метилоранжевого при строго определенной температуре (70°C) и с одинаковым количеством индикатора.

В наших растворах не было мышьяка, который мешает определению сурьмы. Присутствующее в исследуемых растворах олово не мешает, так как в ходе кипячения окисляется до четырехвалентного; свинец в больших количествах в сернокислой среде может выпадать в осадок PbSO_4 , который адсорбирует часть сурьмы, но ее можно дотитровать после растворения осадка в концентрированной HCl , предварительно слив с осадка оттитрованный раствор. Основные методические положения заимствованы из монографии С.Ю. Файнберга, Н.А. Филиповой (1963).

Применение полярографии в анализе тяжелых металлов. *Анализ на свинец, медь и цинк.* В классическом варианте полярографию с ртутным капельным электродом широко применяют при анализе тяжелых металлов, особенно если удастся подобрать фон, на котором потенциалы полуволн металлов раздвинуты не менее чем на 0,2 в, что дает возможность определять ряд металлов без разделения. В нашем случае это оказалось приемлемым только для растворов меди и цинка.

Попытки определить свинец и олово на одном фоне не удалось, поэтому свинец в большинстве случаев определяли полярографически (Крюкова и др.,

1959), а слово удаляли в виде летучего тетрабромида при многократном выпаривании раствора с бромистоводородной кислотой и бромом.

Поляррографирование проводят на фоне 6 M HCl , где проявляется четкая обратимая волна восстановления Pb^{2+} до Pb^0 с потенциалом полуволны, равным $0,45$ в относительно ртутного д.а. (РД) или $0,6$ в относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ).

Исследована также возможность определения свинца без отделения олова. Оказалось, что на щелочном фоне (1 n. NaOH) восстановление олова (IV) не наблюдается, а свинец восстанавливается при потенциале полуволны $-0,75$ в (НКЭ). Необходимо только перед поляррографированием окислить олово путем кипячения раствора с несколькими каплями H_2O_2 .

Абсолютная чувствительность поляррографического определения свинца составляет 1 мкг/мл конечного раствора на приборе LP-60, погрешность определения при $3-10$ в с. % Pb не превышает $3-5$ отн. %.

Цинк и медь определяют поляррографически из одной аликвотной части раствора на хлоридно-аммиачном или сульфатно-аммиачном фоне с добавлением сульфата натрия, чтобы удалить мешающий кислород. Кроме того, определению меди мешает присутствие кобальта, высокие содержания железа, а определению цинка — кобальт, хром, теллур, селен, германий, никель, ванадий. Однако в наших пробах этих элементов не было, поэтому определение сводилось к подготовке раствора к поляррографированию путем создания фона, добавления желатинины для подавления максимумов и поляррографированию в широком интервале потенциалов, где потенциал полуволны меди $-0,38$ в (РД), а цинка $-1,3$ в (РД). Чувствительность определения меди составляет 1 , а цинка $-0,5\text{ мкг/мл}$.

Определять цинк и медь поляррографически удобно в тех случаях, когда: 1) в анализируемом растворе нет железа, на гидроокиси которого сосаждаются заметно медь и цинк; 2) содержание меди соизмеримо с цинком, и можно получить волны при одинаковой чувствительности прибора.

Если в анализируемом растворе присутствует заметное количество железа (III), его необходимо вводить в стандартные растворы меди и цинка в том же количестве.

Обычно в кислых растворах, равновесных со сфалеритами, содержание цинка на $2-3$ порядка выше содержания меди, которая в данном случае вводится как изоморфная примесь в минерал. Поэтому при сочетании больших количеств железа, цинка и малых содержаний меди последнюю правильнее определять колориметрически с предварительным ее отделением от мешающих компонентов. За основу взят спектрофотометрический метод определения меди по поглощению ее соединения с диэтилдитиокарбаматом натрия, растворимого в хлороформе. Для устранения влияния больших количеств железа диэтилдитиокарбамат меди экстрагируют из аммиачного раствора с рН $9,0 - 9,2$, содержащего большие количества цитрата аммония. Цинк образует с диэтилдитиокарбаматом натрия бесцветное соединение, которое не мешает определению меди, необходимо только добавлять большой избыток диэтилдитиокарбамата (Апимарин, Фрид, 1961).

Калибровочную кривую строят по серии стандартных растворов меди, содержащих $3-25\text{ γ/50 мл}$ и проводят их через все операции экстракции. Точность метода $0,2\text{ γ/мл}$ конечного раствора.

Применение комплексонометрического титрования в анализе растворов тяжелых металлов. Метод комплексонометрического титрования растворами солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) с различными металлоиндикаторами широко применяется для растворов чистых солей многих металлов. В нашем случае он применим для определения цинка, меди, железа, если последние присутствуют в растворе без следов неконтролируемых тяжелых металлов, которые блокируют переходы многих металлоиндикаторов, таких, например, как эриохром-черный. Поэтому метод комплексонометрического титрования мы применяли в основном для определения цинка в растворах, равновесных с синтетическими сфалеритами, где олово находилось в микрограммовых количествах, а также для определения железа.

Титрование цинка проводят при pH 9 раствора в хлоридно-аммиачном буферном растворе с индикатором эриохром-черным с применением весовых бюреток. Переход индикатора от ярко-вишневого к синему очень четкий. Перед определением цинка необходимо надежно окислить олово до четырехвалентного, которое в условиях титрования цинка при pH 9 не вступает в комплекс с трилоном Б.

Абсолютная ошибка определения цинка в растворах $\pm 0,010$ мг на конечный анализируемый объем.

Анализ на железо. Железо в растворах, равновесных с минералами, в зависимости от окислительно-восстановительных условий могло быть как двух-, так и трехвалентным. Исходное его состояние нужно учитывать при выборе метода и проведении анализа.

Большие содержания (больше 0,1 мг во всем исследуемом объеме) определяются комплексонометрически (Шварценбах, Флашка, 1970). Титруется трехвалентное железо (обязательно предварительно окисленное) раствором 0,01–0,1 н. трилона Б в присутствии сульфосалициловой кислоты, комплекс которой с железом при pH 1,5–2,0 имеет розово-вишневый цвет, который по мере титрования переходит в лимонно-желтый, свойственный комплексолату железа. При малых содержаниях Fe раствор практически обесцвечивается. Разброс в титруемом объеме составляет $\pm 0,01$ мг.

Если содержания железа малы и атмосфера восстановительная, то применяют фотоколориметрический метод с реактивом α - α' -дипиридиллом. Абсолютная чувствительность метода составляет 0,1 μ /мл конечного объема. Метод описан в монографии И.П. Алимарина, Б.И. Фрида (1961). Большие количества меди, никеля, кобальта, молибдена и вольфрама, мешающие определению по этому методу, в наших образцах не встречались.

Все железо, имеющееся в растворе, предварительно восстанавливают до двухвалентного солянокислым гидросиламином и после создания слабокислой среды с помощью ацетатного буфера (pH 5,5) добавляют реактив α - α' -дипиридил (0,5%-ный раствор). Интенсивность окраски измеряют на фотоколориметре ФЭК-56 с зеленым светофильтром ($\lambda = 490$ нм).

Анализ на кремнекислоту. Особое место среди минералов рудных систем занимают оловосодержащие силикатные минералы. Определение кремнекислоты в растворе, содержащем олово, потребовало отдельной разработки, так как при определении кремния по окраске кремнемолибденовой кислоты (КМК) олово не только гидролизует, но снижает оптическую плотность кремнемолибденовой кислоты (Тихомирова, 1974), что ведет к занижению результатов. Олово из анализируемого на SiO_2 раствора предложено удалять прокаливанием высушенного раствора с бромистым аммонием. При этом олово удаляется в виде летучего тетрабромид SnBr_4 ($t_{\text{кип}} = 202^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 310^\circ\text{C}$). После прокаливания пробу сплавляют с NaOH . Конечное определение выполняют по окраске желтого (если нет Fe) или синего кремнемолибденового комплекса.

Подготовку пробы к образованию кремнекислоты проводят строго по методике микроанализа силикатов (Калинина и др., 1966). При этом необходимо, чтобы кремнекислота находилась в мономерной форме, которая дает с молибдат-ионом β -форму желтой КМК. Желтый комплекс устойчив и для больших содержаний достаточно точен.

Для общего содержания SiO_2 0,5 – 3,0 мг отклонения от среднего определения не превышают относительной ошибки 2,5%. Для очень малых содержаний кремнекислоты более чувствительно колориметрирование по синему восстановленному комплексу кремнемолибденовой кислоты, которое осуществляется смешанным сульфитно-метоловым восстановителем с винной кислотой (Телешова, 1973). В заключение приведем две наиболее часто употребляемые схемы анализа для многокомпонентных растворов, содержащих элементы в микрограммовых количествах.

Солянокислые растворы олова, сурьмы и свинца. В аликвотной части раствора определяют свинец полярографически на щелочном фоне после окисления

малых количеств Sn и Sb. Другую аликвотную часть берут на флуоресцентное определение олова и сурьмы с разделением последовательной экстракцией их иодидов хлороформом из серноокислого раствора, содержащего 0,05 M иодид калия для экстракции сурьмы и 0,5 M — для экстракции олова.

Солнокислые растворы олова, железа, меди и цинка. К аликвотной части раствора прибавляют перекись водорода для окисления олова и железа, доводят до 2 н. по соляной кислоте и пропускают через колонку, наполненную анионитом АВ-17. В фильтрате после упаривания железо можно определить колориметрически или комплексометрически в зависимости от содержания, а также медь — колориметрически, после закомплексовывания железа цитратом. Олово задерживается на анионите и элюируется из него серной кислотой, после чего его определяют колориметрически с фенолфталоном.

Цинк определяют полярографически, обязательно из аликвотной части первоначального раствора, так как при пропускании раствора через анионит он может частично оставаться на колонке, частично проходить в фильтрат. При большом содержании железа в эталонные растворы цинка надо вводить железо в близком количестве.

ЛИТЕРАТУРА

- Алимарин И.П., Фрид Б.И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат, 1961.
- Калинина Н.Е., Гилева К.Г., Хомутова Е.Г. Микроанализ силикатов. — В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. "Наука", 1966.
- Крюкова Г.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.
- Телешова Р.Л. Дифференциальный спектрофотометрический микрометод определения кремнекислоты в силикатных минералах и горных породах. — В кн.: Методы химического анализа горных пород и минералов. "Наука", 1973.
- Тихомирская В.И. Влияние олова на образование кремнемолибденовой гетерополикислоты. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. "Наука", 1974.
- Файнберг С.Ю., Филипова Н.А. Анализ руд цветных металлов. Гостехиздат, 1963.
- Хализова В.А., Алексеева А.Я., Смирнова Е.П., Красюкова Н.Т. Инструкция ВИМС. Изучение анионообменного отделения олова при анализе минерального сырья. — Ж. анал. хим., 1970, вып. 8.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. "Химия", 1970.
- Щербов Д.П., Астафьева И.Н., Плотникова Р.Н. Флуориметрическое определение олова и сурьмы с морином в минеральном сырье. — Заводск. лабор., 1973, № 5.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИАЦИИ
КУММИНГТОНИТ + МАГНЕТИТ + КВАРЦ
ПРИ $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ И БУФЕРЕ NNO**

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению области устойчивости ассоциации $\text{Kум}^1 + \text{Mг} + \text{Kв}$ при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ в температурном интервале $560 - 730^\circ\text{C}$ и летучести кислорода, соответствующей буферу NNO. Предыдущие исследования, посвященные твердым растворам куммингтонитового ряда (купферит - грюнерит) и их парагенезисам, в большинстве случаев касаются структурных особенностей минерала и параметров его решетки, распределения ионов основных компонентов по подрешеткам, химического состава куммингтонита и сосуществующих с ним минералов и др.

К сожалению, практически отсутствуют экспериментальные данные по определению физико-химических условий стабильности куммингтонита, зависимости изменения его состава в различных парагенезисах от температуры, давления, парциального давления летучих компонентов. Некоторые исследования выполнены по синтезу этого минерала (Bowen, Schairer, 1935; Flaschen, Osborn, 1957), и лишь единственная работа Шурмана (Schurmann, 1967) посвящена оценке полей устойчивости твердых растворов куммингтонитового ряда. При этом автор использовал метод синтеза в присутствии CaO (2%) и CO₂. Однако, как известно, такой метод содержит много неопределенности в доказательстве равновесности полученных результатов.

Этот недостаток экспериментальных данных отражает общее неудовлетворительное состояние исследований равновесий с минералами переменного состава. Это объясняется объективными трудностями достижения равновесия в таких системах из-за низких скоростей обменных реакций, неразработанности представлений о механизме и кинетике реакций с минералами переменного состава, отсутствия надежных экспериментальных критериев равновесия и др.

Поэтому при экспериментальном изучении области устойчивости ассоциации $\text{Kум} + \text{Mг} + \text{Kв}$ нами особое внимание уделено анализу механизма протекания реакций в исходных смесях с целью более правильной интерпретации получаемых экспериментальных данных для суждения о равновесии.

Опыты проводили на гидротермальных установках внешнего нагрева, аналогичных описанным ранее (Жариков и др., 1972). Давление измеряли трубчатым манометром СВ с точностью $\pm 25 \text{ кг/см}^2$, температуру - хромель-алюмелевой термопарой, ее поддерживали автоматически с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. В качестве основного выбран метод минеральной ассоциации. Для приготовления исходных смесей использовали предварительно синтезированные нами оливины, ромбические пироксены, кварц, магнетит и природные куммингтониты различной железистости. Состав последних определен химическим анализом (табл. 1). Исходные минералы предварительно растирали в агатовой ступке в спирте, затем необходимое их количество взвешивали для каждого опыта отдельно и полученную смесь вновь тщательно растирали и перемешивали. Аналогично готовили и эталонную смесь для последующего сравнения с ней продуктов опыта. Валовые составы приготовленных таким образом исходных смесей отвечали составу куммингтонита различной железистости $F_{\text{общ}}$ (в мол.%): 90; 80; 70; 60; 50; 40. Для получения наиболее достоверных данных о равновесии нами

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Kум* - куммингтонит; *Mг* - магнетит; *Kв* - кварц; *Ол* - оливин; *Пр* - пироксен ромбический.

использованы несколько исходных смесей, составленных из разных минералов (табл. 2). Для поддержания необходимой летучести кислорода в процессе эксперимента применяли метод буферирования, разработанный Эйгстером (Eugster, 1957). Исходную навеску с необходимым количеством воды герметизировали в платиновой ампуле размером $25 \times 3 \times 0,1$ мм, которую, в свою очередь, помещали в золотую ампулу вместе с буферной смесью ($Ni:NiO = 50:50$). Для обеспечения надежности работы буфера и избежания утечки водорода из золотой ампулы в безградиентную зону реактора обычно также помещали никелевый цилиндр, заполненный той же буферной смесью. Некоторые эксперименты проведены без внешней золотой ампулы. При этом рядом с платиновой ампулой с исходной смесью помещали аналогичную контрольную ампулу с буфером. Эксперименты, в которых буферная реакция проходила до конца в ту или иную сторону, нами выбраковывались.

После окончания опыта продукты его исследовали под микроскопом и рентгеновским методом. Последний включал фазовый и полуколичественный анализы для оценки изменения интенсивностей до опыта и после него (сравнение продуктов реакции с эталонной смесью) и определение углового положения рефлексов, по которым оценивали состав минералов. Для куммингтонита использовали рефлекс (240), для которого зависимость состав - свойство рассчитана из данных Клейна и Вальдбаума (Klein, Waldbaum, 1967) и проверена нами на нескольких образцах различного состава. Образцы снимали на дифрактометре TUR M 62 с $CoK\alpha$ -излучением в кювете диаметром 20 мм и глубиной 0,1 мм. Положение рефлекса определяли по центру тяжести. Съемки проводили по точкам через 0,01 с накоплением импульсов в течение 10-

Таблица 1

Результаты химических анализов природных куммингтонитов, использованных в экспериментах

Компоненты	1	2	3	4
SiO_2	50,0	51,38	51,97	54,74
TiO_2	0,02	-	-	-
Al_2O_3	-	0,47	0,10	0,22
Fe_2O_3	-	1,48	-	-
FeO	38,6	32,79	31,23	19,69
MgO	6,0	10,21	12,53	21,70
MnO	0,53	0,34	0,90	0,30
CaO	0,81	0,92	0,64	0,63
Na_2O	-	0,26	0,21	0,31
K_2O	-	-	-	-
H_2O	-	1,85 \pm 0,5	2,47 \pm 0,5	2,70 \pm 0,5
$F = \frac{Fe^{2+}}{Fe+Mg} \cdot 100$	78	65	58	34

1 - обр. В-13, Квебек, Канада (колл. Мюллера); 2-3 - хребет Удокан; 2 - обр. В-71/5, 3 - В-71/4; 4 - хребет Кодар, обр. С-318/2. 2-4 - колл. Кориковского; химические анализы выполнены в ИЭМ АН СССР, аналитик Л.Е. Семина.

Таблица 2

Исходные смеси, использованные в эксперименте

№ смеси	Состав смеси	Куммингтонит	Пироксен (Mg, Fe)SiO ₃	Оливин (Mg, Fe) ₂ SiO ₄	Кварц SiO ₂	Магнетит Fe ₃ O ₄
I	A	$\frac{78^*}{5,0}$ Кум ₉₀	$\frac{60}{4,7}$	-	9,7	10,6
	Б	$\frac{78}{5,0}$ Кум ₈₀	$\frac{50}{7,5}$	-	6,1	6,4
	В	$\frac{78}{9,0}$ Кум ₇₀	$\frac{40}{11,1}$	-	5,1	4,8
II	A	$\frac{78}{10,0}$ Кум ₈₀	$\frac{50}{4,3}$	$\frac{90}{11,0}$	4,7	-
	Б	$\frac{78}{10,0}$ Кум ₆₀	$\frac{20}{7,4}$	$\frac{20}{8,0}$	4,6	-
III	A	$\frac{34}{5,4}$ Кум ₈₀	$\frac{60}{5,3}$	$\frac{100}{13,6}$	5,7	-
	Б	$\frac{34}{8,3}$ Кум ₆₀	$\frac{40}{4,7}$	$\frac{80}{11,9}$	5,1	-
IV	A	$\frac{34}{5,4}$ Кум ₈₀	-	$\frac{90}{17,7}$	6,9	-
	Б	$\frac{34}{10,7}$ Кум ₇₀	-	$\frac{90}{13,9}$	5,4	-
V	A	$\frac{78}{10,0}$ Кум ₈₀	-	$\frac{80}{14,2}$	5,8	-
	Б	$\frac{78}{10,0}$ Кум ₇₀	-	$\frac{60}{13,8}$	6,2	-
VI	A	$\frac{65}{9,6}$ Кум ₅₀	$\frac{40}{14,3}$	-	1,1	-
	Б	$\frac{65}{7,4}$ Кум ₄₀	$\frac{40}{16,3}$	-	1,1	-
IX	A	$\frac{58}{7,0}$ Кум ₈₀	$\frac{60}{4,7}$	-	6,4	6,9
	Б	$\frac{58}{6,8}$ Кум ₈₀	$\frac{60}{5,6}$	-	6,4	7,1

* В числителе - железистость минерала переменного состава в исходной навеске, в знаменателе - вес (в мг) минерала в исходной навеске.

25 сек. Поправку к положению пика устанавливали одновременно по внешнему стандарту – рефлексу (111) кремния и внутреннему – рефлексу (101) кварца. Вместе с каждой серией образцов – продуктов опыта – для контроля обычно снимали соответствующую этой серии исходную смесь. Расхождения в составах исходных куммингтонитов при многократной съемке в течение всего срока исследования не превышали 2–5 мол.%. В необходимых случаях вносили соответствующие поправки.

При экспериментальных исследованиях одной из основных причин расхождения данных разных исследователей является различный выбор критериев равновесия. Мы уже ранее обращали внимание на необходимость исследования кинетики и механизма реакций для систем с минералами постоянного состава (Фонарев, 1974). Это особенно важно для систем с минералами переменного состава. Если в первом случае при использовании метода минеральной ассоциации достаточно установить изменение количества фаз в продуктах опыта, то во втором основной задачей является анализ состава фаз – твердых растворов. Если в первом случае ход реакции и полученные результаты эксперимента определяются скоростями разложения и кристаллизации фаз, то во втором, кроме этого, большую и даже основную роль играют скорости изменения состава фаз, обусловленные диффузией в твердом состоянии и лимитирующие скорость всего процесса.

При использовании метода минеральной ассоциации для оценки условий равновесия мы руководствовались следующими основными принципами.

1. В исходной смеси, содержащей несколько (два–три) минералов переменного состава, полное разложение какого-либо из них однозначно свидетельствует об его метастабильности. Если при этом остальные фазы переменного состава не разлагаются даже в течение длительного времени (количество их может несколько увеличиваться или уменьшаться в соответствии с изменением их железистости), это указывает на их стабильность в условиях опыта.

2. Положение равновесной кривой на диаграмме состав – температура определяется по вектору смещения состава стабильных фаз с двух сторон – в исходной фазе относительно магнезиального состава увеличивается железистость, в исходной фазе относительно железистого состава она уменьшается. При этом, как будет показано ниже, для получения определенности в результатах недостаточно одного цикла опытов даже большой продолжительности. Проводили повторные эксперименты с той же навеской после ее рентгеновского анализа и повторного тщательного растирания.

Результаты проведенных экспериментов по изучению поля устойчивости ассоциации $Kум + Kв + Мг$ при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ и буфере NNO

представлены в табл. 3 и на рис. 1, 2. Анализ полученных данных позволил выявить ряд особенностей механизма реакций в исходной смеси в процессе эксперимента, на некоторых из них остановимся ниже.

Из табл. 2 и 3 видно, что метастабильные фазы, введенные в состав исходной смеси (в нашем случае это оливин и ромбический пироксен), разлагаются с достаточно большими скоростями. Уже за первые 10–11 суток эксперимента исходные пироксены и оливины в большинстве случаев полностью исчезают в продуктах опыта (смеси I–A – I–B, II–A, III–A, V–B, VI–A). Реликты этих минералов остаются или при сравнительно низких температурах и затем исчезают после повторного цикла опытов (смеси IV, V–A), или, наоборот, при высоких, что может свидетельствовать о близости моновариантного равновесия (смеси I–A, оп. 678; I–B, оп. 632; VI–A, оп. 604). Фазы стабильные, но не отвечающие устойчивому в режиме опыта составу (в нашем случае это исходные куммингтониты с железистостью 78, 65, 58 и 34) разлагаются и реагируют с другими фазами с изменением состава чрезвычайно медленно, особенно при низких температурах. Как видно из табл. 3, практически во всех опытах при температурах ниже 700°C после первого цикла остаются исходные куммингтониты, которые или совершенно не меняют состав

Таблица 3

Результаты опытов по изучению поля устойчивости ассоциации *Кум+Ми+Кв*

№ опыта, валовый состав	<i>t</i> , °C	<i>t</i> , сутки	Исходная смесь	Опытная ассоциация
1	2	3	4	5
			<i>Кум</i> ₉₀	
678	710	10	I-A	<i>Кум</i> ₇₀ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i> , <i>Пр</i>
707	710	11	Оп. 678	<i>Кум</i> ₆₆ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
536	650	10	I-A	<i>Кум</i> ₅₂ , <i>Кум</i> ₇₇ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
537	640	10	I-A	<i>Кум</i> ₅₅ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
538	630	10	I-A	<i>Кум</i> ₅₄ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
			<i>Кум</i> ₈₀	
632	720	9	I-B	<i>Кум</i> ₇₀ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i> , <i>Пр</i>
666	720	10	Оп. 632	<i>Кум</i> ₆₀ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
658	700	10	I-B	<i>Кум</i> ₅₇ , <i>Кум</i> _{исх} , <i>Кв</i> , <i>Ми</i> , <i>Пр</i>
706	700	11	Оп. 658	<i>Кум</i> ₅₄ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
594	680	11	I-B	<i>Кум</i> ₅₄ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
704	680	11	Оп. 594	<i>Кум</i> ₅₅ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
593	670	11	I-B	<i>Кум</i> ₅₄ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
592	660	11	I-B	<i>Кум</i> ₅₈ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
533	650	10	I-B	<i>Кум</i> ₅₃ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
534	640	10	I-B	<i>Кум</i> ₅₃ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
535	630	10	I-B	<i>Кум</i> ₅₃ , <i>Кум</i> ₇₅ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
			<i>Кум</i> ₇₀	
591	680	11	I-B	<i>Кум</i> ₅₂ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Ми</i> , сл. <i>Пр</i>
590	670	11	I-B	<i>Кум</i> ₅₂ , <i>Кум</i> ₇₇ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
703		11	Оп. 590	<i>Кум</i> ₅₅ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
589	660	11	I-B	<i>Кум</i> ₅₇ , <i>Кум</i> ₇₆ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i> , сл. <i>Пр</i>
702		11	Оп. 589	<i>Кум</i> ₅₉ , <i>Кв</i>
530	650	10	I-B	<i>Кум</i> ₅₁ , <i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
686		10	Оп. 530	<i>Кум</i> ₅₅ , сл. <i>Кум</i> _{исх} , <i>Ми</i>
531	640	10	I-B	<i>Кум</i> ₅₁ , <i>Кум</i> ₇₇ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>
605		11	Оп. 531	<i>Кум</i> ₅₄ , <i>Кум</i> ₇₈
532	630	10	I-B	<i>Кум</i> ₅₀ , <i>Кум</i> ₇₇ , <i>Кв</i> , <i>Ми</i>

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5
			<i>Кум</i> ₈₀	
504	640	11	II-A	<i>Кум</i> ₇₂ , <i>Кв</i> , <i>Мг</i>
461	620	15	II-A	<i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
496	620	11	Оп. 461	<i>Кум</i> ₇₆ , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
462	620	15	III-A	<i>Кум</i> ₇₅ , <i>Кум</i> _{исх} , <i>Кв</i> , <i>Мг</i> , сл. <i>Ол</i>
463	620	15	III-B	<i>Кум</i> ₆₅ , <i>Кум</i> ₃₃₋₄₈ , <i>Кв</i>
480	600	20	IV	<i>Кум</i> ₃₄ , <i>Кум</i> ₆₄ , <i>Кум</i> ₇₃₋₇₈ , <i>Ол</i> ₉₂ , <i>Кв</i>
499	600	11	Оп. 480	<i>Кум</i> ₆₄ , <i>Кум</i> ₇₀₋₇₅ , <i>Кум</i> _{исх} , сл. <i>Кв</i> <i>Мг</i>
474	560	20	IV	<i>Кум</i> ₃₄ , <i>Кум</i> ₆₄ , <i>Кум</i> ₇₀₋₈₁ , <i>Ол</i> ₉₄ , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
			<i>Кум</i> ₇₀	
478	600	20	IV	<i>Кум</i> ₆₆₋₆₉ , <i>Кум</i> _{исх} , <i>Ол</i> , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
472	560	20	IV	<i>Кум</i> ₇₃₋₈₃ , <i>Кум</i> _{исх} , <i>Ол</i> , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
			<i>Кум</i> ₈₀	
479	600	20	V-A	<i>Кум</i> ₇₄ , <i>Ол</i> , <i>Кв</i>
476	580	20	V-A	<i>Кум</i> ₇₆ , <i>Кв</i> , сл. <i>Ол</i>
501	580	11	Оп. 476	<i>Кум</i> ₇₁ , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
473	560	20	V-A	<i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , сл. <i>Ол</i>
506	560	11	Оп. 473	<i>Кум</i> ₇₈ , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
			<i>Кум</i> ₇₀	
477	600	20	V-B	<i>Кум</i> ₇₃ , <i>Кум</i> ₆₀ , <i>Кв</i> , сл. <i>Мг</i>
475	580	20	V-B	<i>Кум</i> ₇₀ , <i>Кум</i> ₆₂ , <i>Кв</i>
471	560	20	V-B	<i>Кум</i> ₆₀ , <i>Кум</i> ₆₈₋₇₈ , <i>Кв</i> , сл. <i>Ол</i>
			<i>Кум</i> ₅₀	
604	700	11	VI-A	<i>Кум</i> ₃₅ , <i>Кум</i> ₅₉ , <i>Пр</i> , <i>Кв</i>
603	670	11	VI-A	<i>Кум</i> ₃₇ , <i>Кум</i> ₆₁ , <i>Кв</i> , сл. <i>Пр</i>
602	640	11	VI-A	<i>Кум</i> ₃₇ , <i>Кум</i> ₆₂ , <i>Кв</i>
			<i>Кум</i> ₄₀	
600	700	11	VI-B	<i>Кум</i> ₃₂ , <i>Кум</i> _{исх} , <i>Кв</i> , <i>Пр</i>
599	680	11	VI-B	<i>Кум</i> ₃₄ , <i>Кум</i> _{исх} , <i>Кв</i> , <i>Пр</i>
598	640	11	VI-B	<i>Кум</i> ₃₂ , <i>Кум</i> _{исх} , <i>Кв</i> , <i>Пр</i>

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5
			<i>Кум</i> ₈₀	
663	730	10	IX	<i>Кум</i> ₅₂ , <i>Пр</i> , <i>Кв</i> , <i>Мг</i>
662	720	10	IX	<i>Кум</i> ₅₃ , <i>Кв</i> , <i>Мг</i> , <i>Пр</i>
661	700	10	IX	<i>Кум</i> ₅₆ , <i>Кв</i> , <i>Мг</i>

или меняют его незначительно (например, оп. 535, смесь I-B; оп. 504, смесь II-A; опыты по смесями V-A, V-B и IX). После второго цикла опытов количество этого минерала обычно заметно уменьшается (оп. 704, смесь I-B; оп. 703, 702, 686, 605, смесь I-B; оп. 480, смесь IV).

В большинстве продуктов опытов после первого цикла наряду с исходными куммингтонитами присутствуют новообразованные, часто значительно отличающиеся от них по составу. Например, в опытах с *Кум*₇₈ развивается *Кум*₅₁₋₅₈, с *Кум*₆₅ - *Кум*₃₂₋₃₇, с *Кум*₃₄ - *Кум*₆₃₋₈₃. Иногда образуются, по-видимому, несколько куммингтонитов различного состава. При этом рентгеновские рефлексы этой фазы становятся широкими, размытыми, с несколькими слабо проявленными максимумами, так что трудно оценить истинное их положение (например, опыты со смесью IV). После второго цикла опытов обычно наблюдается некоторое изменение состава новообразованных куммингтонитов при одновременном полном исчезновении или значительном уменьшении количества исходных (оп. 703, 702, 686 и др.).

Интервал неопределенности также изменяется, и рефлексы становятся более четкими (оп. 499, смесь IV). На рис. 3 приведены некоторые рентгенограммы продуктов опыта и исходных смесей.

Причиной кристаллизации новообразованных фаз, в большинстве случаев неравновесных по составу в рассматриваемой ассоциации, является различие в скоростях разложения исходных метастабильных (оливин, пироксен) и стабильных фаз (кумингтонит). Кроме того, большое влияние оказывает заторможенность реакций изменения состава фаз, скорости которых при относительно низких температурах (ниже 700°C) значительно меньше, чем скорости их разложения. Различное соотношение этих скоростей приводит к усложнению механизма реакций в процессе эксперимента и, следовательно, к усложнению интерпретации его результатов.

При приготовлении навески, состоящей из смеси различных фаз, мы задаем ее валовым составом. После проведения эксперимента возникновение равновесной ассоциации (как по набору фаз, так и по их составу) при ограниченном времени опыта можно ожидать только при близких скоростях растворения, разложения и изменения состава различных исходных фаз. Если это не наблюдается, то фигуративная точка реагирующих составов (в растворе) не будет отвечать валовому составу исходной смеси, при этом будут кристаллизоваться фазы, состав которых определяется количеством разложившихся исходных минералов и их составом. Это обстоятельство, в первую очередь, касается исходных метастабильных фаз, скорость разложения которых достаточно велика и которые поэтому определяют состав и служат основным источником материала для кристаллизации новообразованных фаз. Исходные стабильные фазы выполняют главным образом роль зародышей, стимулирующих этот процесс. При этом громадное значение приобретают "вырожденные" реакции, когда реагирующая система, представленная исходными фазами, в результате индифферентного поведения одной из них (в нашем случае - исходного куммингтонита), вырождается в

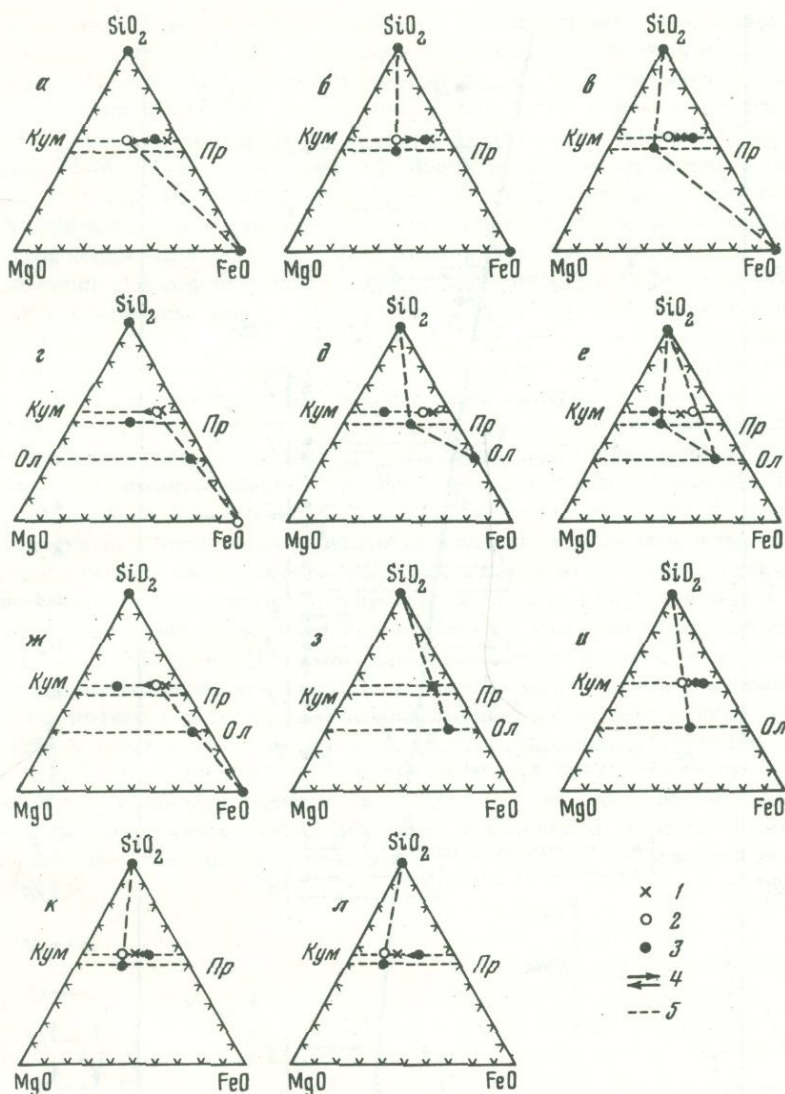


Рис. 1. Минеральные составы исходных смесей и продуктов опытов

1 - валовый состав исходной смеси; 2 - состав новообразованного куммингтонита в продуктах опыта; 3 - минералы исходной смеси; 4 - изменение состава исходных и новообразованных минералов; 5 - конноды, соединяющие фазы, участвующие в реакции

более простую, более реакционноспособную, в пределах которой и происходит реакция. В зависимости от состава исходных фаз, их реакционной способности эти выретенные реакции реализуются различными путями. В опытах со смесями I-B, V-A, V-B, VI-A, VI-B исходная метастабильная фаза, реагируя с кварцем, приводит к образованию куммингтонита близкого ей состава. Например, ход реакции в экспериментах со смесью I-B (см. рис. 1) в температурном интервале 630-680°C можно представить следующим образом. На первых этапах опыта исходный пироксен с $F = 50$ мол.% реагирует с кварцем по схеме $Pr_{50} + Kв \rightarrow Kum_{50}$. При этом исходный куммингтонит с $F = 78$ мол.% практически в реакции не участвует. Далее в течение одного эксперимента или после второго цикла опытов в новообразованном куммингтоните несколько увеличивается железистость (до $Kум_{53-58}$) с одновременным уменьшением количеств

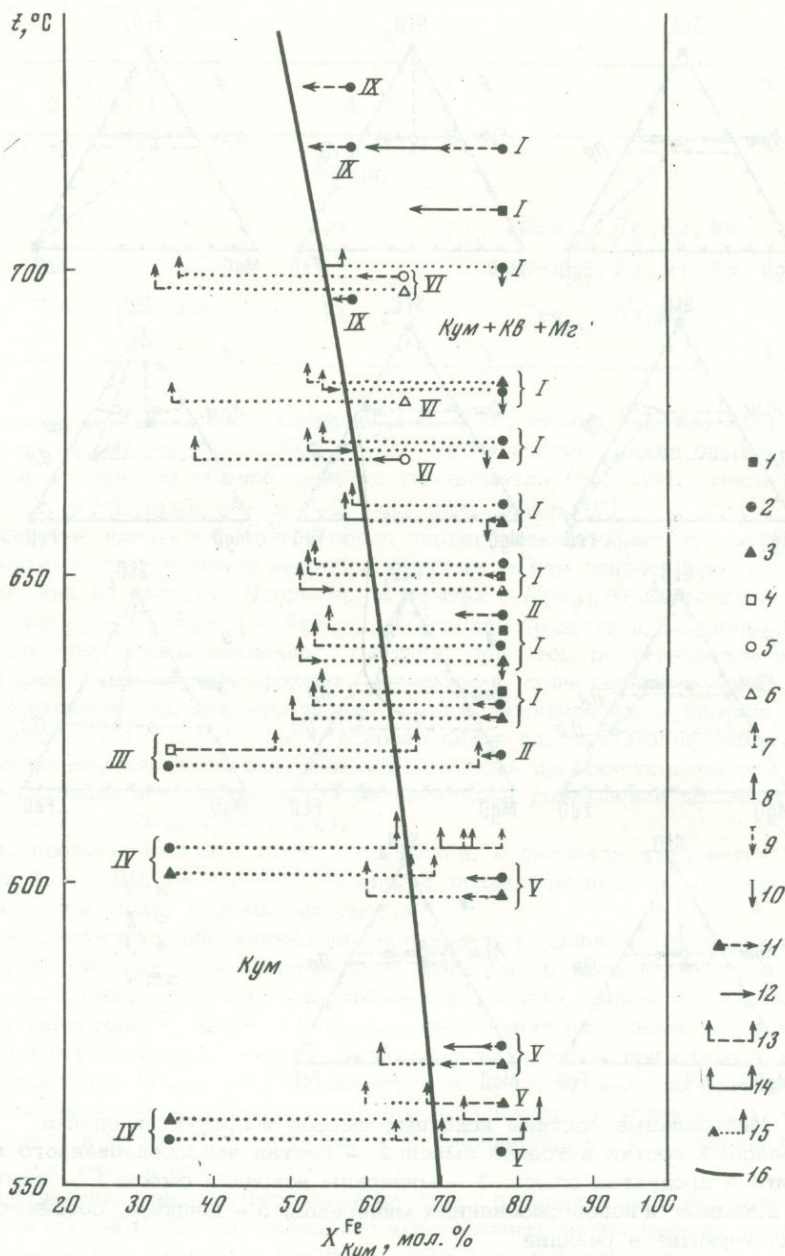


Рис. 2. Экспериментальные данные по определению поля устойчивости ассоциации $\text{Kум} + \text{Mg} + \text{Ks}$

I-VI, IX - номера исходных смесей. Железистость исходного куммингтонита в опытах с валовым составом смеси: 1 - Kум_{90} , 2 - Kум_{80} , 3 - Kум_{70} , 4 - Kум_{60} , 5 - Kум_{50} , 6 - Kум_{40} . Рост куммингтонита: 7 - после первого цикла опытов; 8 - после второго цикла опытов. Разложение или значительное уменьшение количества куммингтонита: 9 - после первого цикла опытов; 10 - после второго цикла опытов. Изменение состава исходных и новообразованных куммингтонитов: 11 - после первого цикла опытов; 12 - после второго цикла опытов. В продуктах опыта два или несколько куммингтонитов с составами в пределах указанного интервала: 13 - после первого цикла опытов; 14 - после второго цикла опытов. 15 - ассоциирующие куммингтониты в продуктах опыта. 16 - экспериментальная кривая, ограничивающая поле устойчивости ассоциации $\text{Kум} + \text{Mg} + \text{Ks}$

ва или полным исчезновением исходного куммингтонита (см. табл. 3, оп. 704). В опытах со смесью V-B (см. рис. 1) реакция на первых этапах опыта идет по схеме: $Ол_{60} + Кс \rightarrow Кум_{60}$. При этом, так же как и в предыдущем случае, исходный куммингтонит ($F = 78$ мол.%) в реакции почти не участвует, но железистость его несколько уменьшается. Аналогичным образом идет реакция со смесью VI-A, VI-B (см. рис. 1). Здесь исходные пироксены с железистостью $F = 30-40$ мол.%, реагируя с кварцем, приводят к кристаллизации соответствующего куммингтонита (в пределах точности определения для этой сильномагнезиальной области). В исходном куммингтоните ($F = 65$ мол.%) в этой серии опытов довольно значительно уменьшается железистость ($F = 59-62$ мол.%; см. рис. 1, оп. 604, 603, 602), и количество его заметно сокращается. В опытах со смесью V-A, где исходный куммингтонит ($F = 78$ мол.%) близко отвечает по железистости исходному оливину ($F = 80$ мол.%), на рентгенограммах фиксируется куммингтонит лишь одного состава. На первых этапах эксперимента реакция в этом случае проходила, очевидно, по схеме: $Ол_{80} + Кс \rightarrow Кум_{80}$ (см. рис. 1). На последующих этапах в исходном и новообразованном куммингтонитах несколько уменьшается железистость - до $F = 71-78$ мол.%. Следует обратить внимание на то, что во всех перечисленных сериях опытов новообразованные и исходные куммингтониты в ходе длительного эксперимента (на поздних его этапах или после второго цикла) проявляют тенденцию к изменению состава. В одних случаях в них увеличивается железистость, в других - уменьшается (например, опыты со смесями I-B и VI-A, VI-B). Такое поведение минерала переменного состава указывает на стремление его состава к равновесному изучаемой нами ассоциации с магнетитом и кварцем. Несколько иная схема вырождения реакции наблюдается в опытах со смесями I-A (в температурном интервале $630-650^\circ C$), IV и II-A (см. рис. 1). В первом случае исходный пироксен с $F = 60$ мол.% разлагается по прямой реакции $Пр_{60} \rightarrow Кум_{53} + Мл$, во втором - оливин с $F = 90$ мол.% на первых этапах опыта по аналогичной реакции приводит к образованию куммингтонита с железистостью порядка 78 мол.% и выделению за-

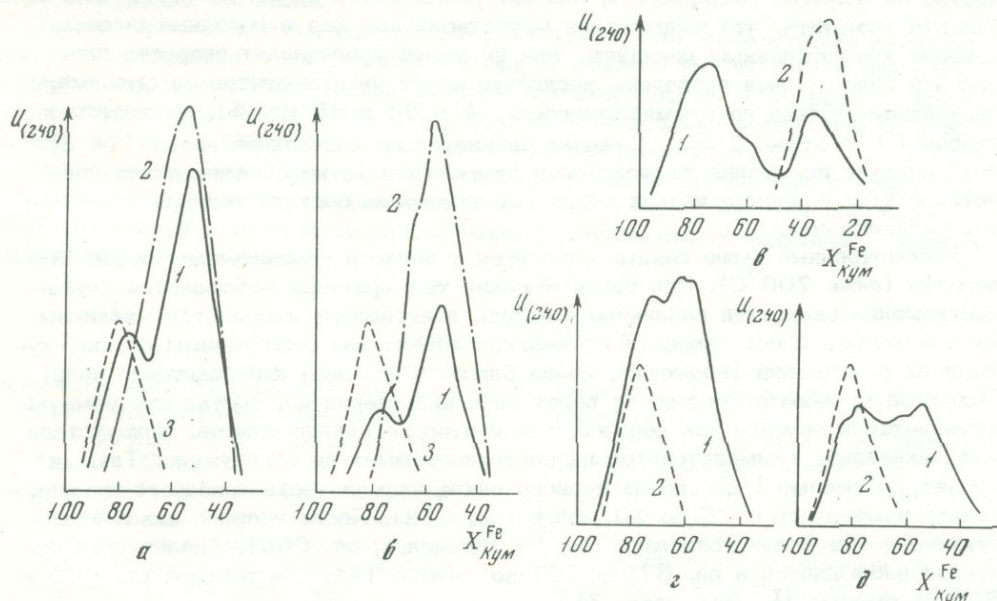


Рис. 3. Угловое положение рентгеновского рефлекса (240) куммингтонита в продуктах опыта и в исходных навесках

а: 1 - оп. 590, 2 - оп. 703, 3 - иск.; б: 1 - оп. 594, 2 - оп. 704, 3 - иск.; в: 1 - оп. 462, 2 - иск.; д: 1 - оп. 537, 2 - иск.

метных количеств магнетита. Ход реакции здесь несколько осложняется, очевидно, за счет заметного разложения исходного магнезиального куммингтонита с $F = 34$ мол.%. Это приводит к образованию куммингтонитов не только с $F = 78$ мол.%, но и более магнезиальных, и на рентгенограмме можно выделить лишь определенный интервал, в который укладываются различные по составу минералы (см. табл. 3). В последнем случае (опыты со смесью II-A; см. рис. 1) исходный куммингтонит отвечал составу минерала, образующего по прямой реакции: $Ol_{90} \rightarrow Kum_{78} + Ml$. Поэтому в опытах этой серии мы не наблюдаем, как в других случаях, различных по составу куммингтонитов. Отмечаются лишь увеличение количества исходного минерала и выделение заметных количеств магнетита (см. табл. 3). Исходный метастабильный пироксен в этой смеси разлагается, реагируя с кварцем и частью железа, выделившегося после разложения оливина. При этом также образуется куммингтонит с $F = 78$ мол.%, состав которого на последующих этапах эксперимента несколько изменяется в сторону увеличения магнезиальности (оп. 504, 496).

Описанные выше вырожденные реакции относятся к простому типу, когда состав новообразованного минерала определяется только составом метастабильной фазы. Однако нередко состав новообразованного минерала зависит в основном от соотношения количества прореагировавших фаз в исходной смеси. Например, в опытах со смесью I-B (см. рис. 1) исходный метастабильный пироксен реагирует с небольшим количеством кварца и магнетита по схеме: $Pr_{40} + K\sigma + Ml \rightarrow Kum_{51-57}$. Возникающий при этом куммингтонит не отвечает равновесному (по составу), и железистость его после второго цикла опытов несколько увеличивается (до $F = 53-60$ мол.%). Аналогичным образом можно трактовать механизм реакции в оп. 462 со смесью III-A (см. табл. 3; рис. 1). Схема реакции: $Pr_{60} + Ol_{100} + K\sigma \rightarrow Kum_{75}$. В оп. 463 со смесью III-B (см. рис. 1) метастабильный оливин и пироксен, реагируя с кварцем, приводят к образованию куммингтонита с $F = 65$ мол.% по реакции: $Pr_{40} + Ol_{80} + K\sigma \rightarrow Kum_{65}$. Во всех этих случаях исходные куммингтониты на первых этапах опыта практически не участвуют в реакции. После второго цикла экспериментов количество их заметно уменьшается, или они разлагаются полностью (см. табл. 3). Следует отметить, что присутствие метастабильных фаз в исходных смесях, приводя к вырожденным реакциям, тем не менее увеличивает скорость процесса в целом. Нами проведены несколько серий экспериментов со смесями, состоящими только из куммингтонита (с $F = 34$ и 65 мол.%), магнетита и кварца ($t = 580-620^{\circ}C$). Даже за сравнительно длительное время (14 суток) никакие изменения железистости куммингтонита не замечены, что свидетельствует о весьма низких скоростях изменения состава фаз при параметрах эксперимента.

Рассмотренные выше данные относятся к области сравнительно низких температур (ниже $700^{\circ}C$). При более высоких температурах наблюдается другое соотношение скоростей различных реакций, и несколько изменяется механизм их протекания. Здесь скорости изменения состава фаз сопоставимы со скоростями их разложения (возможно, из-за близости границы дивариантного поля). Исходный куммингтонит уже не ведет себя индифферентно, состав его заметно изменяется в течение как первого, так и второго циклов опытов. Присутствие еще каких-либо куммингтонитов на рентгенограммах не обнаружено. Так, в опытах со смесью I-B после первого цикла железистость исходного куммингтонита изменилась с 78 до 70 мол.% (оп. 632). После второго цикла эта тенденция еще более усилилась (до $F = 60$ мол.%, оп. 666). Аналогичная ситуация наблюдается в оп. 678 и 707 со смесью I-A, а также в оп. 663 и 662 со смесью IX (см. табл. 3).

Таким образом, изложенный выше анализ результатов экспериментов показывает, что без четкого представления о механизме реакций в исходной смеси можно зачастую впасть в грубую ошибку в суждении о равновесных (граничных) составах. Новообразованные куммингтониты, кристаллизующиеся даже после длительной выдержки опытов, в большинстве случаев не являются

равновесными, а возникают в рассматриваемой ассоциации метастабильно (по составу) в результате определенного типа реакции, благоприятной одновременно и кинетически, и термодинамически. Лишь дальнейшее прослеживание вектора изменения железистости как новообразованных, так и исходных куммингтонитов позволяет с двух сторон (с железистой и с магнезиальной) ограничить интервал, в котором расположены равновесные составы. Сопоставляя такие данные в широком диапазоне температур и для опытов с различными исходными смесями, можно провести статистическую кривую равновесных составов минерала с достаточной степенью надежности.

На рис. 2 в координатах состав – температура представлены экспериментальные данные по определению поля устойчивости ассоциации $Kum + Ks + Me$ при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ и буфере FeO . При высоких температурах ($700-730^\circ\text{C}$) положение кривой равновесных составов куммингтонита ограничено с железистой стороны составами минерала, зафиксированного в опытах со смесями I-A, I-B, VI-A, IX. Здесь, как показано выше, исходные куммингтониты, а также куммингтониты, образовавшиеся после первого цикла опытов, проявили тенденцию к увеличению магнезиальности.

При температурах $630-680^\circ\text{C}$ кривая равновесных составов ограничена с магнезиальной стороны векторами изменения составов новообразованного куммингтонита в опытах со смесями I-A, I-B, I-B (см. табл. 3; рис. 1). С железистой стороны поле неопределенности не выходит за пределы составов, полученных при изменении железистости исходных куммингтонитов в опытах со смесями I-B, I-B, II-A, VI-A.

При температуре 620°C составы равновесных куммингтонитов, по-видимому, близко отвечают полученным в оп. 463 со смесью III-B.

В температурном интервале $560-600^\circ\text{C}$ равновесная кривая проведена с учетом областей перекрытия составов новообразованных куммингтонитов в опытах со смесями IV и V (см. табл. 3; рис. 2), вектора изменения состава исходного куммингтонита в опытах со смесью V, а также присутствия в продуктах оп. 478, 477, 472 некоторого количества магнетита, отсутствовавшего в исходных навесках.

Таким образом, полученные данные показывают, что железистость куммингтонита в ассоциации с магнетитом и кварцем заметно увеличивается при понижении температуры. Равновесные составы куммингтонитов (см. рис. 2) при температурах $720, 680, 640, 600, 560^\circ\text{C}$ отвечают соответственно $0,519; 0,566; 0,613; 0,652; 0,684$ мол. доли гронеритовой молекулы.

Провести термодинамическую и петрологическую интерпретацию результатов исследования в настоящее время затруднительно из-за отсутствия надежных экспериментальных данных по оценке степени отклонения от идеальных твердых растворов куммингтонита.

ЛИТЕРАТУРА

- Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. "Наука", 1972.
- Фонарев В.И. Экспериментальные критерии равновесия при изучении гидротермальных систем с минералами постоянного состава. В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV, "Наука", 1974.
- Bowen N.L., Schairer J.F. Grunerite from Rockport, Massachusetts, and a series of syntetic fluoramphiboles. – Amer. Miner., 1935, 20.
- Eugster H.P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. – J. Chem. Phys., 1957, 26.
- Flaschen S.S., Osborn E.F. Studies of the system iron oxide – silica – water at low oxygen partial pressure. – Econ. Geol., 1957, 52.
- Klein C.Jr., Waldbaum D.R. X-ray crystallography of the cymmingtonite – grunerite series. – J. Geol., 1967, N 4.
- Schurmann K. Hydrothermale experimentelle Untersuchungen an metamorphen monoklinen Hornblenden. Teil I. Zur Stabilität der Cymmingtonite. – N. Jahrb. Miner. Monatsh., 1967, N 9–10.

АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ $P-V-T$ СВОЙСТВ ГАЗОВ ДО 1000° К И 8000 бар

Решение многих петрологических задач требует знания термодинамических свойств флюидов при высоких параметрах. Один из наиболее распространенных компонентов природных флюидов — CO_2 — не исследован в области температур выше 400°С и давлений свыше 7000 бар. Отсутствие универсального уравнения состояния для флюидов при высоких плотностях заставляет осторожно подходить к экстраполяции их термодинамических свойств и требует экспериментального подтверждения. В частности, Юза и др. (Jusa et al., 1965), исследовав поведение CO_2 до 475°С и 4000 бар, сделали предположение, что $\partial^2 V / \partial T^2$ меняет знак в области более высоких температур и давлений. Д.С. Циклис и Л.Р. Линшиц (1969) указывают, что при 400°С и 7000 бар в пределах ошибки эксперимента $\partial V / \partial T$ для CO_2 постоянно. Это делает актуальным продолжение исследований $P-V-T$ свойств газов и газовых смесей при высоких параметрах.

Расчет термодинамических свойств по $P-V-T$ данным, связанный с интегрированием и дифференцированием V по P и T , снижает точность исходных данных в 5–20 раз, поэтому непосредственные измерения мольных объемов должны быть выполнены с максимально возможной точностью. Исследование сжимаемости при высоких давлениях и температурах связано с большими трудностями. Известны всего лишь три установки для параметров до 10 000 бар и свыше 900–1200°С. М.А. Плотников и др. (1971) дают описание установки для 1–12 кбар и 3000°К, но не приводят результаты экспериментов. Бернем и др. (Burnham et al., 1969) используют внутренний нагрев, который не позволяет получить достаточной безградиентной зоны и освободиться от изменения показания датчиков температуры под давлением. Эксперименты на установке Бассе (D. Basset, J. Basset, 1954) не осуществлены из-за большой сложности.

Ниже приведено описание установки, на которой автором совместно с К.И. Шмуловичем (Шмонов, Шмулович, 1974) проведены измерения мольных объемов двуокси углерода при давлении до 8000 бар и температуре 980°К методом вытеснения, а затем дан детальный разбор ошибок измерения. Впервые этот метод использован для измерения сжимаемости азота и аргона при давлении до 10–12 кбар и температуре 670°К (Циклис, Поляков, 1970). Его основное преимущество: взаимоисключаются все не поддающиеся расчету величины — изменение объема пьезометра при сверхвысоких давлениях и температурах и переменная плотность газа в градиентных участках. Использование жаропрочных сплавов для изготовления пьезометра позволяет довести рабочие параметры установки до 800–900°С и 8000–10000 бар, сохранив при этом большую безградиентную зону. Единственным неудобством данного метода является необходимость проводить два опыта на одной изотерме и для достижения результатов высокой точности с минимальной погрешностью воспроизводить температуру параллельных опытов и объем в момент переуплотнения при помещении вкладыша. Используя прецизионное оборудование для контроля и поддержания температуры (потенциометр Р-348, кл. 0,002%, и высокоточный регулятор температуры ВРТ-3) и юстировку запорной гайки 18 (рис. 1), можно достичь воспроизводимости по температуре 0,03% и по объему 0,02%.

Если получены две зависимости P от n в опытах с вкладышем и без вкладыша, а $V_{\text{вкл}}$ неизвестен, то, имея надежные данные для какого-нибудь интер-

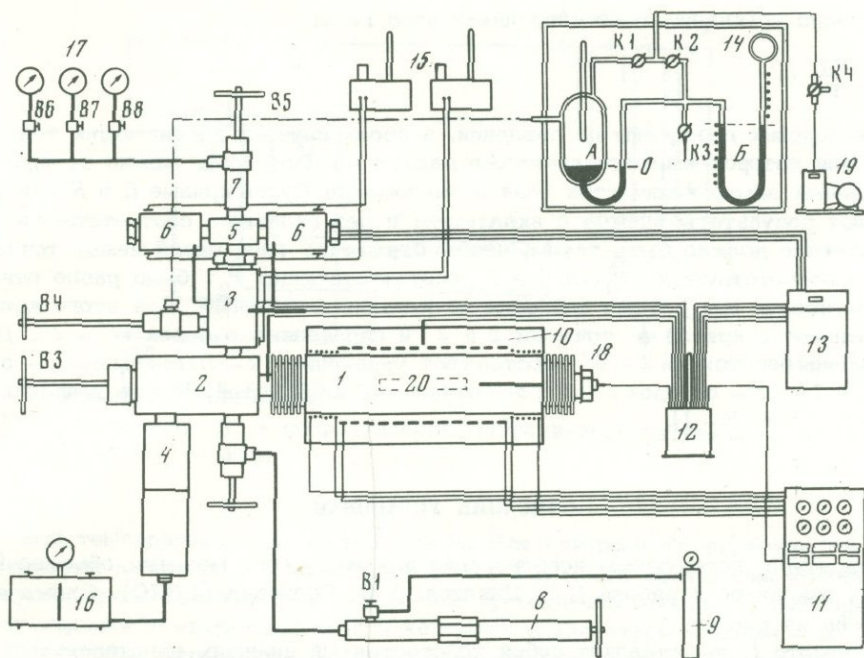


Рис. 1. Схема установки для измерения $P - V - T$ свойств газов

1 - колонка; 2 - пресс-вентиль; 3 - сильфонный блок; 4 - мультипликатор; 5 - разводка; 6 - манганиновые датчики; 7 - разделительный вентиль; 8 - пресс; 9 - газификатор; 10 - печь; 11 - регулятор температур; 12 - сосуд Дьюара; 13 - потенциометр Р-348; 14 - газоанализатор; 15 - ультра-термостаты; 16 - насосная станция; 17 - манометры; 18 - запорная гайка; 19 - вакуумный насос; 20 - вкладыш; В1 - В8 - вентили, К1 - К4 - вакуумные краны

вала давлений, можно определить плотности и для других значений P . Если принять объем вкладыша за единицу, то отрезки между кривыми будут представлять собой плотности в условных единицах. Стянув какой-нибудь из отрезков к известной для данного давления плотности, можно получить масштаб и по нему вычислить плотности для других значений P .

Если кривые $P = f(n)$ отнесены к неизвестному объему, то характер их не изменится, если заменить n другой, пропорциональной величиной, изменится лишь масштаб. Так, например, если газоанализатор (см. рис. 1) имеет постоянный объем V (некалиброванный), постоянную температуру T , то число молей газа n будет пропорционально давлению p ртутного (или масляного) маномет-

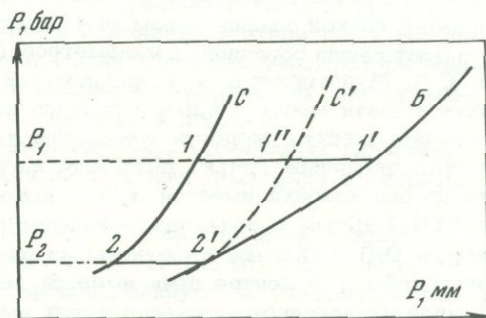


Рис. 2. Схема размещения кривых
С - кривая опыта с вкладышем;
Б - кривая опыта без вкладыша

ра согласно уравнению состояния идеального газа:

$$p = \frac{RT}{V} n.$$

Если измерения проведены до давлений, в обоих случаях достигающих той области, для которой имеются надежные данные по плотности, можно не проводить полный замер количества газа в пьезометре. Пусть кривые *C* и *B* (рис. 2) отражают результаты опытов с вкладышем и без вкладыша соответственно. Их расположение должно быть таким, чтобы отношение расстояний между точками *I* и *I'*, соответствующих P_1 , и *2* и *2'*, соответствующих P_2 , было равно отношению плотностей для данных давлений по имеющимся данным. Для этого кривую *C* совмещают с кривой *B* точками *2* и *2'* и определяют отрезок $I'' - I$. Для определения расстояния $2 - 2'$ составляют уравнение $(x - a)/(a - b)$, где x - отрезок $2 - 2'$; a - отрезок $I' - I''$; b - отношение плотностей. Решив уравнение, получим: $x = a/(b - 1)$.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Аппаратура, которую мы использовали для измерения мольных объемов CO_2 , подобна описанной в работе Д.С. Циклиса, Е.В. Полякова (1970). Схема ее приведена на рис. 1.

Пьезометр *I* представляет собой толстостенный цилиндр, изготовленный из жаропрочного сплава ЭП-199 (ВЖ-101), наружный диаметр которого 160 мм, а внутренний 11 мм. Термопарный пенал из сплава ЭИ-676 имеет внутренний канал размером 2,5 мм. Блок пресс-вентили *2* представляет собой куб с выходными отверстиями для подсоединения пьезометра *I*, сильфонного блока *3*, мультипликатора *4* и вентиля В2. Запорная игла из ШХ-15 (HRC58-60) вентиля В3 уплотняется самокомпенсирующимся сальником и позволяет отсечь колонку *I* от мультипликатора *4*. Мультипликатор *4* с коэффициентом мультипликации $i = 25$ рассчитан на $P = 10\,000$ бар и изготовлен из сплава ЭИ-437Б. Сильфонный блок *3* снабжен рубашкой для термостатирования и имеет канал для термопары. Внутри блока расположен сильфон из нержавеющей стали Х18Н10Т диаметром 15,3 мм и толщиной 0,2 мм, который отделяет исследуемый газ от среды, передающей давление. В корпусе блока установлен выпускной вентиль В4, игла которого находится на уровне сильфона. Он служит для медленного выпуска газа и управляется через червячный редуктор с передачей $i = 38$ (на схеме не показан). Через разводку *5* подсоединены четыре блока с марганциновыми катушками *6* (на схеме показаны две катушки). Каждый блок имеет кожух для термостатирования и термопарный ввод. Вентиль В5 служит для отключения линии низкого давления *17* в ходе эксперимента.

Предварительное сжатие газа проводится обычным винтовым прессом *8*, изготовленным из некорродируемых сталей. Он соединен с коробкой пресс-вентили *2* посредством вентиля В2. Емкость для CO_2 представляет собой газификатор *9* объемом около 2 л. Газификатор загружают сухим льдом (чистота 99,92%) через отверстие диаметром 30 мм в верхней части газификатора, которое запирается гайкой с манометром на 100 атм. Для контроля низких давлений используют серию образцовых манометров *17* с пределами 250, 400 и 600 кг/см² кл. 0,4. Мультипликатор *4* управляется насосной станцией *16* (НСВД-2500) путем подачи масла в камеру низкого давления. Регулятор производительности позволяет менять скорость повышения давления в системе. Колонка нагревается трехсекционной печью. Мощность нагревателей подобрана таким образом, что по оси колонки имеется зона с перепадом температур 0,1-0,4°C на длине 110-190 мм в интервале температур от 400 до 800°C. Спирали печи диаметром 0,5 и 0,8 мм выполнены из нихрома. В качестве теплоизоляции использован асбест. В центре печи имеется канал для ввода регулирующей термопары. Управление нагревом осуществляется высокоточным регулятором температур *11* (ВРТ-3), который позволяет устанавливать температуру с шагом 0,1°C.

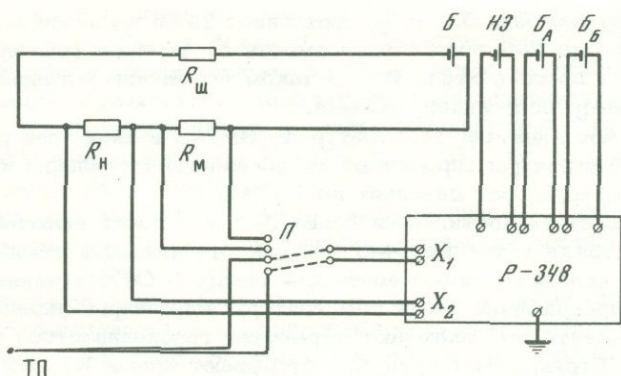


Рис. 3. Измерительная схема

ТП - термопара; R_M - сопротивление манганиновой катушки; R_H - образцовая катушка; $R_{ш}$ - шунт

Датчиками температуры служат термопары. Для контроля температуры блоков манганиновых датчиков 6, сильфонного блока 3 и места соединения колонки 1 с корпусом пресс-вентилей 2 использовали хромель-алюмелевые термопары, для регулировки температуры печи и контроля температуры колонки - платинородий-платиновые термопары. Холодные спай заводили в сосуд Дьюара 12 с тающим льдом (0°C). Потенциометром Р-348, кл. 0,002, измеряли э.д.с. термопар и сопротивление манганиновых датчиков давления (рис. 3). Газоаналитическая часть 14 (см. рис. 1) установки представляет собой термостатированный бокс с крышкой из органического стекла. Она снабжена стеклянным цилиндром А для приема газа, нуль-уровнем, ртутным манометром В и системой вакуумных кранов К1, К2 и К3. Постоянную температуру поддерживали ртутным контактным термометром и 12 нагревательными элементами, расположенными в разных местах бокса (на схеме не показаны). Для удаления газа применяли вакуумный насос 19 (ВН-461). Температуру сильфонного блока 3 и блоков манганиновых катушек 6 поддерживали постоянной двумя ультратермостатами У-10.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед началом опыта все детали установки и магистрали, в которых проходит газ, очищают и промывают спиртом. Газификатор заполняют сухим льдом. После того, как давление поднимается до 4-5 атм, делают резкий выброс газа (промывка). Эту операцию повторяют еще два раза, чем окончательно удаляют следы воздуха. Сосуд Дьюара 12 заполняют мелкоистолченным льдом, приготовленным из бидистиллята. За 2-3 час до подачи газа в систему включают ультратермостаты 15, питание потенциометра 13 и регулятора температур 11. Отсоединив линию от вентиля В4 до газоанализатора 14, делают промывку углекислотой колонки 1, мультипликатора 4, блока пресс-вентилей 2 и подсильфонного пространства в блоке 3. В исходном положении вентили В1 и В4 закрыты, а вентили В2, В3, В5-В7 открыты. После того, как температура манганиновых датчиков достигает постоянного значения, замеряют их сопротивление при 1 бар. Затем операции проводят в следующем порядке.

1. Открывают вентиль В1 и подают газ в систему. Разогревом газификатора повышают давление до 75-80 бар. После 1-2 мин выдержки перекрывают вентиль В1.

2. Прессом 8 повышают давление до 900-1100 бар. По мере возрастания давления поочередно перекрывают манометры 250, 400 и 600 кг/см² вентилями В6, В7, В5. Давление свыше 600 бар контролируют по показаниям четырех манганиновых датчиков.

3. Перекрывают вентиль В2. Включают насос 16 и мультипликатором 4 повышают давление до 3–6 кбар в зависимости от температуры опыта.

4. Перекрывают пресс-вентиль В3. В таком положении установка представляет собой пьезометр постоянного объема.

5. Устанавливают задатчик температур на ВРТ-3 и включают разогрев печи. Повышение температуры определяют по показанию термопары колонки, одновременно контролируя рост давления по Р-348.

Заданная температура достигается через 3–5 час после включения нагрева. Затем дается выдержка в течение 4–6 час для стабилизации температурного поля вдоль линии колонка – пресс-вентиль – сильфон. Об окончании процесса свидетельствует прекращение роста температуры термопары, укрепленной между колонкой и пресс-вентилем. Включают термостат газоанализатора и прогревают в течение 1 час. Перекрывают кран К3, открывают краны К1, К2 и К4 и включают вакуумный насос 19. В этом положении установка готова для снятия показаний; операции проводят в следующем порядке.

1. Замеряют давление по показаниям четырех манганиновых датчиков давления на Р-348.

2. Перекрывают краны К1 и К2 на газоанализаторе.

3. Медленно вращая ручку вентиля В4, выпускают порцию газа в приемный цилиндр А. Ртуть в правом колене колбы поднимается на некоторый уровень, причем показания ртутного манометра остаются на нуле.

4. Вращая ручку вентиля В4 ровно на такое же число оборотов, перекрывают вентиль В4.

5. Дают время для термостатирования газа в колбе (около 5 мин). Об окончании термостатирования судят по прекращению изменения уровня ртути в правом колене колбы.

6. Осторожно вращая кран К3, через перетяжку подают атмосферный воздух. Ртуть в правом колене медленно опускается вниз, а ртутный манометр показывает повышение давления. По катетометру следят за достижением ртути в правом колене нулевой отметки и в этот момент перекрывают кран К3.

7. Снимают показания ртутного манометра и записывают его против давления P_1 .

8. Открывают краны К1 и К2 и вакуумируют газоанализатор.

В дальнейшем операции повторяют: измеряют давление P и p . Когда давление в пьезометре достигнет показаний, зафиксированных на образцовом манометре, осторожно открывают вентиль В5 на такое число оборотов, на которое он был повернут при закрывании. Опыт продолжают, с той лишь разницей, что теперь давление определяют по показаниям образцовых манометров. Снятие показаний прекращают, когда давление в пьезометре остается равным 150–180 бар. На этом эксперимент считают законченным.

Одна операция по снятию пары $P_{\text{бар}} - P_{\text{мм}}$ занимает около 10 мин. При 40–70 замерах продолжительность эксперимента составляет 7–10 час. В течение этого времени через каждые полчаса берут замер температуры пьезометра (15–20 замеров). Контроль температуры сильфонного блока, блоков манометров и соединения колонки с пресс-вентилем проводят 4–5 раз.

После того, как температура пьезометра понизится до 50°C, отворачивают гайку 18, проверяют чистоту полости пьезометра, на ось пенала надевают вкладыши 20, изготовленные из чистого никеля, и снова собирают колонку. Ход опыта с вкладышем ничем не отличается от опыта без вкладыша.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И КОЛИЧЕСТВА ГАЗА. ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ОБЪЕМА

Измерение давления. Для оценки давления в области 150–550 бар использовали три образцовых манометра с пределами 250, 400 и 600 кг/см², кл. 0,4. Их показания проверяли по грузопоршневому манометру МП-600, кл. 0,05. Неоднократная проверка показала, что воспроизводимость их вдвое

лучше паспортной. Это позволило нам считать, что контроль давления в низкой области имеет ошибку не более 0,2%. Давление свыше 500 бар измеряли четырьмя манганиновыми датчиками. В общем случае на ошибку измерения давления будут влиять стабильность температуры термостатирования, изменение сопротивления токовых проводников и дрейф нуля манганинового датчика. Погрешность, связанную с прибором Р-348, кл. 0,002, не учитываем, так как она на два порядка ниже остальных.

Температуру манганинового датчика давления поддерживали в пределах $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$ термостатом И-10. Погрешность, вызванная нестабильностью температуры: $\Delta p = \pm 1$ бар.

Все датчики были прокалированы во Всесоюзном научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений по грубопоршневому манометру до 15 кбар. Величину давления в экспериментах определяли по уравнению:

$$P = \frac{\Delta R}{R_0} a + \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right)^2 \beta,$$

где P - давление (в бар); a и β - коэффициенты; R_0 - сопротивление датчика при 1 бар (в ом); ΔR - приращение сопротивления (в ом). Коэффициенты a и β были получены математической обработкой результатов калировки и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты экстраполяционного уравнения a и β и значения сопротивления проводников для четырех датчиков

№ катушки	a	β	r , ом
5	414860	-122600	0,0601
6	415200	-260500	0,0623
7	412180	+ 11800	0,0669
8	404910	+180400	0,0609

Конструктивные особенности установки не позволили подсоединить потенциометр непосредственно к выводам катушек, поэтому при расчете давления сопротивление токовых участков проводов вычитали. Кроме того, сечение их было подобрано так, что изменение температуры окружающей среды в пределах $\pm 10^\circ\text{K}$ не вызывало ощутимых изменений сопротивления (см. табл. 1).

Ошибку измерения давления определяли по уравнению:

$$P = KP + \frac{P_i}{\sqrt{n}},$$

где $K = 0,002$ - класс эталона; P - измеряемая величина (в бар); P_i - погрешность датчика, 24 бар; n - число датчиков. Тогда для $P = 2000$ бар $\Delta P = 1,6$ бар; для $P = 5000$ бар $\Delta P = 2,2$ бар и для $P = 8000$ бар $\Delta P = 2,8$ бар.

Измерение температуры. Погрешность измерения температуры определяется погрешностью калировки термопары, градиентом температуры на участке вкладыша, стабильностью ее в процессе опыта, а также воспроизводимостью в параллельных опытах.

Рабочую температуру пьезометра определяли образцовой платиновой-платиновой термопарой, аттестованной во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии и стандартизации. Проверка термопары до 0,001 мВ дала неявный третий знак, что не позволяет считать погрешность меньше $0,5^\circ\text{C}$.

Очевидно, что большая безградиентная зона в пьезометре снижает ошибку эксперимента. Для этого нагревательная печь была снабжена тремя нагревателями, где каждый питается отдельным регулятором напряжения, а первичные

обмотки регуляторов подключены к сети параллельно, через ВРТ-3. Предварительно при средней рабочей температуре подбором тока на нагревателях добивались возможно большей безградиентной зоны. Для сохранения рабочих условий детали установки собирали полностью, а вместо пенала вставляли трубку, по массе и размерам эквивалентную пеналу. Королек термомпары загибали таким образом, чтобы он при перемещении скользил по каналу пьезометра. Перемещая термомпару с шагом 30 мм, делали выдержку от 3 до 5 мин и измеряли температуру. Результаты измерений на изотерме $T=820^{\circ}\text{K}$ приведены на рис. 4. Максимальная рабочая зона с градиентом $\Delta T = 0,4^{\circ}\text{K}$ составляет около 190 мм; с градиентом $\Delta T = 0,1^{\circ}\text{K}$ - 110 мм. Ручки регуляторов фиксировали и проверяли зону при различных температурах рабочего интервала $650-1000^{\circ}\text{K}$. В данном случае погрешность измерения, обусловленная градиентным полем, взаимосвязана с погрешностью, вызванной измерением количества газа в опытах с вкладышем и без вкладыша. Проверено, что погрешность, вносимая градиентом $\Delta T = 0,4^{\circ}\text{K}$, на изобаре составит:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \Delta T,$$

т.е. $0,02 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 2000 бар и $0,00508 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 8000 бар (соответственно 0,037 и 0,014%). С другой стороны, попытка снизить градиент до $\Delta T = 0,1^{\circ}\text{K}$ повлекла бы за собой уменьшение рабочей зоны до 110 мм (почти в 2 раза) и появление ошибки, связанной с измерением количества газа. Поэтому все опыты проводили с набором вкладышей длиной 190 мм в зоне с градиентом $0,4^{\circ}\text{K}$.

Колебания температуры в ходе опыта не превышали $0,3^{\circ}\text{K}$ и носили случайный характер. Отклонения средних значений температур опытов с вкладышем и без вкладыша не превышали $0,1^{\circ}\text{K}$. Суммарную погрешность температуры опыта определяли по формуле:

$$\Delta T = \Delta T_{\text{гр}} + \sqrt{\Delta T_{\text{к}}^2 + \Delta T_0^2},$$

где $\Delta T_{\text{гр}}$ - градиент рабочей зоны; $\Delta T_{\text{к}}$ - погрешность калибровки; ΔT_0 - воспроизводимость температуры в параллельных опытах. Суммарная погрешность температуры опыта равна $0,9^{\circ}\text{K}$.

Определение количества газа. Как показано выше, при данном методе измерения количество молей газа было заменено пропорциональной величиной - давлением (в мм рт. ст.). Тогда погрешность определения количества газа складывается из ошибок, которые могут возникнуть при замере высоты столба ртути, при установке уровня ртути на нулевую отметку, из-за нестабильности температуры термостата и градиентной зоны по оси блок-сильфона 3 - корпус пресс-вентилей 2 - колонка 1, а также из-за непостоянства количества газа в подводящем шланге от вентилей В4 до газоанализатора.

Любая систематическая ошибка при определении количества газа по показаниям ртутного манометра не приведет к искажениям результатов опыта. Это объясняется тем, что при данной методике используется отношение двух отрезков (см. рис. 2), которые пропорционально уменьшаются или увеличиваются сохраняя отношение постоянным. В этом случае меняется лишь масштаб построения. Поэтому нет необходимости вводить поправки на изменение плотности ртути, термическое расширение колбы и др. Оценку высоты столба ртути выполняли катетометром с ценой деления $0,2 \text{ мм}$.

На показания высоты столба ртутного манометра влияет воспроизводимость нулевой отметки правого колена колбы А. Диаметр уравнительной трубки выбран таким образом, что отношение площадей трубки манометра и уравнителя равно 6:1. Из этого следует, что если нуль-уровень устанавливается по катетометру в пределах $\pm 0,2 \text{ мм рт.ст.}$, то манометр искажает значения на $\pm 0,035 \text{ мм рт. ст.}$, т.е. составляет около 0,005% (при $H = 600 \text{ мм}$). Эта величина имеет случайный характер и может не учитываться.

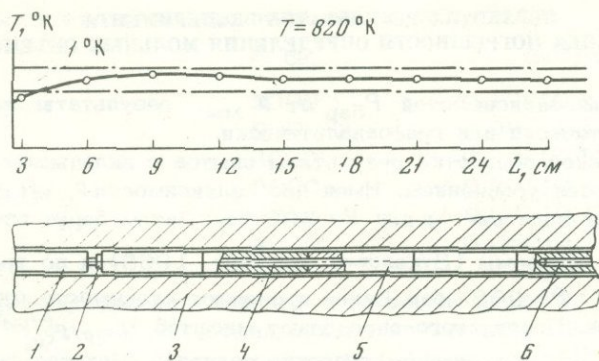


Рис. 4. Распределение температуры по оси пьезометра и размещение вкладышей

1 - постоянная вставка; 2 - фиксирующая гайка; 3 - корпус пьезометра; 4 - ось; 5 - набор вкладышей; 6 - термопара в пенале

Капилляр, которым подводится газ из пьезометра в газоанализатор, имеет диаметр 1 мм, длина его около 1 м. Объем приемной колбы A около 1 л. Температура воздуха в помещении обычно $25 \pm 5 ^\circ C$. Объем канала капилляра 785 мм^3 и составит от объема 1 л ($1\,000\,000 \text{ мм}^3$) $0,0785\%$. При колебании температуры в пределах $\pm 5 ^\circ C$ ошибка не превышает $0,0125\%$. Погрешность, вносимую невоспроизводимостью температуры термостатирования, можно оценить по выражению $p_1/p_2 = T_1/T_2$, полагая, что V и N постоянны. Температуру термостатирования $320 ^\circ K$ поддерживали в пределах $0,2 ^\circ K$. Расхождение в параллельных опытах $\sim 0,06\%$.

Степень откачки аналитической системы постоянна ($8 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.) во всех опытах и взаимноисключалась при расчетах.

Температура сильфонного блока и места соединения коробки вентиля В3 и колонки в параллельных опытах отличалась не более чем на $0,3 ^\circ K$. Влияние переменной плотности можно приближенно оценить, считая, что от рабочего участка до сильфона температура понижается равномерно. Поэтому на каждой изобаре $(\partial V/\partial T)_p = \text{const}$ ошибка, которую вносит невоспроизводимость температурного поля пьезометра, составит $0,015 - 0,0037 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Воспроизводимость объема пьезометра. На постоянство объема могут влиять переуплотнение пенала при вводе вкладыша, перекрытие вентилях В2 - В4. Для оценки ошибки, связанной с переуплотнением, предварительно установили объем вкладыша по геометрическим размерам - 13570 мм^3 . Ошибку, вносимую вентиляем, определили по формуле:

$$\Delta V = \frac{\pi d^2}{4} S \frac{\Delta \phi}{360^\circ} \cdot \frac{1}{i},$$

где $\Delta \phi$ - невоспроизводимость угла затвора; d - диаметр уплотняемого отверстия; S - шаг резьбы вентиля; i - коэффициент редукции. Вентиль В3 запирает отверстие диаметром 2 мм; шаг резьбы 2 мм; $i = 1$, $\Delta \phi = \pm 5^\circ$. Тогда $\Delta V = \pm 0,087 \text{ мм}^3$. В2 и В4 запирают отверстие диаметром 1 мм, кроме того, В4 управляется через редуктор, поэтому манипуляции вентилями не учитывали.

Переуплотнение пенала приведет к изменению объема в зазоре между каналом колонки диаметром 11 мм и пеналом диаметром 10 мм. При шаге резьбы (S) гайки 18, равном 3 мм, и невоспроизводимости угла затвора $\Delta \phi \pm 10^\circ$ изменение объема составит $1,373 \text{ мм}^3$ ($0,01\%$ объема вкладыша). Перемещение торца пенала происходит в безградиентной зоне, входя в объем некалиброванного вкладыша, и поэтому не учитывается.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ

После получения зависимостей $P_{\text{бар}}$ от P мм результаты могут быть обработаны аналитически или графоаналитически.

При аналитической обработке результаты опытов с вкладышем и без вкладыша представляются уравнением. Имея две зависимости $P_c = f(P_c)$ и $P_b = f(P_b)$ определяют значение Δp для $P = 500$ бар. Затем берут отношения ρ_{500} / ρ_{200} для данной изотермы (Вукалович, Алтунин, 1965) и по уравнению (1) определяют ρ при $P = 200$ бар. Далее проверяют сходимость отношений ρ_i / ρ_{200} в 6-7 точках. После этого определяют масштаб $M = \rho / P^{\Gamma} / \text{см}^3$ для различных P и берут его среднеарифметическое значение. Находят значения ρ_b и ρ_c для кратных давлений; определяют разность $\Delta p = \rho_b - \rho_c$ для тех же давлений и умножают на масштаб. Затем вносят поправку на сжимаемость никелевого вкладыша, которая определяется по формуле:

$$\Delta V = -V_0 (a \cdot 10^{-7} P - b \cdot 10^{-12} P^2),$$

где ΔV - изменение объема; V_0 - начальный объем; P - давление (в бар);
 $a = 5,29$; $b = 2,10$.

Эта величина заметно сказывается при давлениях свыше 2000 бар, поэтому поправку для давлений 200 и 500 бар не вносят. Так как опыт проводится по изотерме, термическое расширение вкладыша не учитывают.

При графоаналитическом методе все построения выполняются графически, и полученный результат сглаживается по кривым $P - V - P$. Погрешность опорных данных, по М.П. Вукалович, В.В. Алтунину (1965), составляет 0,2%.

Любая косвенно измеряемая величина имеет ошибку, в общем виде определяемую уравнением:

$$\Delta z = \sqrt{\left(\frac{\partial z}{\partial a}\right)^2 \Delta a^2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)^2 \Delta n^2}$$

Если какой-либо параметр вносит ошибку на порядок меньше остальных, ее можно не учитывать. Из анализа ошибок измерений следует, что погрешности, обусловленные изменением количества газа и воспроизводимостью объема, ничтожно малы по сравнению с погрешностями температуры и особенно давления. Поэтому ΔV определяется выражением:

$$\Delta V = K \sqrt{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2 \Delta T^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)^2 \Delta P^2},$$

где ΔV - абсолютная погрешность измерения мольного объема (в $\text{см}^3/\text{моль}$); $K = 1,002$ - коэффициент, учитывающий погрешность опорных данных; ΔP - погрешность измерения давления (в бар); ΔT - погрешность измерения температуры ($^{\circ}\text{C}$); $(\partial V / \partial T)_P$, $(\partial V / \partial P)_T$ - непосредственно из экспериментальных результатов. Все исходные величины приведены в табл. 2

Таблица 2

Производные $\partial V / \partial T$ и $\partial V / \partial P$, погрешности измерения давления и температуры ΔP и ΔT для давлений 2000, 5000 и 8000 бар

P , бар	$(\partial V / \partial T)_P$, $\frac{\text{см}^3/\text{моль}}{\text{град}}$	$(\partial V / \partial P)_T$, $\frac{\text{см}^3/\text{моль}}{\text{бар}}$, $T=408^{\circ}\text{C}$	$(\partial V / \partial P)_T$, $\frac{\text{см}^3/\text{моль}}{\text{бар}}$, $T=707^{\circ}\text{C}$	ΔP , бар	ΔT , $^{\circ}\text{C}$
2000	0,0507	0,0102	0,0185	16	0,9
5000	0,0221	0,0026	0,0038	22	0,9
8000	0,0127	0,0014	0,0021	28	0,9

Абсолютные и относительные погрешности составляют:

	P , бар	ΔV , см ³ /моль (%)
Для изотермы 408,2°C	2000	0,170(0,31)
	5000	0,060(1,15)
	8000	0,041(0,12)
Для изотермы 707,5°C	2000	0,301(0,42)
	5000	0,085(0,18)
	8000	0,060(0,16)

Коэффициент надежности α для одной изотермы равен 0,67. Результаты, полученные на четырех изотермах, сопоставление их с данными при пробных опытах, сходимость в области перекрытия (Jusa et al., 1965; Циклис, Линшиц, 1969) позволяют считать, что для данной серии измерений $\alpha = 0,90$.

ЛИТЕРАТУРА

- Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, 1965.
- Плотников М.А., Антонович А.А. и др. Аппарат стационарного действия для теплофизических исследований в газовой среде при высоких давлениях и температурах. - ИФКС, 1971, 20, № 4.
- Циклис Д.С., Линшиц Л.Р., Циммерман С.С. Измерение и расчет мольных объемов двуокиси углерода при высоких давлениях и температуре. - Ж. физ. хим., 1969, 43.
- Циклис Д.С., Поляков Е.В. Определение сжимаемости газов методом вытеснения. - В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 2. Изд-во Ком. стандартов, 1970.
- Шмонов В.М., Шмулович К.И. Мольные объемы и уравнение состояния CO_2 в интервале 100-1000°C и 2000-10000 бар. - Докл. АН СССР, 1974, 217, № 4.
- Basset D., Basset J. Equation d'état des gaz. Méthodes de mesure des variations de volume des fluides jusqu'à 10000 kg/cm² de pression et 200°, et méthode de mesure pour températures jusqu'à 1200°. - J. Phys. Rad. Phys. Appl., 1954, 15, N 1.
- Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars, 20° to 900°C. - Amer. J. Sci., 1969, 267 A, p. 60.
- Jusa J., Kmoniček V., Sifner O. Measurements of the specific volume of carbon dioxide in the range from 700 to 4000 bars and 50 to 475°C. - Physica, 1965, 31, N 12.

О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ НА ГРАНИЦЕ СИЛИКАТНЫЙ РАСПЛАВ—ВОДНЫЙ ФЛЮИД

Поверхностное натяжение как проявление межмолекулярного взаимодействия является одним из структурно-чувствительных свойств. Его измерение может дать важную для понимания структуры расплавов информацию. Представляет интерес возможность использования данных о граничном натяжении поверхности раздела водусодержащих расплав — вода для оценки адсорбционных свойств поверхности расплава и для расчета размеров критического зародыша водной фазы в расплаве (Эпельбаум и др., 1973). Такие данные, очевидно, будут полезны и для обсуждения поведения водной фазы, поступающей в магматический очаг. Поверхностные явления играют существенную роль в образовании ликвационных структур. Изучение граничного натяжения различных водусодержащих расплавов способствовало бы пониманию условий ликвации и значения ее для дифференциации магмы (Иншин, 1972).

В то же время экспериментальных данных по σ водусодержащих расплавов практически нет. Прецизионное измерение поверхностного натяжения на границе водусодержащий силикатный расплав — раствор достаточно сложно. Это связано с необходимостью работы при высоких давлениях и температурах. Мы применили для определения этой величины метод капиллярного поднятия в сочетании с обычно применяемым при изменении расплавов приемом закалки.

Шихту помещали в специальный блок из жаростойкой стали, в котором были высверлены сообщающиеся снизу и сверху капиллярные отверстия: одно — диаметром 8 мм и три — диаметром 2 мм (рис. 1). Собранный блок помещали в аппарат высокого давления и высокой температуры, который нами подробно описан в предыдущей работе (Эпельбаум и др., 1973). Аппарат позволяет проводить эксперименты при температурах до 1100°C и давлениях до 1000 атм.

После проплавления и гомогенизации расплава устанавливался определенный перепад уровней в капиллярах, который измеряли после закалки образцов (скорость закалки — около 2000 град/мин). Поверхностное натяжение рассчитывали по формуле:

$$\sigma \cos \phi = 1/2 q \Delta h (d_{\text{расп}} - d_{\text{H}_2\text{O}}) \frac{1}{1/R_1 - 1/R_2},$$

где R_1 и R_2 — радиусы капилляров (в см); Δh — разность уровней в них (в см); q — ускорение силы тяжести; $d_{\text{расп}}$ и $d_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотности соответственно расплава и воды при параметрах опыта; ϕ — угол смачивания. Угол смачивания определяли в специальных опытах, проводившихся в той же установке. Крупинку водусодержащего стекла на плоской пластинке помещали в реактор и плавил при тех же параметрах. Плотность водной фазы взята из таблиц (Справочник..., 1970). Плотность расплава рассчитывали по аддитивности (Аппен, 1970).

Воспроизводимость результатов при использовании этой методики примерно ± 10 дин/см. Разброс обусловлен главным образом возможностью неполного удаления пузырей водной фазы из капилляра малого диаметра. На величину ошибки определения поверхностного натяжения влияют допущения, принимаемые при расчете плотности водусодержащего расплава. Рассчитывая плотности по

аддитивности, мы принимали, что парциальный мольный объем воды в расплаве равен 13 см^3 (объем атома кислорода в расплавах альбита и кварца). В отдельных случаях мы использовали экспериментальные данные. Так, материалы по плотности водно-альбитового расплава взяты из работы Бернема и Дэвиса (Burnham, Davis, 1971). По их оценкам, максимальное отклонение рассчитанной плотности от истинной не превышает $0,1 \text{ г/см}^3$. Тогда возможная по указанной причине относительная ошибка определения поверхностного натяжения составит 5–7% измеренной величины. Таким образом, возможная ошибка измерения практически перекрывается разбросом данных, и можно считать, что точность наших определений граничного натяжения составляет $\pm 10 \text{ дин/см}$. Точность эта невелика, но поскольку объектом исследования служат водно-силикатные расплавы, находящиеся при высоких параметрах и не исследовавшиеся ранее, то эти данные представляют определенный интерес.

Данные о граничном натяжении могут представлять интерес для оценки адсорбционных свойств поверхности расплава и для расчета размеров критического зародыша водной фазы в магматическом расплаве. В качестве основного объекта исследования выбран гранитный расплав. Это обусловлено, с одной стороны, интересом к свойствам гранитной магмы, а с другой – параметрами нашей аппаратуры. Чтобы выявить влияние основных компонентов на граничное натяжение, исследовали упрощенные модели гранита: расплав состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$, альбитовый расплав и эвтектику альбит – ортоклаз – кварц (табл. 1). Кроме того, представляло определенный интерес изучить влияние температуры и давления на граничное натяжение расплав – флюид. Этим обусловлен выбор параметров эксперимента для расплава силиката натрия: при 250 атм – температуры $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ и при 1000°C – давления 50–1000 атм. Параметры изучения всех расплавов и результаты определений σ приведены в табл. 2.

Необходимый для расчета σ угол смачивания материала капилляров расплавами для алюмосиликатных расплавов (альбитовый, альбит–ортоклаз–кварцевая эвтектика и гранитный) составляет около 15° , а в случае силиката натрия наблюдается почти полное смачивание, $\cos\phi$ близок к 1.

В изученных пределах вода сильно снижает поверхностное натяжение, т.е. является сильным поверхностно-активным веществом. Действительно, расчеты по данным А.А. Аппена (1970) дают значения поверхностного натяжения безводных расплавов порядка 280–320 дин/см, а по нашим измерениям водусодержащих расплавов – не более 100–150 дин/см.

Несмотря на значительный разброс результатов измерений данные для каждого расплава объединяются в группы, отличающиеся по среднему значению σ на величину, большую, чем ошибка опыта. Например, поверхностное натяжение водусодержащих расплавов силиката натрия колеблется в пределах 100–150 дин/см; гранитного расплава и альбитового – в пределах 50–70; альбит–ортоклаз–кварцевого расплава 30–40 дин/см. Очевидно, такая разница связана с составом расплава. Из сравнения альбит–ортоклаз–кварцевого и гранитного расплавов можно сделать вывод, что добавки CaO , Fe_2O_3 , MgO в расплаве способствовали повышению поверхностного натяжения. Это согласуется с приводимыми в монографии А.А. Аппена (1970) данными по парциальным мольным вкладам окислов в значение σ . Аналогично разница гра-

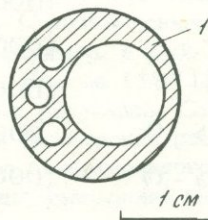
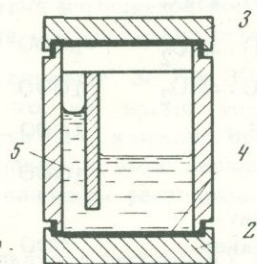


Рис. 1. Капиллярный блок

1 – корпус; 2 – поддон; 3 – крышка; 4 – платиновые прокладки, обеспечивающие разборность блока; 5 – расплав

Таблица 1

Химический состав расплавов

Компоненты	Гранит рапакиви	Альбит	Q-Ab-Or	Na ₂ O · 4SiO ₂
SiO ₂	68,28	69,22	73,20	72,27
Al ₂ O ₃	13,51	18,82	11,98	-
TiO ₂	0,84	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,44	-	-	-
FeO	2,38	-	-	-
CaO	1,29	-	-	-
MgO	0,64	-	-	-
Na ₂ O	4,05	10,8	4,34	17,53
K ₂ O	7,21	0,57	4,84	-
Сумма	98,64	99,41	100,36	89,74

Таблица 2

Поверхностное натяжение на границе силикатный расплав - водный раствор

Состав расплава	Условия опыта		Содержание H ₂ O в расплаве, вес. %	Граничное натяжение, дин/см
	P _{H₂O} , атм	t, °C		
Na ₂ O · 4SiO ₂	50	1000	1,92	144
Na ₂ O · 4SiO ₂	150	1000	2,56	97
Na ₂ O · 4SiO ₂	250	700	3,50	95
Na ₂ O · 4SiO ₂	250	800	3,33	101
Na ₂ O · 4SiO ₂	250	900	3,76	105
Na ₂ O · 4SiO ₂	250	1000	2,83	98
Na ₂ O · 4SiO ₂	500	1000	3,93	109
Na ₂ O · 4SiO ₂	1000	1000	6,95	106
Альбит	1000	1000	5,22	72
"	1000	1080	5,00	76
Гранит рапакиви	500	950	4,48	72
То же	1000	800	4,93	50
" "	1000	900	5,05	83
" "	1000	950	5,71	61
" "	1000	1000	4,86	61
Q-Ab-Or	500	950	2,08	40
Q-Ab-Or	1000	950	3,72	32

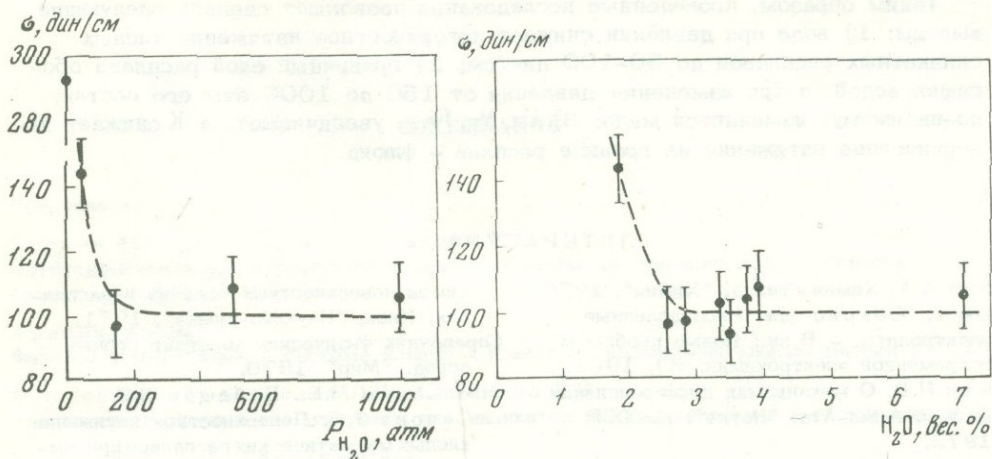


Рис. 2. Влияние давления воды на граничное натяжение натрий-силикатного расплава

Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения натрий-силикатного расплава в зависимости от содержания в нем воды

нических натяжений альбитового расплава и эвтектики альбит - ортоклаз - кварц объясняется влиянием K_2O , который, согласно А.А. Аппену, может давать даже отрицательные парциальные значения σ . Относительно высокие значения граничного натяжения силиката натрия по сравнению с остальными расплавами явились для нас неожиданностью, однако этот факт подтвержден многократными опытами.

Рассмотрим влияние на σ изменений температуры и давления. Недостаточная точность определений не позволила обнаружить температурную зависимость граничного натяжения. Рассматривая в целом имеющиеся результаты, можно утверждать, что температурное влияние невелико, по-видимому, не превышает ошибки измерений. Этот результат понятен, если учесть, что влияние температуры на растворимость воды в расплаве невелико (Кадик и др., 1971) и что зависимость σ сухих расплавов от температуры также незначительна.

Так, по данным Г. Блюма и Дж. Бокриса (1962), при изменении температуры на $300-400^\circ C$ σ расплава силиката натрия изменяется всего на 4 - 10 дин/см. Относительно же влияния давления (P_{H_2O}) можно отметить (рис. 2), что уже малые давления воды сильно снижают σ . При 50 атм величина граничного натяжения упала вдвое. В то же время увеличение давления от 150 до 1000 атм практически не изменяет σ расплава силиката натрия. Такой характер влияния давления воды связан с растворимостью воды в силикатных расплавах и с влиянием растворенной воды на σ .

На рис. 3 представлено изменение натрий-силикатных расплавов в зависимости от содержания в них воды. На график нанесены все результаты, полученные при различных давлениях и температурах. Первые порции растворенной воды резко снижают граничное натяжение. О резком снижении σ при растворении малых количеств воды сообщалось, например, в работе А.М. Коваленко, И.А. Новохатского, А.К. Петрова, Т.С. Ершова (1971), где рассмотрено влияние ряда газов на σ кальций-силикатных расплавов. Сохранение же граничного натяжения при повышении давления (повышении растворимости воды) указывает на то, что состав и свойства поверхностного слоя расплава силиката натрия с увеличением содержания воды (давления) меняются мало.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы: 1) вода при давлении снижает поверхностное натяжение кислых силикатных расплавов до 50–100 дин/см; 2) граничный слой расплава обогашен водой, и при изменении давления от 150 до 1000 атм его состав, по-видимому, изменяется мало; 3) Ca, Mg, Fe увеличивают, а K снижает поверхностное натяжение на границе расплав – флюид.

ЛИТЕРАТУРА

- Аппен А.А. Химия стекла, "Химия", 1970.
Блум Г., Бокрис Дж. Расплавленные электролиты. – В кн.: Новые проблемы современной электрохимии. ИЛ, 1962.
Иншин П.В. О механизмах дифференциации магмы. Алма-Ата, "Наука", КазССР, 1972.
Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров И.И. Вода в магматических расплавах. "Наука", 1971.
Коваленко А.М., Новохатский И.А., Петров А.К., Ершов Т.С. Влияние газов на поверхностное натяжение окисных расплавов. – В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев, "Наукова думка", 1971.
Справочник физических констант горных пород. "Мир", 1970.
Эпельбаум М.Б., Бабашов И.В., Сапова Т.П. Поверхностное натяжение кислых магматических расплавов при высоких параметрах. – Геохимия, 1973, № 3.
Burnham C.W., Davis N.F. The role of H₂O in silicate melts I. P–V–T relations in the system NaAlSi₃O₈ – H₂O to 10 kilobars and 1000°C. – Amer. J. Sci., 1971, 270, N 1.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Алехин Ю.В., Зотов А.В., Колпакова Н.Н.	
Потенциметрическое определение второй константы диссоциации H_2S с помощью сульфид-серебряного электрода	5
Аранович Л.Я.	
Фазовое соответствие в системе эпидот - гранат по экспериментальным данным	14
Безмен Н.И., Грановский Л.Б., Сипавина Л.В.	
Равновесие пирротина с магнетитом как индикатор режима кислорода в эксперименте	34
Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е.	
Колебательно-вращательные спектры дейтероаналогов воды при давлениях до 500 бар и температурах до 550°C	46
Гуревич Л.П., Иванов И.П.	
Устойчивость пренита в метабазитах по экспериментальным данным	54
Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б.	
Диффузия воды и щелочей в водно-альбитовом расплаве	61
Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б.	
Влияние KCl/HCl в растворе на типы метасоматитов стадии кислотного выщелачивания гранитов	65
Иванов И.П., Калустин Н.В., Литвинов А.В., Митирев П.А., Мищенко О.А., Фонарев В.И., Чернышева Г.Н.	
Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий и процессов минералообразования. I. Установки высокого давления с реакторами внешнего нагрева	79
Ишбулатов Р.А.	
Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлениях 25-45 кбар	97
Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б.	
Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. I. Методика и результаты изучения эвтектики $Q+Or$ при различной кислотности равновесного флюида	169
Некрасов И.Я., Горбачев Н.С.	
Изучение системы $Cu-Fe-Sn-S-H_2O$ при 300-500°C и генезис касситерит-сульфидных руд	176
Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г., Тихомирова В.И.	
Экспериментальное изучение системы $Zn-Sn-S$ при 300-500°C в гидротермальных условиях	200
Некрасова Р.А.	
Графический метод оценки растворимостей в гидротермальной системе (сообщение II)	208
Тихомирова В.И.	
Схемы рационального микроанализа гидротермальных растворов, равновесных с некоторыми минералами рудных систем	219
Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н.	
Экспериментальное изучение ассоциации куммингтонит+магнетит+кварц при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ и буфере NNO	224
Шмонов В.М.	
Аппаратура для измерения $P-V-T$ свойств газов до 1000°K и 8000 бар	236
Эпельбаум М.Б., Салова Т.П.	
О поверхностном натяжении на границе силикатный расплав - водный флюид	246

Потенциометрическое определение второй константы диссоциации H_2S с помощью сульфид-серебряного электрода. Алехин Ю.В., Зотов А.В., Колпакова Н.Н. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Показано, что сульфид-серебряный электрод термодинамически обратим к иону сульфидной серы в растворах от сильноокислых до крайнешелочных по реакции: $Ag_2S_K + 2e \rightleftharpoons 2Ag_K + S^{2-}$. Результаты потенциометрических измерений использованы для расчета величины константы диссоциации сероводородной кислоты по второй ступени, для которой $pK^0 = 16,7 \pm 0,5$ при $25^\circ C$. Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 6.

УДК 541.12.017.541.121/123

Фазовое соответствие в системе эпидот – гранат по экспериментальным данным. Аранович Л.Я. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Представлены результаты экспериментального исследования обменных равновесий в системе эпидот – гранат – водный раствор хлоридов Al и Fe^{3+} при температуре 500 и $580^\circ C$ и давлении 1 и 2 кбар. На основании термодинамической обработки полученных данных рассчитаны концентрационные зависимости активностей твердого раствора эпидота и выведены изотермы распределения Al и Fe^{3+} в широком диапазоне температуры, которые можно использовать в качестве геотермометра. Табл. 10. Библ. 36 назв. Илл. 10.

УДК 541.12.017

Равновесие пирротина с магнетитом как индикатор режима кислорода в эксперименте. Безмен Н.И., Грановский Л.Б., Сипавина Л.В. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Разработана методика контроля режима кислорода в эксперименте, основанная на дивариантном равновесии пирротина с магнетитом. Химический потенциал кислорода определяется по составу пирротина, содержание железа в котором изменяется по реакции смещенного равновесия: пирротин I + $O_2 \rightleftharpoons$ пирротин II + магнетит. В результате применения разработанной методики экспериментально получены данные по устойчивости и изменению состава оливина в парагенезисе с кварцем и магнетитом в зависимости от химического потенциала кислорода при температурах ниже $500^\circ C$. Табл. 5. Библ. 21 назв. Илл. 8.

УДК 535,343.31

Колебательно-вращательные спектры дейтероаналогов воды при давлениях до 500 бар и температурах до $550^\circ C$. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

В широкой области температур и давлений исследованы ИК-спектры поглощения полос, отвечающих антисимметричному валентному колебанию ν_3 HDO и составному колебанию ($\nu_2 + \nu_3$) D₂O. Анализ изменения параметров, характеризующих контуры этих полос, позволил установить примерную границу существования жидкоподобной надкритической фазы, которая при давлениях до 500 бар близка к критической изотерме. Существенно газоподобному состоянию отвечают спектры при температурах 500 и $550^\circ C$ при давлении 250 бар. Изменения в спектрах в области жидкого состояния указывают на предпочтительность модели с двумя или большим количеством компонентов в структуре воды. Библ. 8 назв. Илл. 8.

УДК 541.123.6

Устойчивость пренита в метабазитах по экспериментальным данным. Гуревич Л.П., Иванов И.П. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Приведены экспериментальные данные по изучению моновариантного равновесия $1,5 Pr + CO_2 = Co + Ka + 1,5 Kv + H_2O$, определяющего верхнюю границу устойчивости пренита в метабазитах, в зависимости от температуры, общего давления и содержания CO_2 в растворе. В водно-углекислом флюиде, вследствие смещения равновесия при $X_{CO_2} > 0,03$ в поле стабильности ассоциации монтмориллонит + кальцит, происходит самопроизвольное образование Ca-монтмориллонита по прениту. Поле устойчивости пренита при $P_{общ} = P_{фл} = 2000$ бар ограничено значениями $X_{CO_2} \leq 0,03$. Положение верхней границы устойчивости пренита на диаграмме $T - P_{общ} = P_{H_2O}$ определено при следующих значениях темпера-

туры и давления: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, $t = 350 \pm 10^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000$ бар, $t = 360 \pm 10^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4000$ бар, $t = 370 \pm 20^\circ\text{C}$. Табл. 3. Библ. 17 назв. Илл. 3.

УДК 542.63

Диффузия воды и щелочей в водно-альбитовом расплаве, Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Приведены результаты определения коэффициентов диффузии воды и взаимной диффузии $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$ в водно-альбитовом расплаве при высоких давлениях воды в интервале температур $950-1100^\circ\text{C}$. Установлено, что с повышением температуры коэффициент диффузии воды увеличивается, и экспоненциальная зависимость характеризуется следующими величинами: $D_0 = 1,013 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$, $E_{\text{H}_2\text{O}} = 17530$ кал/моль. Найденная энергия активации диффузии воды близка к значениям, которые определены другими авторами при атмосферном давлении для расплавов SiO_2 и системы $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$. Коэффициенты взаимной диффузии щелочей в альбитовом расплаве, содержащем более 1,5% воды, при 1000 и 1050°C имеют такой же порядок, что и коэффициенты диффузии воды. Библ. 9 назв. Илл. 3.

УДК 553.22.001.5

Влияние KCl/HCl в растворе на типы метасоматитов стадии кислотного выщелачивания гранитов, Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Экспериментально исследована зависимость строения диффузионных метасоматических зональных колонок кислотного выщелачивания гранитов от изменения MKCl/MHCl в воздействующем растворе при прочих равных условиях. Опыты проводили в автоклавах при $t = 500^\circ\text{C}$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$. Исходный биотитовый гранит взаимодействовал с раствором, заполнявшим рабочую камеру автоклава, посредством встречной диффузии компонентов через открытое отверстие пробирки. В растворах чистой соляной кислоты и при $\text{MKCl}/\text{MHCl} < 3$ образуются зональные колонки, которые могут быть сопоставлены с глиноземистыми фациями вторичных кварцитов и андалузитовыми грейзенами. Относительное повышение концентрации калия в растворе ($\text{MKCl}/\text{MHCl} \approx 3-40$) приводит к формированию колонок, соответствующих мусковитовым и кварц-мусковитовым грейzenам, а дальнейшее возрастание отношения (выше 40) вызывает появление калишпатовых и кварц-калишпатовых метасоматитов. Рассмотрено влияние насыщения раствора кремнеземом и железом. Проведено сопоставление основных типов полученных экспериментальных колонок с природными аналогами. Библ. 18 назв. Илл. 7.

УДК 549.07+550.89+552.11

Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий и процессов минералообразования, 1. Установки высокого давления с реакторами внешнего нагрева, Иванов И.П., Капустин Н.В., Литвинов А.Е., Митирев П.А., Мишенчук О.А., Фонарев В.И., Чернышева Г.Н. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Описана аппаратура высокого давления, разработанная и применяемая в Институте экспериментальной минералогии АН СССР, с реакторами внешнего нагрева, имеющими холодные затворы. Предельные параметры установок высокого давления: до 1200°C , до 10 кбар. Охарактеризованы среды, передающие гидростатическое давление, материалы, современные приборы, используемые для измерения и регулирования температуры и давления, и описаны три вида установок с параметрами: 1) $t = 1200^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар; 2) $t = 850^\circ\text{C}$ и $P = 6$ кбар; 3) $t = 750^\circ\text{C}$ и $P = 10$ кбар. Рассмотрены перспективы развития аппаратуры высокого давления для исследования минеральных реакций. Табл. 4. Библ. 10 назв. Илл. 21.

УДК 552.11

Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлениях 25-45 кбар, Ишбулатов Р.А. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Для проведения геохимических исследований разработана методика экспериментов при высоких давлениях и температурах с использованием аппарата типа НЛ ("наковальня с лункой"), позволяющая измерять давление при высоких температурах с точностью ± 1 кбар и температуру - с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Изучено плавление базальта, андезита, дацита и ли-

парита в интервале давлений 25–45 кбар. Установлено, что независимо от давления нагрузки минимум температуры ликвидуса приходится на составы, содержащие 63±2% SiO₂. Породы со свободным кремнеземом отделены от бескаршевых эглогитов и более основных пород термическим барьером (51,5–52,0% SiO₂). На основании проведенных экспериментов и литературных данных построены возможные варианты петрогенетической модели происхождения пород щелочноземельной серии. Табл. 18. Библ. 82 назв. Илл. 34.

УДК 552.3+551.49

Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. I. Методика и результаты изучения эвтектики Q + Qt при различной кислотности равновесного флюида. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Экспериментально изучено изменение температуры и состава кварц-ортоклазовой эвтектики в зависимости от кислотности равновесного флюида при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000$ атм. Подробно описаны методика и аппаратура. Для определения температуры солидуса применена разработанная для условий эксперимента в области высоких давлений термоградиентная приставка. Состав эвтектики определяли путем рентгенофазового анализа продуктов закалочных опытов продолжительностью три недели. Добавление 6 M и 3 M растворов HCl приводило к снижению температуры солидуса на 35 и 27°C соответственно и сдвигу эвтектики на 10 и ~ 6 вес.% в сторону ортоклаза по сравнению с системой кварц + ортоклаз + H₂O. Добавление 25%-ного раствора NH₄OH вызывало повышение температуры солидуса на 20°C и небольшое смещение эвтектики (на 1,25 вес.%) в сторону кварца. Полученные результаты находятся в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского и могут рассматриваться в качестве экспериментального подтверждения реальности представлений об апоэвтектических магмах. Табл. 1. Библ. 26 назв. Илл. 4.

УДК 579:549

Изучение системы Cu-Fe-Sn-S-H₂O при 300–500°C и генезис касситерит-сульфидных руд. Некрасов И.Я., Горбачев Н.С. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Приведены данные по экспериментальному изучению системы Cu-Fe-Sn-S-H₂O при 300–500°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм. В связи с полученными экспериментальными данными рассмотрены следующие аспекты гидротермального рудообразования: условия образования простых и сложных сульфидов и окислов Fe, Cu, Sn в оловорудных месторождениях, зависимость их парагенезиса от T, pH, Eh растворов, их состава, фугитивности H₂S и O₂, оценка концентраций рудных компонентов в хлоридных рудообразующих растворах. Сделан вывод о том, что последовательность отложения минералов наряду с температурой контролируется pH растворов и соотношением в них $f_{\text{H}_2\text{S}} : f_{\text{O}_2}$. Табл. 9. Библ. 38 назв. Илл. 8.

УДК 549.07:549.321.13

Экспериментальное изучение системы Zn-Sn-S при 300–500°C в гидротермальных условиях. Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г., Тихомирова В.И. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Система Zn-Sn-S изучена в гидротермальных условиях при 300–500°C и 1000 атм. Стабильными фазами в системе являются герценбергит SnS₃, берндтит SnS₂ и сульфид цинка. Установлено сосуществование при 300°C двух модификаций сульфида цинка: сфалерита 3С и вюртцита 2Н. Тройные фазы не обнаружены. Выявлена ограниченная растворимость олова в сульфиде цинка, которая в изученных условиях не превышает 0,086 мол.% SnS и мало меняется с температурой. Герценбергит содержит до 0,94 мол.% ZnS. Температурная зависимость растворимости цинка в сульфиде олова также выражена слабо. Построена диаграмма фазовых соотношений в системе. Полученные данные позволяют сделать вывод, что повышенные содержания олова в природных сфалеритах связаны или с наличием твердых растворов сфалерит – станнин, или с механическими включениями оловосодержащих минералов. Табл. 2. Библ. 7 назв. Илл. 5.

УДК 541.133

Графический метод оценки растворимостей в гидротермальной системе (сообщение II). Некрасов Р.А. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Изложен способ определения концентрации V_2O_3 и SiO_2 в равновесных растворах по диаграммам типа состав системы - состав твердых фаз на примере диаграммы, построенной по экспериментальным данным в системе $La_2O_3-SiO_2-V_2O_3-H_2O$ при $300^\circ C$ и 1000 атм. Предложены формулы для нахождения равновесных концентраций V_2O_3 и SiO_2 , а также формулы для нанесения изоконцентрат на фазовую диаграмму. Метод может быть использован в ряде гидротермальных систем, содержащих по крайней мере один нерастворимый компонент. Табл. 2. Библ. 4 назв. Илл. 2.

УДК 550.89:536.775

Схемы рационального микроанализа гидротермальных растворов, равновесных с некоторыми минералами рудных систем, Тихомирова В.И. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Обобщен опыт по микрохимическому анализу растворов, равновесных с сульфидными минералами таких элементов, как олово, сурьма, свинец, железо, медь и цинк. Приведены основы методик определения данных элементов для различных содержаний их в растворе, а также особенности хода анализа при различных сочетаниях этих элементов. Библ. 9 назв.

УДК 549.0:552.113

Экспериментальное изучение ассоциации куммингтонит + магнетит + кварц при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ и буфере NNO. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

В гидротермальных условиях с фиксированным парциальным давлением кислорода экспериментально определена область устойчивости ассоциации $Kум + Kс + Mг$ в температурном интервале $560-730^\circ C$. Эксперименты проводили методом минеральной ассоциации с различными исходными смесями, отличающимися либо валовым составом, либо набором минералов, либо составами минералов - твердых растворов. В опытах использовали синтетические оливины, пироксены, кварц, магнетит и природные куммингтониты с железистостью 34, 58, 65 и 78 мол.%. На экспериментальном материале проанализированы механизм превращений в исходной навеске в процессе опыта, особенности хода реакций для различных исходных смесей, закономерности изменения составов сосуществующих фаз. Показано, что без такого анализа невозможно достоверно установить равновесность продуктов опыта. Экспериментально получено, что составы куммингтонитов в изученной ассоциации при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ и буфере NNO при температурах 560, 600, 640, 680 и $720^\circ C$ соответственно равны 0,684; 0,652; 0,613; 0,566 и 0,519 (мольные доли) грюнеритовой молекулы соответственно. Табл. 3. Библ. 7 назв. Илл. 3.

УДК 612.08:0,87

Аппаратура для измерения $P-V-T$ свойств газов до $1000^\circ K$ и 8000 бар. Шмонов В.М. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Описана установка, в которой для измерения $P-V-T$ свойств газов использован метод вытеснения, не требующий объемной калибровки пьезометра и вкладыша, а также измерения полного количества газа. Детально рассмотрены возможные ошибки, связанные с измерением давления, температуры, количества газа и воспроизводимостью объема. Табл. 2. Библ. 9 назв. Илл. 4.

УДК 550.89

О поверхностном натяжении на границе силикатный расплав - водный флюид. Эпельбаум М.Б., Салова Т.П. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VI. М., "Наука", 1977.

Приведены данные по измерению поверхностного натяжения водосодержащих расплавов (гранита, альбита, силиката натрия состава $Na_2O/SiO_2 = 1/4$ и расплава, соответствующего котектическому минимуму системы кварц - альбит - ортоклаз) на границе с равновесной водной фазой при давлениях воды 50-1000 атм и температурах $700-1100^\circ C$. Результаты показывают, что граничное натяжение изученных водно-силикатных расплавов $30 - 115 \text{ дин/см}$, а на границе сухой расплав - газ $290 \div 320 \text{ дин/см}$. Таким образом, растворяющаяся вода очень сильно снижает граничное натяжение, и, следовательно, по отношению ко всем изученным силикатным расплавам она является поверхностно-активным веществом. Установлено, что граничный слой расплава обогащен водой. При изменении давления от 150 до 1000 атм его состав, по-видимому, изменяется мало. Предполагается, что Ca, Mg, Fe увеличивают, а K снижает поверхностное натяжение на границе расплав - флюид. Табл. 2. Библ. 8 назв. Илл. 3.

Очерки физико-химической петрологии

Том VI.

Утверждено к печати

Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

Редактор С.П. Кериковский
Редактор издательства Т.А. Николаева
Художественный редактор В.А. Чернецов
Технический редактор Н.А. Посканина

Подписано к печати 10/XII - 76 г. Т-18653

Усл.печ.л. 22,4+0,1 вкл. Уч.-изд.л. 22,6

Формат 70x108 1/16. Бумага офсетная № 1

Тираж 800 экз. Тип. зак. 1535

Цена 2р. 58к.

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

18454