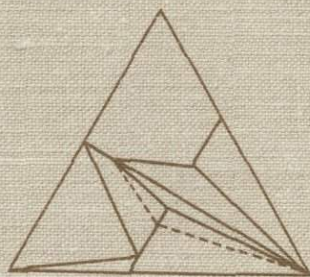


ОЧЕРКИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ  
ПЕТРОЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

# ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск VII

18453



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1978



Сборник посвящен результатам теоретических и экспериментальных исследований в области физико-химической петрологии и минералогии. Приведены новые данные по исследованиям минеральных равновесий в силикатных и рудных системах, а также по вопросам методики и техники эксперимента.

Ответственные редакторы

В.А. ЖАРИКОВ, В.В. ФЕДЬКИН

**ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ, вып. VII**

*Утверждено к печати Институтом экспериментальной минералогии*

Редактор *С.П. Кориковский*. Редактор издательства *Т.А. Николаева*  
Худож. ред. *И.К. Капралова*. Техн. ред. *И.В. Голубева, Л.А. Куликова*

ИБ № 6425

Подписано к печати 22/XII-77. Т – 18677

Усл. печ. л. 19,25 + 0,14 вкл. Уч.-изд. л. 21,4. Формат 70 x 108 1/16.

Бум. офс. № 1 Тираж 800 экз. Тип. зак. 770 Цена 2р.40к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94<sup>а</sup>  
1-я типография издательства "Наука", 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

Представленные в сборнике статьи сотрудников Института экспериментальной минералогии отражают результаты исследований различных вопросов физико-химической петрологии, а также методических и технических разработок в области экспериментальной минералогии.

Наиболее обширной является серия теоретических статей, большинство из которых затрагивает области сопредельного влияния физико-химической петрологии, кристаллохимии, геохимии и термодинамики.

В статье А.А. Маракушева показана периодичность изменения потенциалов ионизации и сродства к электрону химических элементов, введено понятие "электро-сродство" и на этой основе предлагается шкала кислотности-основности химических элементов и окислов.

М.Б. Эпельбаум с соавторами приводят результаты определения энергии связи 1 *s*-электронов кислорода различных минералов и обращают внимание на возможность использования этой величины в качестве критерия основности силикатов и алюмосиликатов.

Экспериментальные данные по плавлению сухих систем, содержащих оливин, обобщены и термодинамически обработаны в статье Л.Л. Перчука и В.И. Ваганова. Это позволило авторам выявить температурную зависимость мольной роли потенциального оливина в породе и вскрыть интересные закономерности кристаллизации и дифференциации основных и ультраосновных магм.

Несколько статей (В.С. Римкевича, Р.А. Некрасовой, А.А. Маракушева с соавторами и других) посвящены экспериментальному изучению плавления и фазовых равесий в силикатных и рудных системах. В статье В.С. Римкевича изложены результаты изучения фазовых соотношений в системе  $KAlSi_2O_6 - SiO_2 - KF$  при  $T = 1000^\circ C$  ( $P = 1$  атм), охарактеризовано влияние фтора на температуры плавления и вязкость расплава. Новые данные по фазовым соотношениям в системе  $La_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - H_2O$  при  $T = 700^\circ C$  и  $P = 1000$  атм приведены в статье Р.А. Некрасовой. Методом растворимости изучены особенности кинетики образования тиллита в системе  $SnS - \text{водный раствор } HCl$  при  $T = 400^\circ C$ ,  $P = 1000$  атм (статья В.И. Тихомировой и А.П. Рядчикова).

А.А. Маракушев с соавторами исследовали диаграмму состояния форстерит — вода в присутствии добавок хрома при  $T = 900^\circ C$  и  $P = 16$  кбар и выявили значительное влияние его на растворимость ультраосновных пород во флюидах.

В сборнике освещены также вопросы методики эксперимента и обработки экспериментальных данных, техники эксперимента. В статье В.И. Фонарева, Л.Я. Арановича, В.В. Сурикова и П.Н. Копылова рассмотрены методы расчета минеральных равесий с участием фаз переменного состава и приведена программа этих расчетов для ЭВМ. В работе И.В. Закирова приведено описание безградиентной установки для измерения сжимаемости газов при высоких температурах и давлениях. Результаты прикладных исследований рассматриваются в статьях С.С. Бокши с соавторами и Н.В. Капустина с соавторами. В первой из них приведены данные об изменении электропроводности серебра в результате его отжига при высо-

ком газовом давлении, во второй — результаты исследований и режимы термообработки сплавов для сосудов высокого давления.

Несколько статей посвящены физико-химическому анализу природных парагенезисов. Изложены результаты исследования закономерностей минералообразования в корях выветривания серпентинитов (статья А.М. Аксюка), в послескарновых рудных метасоматитах молибден-вольфрамового месторождения Тырныауз (статья Е.Н. Граменицкого с соавторами), рассмотрены физико-химические условия формирования дифференцированных интрузий и медно-никелевых руд норильского типа (статья И.Я. Некрасова и Н.С. Горбачева).

*В.А. Жариков, В.В. Федькин*

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВЫВЕТРИВАНИЯ СЕРПЕНТИНИТОВ КИЕМБАЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На Киембаевском месторождении хризотил-асбеста, приуроченном к одноименному массиву серпентинизированных гипербазитов, развита мощная (50–60 м) кора выветривания. Такие коры широко распространены на ультрабазитах Урала и подробно охарактеризованы в работах И.И. Гинзбурга и др. [5, 6]. Основная зональность коры на Киембае, вероятно, сформировалась в нижнем триасе. Более поздние (юрские, меловые, палеогеновые) процессы интенсивного выветривания привели к окремнению ранее выветрелых пород и наложению на них минералов, не характерных для основной зональности: кальцита, доломита, арагонита, гипса, сульфидов, магнетита. В разрезе коры выветривания можно выделить три зоны (сверху вниз): 1) охр и нонтронита; 2) выщелоченных пород (подзоны арагонита и магнетита); 3) гидромагнетит-сунгулита.

Верхняя граница зоны гидромагнетит-сунгулита, как правило, резкая, хорошо устанавливается при геологической документации. В ее пределах процессы выветривания развиты лишь вдоль трещин. В них в виде тонких прожилков прослеживаются гидрокарбонаты, часто радиально-лучистого строения. Здесь же наблюдаются прожилки гипергенного брусита и белые, зеленовато-белые тонкочешуйчатые или мучнистые агрегаты, в составе которых присутствует серпентин, нередко диагностируемый как сунгулит (определения по термическому и рентгеновскому анализу Э.П. Крайневой). В.Р. Артемов [2] также отмечал, что сунгулит отчетливо связан с нижними горизонтами коры выветривания на ультраосновных породах. Нижняя граница описываемой зоны весьма нечеткая. Мощность ее в пределах месторождения колеблется от нескольких метров до 10–15 м.

Зону выщелоченных пород можно разделить на две подзоны: нижнюю — магнетита и верхнюю — арагонита. Подзона магнетита объединяет интенсивно выщелоченные серпентиниты, среди которых распространены округлые выделения или прожилки магнетита. Часто они секутся прожилками опала и интенсивно окремнены. Верхняя граница подзоны обычно нечеткая, особенно в тех случаях, когда последующими процессами магнетит выщелочен и замещен прожилками молочно-белого, черного опала нередко ячеистого строения. Подзона арагонита объединяет выщелоченные серпентиниты; ее породы не содержат магнетита и иногда макроскопически выглядят даже менее выветрелыми, чем породы магнетитовой подзоны. Названа она подзоной арагонита условно, по частой приуроченности к ней горизонта арагонита, который, вероятно, сформировался в более позднее время, чем основная зональность. Горизонт представлен арагонитовыми сферолитами (диаметром до 30 см) и короткими прожилками поперечно-шестоватого сложения.

В зоне охр и нонтронита серпентиниты и жилы хризотил-асбеста интенсивно замещены нонтронитом, окислами железа и опалом.

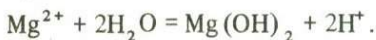
На Киембаевском массиве зональность коры выветривания довольно четкая, состав минеральных ассоциаций в зонах резко различен, а некоторые свойства хризотил-асбеста (рН водной суспензии, диэлектрическая проницаемость, знак электрокинетического потенциала и др.) скачком изменяются на границах зон [1]. Все это показывает, что физико-химические условия выветривания, относительно выдержанные в пределах каждой зоны, различаются при переходе от одной зоны к другой. Это подчеркивает сходство выветривания с метасоматическими процессами, что отмечалось ранее [7, 3]. Одной из отличительных особенностей гипергенных процессов является большая неравномерность проработки пород зоны, интенсивная вдоль трещин циркуляции растворов и низкая — в мо-

Изобарные потенциалы фаз при 25°C и 1 атм

Формула	Название, состояние	$\Delta G$ , ккал	Литературный источник
$H^+$	В водном растворе	0,0	[8]
$OH^-$	То же	37,60	
$Mg^{2+}$	"	108,99	
$H_4SiO_4^0$	"	312,72	[9]
$H_3SiO_4^-$	"	299,39	
$H_2CO_3$	"	148,94	
$HCO_3^-$	"	140,26	
$CO_3^{2-}$	"	126,17	
$CO_2$	Газ	94,24	[11]
$H_2O$	Жидкость	56,69	
$Mg(OH)_2$	Брусит	199,458	
$MgCO_3$	Магнезит	246,11	[9]
$Mg(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$	Гидромагнезит	1108,3	[4]
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Серпентин	965,77	[9]
$SiO_2$	Опал	203,23	

нолитах межтрещинного пространства. Характерно также широкое развитие наложенных, более поздних процессов вдоль тех же трещин или части их (окремнение, появление карбонатов кальция и др.). Поскольку эти наложенные процессы по сравнению с главным этапом выветривания проявлены значительно слабее, рассмотрим физико-химические условия формирования основной зональности.

Для зоны гидромагнезит-сунгулита характерно формирование брусита, сунгулита и гидромагнезита. Реакция образования брусита может быть представлена в виде:



Для условий 25°C и 1 атм, которые приняты для расчетов (и которые близки к параметрам, характеризующим процесс выветривания), изобарный потенциал реакции равен 22,91 ккал, а  $\lg K = \frac{\Delta G}{1,364} = -16,80$ . Исходные данные для расчетов, выполненных в этой работе, приведены в таблице. Если считать активность воды равной 1, то условия равновесия в реакции определяются выражением:

$$\lg a_{Mg^{2+}} + 2pH = 16,80,$$

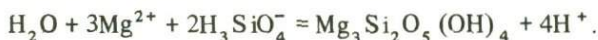
где  $a_{Mg^{2+}}$  — активность иона магния в растворе. Величину pH при диссоциации брусита в чистой воде можно установить по методике, изложенной в работе Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [4]. В этом случае рассматриваются реакции:  $Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2OH^-$  и  $H_2O = H^+ + OH^-$ . Так как раствор при диссоциации брусита должен остаться электронейтральным, то  $m_{Mg^{2+}} = 2m_{OH^-}$ . В данном случае раствор разбавленный, поэтому можно считать, что коэффициенты активности ионов равны 1 и  $a_{Mg^{2+}} = 2a_{OH^-}$ . Выражение константы диссоциации брусита принимает вид:

$$K = a_{Mg^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2 = a_{OH^-}^4 = \frac{10^{-56}}{a_{H^+}^4},$$

так как  $K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$ . Отсюда, рассчитав изобарный потенциал реакции диссоциации брусита, легко определить  $pH = -\lg a_{H^+} = 11,2$  воды в рав-

новесии с бруситом. Активность иона магния в растворе в этом случае  $10^{-5,6}$ .

Реакцию образования серпентина (сунгулита) можно представить в виде:



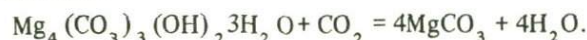
При высоких pH (более 9–10) растворимость кремнезема сильно возрастает, а при  $\text{pH} \approx 11$  в растворе среди других ионов кремнезема преобладает  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  [9]. Для этой реакции:  $\Delta G = 16,67$  ккал;  $\lg K = -12,2214$ ;  $12,2214 = 4\text{pH} + 2\lg a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + 3\lg a_{\text{Mg}^{2+}}$ . В равновесии с гипергенным бруситом ( $\text{pH} 11,2$ ;  $a_{\text{Mg}^{2+}} = 10^{-5,6}$ ) активность  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  составит  $10^{-7,89}$ .

Гидромагnezит чаще всего образуется в верхней части зоны, видимо, за счет брусита при появлении в растворе уголекислоты. Реакции карбонатизации рассмотрим с газообразным  $\text{CO}_2$ , считая что  $\text{CO}_2$  и карбонат-ионы в растворе находятся в равновесии с этим газом. Реакция имеет вид:



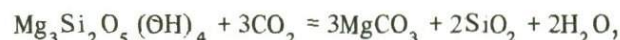
Приведенная формула гидромагnezита отличается от известной:  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , но для нее имеются [4] термодинамические константы, определенные по природному образцу. Для этой реакции  $\Delta G = -27,74$  ккал. Равновесное давление  $\text{CO}_2$  составляет  $10^{-20,337}$ . Для современной атмосферы  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,43}$  [10].

На верхней границе зоны гидромагnezит-сунгулита гидромагnezит превращается в магнезит:



Для этой реакции  $\Delta G = -8,66$  ккал;  $\lg K = 6,349$ ; равновесное  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-6,349}$ .

Эта величина характеризует минимальное давление  $\text{CO}_2$  для зоны выщелоченных пород. Максимальное его значение можно определить, если рассмотреть реакцию разложения серпентина на магнезит и опал:

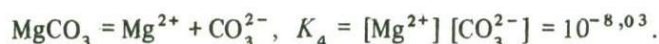
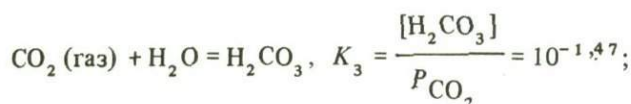
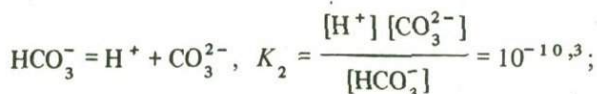
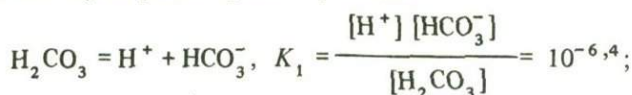


для которой  $\Delta G = -9,68$ ;  $\lg K = 7,0968$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2,366}$  атм. Полученная величина  $P_{\text{CO}_2}$  почти на порядок выше, чем в современной атмосфере. Так как эта реакция в коре выветривания обычно не реализуется, можно сделать заключение, что  $P_{\text{CO}_2}$  в ходе процесса было ниже полученного значения и, вероятно, близко  $P_{\text{CO}_2}$  для современной атмосферы.

Оценим возможный интервал pH в пределах рассматриваемой зоны. Максимальные значения в подзоне магнезита должны быть меньше, чем определенные по бруситу зоны гидромагnezита ( $\text{pH} 11,2$ ), так как они рассчитаны без учета влияния уголекислоты, а в пределах всей зоны  $P_{\text{CO}_2}$ , видимо, близко к атмосферному. Например, по расчетам [4] для системы вода – кальцит понижение pH, обусловленное влиянием атмосферного  $\text{CO}_2$ , составило около 1,5. Принимая эту поправку, определяем максимальную величину pH для зоны выщелоченных пород – 9,7.

Минимальное значение pH для подзоны магнезита и максимальное для подзоны арагонита можно получить, в первом приближении, из равновесия магнезита с водой при данном парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , когда в растворе присутствуют ионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ , как это рассчитано для кальцита в работе [4].

В этом случае рассматривают реакции:



Если  $P_{\text{CO}_2}$  принять равным его значению в современной атмосфере, то, решая последовательно  $K_1, K_2, K_3, K_4$ , получаем  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1,47} \cdot 10^{-3,43} = 10^{-4,9}$ ;  $[\text{HCO}_3^-] = \frac{10^{-11,3}}{[\text{H}^+]}$ ;  $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{10^{-21,6}}{[\text{H}^+]}$ ;  $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{13,57} \cdot [\text{H}^+]$ . Используя уравнение электронейтральности  $2m_{\text{Mg}^{2+}} + m_{\text{H}^+} = 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-}$  и считая, что коэффициенты активности ионов в растворе равны 1, получаем:

$$2 \cdot 10^{13,57} [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] = 2 \cdot \frac{10^{-21,6}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-11,3}}{[\text{H}^+]}$$

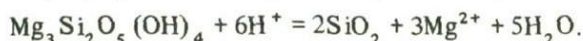
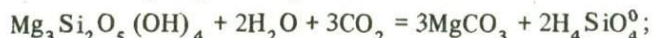
После преобразований уравнение принимает вид:

$$10^{13,87} [\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 - 10^{-11,3} [\text{H}^+] - 10^{-21,3} = 0.$$

Решая его, определяем  $[\text{H}^+] = 10^{-8,8}$ , т.е. pH 8,8. У Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [4] pH раствора, равновесного с кальцитом при аналогичных условиях, оказалось равным 8,4. Заметим, что на Киембае карбонаты кальция, как правило, приурочены к подзоне арагонита.

Наименьшая величина pH, характерная для зоны выщелоченных пород, в частности для подзоны арагонита, видимо, была не менее 7,5. Это следует из того, что на подзону арагонита налегает зона нонtronитов, к которой часто приурочено никелевое оруденение. Известно [6], что гидрат закиси никеля и никелевые силикаты образуются при pH 6,6–7,5, поэтому можно принять эти величины за предельные для рассматриваемой зоны.

Поскольку разложение серпентина на магнезит и опал не реализуется в зоне выщелоченных пород, рассмотрим две возможные схемы его замещения:



Принимаем состав серпентина чисто магнезиальным; хотя это не вполне отвечает природным процессам, зато позволяет более наглядно выявить основные закономерности выветривания.

Первая реакция (карбонатный профиль) широко реализуется в подзоне магнезита. Отметим, что при pH 9,7–8,8, характерных для этой подзоны, преобладающей формой кремнезема в растворе является  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$  [9]. В условиях  $P_{\text{CO}_2}$ , аналогичного современной атмосфере, равновесная активность кремнезема при  $\Delta G$  реакции  $-1,9$  ккал;  $\lg K = 1,393$ ,  $K = a^2\text{H}_4\text{SiO}_4^0/P_{\text{CO}_2}^3$ , составляет  $10^{-4,45}$ . Сравним ее с равновесной активностью кремнезема в реакции образования опала:

$T=25^{\circ}\text{C}, P=1\text{ атм}$		pH				$P_{\text{CO}_2}$			$a_{\text{Mg}^{2+}}$		$a_{\text{Si}^0\text{ иона}}$	
		6	8	10	12	$10^{-2,0}$	$10^{-6}$	$10^{-3,4}$	$10^{-5,6}$	$10^{-4,0}$	$10^{-7,9}$	$10^{-4,4}$
Зона охр и нонтронитов												
Зона выщелоченных пород	подзона арагонита											
	подзона магнезита											
Зона гидромагнезит-сунгулита												

Физико-химические условия образования коры выветривания Киембаевского месторождения



для которой  $\Delta G = 3,89$  ккал;  $\lg K = 2,85$ ;  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = 10^{-2,85}$ . Отсюда видно, что если в ходе замещения серпентина магнезитом в растворе повышается в 1,6 раза активность кремнезема, например при аэрации, то это может приводить к осаждению опала. В природе образование опала, по-видимому, сложнее, часто путем полимеризации ортокремневой кислоты ( $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ ), которой способствует понижение pH раствора [9].

Другой возможный путь разложения серпентина в коре выветривания — замещение опалом с выносом магния в раствор по второй реакции (силицифицированный профиль). Для нее  $\Delta G = -51,11$  ккал;  $\lg K = 37,47$ . Активность иона магния связана с pH выражением:  $12,49 = \lg a_{\text{Mg}^{2+}} + 2\text{pH}$ . При pH зоны 9,7–8,8 она составит  $10^{-6,91} - 10^{-5,11}$ . Активность  $\text{Mg}^{2+}$  в равновесии магнезит — вода при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ , равном его значению в современной атмосфере, более чем на порядок выше ( $10^{-4,03}$ ). Следовательно, разложение серпентина с образованием опала возможно вне поля устойчивости магнезита, т.е. в отличие от магнезитового профиля при меньших активностях иона магния в растворе или при меньших  $P_{\text{CO}_2}$ . Такие условия характерны для пород, залегающих выше подзоны магнезита, поэтому там возможен этот путь разложения. Однако нам представляется, что формированием силицифицированного профиля на Киембае чаще связано с осаждением опала при пересыщении раствора.

Количественные взаимоотношения при замещении серпентинита в зоне нонтронита оценить трудно, так как нет надежных термодинамических данных для нонтронита. Очевидно, в этом случае большую роль начинают играть железистость фаз и парциальное давление кислорода, ибо реакции носят окислительный характер. В этой зоне серпентин замещается полностью. Процессы здесь идут по сравнению с нижележащими зонами при меньших pH (6,6–7,5 для нонтронитов и 5,5–6,6 для железистых охр [6]), меньших активностях ионов магния и кремния (вне силицифицированного профиля) в растворе.

Общий ход изменения физико-химических параметров в коре выветривания Киембаевского массива показан на схеме (см. рисунок). Следует подчеркнуть, что полученные данные отражают лишь основные черты природного процесса, поскольку не учитывали более сложный состав природных фаз, растворы считали идеальными и т.д. В то же время они однозначно показывают, что количественный физико-химический анализ выветривания с позиций равновесной термодинамики оправдан и его возможности в этой области еще далеко не исчерпаны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аксюк А.М. Свойства хризотил-асбеста в коре выветривания Киембаевского месторождения. — Вестн. МГУ, геология, 1974, № 3.
2. Артемов В.Р. Серпентины и типы серпентинизации. Автореф. док. дисс. Л., 1970.
3. Броневои В.А. Метасоматизм в зоне гипергенеза. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М., "Недра", 1975.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.А. Растворы, минералы, равновесия. М., "Мир", 1968.
5. Гинзбург И.И. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала. Геология и геохимия древней коры выветривания на Урале. — Труды ИГН АН СССР, 1947, вып. 84.
6. Гинзбург И.И., Рукавишников А.А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Издво АН СССР, 1951.
7. Жариков В.А., Омеляненко Б.И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металогеотическими исследованиями. — В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металогеотических исследованиях рудных районов. М., "Недра", 1965.
8. Краткий справочник физико-химических величин. Л., "Химия", 1974.
9. Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Справочник. Киев, "Наукова думка", 1972.
10. Сташук М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., "Недра", 1968.
11. 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 at higher temperatures. — Bull. Geol. Surv. America, 1968, N 1259.

## ОТЖИГ СЕРЕБРА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Для развития исследований в области физики твердого тела необходима разработка методов получения металлов с высокими электрическими свойствами. В последнее время широко применяется метод отжига в контролируемых газовых средах при нормальных давлениях, в частности окислительный отжиг [1]. В работе А. Эрлиха [2] приведены сведения о том, что в результате отжига в окислительной среде при атмосферном давлении удалось получить серебро с  $\rho_{0K} = 10\ 000$ .

В настоящем сообщении приведены предварительные результаты отжига образцов металлического серебра высокой чистоты в смесях азота и аргона при давлении до 12 000 атм. Применение такого отжига казалось нам предпочтительным, так как при этом создается возможность: 1) подвергнуть процессам внутреннего окисления и азотирования более массивные образцы; 2) резко снизить плотность структурных дефектов (дислокаций, вакансий и др.); 3) использовать смеси газов в различных концентрациях, позволяющих одновременно проводить, например, процессы как внутреннего окисления, так и азотирования или восстановления и азотирования.

В наших исследованиях отжигу под давлением подвергали моно- и поликристаллы металлического серебра толщиной до 4 мм, высокой степени предварительной чистоты, с отношением электросопротивлений при комнатной и гелиевой темпе-

ратурах  $I_{4,2^{\circ}K} = \frac{R_{298^{\circ}K}}{R_{4,2^{\circ}K}}$  от 1500 до 8000.

Применяли следующую методику. Образцы металла травили в разбавленной  $HNO_3$  (1:1), промывали бидистиллированной водой, затем травили в смеси  $H_2O_2 : NH_4OH = 1:1$ , вновь многократно промывали бидистиллированной водой и сушили. Подготовленные таким способом образцы помещали в массивный серебряный контейнер, необходимый для выравнивания температуры и предохранения образцов от источников внешних загрязнений. Контейнер подготавливали так же, как и образцы серебра. Контейнер с образцами загружали в печь сопротивления, которую помещали затем в камеру высокого давления. Давление создавалось газовой смесью (80% аргона + 20% азота) до величины 10 000 атм. Контейнер с образцами нагревали до  $760^{\circ}C$ , давление при этом вследствие разогревания газовой смеси поднималось до 12 500 атм. При этих условиях образцы выдерживали в течение 1–2 час, после чего температуру снижали со скоростью 30–40 град/час. Затем бесконтактным индукционным методом измеряли отношение электросопротивлений  $I_{4,2^{\circ}K}$  отожженных образцов металла. Как показали эксперименты,  $I_{4,2^{\circ}K}$  при этом увеличилось в 1,5–4 раза в зависимости от чистоты исходного металла. При этом существенной разницы в электрических свойствах отожженных образцов как моно-, так и поликристаллов не наблюдали. Приведем результаты измерений отношения электросопротивлений  $I_{4,2^{\circ}K}$  серебра:

№ обр.	До отжига	После отжига	№ обр.	До отжига	После отжига
1	1590	6100	4	3700	10 900
2	1900	7500	5	8000	12 800
3	2500	5600			

Повышение величины  $I_{4,2^{\circ}K}$  после отжига под давлением, по нашему мнению, можно объяснить рафинированием твердого раствора на основе серебра за счет

как внутреннего окисления, так и азотирования растворенных примесей. Действительно, в этих образцах обнаружены электронно-микроскопическим методом достаточно редкие выделения другой фазы, идентифицировать которые из-за их малых размеров (50–300 Å) нам не удалось. Кроме того, нами также при использовании указанной методики отжига не зафиксировано заметное снижение плотности дислокаций в отожженных образцах. Масс-спектральным анализом с применением стабильных изотопов установлено увеличение содержания примесей кислорода в среднем с  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  масс.%, а примеси азота — с  $4,5 \cdot 10^{-5}$  до  $7 \cdot 10^{-4}$  масс.%.

Необходимо отметить, что процесс отжига под высоким давлением различных газовых сред весьма сложен и зависит не только от температуры отжига и применяемого давления, но и от концентрации примесей, коэффициентов диффузии, константы равновесий реакций окисления или азотирования и др., поэтому требуется его дальнейшее изучение. Однако полученные достаточно высокие величины  $I_{4,2^{\circ}\text{K}}$  отожженных образцов позволяют надеяться, что этот метод может найти практическое применение для получения металлов с высоким отношением электросопротивлений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. Т. 1. М., "Металлургия", 1968.
2. Ehrlich A.C. Oxyden annealing of silver for obtaining low electrical resistivit technique and interpretation. — J. Materials Science, 1974, 9, N 7.

## ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МИНЕРАЛОГИИ И ЗОНАЛЬНОСТИ ПОСЛЕСКАРНОВЫХ ПРОДУКТИВНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ТЫРНЫАУЗА

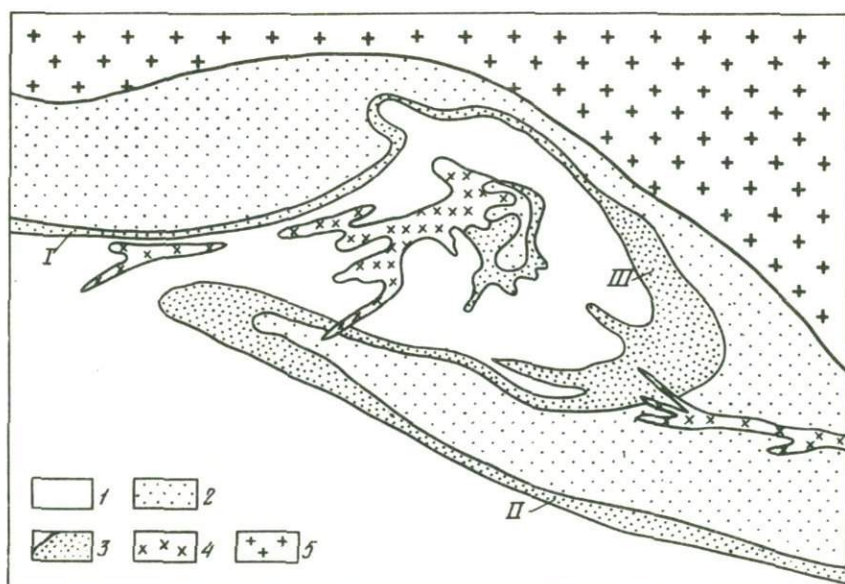
Молибден-вольфрамовое оруденение Тырнауза сосредоточено в основном в контактово-реакционных телах, в которых наряду со скарнами и окоლოსкарновыми породами широко развиты различные по составу метасоматические образования, а также жильные штокверки и зоны позднего гидротермального изменения пород с сульфидной минерализацией, отражающие многостадийность формирования этого месторождения. Среди них особый интерес представляют кварц-пироксен-плаггиоклазовые и другие метасоматические породы, развитые как в пределах скарново-рудных тел, так и среди вмещающих пород. Хотя с этими метасоматитами пространственно связана главная масса молибден-вольфрамового оруденения [5], многие вопросы, касающиеся их формационной принадлежности и условий образования, еще недостаточно выяснены. По мнению одних исследователей, это доскарновые образования, другие называют их скарнами [6, 9]. Более позднее формирование рассматриваемых метасоматитов по сравнению со скарнами выявлено О.В. Кононовым [4], который в одну формацию объединил не только пироксен-плаггиоклазовые, но также волластонит-везувияновые и другие ассоциации, развитые в различных по составу породах. В.А. Жариков [2] все эти метасоматиты относит к кварц-полевошпатовой формации.

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ, УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ТИПОВ МЕТАСОМАТИТОВ

Геологоструктурное положение Тырнауза, его петрографическая и минералогическая характеристика рассмотрены в ряде работ [6, 9], поэтому здесь остановимся только на наиболее существенных чертах геологической обстановки, в которой формировались послескарновые метасоматические образования. Продуктивные послескарновые метасоматиты обнаружены только в ореоле контактово-метаморфических карбонатных, терригенно- и вулканогенно-осадочных пород среднего палеозоя Тырнаузского рудного поля.

В районе Тырнауза среднепалеозойские отложения слагают крупную брахисинклиналиную структуру, расчлененную мощными разломами на структурные зоны и тектонические блоки. С горизонтальными перемещениями между ними связано образование в пределах структурных зон дисгармоничных складок приразломного типа. В период магматической активизации, контактового метаморфизма и позднее вследствие тех же движений возникли разрывные нарушения, контролируемые проникновением магматических масс и минералообразующих флюидов, а в сочетании с литологическими контактами — рудоотложение.

Морфология, протяженность и мощность скарново-рудных постмагматических образований определяются в основном приуроченностью к контактам мраморов с биотитовыми роговиками (рис. 1) Главное рудное тело (ГРТ) приурочено к замковой части антиклинальной складки и имеет форму седловидной залежи, круто погружающейся согласно контактам и первичной слоистости в восточном направлении. К северному крылу приурочена крутозалегающая пластообразная залежь Северо-западного скарна, к южному крылу — рудная зона Юго-западного скарна. На западном простирании и на глубоких горизонтах она сближается и смыкается с выдержанной по мощности Слепой залежью. Сравнительно мало-



Р и с. 1. Схема расположения рудных тел центральной части рудного поля

1 – мраморы; 2 – биотитовые роговики; 3 – скарны; 4 – лейкократовые гранитоиды; 5 – порфировидные (эльджуртинские) граниты; I – Северо-западный скарн; II – Слепая залежь; III – Главное рудное тело

мощный скарновый “чехол” образуется на контакте лейкократовых гранитоидов с мраморами, залегающими в ряде антиклинали ГРТ, а также в кровле эльджуртинских порфировидных гранитов.

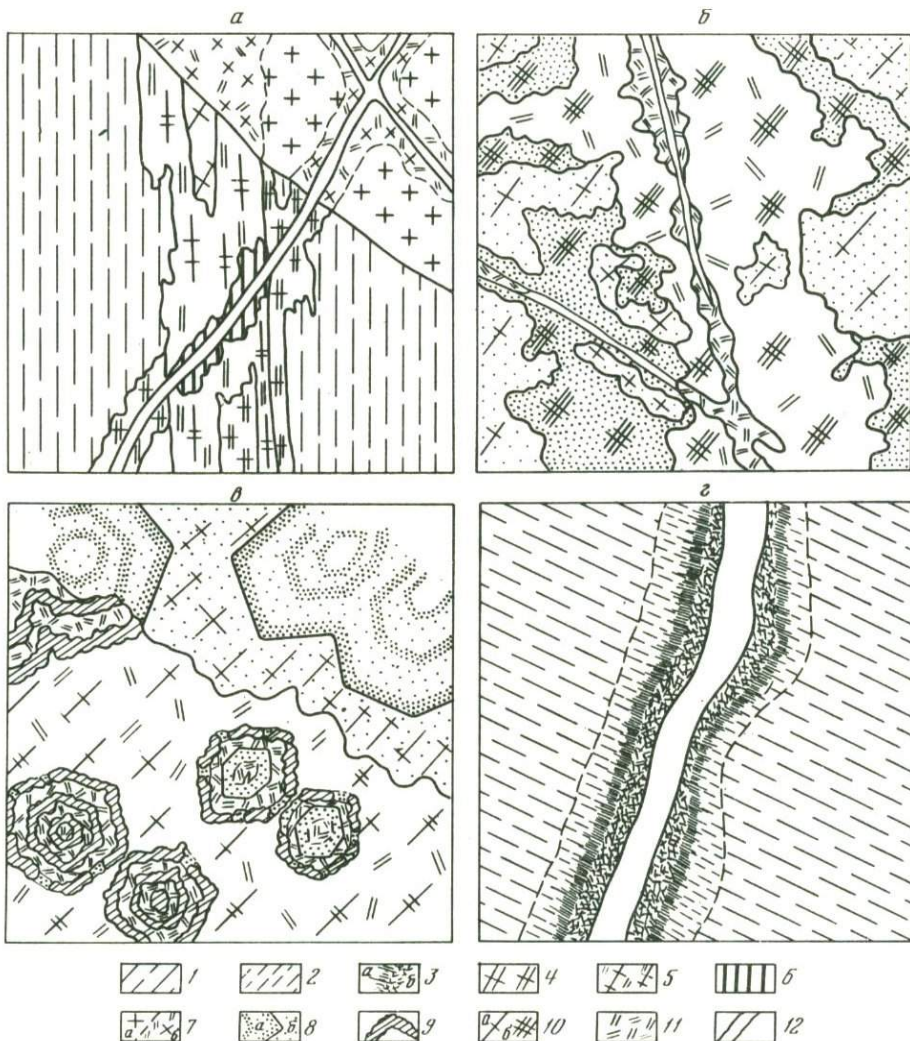
Рассматриваемые метасоматиты развиты за счет скарнов, околоскарновых пород, контактовых роговиков, мраморов, лейкократовых гранитоидов и ультраосновных пород. Минеральный состав их отчетливо зависит от исходного состава, а морфология – от текстурно-структурных особенностей и трещиноватости вмещающих пород (рис. 2).

Наибольшее значение имеют метасоматиты, развитые за счет пироксен-гранатовых скарнов, с которыми связаны основные запасы руд месторождения. Они имеют пироксен-плаггиоклаз-кварцевый, часто с гранатом состав и образуют жило- или линзовидные тела, имеющие тенденцию к зональному строению, мощностью до нескольких десятков сантиметров. От этих тел отходит разветвленная сеть невыдержанных по мощности и простиранию тонких (несколько сантиметров) прожилков, фиксируемых по появлению плаггиоклаза и кварца или по изменению окраски и формы перекристаллизованных пироксена и граната. Эта сеть прожилков густо пронизывает все скарновые тела, так что обычно трудно найти реликтовые участки неизмененных скарнов. В типичных метасоматических прожилках наблюдается следующая симметричная околотрещинная зональность (от внешних зон к внутренним): 0) вмещающий пироксен-гранатовый скарн; 1) плаггиоклаз + пироксен + гранат ± кварц; 2) плаггиоклаз + пироксен + кварц; 3) плаггиоклаз + кварц; 4) мономинеральная кварцевая зона (см. рис. 2, б).

Пироксен-гранатовые скарны состоят из двух минералов: граната ( $F = 9-20\%$ )<sup>1</sup> и пироксена ( $F = 50-60\%$ ), относительные количества которых варьируют в широких пределах: от 65 до 31% и от 35 до 69% соответственно для пироксена и граната. В большей части пород преобладает гранат.

Плаггиоклаз-пироксен-гранатовая зона имеет со скарнами нечеткую границу. Макроскопически это фиксируется укрупнением зерен и появлением буро-крас-

<sup>1</sup> В статье приняты следующие условные сокращения: *Amf* – амфибол; *Bi* – биотит; *F* – железистость минералов; *Gr* – гранат; *Hed* – геденбергит; *Jog* – иогансенит; *Pl* – плаггиоклаз; *Px* – пироксен; *Vz* – везувиан, *Wol* – волластонит.



Р и с. 2. Детали строения метасоматитов различных фациальных типов (рисунки по фотографиям штуфов)

*a* — изменение минерального состава метасоматитов при переходе из лейкократовых гранитов в биотитовые роговики и околоскарновые породы, натур. вел.; *б* — зональное строение метасоматитов по пироксен-гранатовым скарнам, увел. 2; *в* — псевдоморфозы пироксена и плагиоклаза метасоматитов по зональным метакристаллам граната скарнов, увел. 5; *г* — зональные метасоматические прожилки по полосчатому биотитовому роговичу, натур. вел. 1–2 — роговик: 1 — биотитовый, 2 — осветленный биотитовый; 3 — параллельно-чешуйчатый (*a*) и спутанно-чешуйчатый (*б*) агрегаты биотита; 4–5 — околоскарновая порода: 4 — амфибол-плагиоклазовая, 5 — пироксен-плагиоклазовая; 6 — существенно амфиболовая кайма; 7 — гранит (*a*) и кварц-плагиоклазовая порода, развитая за счет гранита (*б*); 8 — гранат (*a* — более железистый, *б* — глиноземистый); 9 — геденбергит (псевдоморфозы по гранату); 10 — салит (*a*) и геденбергит (*б*); 11 — плагиоклаз; 12 — кварц

ной окраски граната и темно-зеленой — пироксена. Гранат составляет 65 объемн. % породы, его железистость постоянная (25%); он обычно слабо зонален и анизотропен. Пироксен (30% породы) представлен феррисалитом: 60–65% *Hed* и до 14% *log*. Плагиоклаз № 60 составляет лишь около 5% и развит исключительно по границам зерен граната. Кварц, апатит, реже сфен и флюорит — второстепенные минералы. Плагиоклаз-пироксен-гранатовая зона постоянно отделяет более внутренние зоны от исходного скарна, но мощность ее чрезвычайно изменчива.

Кварц-пироксен-плагиоклазовая зона достигает мощности нескольких десятков сантиметров. Характерно образование псевдоморфоз плагиоклаза и пироксена

Результаты химических анализов

Компоненты	1	1а	2	2а	3	4
SiO <sub>2</sub>	45,25	44,80	46,75	40,50	45,53	47,11
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,05	0,05	0,10	0,16	Сл.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	0,91	1,10	0,10	0,10	Не обн.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,41	0,28	0,02	0,02	5,64	"
FeO	21,65	11,65	27,70	25,90	16,73	26,13
MgO	2,74	7,20	—	4,32	1,80	1,48
MnO	0,94	0,50	2,00	2,00	0,25	1,72
CaO	19,40	20,60	22,20	21,80	18,27	22,74
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,12	Сл.
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,24	"
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,08	0,15	—	0,05	—
П.п.п.	0,76	0,66	—	—	9,78	0,45
С у м м а	99,56	86,73	99,97	95,74	99,77	99,98
Прочие	—	—	—	—	SO <sub>3</sub> 0,10	Cl 0,07 S 0,02

(Продолжение)

Компоненты	12	13	14	15	16	16а
SiO <sub>2</sub>	50,40	44,13	40,04	38,33	37,49	41,70
TiO <sub>2</sub>	0,12	0,07	0,21	0,13	0,45	0,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	3,34	13,94	11,83	14,89	17,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	1,36	9,84	14,39	7,87	5,96
FeO	16,00	12,75	3,23	—	2,66	1,69
MgO	7,20	1,84	Сл.	0,40	0,25	0,43
MnO	0,77	1,05	1,11	0,51	0,91	0,86
CaO	20,76	34,42	31,85	31,60	33,25	30,20
Na <sub>2</sub> O	0,30	—	—	0,16	0,17	—
K <sub>2</sub> O	0,13	—	—	0,15	0,13	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,36	—	—	—	0,82	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	—	—	0,03	—	0,15
П.п.п.	1,80	1,84	—	0,87	—	0,36
С у м м а	99,75	99,80	100,22	99,66	100,04	98,90
Прочие	F 0,12 H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,13	—	—	—	CO <sub>2</sub> 1,0 H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,15	—

по зональным гранатам предыдущей зоны. При этом по более железистым зонам преимущественно развит пироксен, а по существенно гроссуляровым — плагиоклаз (см. рис. 2, в). Состав пироксена (54%) не меняется по сравнению с предыдущей зоной. Плагиоклаз (26%) представлен андезин-лабрадором № 50. Кварца в породе до 20%. В незначительных количествах присутствуют апатит, сфен, редко флюорит. К этой зоне приурочена большая часть вкрапленности молибдошеелита.

Зона полного окварцевания, развитая в виде прожилка, и постоянно ее оторачивающая кварц-плагиоклазовая зона не выдержаны по мощности и часто выклини-

	5	6	7	8	9	10	11
	47,28	48,08	49,44	47,76	48,67	54,01	47,87
Сл.	0,10	Сл.	0,12	0,14	0,41	0,20	
Не обн.	2,11	1,23	2,33	3,70	2,04	0,82	
—	0,94	4,80	1,29	1,23	1,79	2,05	
26,40	24,26	16,00	19,77	20,06	16,67	23,90	
2,03	1,60	3,25	2,79	2,25	3,12	1,31	
1,47	1,04	1,63	0,95	0,85	0,96	2,63	
22,36	18,46	22,60	22,55	19,99	19,66	21,81	
Сл.	0,05	0,09	0,05	0,24	0,30	0,08	
”	0,03	Сл.	0,18	0,21	0,04	0,02	
0,05	—	—	—	—	—	—	
—	—	0,28	0,06	0,10	0,08	0,10	
0,47	2,67	1,30	2,17	2,63	1,72	—	
100,12	99,80	100,34	100,02	100,07	100,80	100,78	
Cl 0,02	SO <sub>3</sub> 0,18	—	SO <sub>3</sub> 0,1	SO <sub>3</sub> 0,1	SO <sub>3</sub> 0,1	SO <sub>3</sub> 0,1	
S 0,03							

таблицы)

	17	18	19	20	21	22	23
38,01	40,69	38,94	37,60	37,70	38,41	32,00	
0,27	0,28	0,42	0,02	0,05	0,22	0,07	
12,96	17,44	15,32	14,25	14,92	17,02	20,50	
3,52	6,61	7,36	10,85	10,13	9,3	8,12	
4,07	1,55	2,18	2,02	1,82	2,58	19,90	
1,85	0,49	0,44	0,33	0,03	0,37	5,15	
0,81	1,28	1,20	1,11	1,24	1,06	11,60	
32,40	30,60	32,78	32,26	33,46	37,07	1,05	
—	0,12	—	0,02	0,30	0,1	—	
—	0,16	—	0,01	0,12	0,1	—	
—	—	—	—	0,10	0,28	—	
—	0,11	—	—	—	—	0,13	
1,48	1,13	0,58	0,13	—	—	0,72	
99,37	100,15	99,74	99,67	99,97	100,89	99,24	
—	SO <sub>3</sub> 0,1	F 0,4	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,1	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,1	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,3	—	
		H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> 0,1					

ваются. Границы их резкие, а породы этих зон более крупнозернистые, чем внешних. Количественные отношения минералов в зоне 3: плагиоклаз № 40–50 – 50–70%, кварц – 30–50%, отмечается сфен, отсутствующий в зоне 4. Отчетливо проявлено замещение плагиоклаза кварцем.

В околоскарновых породах (“пироксеновых роговиках”) метасоматиты представлены кварц-пироксен-плагиоклазовыми и кварц-амфибол-плагиоклазовыми (иногда с биотитом), часто зональными прожилками мощностью до нескольких сантиметров. Рассмотрим строение типичных прожилков (см. рис. 2, а). Вмещаю-

(Продолжение)

Компоненты	24	25	26	27	28
SiO <sub>2</sub>	57,91	55,30	41,00	52,68	45,43
TiO <sub>2</sub>	—	—	0,34	0,12	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,00	26,30	9,54	2,20	7,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,50	3,77	0,45	5,49
FeO	0,17	0,18	24,21	16,50	19,59
MgO	1,40	1,40	3,00	13,40	7,59
MnO	Сл.	0,01	0,94	0,56	0,86
CaO	5,49	5,41	10,80	10,50	9,83
Na <sub>2</sub> O	5,40	5,40	1,21	0,40	0,85
K <sub>2</sub> O	0,40	0,64	1,11	0,16	0,30
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	—	0,70	0,68	1,56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,22	0,06	0,22
П.п.п.	1,93	5,10	2,72	1,45	—
С у м м а	100,09	100,54	100,34	100,10	99,76
Прочие	SrO 0,26	SrO 0,30	F 0,48 H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,30	F 0,8 H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,14	Cl 0,12 H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,26 F 0,64

(Окончание)

Компоненты	36	37	38	39	40
SiO <sub>2</sub>	17,72	41,92	38,40	39,60	36,20
TiO <sub>2</sub>	0,02	1,71	0,19	0,74	1,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	14,65	9,64	17,80	15,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	3,43	0,10	7,81	8,70
FeO	—	7,89	16,80	14,35	15,41
MgO	0,56	16,72	17,90	7,24	10,30
MnO	Не обн.	0,24	0,67	0,20	0,20
CaO	44,50	1,45	2,60	0,79	0,65
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,35	0,10	1,30	1,20
K <sub>2</sub> O	0,28	9,38	8,20	8,42	7,50
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,29	1,12	1,10	1,05	1,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,72	0,18	0,08	—	—
П.п.п.	—	—	4,57	—	—
С у м м а	100,77	100,79	99,45	99,94	99,79
Прочие	Cl 0,32 F 2,35 TR 0,38	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,16	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,20	F 0,25 H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,50	F 0,90 H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,70

1-13 — пироксены; 14-23 — гранаты; 24, 25 — плагиоклазы; 26-35 — амфиболы; 36 — апатит; 37-43 — биотиты; 44-47 — везувиты. Ан. 1, 1а, 2, 2а, 16, 16а, 23, 36, 38 выполнены в химических лабораториях ИМГРЭ; ан. 7, 12, 14, 24-34, 37 — в лабораториях геологического факультета МГУ; остальные заимствованы из книги Н.Г. Родзянко и др. [8]. Ан. 1, 1а, 3, 15,

таблицы)

	29	30	31	32	33	34	35
	51,22	51,57	56,03	50,24	54,90	51,20	49,56
	Сл.	Сл.	Сл.	0,2	0,22	0,27	0,17
	5,54	5,58	2,44	8,00	5,42	2,50	3,03
	3,24	13,72	2,76	2,80	5,84	He обн. } 10,10	11,14
	10,50	9,03	6,39	13,68	12,24		
	14,35	7,24	14,13	6,66	6,76	18,00	16,10
	0,34	0,53	0,24	0,63	0,76	0,28	0,23
	13,45	10,02	11,28	10,13	9,73	10,80	12,46
	1,00	0,67	0,35	3,92	0,76	0,41	0,71
	0,75	0,30	0,45	1,69	0,19	1,05	3,0
	1,12	1,56	1,13	0,20	0,32	0,20	0,15
	-	-	-	-	-	0,06	-
	-	-	-	1,32	1,68	4,18	2,50
	100,79	100,41	96,20	99,80	99,62	99,81	99,17
	F 1,28	F 0,07	F 0,40	WO <sub>3</sub> 0,88	WO <sub>3</sub> 0,72	F 1,32	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,12
	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,11	Cl 0,12	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,26	Mo 0,01	Mo 0,01		
		H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,10		S 0,07	S 0,07		

таблицы)

	41	42	43	44	45	46	47
	36,02	35,90	39,98	38,00	37,40	38,43	36,72
	1,20	1,20	0,80	0,53	0,54	0,53	0,07
	16,80	16,20	17,80	15,08	16,14	15,83	17,03
	7,63	8,40	7,92	4,40	3,22	2,65	1,59
	15,40	15,60	14,10	2,33	2,31	2,63	2,30
	10,20	10,10	7,40	2,52	2,22	3,14	2,46
	0,15	0,35	0,12	0,23	0,25	0,78	0,14
	0,86	0,65	0,70	32,60	34,73	34,41	35,36
	1,02	1,10	1,22	0,16	-	0,07	0,10
	8,41	7,40	8,30	0,36	-	0,03	-
	0,92	1,85	1,09	He обн.	-	-	-
	-	-	-	-	-	0,07	-
	-	-	-	0,26	2,13	1,0	-
	99,40	100,04	100,16	99,83	100,51	99,39	100,13
	F 0,70	F 0,35	F 0,20	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,69	F 1,50	SO <sub>3</sub> 0,1	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,11
	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,41	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,74	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,61	SO <sub>3</sub> 0,67	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,60		
					H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> 0,07		

26, 28, 31, 34–38 относятся к Северному участку рудного поля, остальные – к Главному рудному телу и его флангам. Ан. 1а, 2а, 16а приведены для сравнения собственно скарных пироксенов и граната, ан. 23 – альмандин-спессартиновый гранат из лейкократового гранита.

щая околоскарновая порода сложена лабрадором до № 68 и салитом (30–35% *Hed*) и имеет тонкозернистую роговиковую структуру при массивной или слабо полосчатой текстуре. Периферическая темно-зеленая зона прожилков состоит из удлиненных плеохроирующих в светло-зеленых тонах призм амфибола с железистостью 60–65%, андезина № 30–35, кварца, реликтовых редких зерен пироксена. Во внутренней части этой зоны наблюдается невыдержанная по простиранию прерывистая зона, в которой вместо амфибола развит зеленовато-коричневый биотит, а плагиоклаз более кислый (№ 25). Светлый прожилок имеет в центральной части существенно кварцевый состав и отделяется от внешних зон кварц-плагиоклазовой оторочкой с еще более кислым плагиоклазом. Вкрапленность молибдошеелита, очень мелкая и редкая, приурочена исключительно к центральным зонам.

Темные, часто симметрично зональные метасоматические прожилки кварц-биотит-плагиоклазового, кварц-амфибол-биотит-плагиоклазового состава мощностью до 10 см в биотитовых роговиках (см. рис. 2, а, з) особенно часты на контактах с породами повышенной основности — ультраосновными и "грондземитами". С ними иногда связаны промышленные содержания вольфрама.

Биотитовый роговик, состоящий из кварца, кислого плагиоклаза, калиевого полевого шпата, биотита, небольшого количества мусковита, по резкой границе замещается плагиоклаз-биотит-кварцевой породой, причем количество биотита, замещающего калиевый полевой шпат и мусковит, заметно увеличивается. В этой, а часто и в следующей зонах прослеживается реликтовая подосчатость исходного роговика (см. рис. 2, з) и сохраняется обломочная форма зерен кварца. В разных местах (по-видимому, в зависимости от исходного состава роговиков) внутренние зоны различны. В одних случаях в середине прожилков биотит образует псевдоморфозы по агрегатам зерен плагиоклаза предыдущей зоны, поэтому количество биотита резко увеличивается, а порода приобретает кварц-биотитовый состав. Интересно, что в направлении центральных зон показатели преломления и железистость биотита уменьшаются:  $n_g$  от 1,639 до 1,622;  $F$  от 25 до 17. Эта зона окружает прерывистую существенно кварцевую зону с реликтивными чешуйками хлоритизированного биотита. В других случаях зона слабой биотитизации окаймляет кварц-плагиоклазовые прожилки, смещающиеся в осевой части существенно кварцевыми. Плагиоклаз в метасоматитах по биотитовым роговикам — олигоклаз № 15–23.

Лейкократовые гранитоиды пересечены штокверком разнообразно ориентированных метасоматических жил мощностью до 2–3 см, редко больше, существенно кварц-плагиоклазового состава, к центральной части которых обычно приурочены маломощные и невыдержанные кварцевые прожилки (см. рис. 2, а). Шток лейкократовых гранитоидов ("Паук") в значительной степени замещен метасоматитами, среди которых наблюдаются реликтовые теневые участки неизмененных гранитов. Кроме кварца и плагиоклаза, в метасоматитах встречаются в качестве аксессуарных минералов биотит, часто амфибол, иногда пироксен, по-видимому, в связи с вариациями состава исходных гранитоидов.

Особое положение занимают метасоматиты, развитые по самым бедным кальцием гранитам, содержащим спессартин-альмандинный гранат (см. таблицу, ан. 24). Зональность их обычна для биотитового типа метасоматитов: 0) гранатсодержащий биотитовый лейкократовый гранит; 1) кварц + плагиоклаз + биотит; 2) кварц + плагиоклаз; 3) кварц. Метасоматическое замещение гранитов начинается с плагиоклазовых оторочек с чешуйками биотита вокруг зерен граната. Биотит метасоматитов приобретает зеленоватые оттенки в отличие от биотита гранитов, плеохроирующего в красновато-коричневых тонах. Плагиоклаз этих метасоматитов имеет наиболее кислый состав (№ 5–15).

В ультраосновных породах метасоматиты сложены флогопитом, тремолит-актинолитовыми амфиболом и тальком и образуют мощные (до нескольких метров) жило- или линзоподобные тела с расплывчатыми границами. Намечается следующая метасоматическая зональность: 0) серпентинизированный перидотит или

дунит; 1) тальк + актинолит + флогопит; 2) флогопит + актинолит ± кварц; 3) флогопит + кварц; 4) кварц. Ко всем зонам приурочена убогая, а к центральным — иногда обильная вкрапленность крупных зерен шеелита. Молибденит более характерен для внешних зон.

По скарнированным мраморам и на контакте мраморов и скарнов развиты везувиан-волластонитовые метасоматиты в виде линзообразных залежей мощностью иногда несколько метров. В парагенезисе с волластонитом и везувианом встречается пироксен или гроссулярный гранат. Очень редко отмечается ассоциация волластонита с лабрадор-битовнитом № 70—75. Особенности минерального состава и зональность этого типа метасоматитов недостаточно изучены. К везувиан-волластонитовым метасоматитам приурочена вкрапленность молибденита, реже молибдошеелита.

Одинаковые возрастные отношения рассматриваемых метасоматитов с другими метасоматическими и гидротермальными образованиями и приуроченность ко всем ним вкрапленности рудных минералов указывают на их формирование в одну стадию. Их синхронность доказывается последовательной сменой минерального состава выдержанных по простиранию метасоматических прожилков, пересекающих различные породы. Например, один и тот же прожилок в скарнах сложен гранатом, пироксеном, плагиоклазом и кварцем; при переходе в околоскарновую породу исчезает гранат, а в биотитовой роговике он имеет биотит-кварц-плагиоклазовый состав. Подобные отношения можно видеть на зарисовке штуфа (см. рис. 2), где существенно кварц-плагиоклазовый прожилок в граните сменяется по простиранию кварцевым прожилком с биотитовой оторочкой в роговике и зоной амфиболитизации в околоскарновой породе. Таким образом, различный минеральный состав метасоматитов обусловлен химическим составом исходных пород и имеет фациальный характер.

#### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

Главные минералы метасоматитов — плагиоклаз, кварц, пироксен, амфибол, биотит, гранат, волластонит, везувиан, тальк; второстепенные — апатит, флюорит, сфен, ортит. Рудные минералы представлены молибдошеелитом, шеелитом и молибденитом. Ниже приведены типоморфные особенности большинства главных и рудных минералов.

**П л а г и о к л а з** — характерный и широко распространенный минерал, присутствующий практически в метасоматитах всех фациальных типов за исключением волластонит-везувиановых. Плагиоклаз встречается во всех зонах метасоматических колонок, но по направлению к внутренним зонам его содержание увеличивается. Обычны таблитчатые, двойникованные по альбитовому и альбит-экстерельскому закону зерна размером до 0,8 мм. Состав плагиоклаза меняется от альбита № 4 до битовнита № 75 в зависимости от парагенетической ассоциации. В парагенезисе с биотитом встречаются плагиоклазы № 4—35, с амфиболом — № 35—40, с пироксеном — № 40—53, с пироксеном и гранатом — № 50—55, самый основной плагиоклаз № 64—75 обнаружен в редких парагенезисах с гранатом и волластонитом. Эти парагенетические особенности выдерживаются во всем рудном поле. По составу плагиоклазы метасоматитов отличаются от плагиоклазов пород, за счет которых они образовались. Плагиоклаз пироксен-плагиоклазовой околоскарновой породы представлен лабрадором или битовнитом № 50—75. В результате изменения плагиоклаз становится более кислым (андезит-лабрадор № 40—53). Для плагиоклаза, развитого по биотитовым роговикам, наблюдаются обратные соотношения — новообразованный плагиоклаз более основной, чем плагиоклаз исходных пород. Уникальной особенностью плагиоклаза рудоносных метасоматитов Тырнауза является их промежуточная степень упорядоченности. Так, угловое расстояние между пиками (131) и (131) для плагиоклазов № 10 из метасоматически измененных лейкократовых гранитоидов равно 1,37—1,68, для плагиоклаза № 30 из метасоматических прожилков в биотитовых роговиках —

1,78 (определения Т.И. Шекиной). Эти величины соответствуют изотерме 550°C синтеза плагиоклазов [10].

**Пироксен** — характерный минерал метасоматитов, развитых по скарнам и околоскарновым породам. Для зон интенсивного изменения типичны темно-зеленые призматические идиоморфные кристаллы размером до 1,5–2 мм, иногда образующие сростки, похожие на друзы, во внешних зонах метасоматитов — зернистые агрегаты изометричных ксеноморфных зерен размером 0,2–0,5 мм. По составу пироксены относятся к ферросалитам и геденбергитам с 68–93% геденбергитовой и до 5% иогансенитовой составляющих ( $n_g = 1,734–1,743$ ;  $n_p = 1,708–1,718$ ;  $cNg = 39–48^\circ$ ; по  $Np$  — зеленоватый, почти бесцветный, по  $Ng$  — до темно-зеленого); глиноземистость пироксена — до 15–18% (по-видимому, завышена из-за нечистоты отобранного материала). Содержание Mn увеличивается, а Al, как правило, уменьшается с ростом железистости. Наиболее железистые пироксены ассоциируют с гранатом, менее железистые, но более глиноземистые — с плагиоклазом, а в ассоциации с везувианом и волластонитом пироксен имеет наименьшую железистость при умеренных содержаниях Al. Составы пироксенов скарнов и метасоматитов близки; однако при сравнении минералов, отобранных из одного образца, выясняется, что в скарновых пироксенах меньше содержание Mn и Fe и практически такое же Al (см. таблицу, ан. 1, 1а, 2, 2а).

**Гранат** развит во внешних зонах аполоскарновых метасоматитов, а также образует оторочки кварцевых жил в мраморах. Наблюдается в агрегатах в виде изометричных ксеноморфных зерен размером в десятые доли миллиметра. Цвет его коричневатый или красно-бурый до ярко-красного. Встречаются изотропные и слабо анизотропные разновидности. В составе гранатов преобладает гроссуляровая составляющая (55–70%), содержание андрадитовой — 15–42%, суммы пиральспитовых — 4–15%, причем последняя возрастает с уменьшением железистости. Показатели преломления в 1,749 до 1,819;  $a_0 = 11,85–11,94 \text{ \AA}$ . Железистость граната отчетливо зависит от минеральной ассоциации. В парагенезисе с волластонитом развиты наиболее гроссуляровые гранаты. В ассоциации с плагиоклазом и пироксеном его железистость, по-видимому, постоянна: по многочисленным определениям показателя преломления — около 17%, по параметру элементарной ячейки  $F = 23\%$ . В парагенезисе граната с везувианом установлена максимальная для метасоматитов его железистость (40–45%). Составы гранатов метасоматитов и скарнов имеют область перекрытия. Однако при сравнении нескольких анализов из одного образца видно, что гранаты метасоматитов более железистые, в них больше общее содержание пиральспитовой составляющей за счет спессартиновой и особенно альмандиновой, но несколько меньше пироповой (см. таблицу, ан. 16, 16а).

**Амфиболы** встречаются в метасоматитах, развитых по биотитовым роговикам, околоскарновым породам и гипербазитам. Характеризуются большими углами оптических осей, малыми углами угасания  $cNg$ , окраской в голубовато-зеленых тонах, нормальной схемой абсорбции  $Ng \geq Nm > Np$ . Их состав меняется (см. таблицу, ан. 27–36) от тремолит-актинолитов с небольшой примесью глаукофан-рибекитового минала (в ультраосновных породах) до амфиболов, промежуточных между актинолитами и гастингситами. С увеличением вхождения в четвертичную координацию алюминия двухвалентные металлы все больше замещаются трехвалентными и титаном в группе Y, кальций в позиции X — одновалентными щелочными катионами, и железистость увеличивается от 20 до 85.

**Биотит** — обычный минерал метасоматитов, развитых по биотитовым роговикам ("биотитизация биотитовых роговиков" около прожилков), ультраосновных пород, лейкократовых гранитов, изредка околоскарновых пород. Таблички и чешуйки биотита достигают десятых долей миллиметра. Окраска биотита менее интенсивная, чем во вмещающих роговиках, и к центральным частям метасоматических жил становится все бледней, что обусловлено уменьшением его железистости. Состав биотитов меняется от флогопит-аннитов с железистостью 28–56% до типичных истонит-сидерофиллитов с железистостью 56–67%. Первые разви-

ты в метасоматитах по ультраосновным породам, ассоциируют с актинолитовым амфиболом, иногда тальком, кварцем, апатитом. Вторые встречаются в биотитовых роговиках в ассоциации с кварцем, олигоклаз-андезином, роговой обманкой, сфеном. Во всех анализах (см. таблицу, ан. 38—44) обнаруживается дефицит в группе (ОН) + F. В биотитах отмечается примесь натриевой (парагонитовой), а также кальциевой составляющих, причем первая более характерна для глиноземистых, а вторая — для флогопит-аннитовых биотитов.

**Везувиан** встречается в жилах и телах сложной морфологии с незначительной вкрапленностью молибдошеелита, развитых исключительно по экзоскарнам и скарноидам. Обычно он замещает минералы (особенно гранат) скарнов и ассоциирует с волластонитом, поздними генерациями пироксена и (или) граната, флюоритом и редко с кварцем. Железистость везувиана практически постоянная, несколько меняется его глиноземистость (см. таблицу, ан. 45—48).

**Волластонит** — обычный минерал метасоматитов, развитых за счет экзоскарнов и скарнированных мраморов. Он образует агрегаты таблитчатых или тонкоигловчатых зерен вместе с везувианом, пироксеном, гранатом, очень редко с плагиоклазом. По предварительным данным, наряду с волластонитом, близким по составу к теоретическому, широко развиты марганцевые и железистые разновидности, большая часть которых относится скорее всего к более поздним генерациям.

**Кварц** — характерный и широко распространенный минерал метасоматитов, особенно внутренних зон. Обычны изометричные ксеноморфные зерна размером 0,2—1 мм. По сравнению с кварцем всех более поздних метасоматических и гидротермальных образований он обладает наименьшими параметрами элементарной ячейки ( $c_0 = 5,4043$ ;  $a_0 = 4,9146$ ), что связано с вхождением в его структуру Al. Последнее подтверждено спектрами ЭПР. Спектры термовысвечивания кварца метасоматитов обладают тремя пиками, в более поздних образованиях их число уменьшается, а высокотемпературные (310—360°C) отсутствуют. Глубина центров захвата (энергия активации) кварца метасоматитов больше, чем во всех других гидротермальных образованиях, и равна  $1,60 \pm 0,15$  эв.

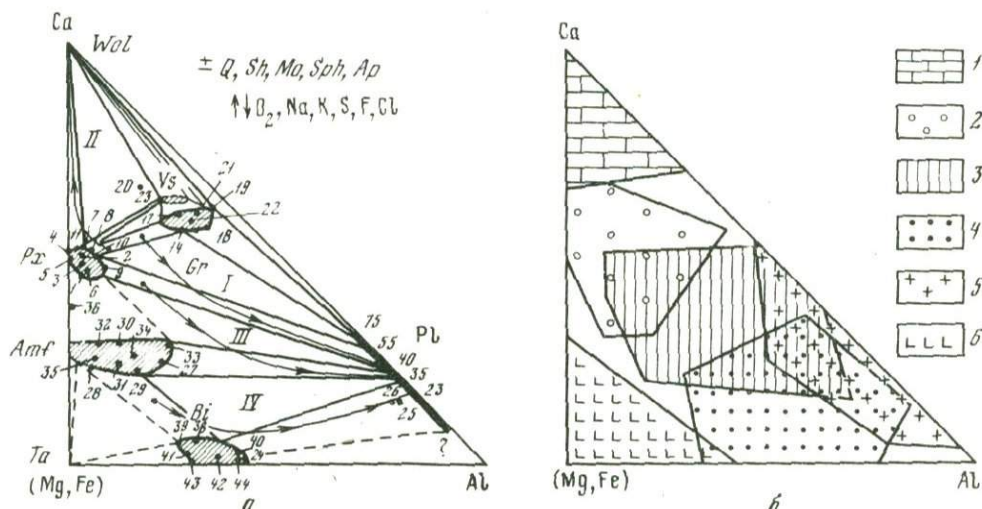
**Шеелит, молибдошеелит** — главнейшие рудные минералы месторождения. Они преобладают в центральных частях зон метасоматитов, где образуют хорошо оформленные дипирамиды размером 0,2—1 мм, редко больше. Характерна их приуроченность к зернам пироксена. Во внешних зонах метасоматитов шеелит образует вкрапленность мелких изометричных ксеноморфных зерен. Окраска зерен шеелита светло-серая, серая до почти черной за счет микроворостков молибденита. Состав варьирует от почти чистого  $\text{CaWO}_4$  до молибдошеелита с 20% повеллитовой составляющей. Ранее [5] была описана зональность состава молибдошеелита в рудных телах, связанных с градиентами температуры, а возможно, и фугитивности серы. Зональность была выявлена в тех рудных телах, где резко преобладала пироксен-плагиоклаз-кварцевая ассоциация. Как было показано, подобная зональность, но уже с иным составом молибдошеелита возможна и для других минеральных ассоциаций. Особенно наглядно зависимость состава шеелита от минеральной ассоциации прослеживается там, где на небольших расстояниях резко меняется тип метасоматитов. Например, в Северо-западном скарне содержание  $\text{CaMoO}_4$  в шеелите возрастает в следующем ряду ассоциаций: биотит-амфиболовая < пироксен-плагиоклазовая < волластонит-везувиановая, т.е. вместе с увеличением отношения Ca/Al в метасоматитах. Вероятно, с этим связана высокая молибденистость шеелита в Слепой залежи, где вследствие переменяемости экзо- и эндоскарнов развиты в основном два типа метасоматитов: волластонит-везувиановый и в меньшей степени кварц-пироксен-плагиоклазовый. Уместно заметить, что для волластонит-везувиановой ассоциации отчетливо выявляется закономерное увеличение содержания повеллитовой составляющей в молибдошеелите с глубиной: от 6%  $\text{CaMoO}_4$  на 4 горизонте до 20% — на 12. Это аналогично выявленной ранее вертикальной зональности в Главном рудном теле и рудной

залежи Северо-западного скарна [5]. Попытки выявить закономерности изменения состава шеелита по валовым пробам, включающим обе ассоциации, оказались неудачными. В зональных околожильных телах метасоматитов молибдошеелит приурочен к внешним, а шеелит с малым содержанием молибдена — к внутренним, наиболее интенсивно измененным зонам. Зерна шеелита внутренних зон обычно неоднородны по составу: центральная часть представлена молибдошеелитом, а внешняя каемка — чистым шеелитом.

Молибденит образует вкрапленность чешуйчатых кристаллов и розеток, приуроченных к внутренним зонам метасоматитов, обычно вместе с чистым шеелитом, плагиоклазом и кварцем. Кроме того, молибденит развит в виде мельчайших чешуек в темно-сером молибдошеелите, где он приурочен к тонким трещинам, параллельным пинакoidу. Все молибдениты, по данным электронографии (определения лаборатории электронографии ИГЕМ АН СССР), соответствуют поли типу 2Н.

### ДИАГРАММА СОСТАВ — ПАРАГЕНЕЗИС

Выше рассмотрены характерные парагенетические ассоциации минералов послескарновых метасоматитов, установлена связь их минеральных типов с исходным составом вмещающих пород и составов минералов с минеральными ассоциациями. Эти закономерности могут быть наглядно изображены на диаграмме состав — парагенезис с координатами Ca — Al — (Mg, Fe) (рис. 3). Почти все парагенезисы сложены минералами, насыщенными кремнеземом, а в большинстве из них присутствует кварц. Исключение составляют некоторые метасоматиты по экзоскарнам и мраморам. В качестве избыточных (обособленных) минералов могут быть также выделены рудные (шеелит, молибденит) и акцессорные (сфен и апатит), присутствие которых связано соответственно с W, Mo, Ti, P. Натрий является вполне подвижным компонентом в эту стадию на всей площади месторождения, что ясно следует из широко распространенных явлений замещения калиевого полевого шпата и плагиоклаза вмещающих роговиков, гранитов и околоскарновых пород плагиоклазом метасоматитов. Вполне подвижное поведение кислорода выявляется при анализе зональности апоскарновых метасоматитов и доказывается, в частно-



Р и с. 3. Диаграмма состав — парагенезис послескарновых метасоматитов Тырынауза (а) и окомуренные по данным более 500 анализов составы исходных для них пород (б)

1 — скарнированные мраморы; 2 — скарны; 3 — околоскарновые породы; 4 — биотитовые роговики; 5 — гранитоиды; 6 — ультраосновные породы; I — метасоматиты по скарнам; II — по мраморам; III — по околоскарновой породе; IV — по биотитовым роговикам. Цифры на диаграмме — номера анализов минералов в таблице. Стрелками показано изменение состава метасоматитов от внешних зон к внутренним

сти, образованием псевдоморфоз пироксена (с плагиоклазом) по гранату, в которых пироксен избирательно замещает андрадитовые, а плагиоклаз — более гроссуляровые каймы зональных зерен граната. Построенная диаграмма отражает все без исключения выявленные выше закономерности, чем доказывается правильность выбранных координат, в частности условное объединение магния и суммы железа в один компонент.

На диаграмме состав — парагенезис четко выделяются основные минеральные типы, которые могут рассматриваться как литологические фации метасоматитов, образовавшиеся за счет различных исходных пород: пироксен-плагиоклазовая (по скарнам, частично околоскарновым породам), волластонит-везувиановая (по экзоскарнам и мраморам), биотитовая (по биотитовым роговикам и многим гранитоидам) и амфиболовая (по околоскарновым породам, некоторым роговикам, ультраосновным породам). Фаціальность метасоматитов особенно наглядна при сопоставлении их минерального состава с химическим составом вмещающих пород. На рис. 3, б выделены области составов главнейших горных пород (исходных для метасоматитов) месторождения по данным около 500 силикатных анализов, пересчитанных на соотношения тех же инертных компонентов. Стрелками на диаграмме показано изменение минерального состава и соотношения инертных компонентов в главнейших типах метасоматической зональности; по мере увеличения интенсивности процесса происходит последовательный вынос из пород оснований — окиси кальция, затем окислов магния и железа и относительное обогащение их глиноземом.

### АНАЛИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

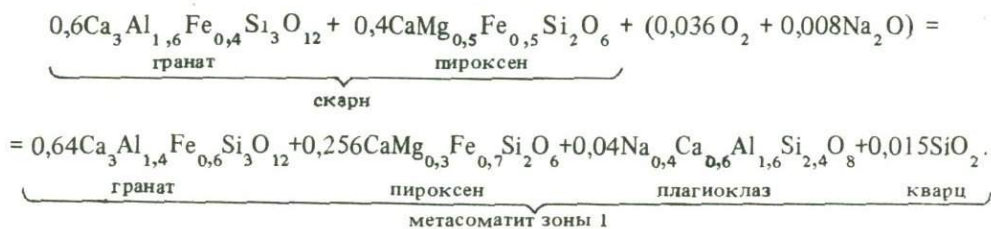
Послескарновые метасоматиты Тырнауза не имеют аналогов. Необычны в них парагенетические ассоциации "скарновых" минералов — геденбергита, волластонита, гроссулярового граната, а также основного плагиоклаза с кварцем и рудными минералами; ряд особенностей порообразующих и рудных минералов, в частности неполная упорядоченность плагиоклазов, широкое развитие молибдосеелитов и др.

Образование послескарновых метасоматитов — весьма существенный момент в истории формирования месторождения. На границах зон проявляются замещение граната и калиевого полевого шпата плагиоклазом, пироксена — амфибола — биотитом, подкисление плагиоклаза, замещение всех минералов кварцем. Заметим, что в предшествующем скарновом процессе тенденции противоположны: кварц роговиков и гранитов замещается пироксеном, амфибол и биотит — пироксеном, плагиоклаз околоскарновых пород — гранатом, повышается основность (возникает обратная зональность) плагиоклаза. Такая же направленность характерна и для более поздних процессов: замещение кварца калиевым полевым шпатом, биотитом, хлоритом, иногда волластонитом.

Общей особенностью всех фаций метасоматитов является правильная симметричная околотрецинная зональность (или по крайней мере проявленная тенденция к ней) с четкими границами между зонами, особенно внутренними. В метасоматической колонке каждой фации ступенчато уменьшается число минералов. Центральная зона — это обычно зона полного окварцевания.

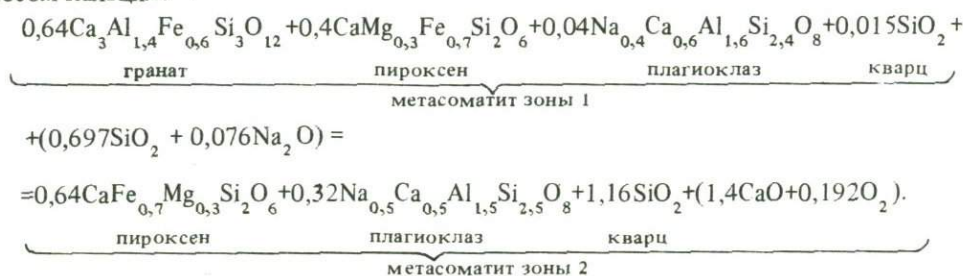
Рассмотрим более детально зональность апоскарновой фации. Внешняя зона метасоматита, развитая непосредственно по исходному пироксен-гранатовому скарну, сложена перекристаллизованными гранатом и пироксеном, имеющими более железистый состав, чем в скарне, небольшим количеством плагиоклаза № 60 и кварца; нередко присутствуют сфен, апатит, молибдосеелит, молибденит. Как и во всех следующих зонах, постоянство текстур вмещающих скарнов и широкое развитие псевдоморфоз доказывают сохранение объема при метасоматозе. Таким образом, исключая обособленные Ti, P, W, Mo, формирование внешней зоны метасоматитов моделируется изохорно-изотермической системой с тремя инертными компонентами. Одна из фаз является избыточным вполне подвижным минералом. Анализ парагенезисов показывает, что этими инертными компонентами могут быть

Al, Ca, (Mg, Fe), Si. Были испробованы все четыре возможных варианта расчета состава исходной породы на минеральный состав зоны. При расчетах по схемам с вполне подвижным поведением Ca, Al, (Mg, Fe) либо получаются абсурдные результаты, либо коэффициенты не соответствуют реальному количественно-минеральному составу. При инертных Al, Ca, (Mg, Fe) (кварц – избыточный вполне подвижный минерал) реакция приобретает следующий вид:



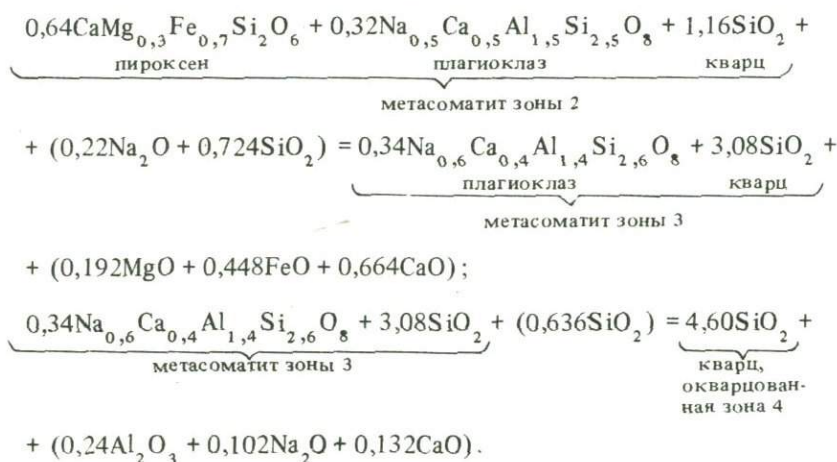
Коэффициенты в левой части реакции (определяющие объем, на который ведется расчет) соответствуют реальному количественно-минеральному составу исходного скарна. Коэффициенты правой части находятся в хорошем соответствии с составом метасоматита зоны 1 ("темных скарнов"). Из реакции следует, что образование зоны происходит почти изохимически. Можно отметить привнос железа и его окисление, компенсирующееся выносом магния, а также незначительный привнос натрия и вынос кремнезема, что согласуется с балансом вещества по данным химических анализов горных пород.

Образование зоны 2 (кварц-пироксен-плагноклазового метасоматита) моделируется изохорной реакцией с переходом во вполне подвижное состояние и выносом кальция:



Другие варианты расчета (с вполне подвижным Al или (Mg, Fe) противоречат природным соотношениям. Как и в предыдущем случае, отмечается хорошее соответствие реакции с изменениями количественно-минерального состава и химизма пород.

Реакции образования внутренних зон с последовательным переходом во вполне подвижное состояние и выносом Mg, Fe и Al рассчитываются однозначно:



В зоне 3 часто отмечается сфен, отсутствующий в зоне 4.

Таким образом, намечается следующий ряд подвижности компонентов при метасоматозе:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , Si, Ca, (Mg, Fe), Ti, Al. Вместе с отмеченными выше общими особенностями метасоматитов установленная в результате анализа зональности направленность химизма процесса, последовательный вынос из пород оснований — Mg, Ca, Fe, Na, Ti, Al, перераспределение во внешних и привнос во внутренние зоны кремнезема вплоть до полного окварцевания позволяют однозначно отнести все рассмотренные фации к одной формации кислотного выщелачивания. По физико-химическим условиям образования она наиболее близка к формации кварц-полевошпатовых метасоматитов [2, 3, 7], отличаясь более высокой температурой.

Вместе с тем уже предварительные данные позволяют считать, что в горизонтальном и вертикальном направлениях в рудных телах и от одного рудного тела к другому в рудном поле существует моноасцентная зональность метасоматитов. Последняя выражается прежде всего в закономерных изменениях соотношений составов сосуществующих минералов и является следствием пространственных градиентов физико-химических условий. Очень чувствительным индикатором этих градиентов оказался состав молибдошеелита в определенных парагенезисах [1].

## ВЫВОДЫ

1. Выделена формация послескарновых продуктивных метасоматитов Тырнауза. Обосновано ее отнесение к стадии кислотного выщелачивания. Показана ее близость при более высокотемпературных условиях образования к формации кварц-полевошпатовых метасоматитов. Авторы считают, что подробное описание ряда уникальных особенностей минералогии, петрографии и зональности послескарновых метасоматитов Тырнауза представляет интерес.

2. Выделены фации метасоматитов, определяющиеся составом вмещающих пород, в частности соотношением в них инертных компонентов — окислов Ca, Al, Mg и Fe.

3. Установлены закономерности распределения рудных минералов — молибденита, шеелита и молибдошеелита, а также состав последнего в зонах метасоматических колонок. Показано закономерное увеличение содержания повеллитового минала в молибдошеелите при увеличении соотношения Ca/Al в породах, т.е. в различных литологических фациях метасоматитов. Эти факты вместе с ранее описанной моноасцентной зональностью определяют сложную диалектику изменчивости состава молибдошеелита и позволяют сделать вывод об отложении рудных минералов в процессе формирования послескарновых метасоматитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Граменицкий Е.Н., Кононов О.В. К геохимии Мо и W в скарново-рудном процессе (на примере месторождения Тырнауза). — В кн.: *Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов*. Т. 1. М., "Наука", 1971.
2. Жариков В.А. Кварц-полевошпатовые метасоматиты в скарновых месторождениях. — Докл. АН СССР, 1961, 138, № 3.
3. Жариков В.А., Власова Д.К. Околорудные изменения и оруденение в скарнах Майхуры. — В кн.: *Минеральные месторождения*. Доклады сов. геологов на XXIV сессии МГК. М., "Наука", 1972.
4. Кононов О.В. О поведении вольфрама и молибдена в процессе формирования Тырнаузского скарнового месторождения. — Вестн. МГУ, геология, 1958, № 3.
5. Кононов О.В., Граменицкий Е.Н. Зональность молибден-вольфрамового оруденения Тырнаузского месторождения (Северный Кавказ). — Геол. рудн. месторожд., 1972, № 1.
6. Пэк А.В. Геологическое строение рудного поля месторождения Тырнауза. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 56.
7. Рехарский В.И. Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М., "Наука", 1973.
8. Родзянко Н.Г., Нефедов Н.К., Свириденко А.Ф. Редкометалльные скарны Тырнауза. М., "Недра", 1973.
9. Хрущов Н.А. Тырнауза. — Сов. геология, 1958, № 2.
10. Ebrhard E. Zur Synthese der Plagioklasse. — Schweiz. Miner. Petr. Mitt., 1967, 47, N 1.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ $\text{CO}_2$ ДО 2500 БАР И 1100°К

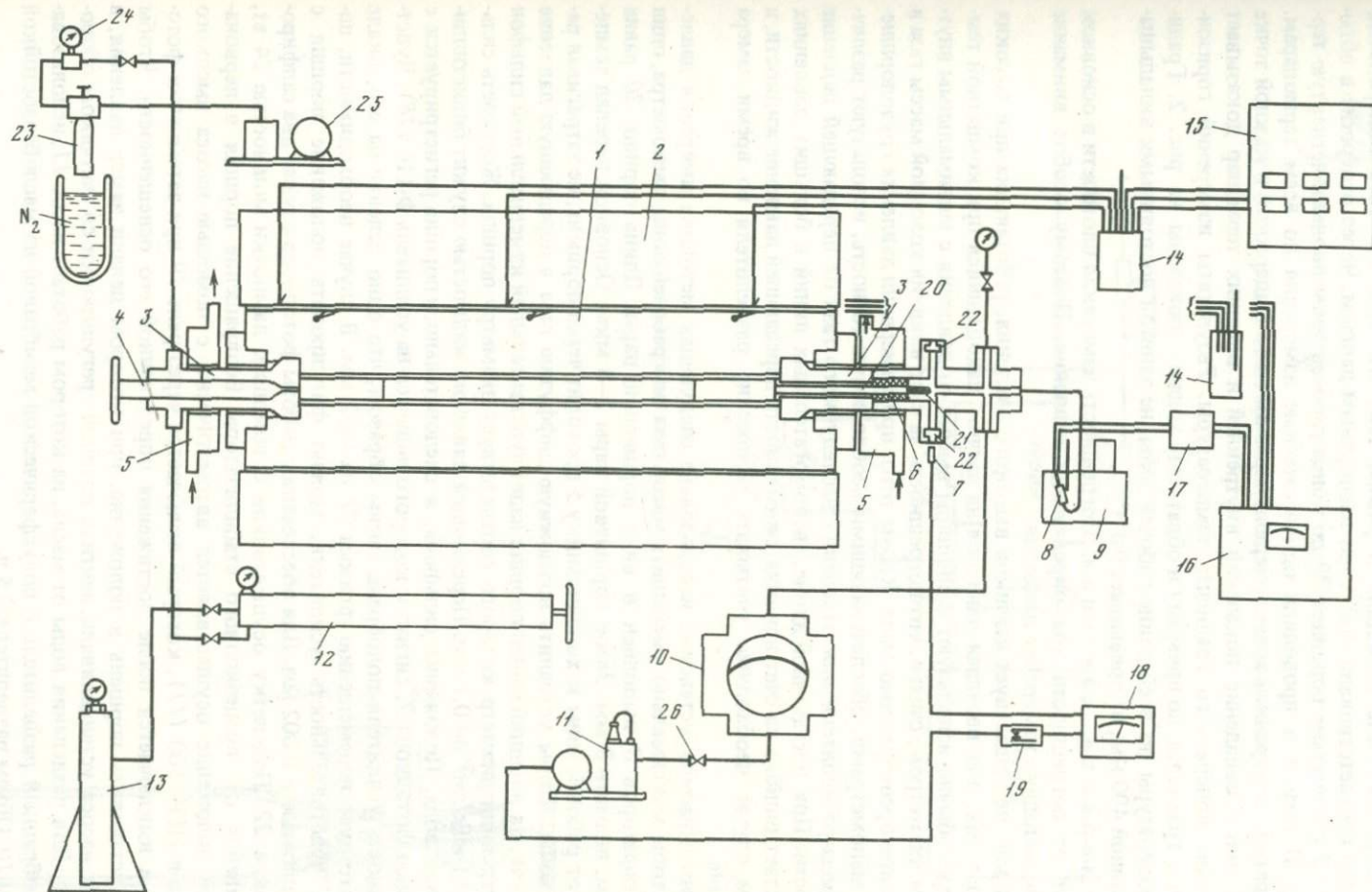
Термодинамические свойства  $\text{CO}_2$ , необходимые для расчета многих реакций минералообразования, вычисляются обычно из экспериментальных данных по сжимаемости. Существует довольно много работ по изучению  $P - V - T$  свойств  $\text{CO}_2$ . Однако трудно согласовать данные различных авторов для получения достаточно надежных и точных результатов в области 290–1200°К и 1–2500 бар, т.е. в районе наибольших приращений отклонений свойств  $\text{CO}_2$  от законов идеальных газов. Наиболее надежные цифры [1] относятся, к сожалению, только к области до 600 бар. Данные Дж. Кеннеди [2], охватывающие интервал до 1400 бар, имеют систематические погрешности, связанные с методикой проведения эксперимента.

**Описание установки.** Для измерения плотности  $\text{CO}_2$  при высоких давлениях и температурах разработана следующая методика. Пьезометр выполнен безбалластным, с безградиентной рабочей зоной. Давление измеряли во всем интервале высокоточным полупроводниковым датчиком давления с погрешностью 0,06%. Количество газа определяли взвешиванием в специальных титановых ампулах. Для исключения погрешности за счет термического и барического пьезометра применен метод "вытеснения". Сущность метода заключается в следующем. На каждой изотерме проводили две серии измерений давления по мере уменьшения количества газа в пьезометре: без вкладыша и со вкладышем известного объема. Плотность устанавливали по отношению разности количества газа при определенном давлении к объему вкладыша. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

**Пьезометр** 1 изготовлен из жаропрочного коррозионно-стойкого сплава ЭП-199 ВД на никелевой основе. Наружный диаметр пьезометра 110 мм, внутренний 14 мм. Длина внутренней полосы 550 мм. Объем рабочей зоны около 70 см<sup>3</sup> с учетом постоянных вкладышей из чистого никеля, расположенных в концах внутренней полости пьезометра.

Пьезометр нагревали с помощью трехсекционной печи сопротивления с мощной наружной теплоизоляцией. Секции печи расположены таким образом, что две концевые секции обеспечивают нагрев на расстоянии 100 мм с каждой стороны от рабочей зоны пьезометра. Напряжение на каждую секцию подавали независимо и регулировали отдельным комплектом регуляторов ВРТ-3. Горячие спаи регулирующих платино-платинородиевых термопар расположены между витками нагревателей в центральной части каждой секции. Это обеспечивает более точное термостатирование пьезометра, так как погрешности регулирования температуры сглаживаются большой массой пьезометра. Холодные спаи регулирующих термопар помещены в сосуд Дьюара с тающим льдом 14. Для термостатирования концов пьезометра в холодильники 5 подавали воду из термостата U-10, температуру которой поддерживали равной +14°С с погрешностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Как показал опыт, изменение температуры воды на 1–2°С ведет к нарушению режима нагревания пьезометра. Нагреватель обеспечивает термостатирование пьезометра по всей длине рабочей зоны с погрешностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  в течение 30 час.

**Измерение температуры.** Температуру пьезометра измеряли с помощью потенциометра Р-348 класса 0,002. Датчиками служили три платино-платинородиевые термопары II класса, калиброванные в МЦМС. Горячие спаи термопар расположены над центром и концами рабочей зоны пьезометра в специально засверленных отверстиях. Холодные спаи помещены в сосуды Дьюара с тающим льдом из бидистиллированной воды. Температуру холодных



Р и с. 1. Принципиальная схема установки

1 - пьезометр; 2 - теплоизоляция печи; 3 - обтюратеры; 4 - выпускной вентиль; 5 - ходильники; 6 - сиффон; 7 - фотодиод; 8 - ячейка с датчиком давления; 9 - термостат; 10 - мембранный разделитель; 11 - насос высокого давления; 12 - газовый пресс; 13 - газификатор; 14 - сосуды Дьюара со

льдом; 15 - ВРТ-3; 16 - потенциометр Р-348; 17 - магазины сопротивлений; 18 - усилитель Ф-116; 19 - реле; 20 - поршень; 21 - флажок сиффона; 22 - сапфировые окна; 23 - титановая ампула; 24 - мановакуумметр; 25 - форвакуумный насос; 26 - вентиль выпуска масла

спаев контролировали ртутными термометрами с погрешностью  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Погрешность измерения температуры пьезометра  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

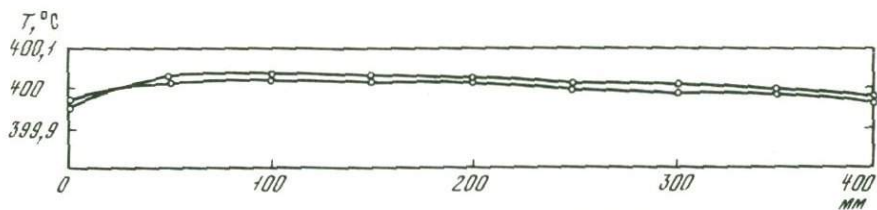
**Измерение градиента.** Проверку градиентов осуществляли следующим образом. Печь выводили в режим так, что ЭДС все трех контрольных термопар соответствовали  $400^\circ\text{C}$  по паспортным данным. Через отверстие в обтюраторе 3 с вынутым поршнем 20 до конца рабочей зоны вводили четвертую термопару II класса и проводили одновременные измерения по всем термопарам. Температуру внутренней зоны замеряли через 10 мм с выдержкой в каждой точке по 20 мин. Совпадение показаний внутренней и внешних термопар доказывает отсутствие поперечного градиента температуры. Результаты измерений горизонтального градиента по прямому и обратному ходам показаны на рис. 2. Градиент температуры по всей длине рабочей зоны, не занятой постоянными вкладышами и равной 400 мм, не превышает  $0,1^\circ\text{C}$ .

**Измерение давления.** Погрешность измерения плотности в основном зависит от погрешности при определении давления. Поэтому особое внимание уделено методике измерения давления.

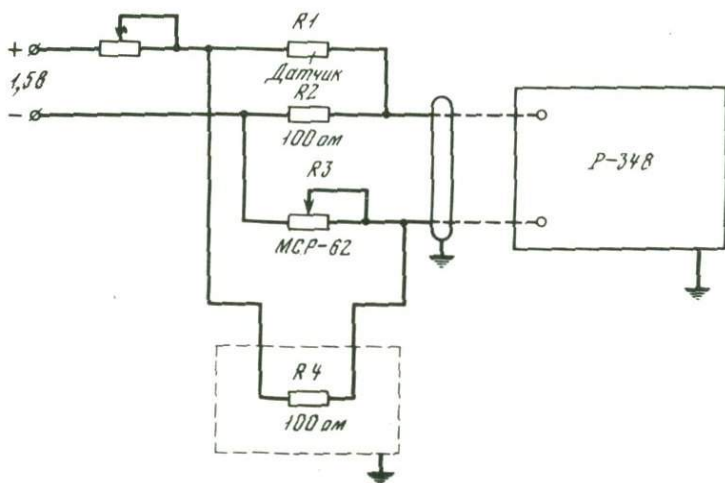
Так как не существует датчиков высокого давления, работающих при высоких температурах, для передачи давления на датчик, находящийся при комнатной температуре, обычно используют капилляры высокого давления с минимальным внутренним диаметром, считая, что погрешность за счет влияния холодной массы газа в капилляре пренебрежимо мала. Кроме того, при измерении давления грузопоршневыми манометрами, обеспечивающими необходимую точность, используют различного рода разделители для отделения исследуемого газа от передающей давление жидкости. При достаточной длине, вспомогательных линий и больших давлениях возрастает ошибка за счет влияния сжимаемости передающей давление жидкости, и в этом случае необходимо учитывать положение разделителя во время замера давления.

В описываемой установке использована следующая методика измерения давления. Чтобы максимально уменьшить массу газа вне рабочей зоны пьезометра, один из обтюраторов 3 выполнен в виде поршневой пары. Длина поршня 20 равна 140 мм, диаметр 8 мм. Зазор поршневой пары 2–3 мкм. Основной перепад температур от рабочей зоны к холодильнику 5 проходит через поршень, не затрагивая рабочей зоны. Чтобы устранить возможную диффузию газа в передающую давление жидкость, на внешний конец поршня надет чувствительный измерительный сильфон 6, внутренний диаметр которого соответствует диаметру поршня. Жесткость сильфона  $0,1 \text{ кгс/см}^2$  на  $0,1 \text{ мм}$ . Передающей давление жидкостью служит бидистиллированная вода. Положение сильфона, а следовательно, и поршня регистрируется с помощью фотодиода 7, сигнал с которого подается на усилитель Ф-116 (18). Чувствительность усилителя подобрана таким образом, что одно деление на его шкале соответствует перемещению флажка 21 на  $0,02 \text{ мм}$ . В случае необходимости, повысив чувствительность усилителя, можно фиксировать положение поршня с погрешностью  $\pm 0,002 \text{ мм}$ . Для обеспечения работы фотодиода служат два сапфировых окна 22. Подсветку осуществляли с помощью лампочки мощностью 24 вт, питающейся от прецизионного стабилизатора. Возвращение поршня в первоначальное положение осуществляется автоматически с помощью насоса высокого давления НГР-2500 (11), который включается через реле 19 при затемнении фотодиода и выключается после достижения определенной его освещенности. Чтобы точно установить поршень в положение, при котором делали замер давления, в системе насоса устанавливали вентиль плавной регулировки со счетчиком оборотов 26. Для разделения воды от масла, на котором работает насос 11, использовали мембранный разделитель с полусферической мембраной из маслобензостойкой резины 10. Объем разделителя  $0,5 \text{ л}$ .

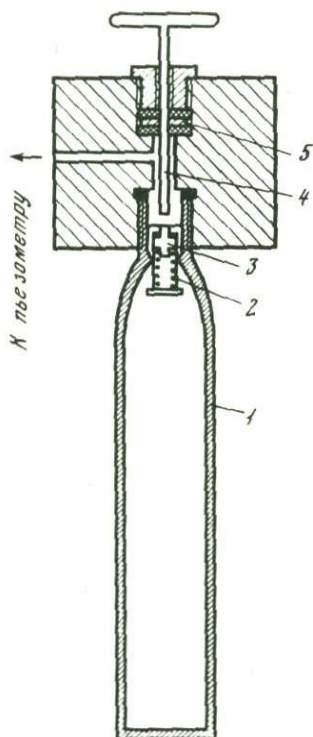
**Датчик давления.** В качестве датчика давления нами впервые применен полупроводниковый датчик на основе твердых растворов арсенид-фосфид галлия, разработанный в ГИРЕДМЕТ. Датчик представляет собой пластинку арсенид-фосфид галлия размером  $5 \times 1,5 \times 0,05 \text{ мм}$  с впаянными золотыми проводниками. При увеличении давления растет сопротивление датчика; чувстви-



Р и с. 2. Результаты измерений горизонтального градиента



Р и с. 3. Схема измерения давления



Р и с. 4. Титановая ампула с клапаном

1 - корпус; 2 - пружина; 3 - клапан; 4 - толкатель; 5 - прокладка

ность его не хуже 0,1 бар. При собственном сопротивлении датчика 177 ом изменение сопротивления его на каждые 100 бар составляет 5–8 ом, что позволяет весьма точно измерять давление. Для замеров сопротивления датчика применяли мост, плечи которого составляли: датчик давления, две образцовые катушки сопротивления по 100 ом, магазин сопротивлений МСР-62. В качестве нуля-прибора в диагональ моста включен потенциометр Р-348. Принципиальная схема измерения показана на рис. 3. Датчик многократно откалиброван с помощью грузопоршневого манометра МП-2500 класса 0,05. Воспроизводимость прямого и обратного ходов — в пределах погрешности МП-2500. Погрешность измерения давления оценивается нами в 0,06%. Датчик давления весьма чувствителен к изменению температуры, поэтому измерительная ячейка 8 с датчиком помещена в ультратермостат У-10 с дополнительной мешалкой 9, что позволило термостатировать датчик с погрешностью  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ .

**Газоанализатор.** Выпускаемый газ собирали в специальные тонкостенные титановые ампулы весом около 30 г. Ампула снабжена клапаном, позволяющим поддерживать вакуум  $10^{-2}$  мм рт. ст. и давление до 100 бар (рис. 4).

Газ, находящийся в коммуникациях, вымораживается в ампулу с помощью жидкого азота. Количество газа определяли взвешиванием ампулы с  $\text{CO}_2$  на аналитических весах АДВ-200 с погрешностью  $\pm 0,00005$  г. Зная вес отвакуумированной ампулы, можно определить вес  $\text{CO}_2$ . Перед взвешиванием и перед заполнением газом в ампуле создают вакуум до  $10^{-2}$  мм рт. ст. в течение одинакового промежутка времени. Для исследования использовали твердую пищевую  $\text{CO}_2$  чистотой 99,82%, которую помещали в газификатор 13. Для очистки от примесей перед использованием проводили три-четыре раза стравливание газа на воздух.

**Проведение опыта.** Систему противодавления заполняли водой без пузырьков. Свет, падающий на фотодиод, регулировали таким образом, чтобы показание усилителя Ф-116 соответствовало определенному значению. В течение 4–5 час с помощью насоса 25 (ВН-461 М) вакуумировали все коммуникации и внутренний объем пьезометра при открытых вентилях 26 и 4. Затем при закрытом вентиле 26 в пьезометр медленно подавали  $\text{CO}_2$  из газификатора или пресса 12. Под давлением поршень 20 выдвигается, флажок 21 перекрывает световой поток, включается насос 11, давление в системе противодавления растет до тех пор, пока поршень не возвращается в первоначальное положение, открывая свет, и насос отключается. Таким образом, в пьезометр подавали газ до достижения необходимого предварительного давления, например 70–80 бар. После этого перекрывали вентиль 4 и включали нагрев. Вывод на режим изотермы происходит за 4–5 час. Контроль за ходом нагрева пьезометра вели по трем термопарам с помощью потенциометра ЭПП-09. В процессе нагрева, по мере увеличения давления в пьезометре, насос 11 автоматически повышает давление в системе противодавления, включаясь и выключаясь в соответствии с положением поршня 20. После выхода на режим заданной изотермы температуру по всей длине пьезометра контролировали по контрольным термопарам с помощью потенциометра Р-348. В течение 3–4 час после точного выхода на режим контролировали стабильность регулирования температуры в пределах заданной изотермы по всем термопарам.

После вывода на режим давление замеряли при строго определенном положении стрелки на шкале Ф-116, регистрирующей положение поршня.

Далее с помощью выпускного вентиля плавной регулировки газ из пьезометра медленно выпускали в предварительно отвакуумированную систему газоанализатора с титановой ампулой. Выпускное отверстие в обтюраторе 3, закрываемое иглой вентиля 4, имеет диаметр 1 мм, что в сочетании со счетчиком оборотов, позволяющим при закрывании вентиля воспроизводить положение иглы, дает возможность свести до минимума нагартовку гнезда и, следовательно, изменение объема пьезометра. Для грубого контроля выпущенного газа и качества вымораживания в выпускную систему встроены мановакуумметр 24.

Одновременно с газом столь же плавно выпускали масло из разделителя 10, так, чтобы поршень находился в среднем положении. После этого вентили 4 и 26 закрывали, причем поршень подводили в положение замера, и на титановую ампулу

23 надевали сосуд Дьюара с жидким азотом. Для надежного вымораживания газа в ампулу коммуникации подогревали до  $70-90^{\circ}\text{C}$ . Клапан ампулы закрывали, перекрывали вентиль 26 и сосуд Дьюара снимали с ампулы. Температуру ампулы доводили до комнатной при одновременном осушении наружных ее стенок абсолютированным спиртом. При этом по мановакуумметру 24 контролировали отсутствие утечки из ампулы. Затем ампулу свинчивали и взвешивали на аналитических весах АДВ-200. Вес вымороженной  $\text{CO}_2$  обычно 1,5–2 г.

После выпуска и взвешивания  $\text{CO}_2$  замеряли давление. Таким образом, проводили последовательный выпуск всего газа, находящегося в пьезометре. Между выпусками делали интервал 40–50 мин для достижения равновесия и постоянно контролировали температуру. В последнем выпуске вымораживание вели при открытом вентиле 4. Затем опыт повторяли при таких же параметрах, но в центральную часть пьезометра помещали пять вкладышей из никеля марки НП-2 диаметром 7 мм и длиной 50 мм каждый. Объем вкладышей определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде: он составляет  $9,101892 \text{ см}^3$  при  $25^{\circ}\text{C}$  и 1 атм. При расчете вводили поправку на термическое расширение никеля для данной изотермы.

Установка рассчитана на измерение плотности газов при изотермических условиях в области давления 1–3000 бар и температуры  $320-1100^{\circ}\text{K}$  с расчетной относительной ошибкой 0,055%. Проверочный опыт на изотерме  $400^{\circ}\text{C}$  показал сходимость результатов с данными М.П. Вукаловича и В.В. Алтунина [1] в 0,2%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965.
2. Kennedy G.C. Pressure – volume temperature relation in  $\text{CO}_2$  at elevated temperatures and pressures. – Amer. J. Sci., 1954, 252, N 4.

## ТЕРМООБРАБОТКА И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ СОСУДОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Сплавы на никелевой основе предназначены для изготовления деталей авиационных и энергетических установок. Режимы термообработки сплавов предназначены для получения комплекса свойств, обеспечивающего работоспособность сплавов в течение весьма длительного срока службы (до 10–20 тыс. час) при температурах порядка 950°C и нагрузках 20–30 кг/мм<sup>2</sup>. Основной характеристикой жаропрочности при эксплуатации сплавов в условиях высоких температур является предел длительной прочности, который оценивается как напряжение, выдерживаемое материалом без разрушения при данной температуре за определенное время и обозначается  $\sigma_t^t$  кг/мм<sup>2</sup> ( $t$  – температура,  $\tau$  – время до разрушения). Кроме предела длительной прочности, механические свойства сплавов определяются данными кратковременных испытаний ( $\sigma_b$ ,  $\sigma_0$ ,  $\delta$  и др.) при исследуемых температурах. Одним из важных показателей работоспособности сплавов является их пластичность. Например, для надежной работы деталей авиационных установок достаточно относительное удлинение материала порядка 5% [1].

Значение предела длительной прочности является основной характеристикой и в инженерных расчетах сосудов высокого давления, предназначенных для работы при высоких температурах [2]. Авторы [3, 4] указывают на необходимость учета запаса пластичности при разработках новых конструкций аппаратуры высокого давления. Однако в литературе такие данные отсутствуют. Экспериментаторы обычно опытным путем выявляют степень пригодности того или иного сплава для конкретных условий эксплуатации сосудов.

В гидротермальной аппаратуре с наружным нагревом реакционного объема при давлениях 1–2 кбар и температурах до 850°C широко применяют сплавы на никелевой основе (ЭИ-437 Б, ЭИ-617, ЭИ-929, ЭП-109). Термообработка сплавов проводится по режимам, рекомендованным в [1]. При этих параметрах работы сосудов наблюдаются достаточно хорошее соответствие расчетных значений предела длительной прочности их эксплуатационным характеристикам.

При попытке использования этих и других, более жаропрочных сплавов на никелевой основе для работы при давлениях более 6 кбар и температурах 700–750°C сосуды, изготовленные из них, разрушались в течение нескольких часов. У сплавов с  $\sigma_{100}^{700°C} = 75–77$  кг/мм<sup>2</sup> более низкая работоспособность по сравнению со сплавом ЭП-455А, имеющим предел длительной прочности при тех же условиях 70 кг/мм<sup>2</sup> [5]. Термообработку сплава ЭП-455А проводили по режиму: 1080°C, выдержка 2 час; 760°C, выдержка 12 час с последующим охлаждением в каждом случае на воздухе.

Следовательно, расчет сосудов высокого давления для работы при высоких температурах, основанный только на данных по пределу длительной прочности, не надежен. Необходимо выявить такие механические характеристики или их совокупность, которые с достаточной степенью надежности можно использовать при расчетах сосудов высокого давления. Нужно оговориться, что температуры 700–850°C при работе с гидротермальной аппаратурой высокие, в то время как в авиационном энергостроении эта область температур считается умеренной, а высокими – температуры выше 950°C.

В химический состав сплавов на никелевой основе входят до 12–13 легирующих элементов и до 10–12 примесных или следовых компонентов (марганец, кремний, сера, фосфор, кислород, азот и др.). Фазовый состав сплавов после их термообра-

ботки сложен. Рассмотрим вкратце влияние некоторых структурных составляющих на свойства сплавов.

Главными фазами, присутствующими в сплавах на никелевой основе, являются аустенит ( $\gamma$ -твердый раствор),  $\gamma'$ -фаза и карбиды. Основное упрочнение сплавов происходит в результате выделения из пересыщенного во время закалки легирующими элементами аустенита  $\gamma'$ -фазы, когерентно с ним связанной. Как основной твердый раствор, так и  $\gamma'$ -фаза имеют структуру гранцентрированного куба. Химический состав  $\gamma'$ -фазы в простейшем случае описывается формулой  $Ni_3Al$ . Эта фаза способна растворять те или иные компоненты сплавов, и в зависимости от легирования химический состав ее может изменяться. По данным работы [6], состав  $\gamma'$ -фазы, вероятнее всего, отвечает формуле  $(Ni, Co, Fe, Cr, Mo, W)_3[Al, Ti, Nb, Cr, Mo, W, Si, Hf, Ta, Mn]$ . Упрочняющее влияние  $\gamma'$ -фазы проявляется в результате возникновения полей упругих искажений вследствие небольшой разницы (в пределах 1%) между параметрами решеток  $\gamma$ - и  $\gamma'$ -фаз. Кроме того, из-за большей прочности и твердости дисперсные частицы  $\gamma'$ -фазы, размеры которых меньше  $1\text{ мкм}$ , препятствуют перемещению дислокаций в твердом растворе во время приложения нагрузки. Температурный интервал ее выделения находится в области  $700\text{--}950^\circ\text{C}$ , и объемная доля в сплавах составляет  $10\text{--}60\%$ . Авторами работ [1, 7] показано, что жаропрочность сплавов растет линейно с увеличением количества  $\gamma'$ -фазы.

Основные виды карбидов, присутствующих в сплавах, это  $MC$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$ , где  $M$  – металл. Первичные (выделяющиеся из расплава) карбиды вида  $MC$  ( $M$  –  $Nb, V, Ti$  и др.) имеют высокую температуру плавления и расположены как в самих зернах, так и по их границам. Они являются источниками углерода, идущего на образование карбидов  $M_{23}C_6$  или  $M_6C$ . Карбид вида  $M_7C_3$  существует обычно в малолегированных сплавах и во время отливки или термообработки превращается в карбид вида  $M_{23}C_6$ . Карбиды  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$  образуются на границах зерен во время выдержки сплавов при умеренных температурах для выделения  $\gamma'$ -фазы (старении). В состав металлической части этих карбидов, кроме хрома, входят молибден и вольфрам, причем в составе карбидов вида  $M_6C$  больше молибдена и вольфрама, и поэтому температура образования этого вида карбидов несколько выше, чем у карбидов вида  $M_{23}C_6$ . Цепочки карбидов  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$  оказывают положительное действие на ползучесть сплавов при рабочих температурах, препятствуя скользящему движению зерен относительно друг друга во время приложения нагрузки. Некоторые сплавы для выделения карбидов нагревают перед старением до более высоких температур – порядка  $1050^\circ\text{C}$ .

После выделения  $\gamma'$ -фазы и карбидов оставшийся матричный твердый раствор обогащен тугоплавкими элементами, обеспечивающими его жаропрочность.

Во время длительной работы сплавов при температурах  $800\text{--}950^\circ\text{C}$  или при термообработке в них могут образовываться вторичные интерметаллидные фазы выделения  $\sigma$ ,  $\mu$  и фазы Лавеса. Вследствие высокой твердости и пластинчатой морфологии эти фазы оказывают отрицательное влияние на свойства сплавов, понижая их пластичность. Чтобы избежать возможность их образования, соотношение элементов, входящих в их состав –  $Co, Fe, Cr, Mo, W$ , регулируется [8, 9].

Кроме упомянутых фаз, в сплавах на никелевой основе имеются различные неметаллические включения – сульфиды, оксиды, нитриды, карбонитриды и др. Суммарное влияние их на свойства сплавов сводится к понижению характеристик пластичности при рабочих температурах, особенно в радиальном направлении, поперечном прокатке. Количество включений уменьшают в процессе выплавки, применяя более чистые шихтовые материалы, вакуумный переплав, легирование щелочно-редкоземельными элементами [10, 11].

Термообработка сплавов обычно состоит в осуществлении двух операций – закалки и старения. Цель закалки – получение желаемого размера зерна и подготовка твердого раствора для последующего выделения упрочняющих фаз. Во время выдержки при температуре закалки в матричном аустените растворяются легирующие элементы, и сплав становится однородным. Поэтому в литературе операцию закалки иногда называют гомогенизацией. При последующем старении (нагреве и длительной выдержке при умеренных температурах) из пересыщенного твердого раствора

Т а б л и ц а 1  
Химический состав и длительная прочность исследуемых сплавов

Марка сплава	Cr	Mo	W	Co	Ti	Al
ЭИ-617	15,15	3,38	5,80	—	1,95	2,03
ЭП-455А	17,87	4,99	5,10	3,98	2,09	3,18
ЭП-109	9,52	6,97	6,43	12,09	—	5,69

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Марка сплава	Fe	V	C	Mn	B	Ce	$\sigma_{100}^{700^\circ\text{C}}$ , кг/мм <sup>2</sup>
ЭИ-617	1,36	0,26	0,08	0,28	0,02	0,02	48
ЭП-455А	0,20	—	0,04	Сл.	0,02	0,05	70
ЭП-109	0,18	—	0,03	0,05	0,017	0,01	77

выделяется основная упрочняющая  $\gamma'$ -фаза с параллельным образованием карбидов. При этом возможно возникновение фаз типа  $\sigma$ ,  $\mu$  и др. Для некоторых сплавов с целью изменения морфологии фаз, влияющих на свойства, проводится более сложная термообработка.

Для оценки влияния механических свойств сплавов на работоспособность сосудов высокого давления выбраны ЭИ-617 (20%), ЭП-455А (30%) и ЭП-109 (40%  $\gamma'$ -фазы). Их химический состав и сточасовая длительная прочность при 700°C приведены в табл. 1.

Влияние величины зерна на свойства сплавов в зависимости от температуры закалки определяли путем нагрева под закалку до температур 1080 и 1220°C. Выбор температур закалки обусловлен следующим: при 1080°C растворяется  $\gamma'$ -фаза, снимаются внутренние напряжения, имеющиеся в сплаве при его изготовлении, ограничен рост зерен. При температуре 1220°C происходит более полное растворение частиц  $\gamma'$ -фазы, растут зерна [1]. Превышение этой температуры при нагреве под закалку привело бы к аномальному росту зерен и большей разнородности, что отрицательно сказывается на свойствах сплавов. Старение сплавов ЭП-109, ЭИ-617, ЭП-455А проводили при температурах 900, 800 и 760°C соответственно. Величина зерен сплавов после закалки от температуры 1080°C соответствует 7–8 баллам, от температуры 1220°C — 1–2 баллам по стандартной шкале (ГОСТ 5639–65).

Свойства сплавов при кратковременных испытаниях показаны на рис. 1. Сплавы, прошедшие закалку от температуры 1080°C, имеют более высокие прочностные характеристики по сравнению со сплавами, закаленными от температуры 1220°C. Относительное удлинение сплава ЭП-455А, закаленного от температуры 1080°C, в диапазоне температур испытания 700–850°C выше, чем у других сплавов, закаленных от этой же температуры. Относительное удлинение сплава ЭП-109, закаленного от 1220°C, хотя и выше, чем у других сплавов после закалки от этой же температуры, однако не в такой степени, как у ЭП-455А, закаленного от 1080°C. Более высокие характеристики прочности и пластичности сплавов, закаленных от 1080°C, объясняются более мелкой величиной зерен. При приложении нагрузки в деформацию вовлекается большее их число, и нагрузка вследствие этого распределяется равномерно между ними, а сами зерна приобретают большую возможность для скольжения и поворота относительно друг друга при действии касательных напряжений. В этом случае сопротивление деформации оказывается большим, чем в случае сплавов с крупнозернистой структурой. В сплавах, характеризующихся более крупными зернами и некоторой разнородностью, деформация, начинаясь у границ, не доходит до центров больших зерен, поэтому границы и мелкие зерна оказываются перегруженными, и разрушение, как правило, отрывом происходит

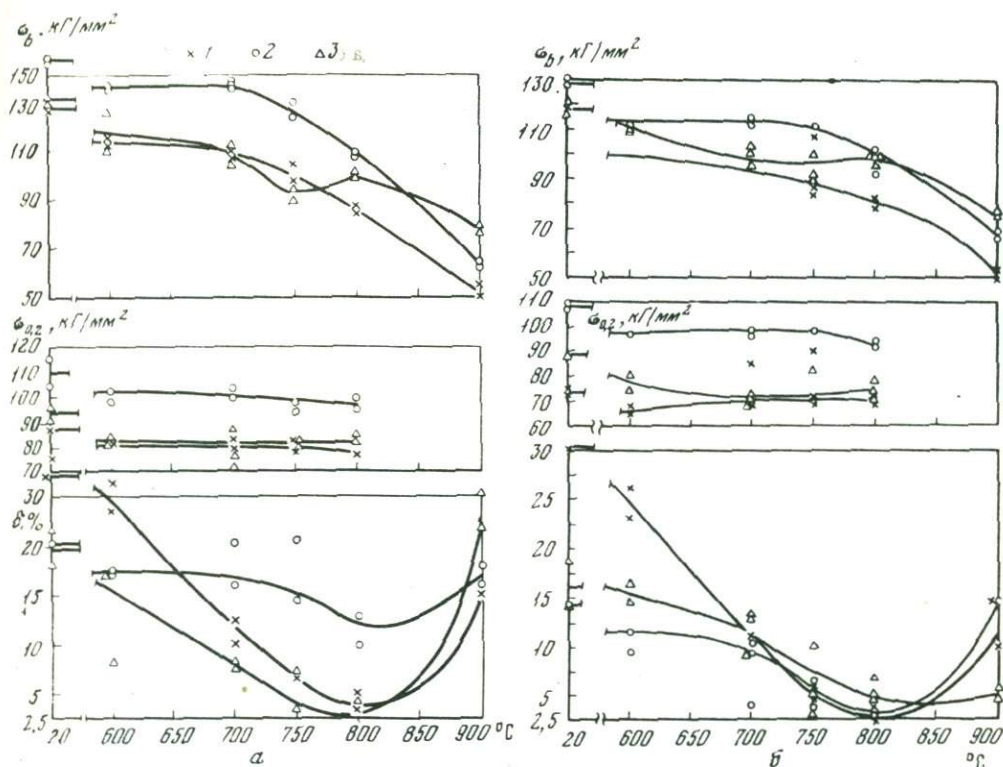


Рис. 1. Механические свойства сплавов при кратковременных испытаниях  
 а - закалка от 1080°C; б - закалка от 1220°C; 1 - ЭИ-617; 2 - ЭП-455А; 3 - ЭП-109

именно в этих местах. Это подтверждается данными оптической микроскопии (рис. 2). У образцов сплавов, закаленных от 1080°C, трещины частично проходят и по телу зерен. На растровом электронном микроскопе проводили фрактографическое исследование надрезанных цилиндрических образцов (радиус надреза 0,1 мм), разрушенных при статистических испытаниях на растяжение. Фрактограммы позволяют оценить вклад вязкого и хрупкого разрушения (рис. 3). На рис. 3а наблюдается большая перевитость линий, по которым шло разрушение, характеризующее так называемый ячеистый излом. Это свидетельствует о большей степени участия пластической деформации в разрушении. На рис. 3, б видно явное преобладание разрушения отрывом, и доля ячеистого излома мала.

Сточасовая длительная прочность при 750°C сплавов ЭИ-617, ЭП-455А и ЭП-109, закаленных от 1080°C, соответственно равна 21, 48 и 71 кг/мм<sup>2</sup>.

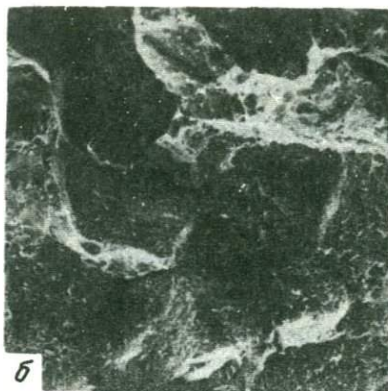
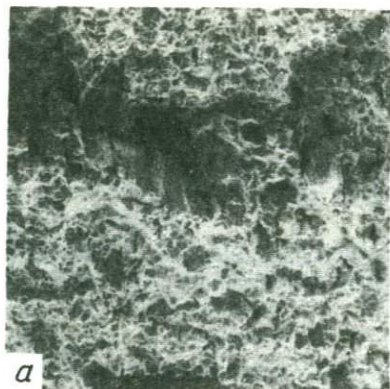
Параллельно с исследованием механических свойств сплавов проводили испытания сосудов высокого давления. Длина сосудов 220 мм, наружный диаметр 40 мм, внутренний 6 мм. Результаты испытаний при максимальных параметрах для каждой серии опытов приведены в табл. 2. В серии испытывали по четыре реактора. Как видно из табл. 2, нагрев под закалку до 1220°C, вызывающий рост зерен и, как следствие, малую пластичность, не подходит для сосудов высокого давления, предназначенных для работы при высоких нагрузках (до 8 кбар) и умеренных температурах (порядка 750°C). Сосуды, изготовленные из сплавов, закаленных от 1080°C, при эксплуатации в области умеренных температур не разрушаются в течение более длительного времени, т.е. работоспособность сплавов в сосудах высокого давления находится в зависимости от характеристик их кратковременной прочности и относительного удлинения при данной температуре.

Испытания сплава ЭИ-437Б подтверждают большое значение относительного удлинения при весьма высоких для данного сплава нагрузках. После термообработки по режиму: 1080°C, выдержка 8 час, охлаждение на воздухе; 760°C, выдержка 16 час, охлаждение на воздухе - сплав при 700°C имеет следующие характеристики:



Р и с. 2. Структура разрушенного образца сплава ЭИ-617. Увел. 1500

Р и с. 3. Фрактограммы надрезанных образцов сплава ЭП-455А. Увел 50  
*а* – закалка от 1080°C; *б* – закалка от 1220°C



$\sigma_b = 75 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 52 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\delta = 15\%$ ;  $\sigma_{100}^{700^\circ\text{C}} = 41\text{--}45 \text{ кг/мм}^2$ . Сосуды, изготовленные из этого сплава, выдерживали давление 5 кбар при температуре 710°C в течение 300 час без разрушения.

Таким образом, при умеренных температурах (до 750°C) и высоких давлениях (до 6–8 кбар) сплавы с мелкозернистой структурой более работоспособны, поскольку при таких условиях реализуется в большей степени дислокационный механизм пластической деформации. При высоких температурах и относительно низких давлениях, когда разупрочнение определяется диффузионной подвижностью атомов, миграцией вакансий к границам [12], более работоспособны сплавы с крупнозернистой структурой.

Как правило, трещины при разрушении сосудов расположены вдоль их оси. Подобный характер разрушения отмечается и зарубежными исследователями [13]. Видимо, в данном случае большую роль играют тангенциальные (окружные) напряжения, чем радиальные и осевые, и, кроме того, сказывается наследственная полос-

Т а б л и ц а 2  
 Результаты испытаний сосудов высокого

ЭИ-617						ЭП-455 А		
1080°C			1220°C			1080°C		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
4,0	780	783	6,0	627	1	5,0	800	3776
5,0	500	700	7,4	645	В	8,0	750	320 *

\* Не были доведены до разрушения.

частость или строчечность структуры, образуемая неметаллическими включениями. В качестве меры борьбы с подобным видом разрушения сосудов, работающих при комнатной температуре, проводится обвивка их лентой. Для сосудов, работающих при высоких температурах, это нецелесообразно. Влияние полосчатой структуры необходимо попытаться уменьшить посредством термообработки.

С этой целью был исследован сплав ЭП-455А как наиболее перспективный для работы при высоких давлениях и температурах вследствие высоких прочностных и пластических свойств. Образцы сплава нагревали при температурах от 1050 до 1250°C с интервалом 25°C. Определено, что при 1175°C неметаллические включения частично растворяются, частично переходят в тело зерен в результате их роста, и отрицательное влияние этих включений должно быть в значительной степени уменьшено. Следовательно, несмотря на то, что при закалке от 1080°C сплав обладает высокими пластическими свойствами, температура его закалки должна быть повышена до 1170–1180°C для уменьшения влияния анизотропии. Размер зерен при этом соответствует 5–6 баллам, и большая степень разнотерности не наблюдается.

В связи с ростом зерен пластичность сплава должна уменьшиться, поэтому для сохранения пластических свойств температуру старения выбирали исходя из следующих соображений. При высоких нагрузках и умеренной рабочей температуре свойства сплавов определяются в первую очередь дислокационным механизмом. Повышение температуры старения выше 760 на 80–100°C приведет к росту частиц  $\gamma'$ -фазы, увеличению расстояния между ними и соответственно к большей свободе перемещения дислокаций, что способствует большей пластичности. Поскольку при высоких давлениях опыты в сосудах могут проводиться в области 750°C (при более высоких температурах происходит значительное разупрочнение сплавов), температура старения должна быть порядка 850°C. Повышение температуры старения преследует еще и другую цель. Все сплавы на никелевой основе после применяемых на практике режимов термообработки находятся в метастабильном состоянии вследствие ограниченной растворимости легирующих элементов в твердом растворе. Максимум выделения  $\gamma'$ -фазы, а следовательно, стабильность структуры и свойств при температуре старения, не намного превышающей рабочую, достигаются в результате старения сплавов в течение десятков и сотен часов. Сплавы, состаренные в течение нескольких часов при температуре, близкой к рабочей (750°C), во время их эксплуатации будут изменять свои свойства за счет дополнительных выделений  $\gamma'$ -фазы. Эти дополнительные выделения, являясь более дисперсными вследствие более низкой температуры старения, во время приложения нагрузки взаимодействуют с дислокациями, упрочняют сплав, понижая его пластические свойства. Повышение же температуры старения способствует более полному выделению фазы, карбидов  $M_{23}C_6$  и  $M_6C$  и стабилизирует свойства сплавов. Последующая выдержка при температуре выше рабочей на 10–15°C вызовет последние незначительные выделения  $\gamma'$ -фазы, что увеличит структурную стабильность сплавов при рабочей температуре.

давления с различной термообработкой

ЭП-455 А			ЭП-109					
1220°C			1080°C			1220°C		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
5–6,0	650	700	5,0	760	240	7,5	500	В
5,0	500	В				2,5	850	350*
						1	850	1000*

1 – рабочее давление, кбар; 2 – температура испытания; 3 – время работы реактора до разрушения, час. В – разрушен при выходе в режим.

Образцы сплавов ЭП-455А, термообработку которых проводили по режиму: 1170°C, выдержка 2 час, охлаждение в масле; 850°C, выдержка 8 час, охлаждение на воздухе; 760°C, выдержка 8 час, охлаждение на воздухе — при кратковременных испытаниях на растяжение сохраняли высокую прочность и пластичность при 750°C по сравнению с образцами, термообработку которых проводили по режиму, указанному выше (1080, 760°C). Сосуды, изготовленные из сплава с таким режимом термообработки, испытывали при давлении 8–8,5 кбар и температуре 750°C. В течение 300 час сосуды не были доведены до разрушения. Сточасовые опыты проводили при 9 кбар и 750°C.

Таким образом, при расчетах сосудов высокого давления из сплавов на никелевой основе в первую очередь должны учитываться значения прочности и пластичности при рабочих температурах. Величина относительного удлинения при этом, видимо, должна быть не ниже 10–12%. Характеристики длительной прочности не являются определяющими. Это подтверждается применением сплава Рэнэ 41 с низким значением длительной прочности при давлении 10 кбар и температуре 750°C [14]. По данным [1, 15], сплав при 760°C имеет следующие характеристики:  $\sigma_b = 115 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\sigma_{0,2} = 90 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\sigma_{100}^{760^\circ\text{C}} = 39 \text{ кг/мм}^2$ ,  $\delta = 10\%$ .

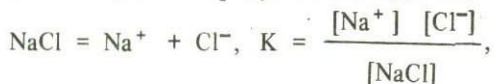
Термообработка сплавов зависит как от исходной структуры, так и от предполагаемого комплекса свойств, необходимого для обеспечения работоспособности сосудов высокого давления. Режимы термообработки, рекомендованные для деталей авиа- и энергопромышленности, не всегда можно применять для сплавов, предназначенных для эксплуатации в сосудах высокого давления.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М., "Металлургия", 1969.
- Gasche F. Design of reactors and closures. — Industr. Engineer. Chem., 1956, 45, N 5.
- Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., "Химия", 1965.
- Никольс Р. Конструирование и технология изготовления сосудов давления. М., "Машиностроение", 1975.
- Сорокин В.И., Капустин Н.В., Фонарев В.И. Гидротермальная установка с параметрами  $P = 8000 \text{ кг/см}^2$  и  $T = 700^\circ\text{C}$ . Дегидратация пиррофиллита при  $P = 6000 \text{ кг/см}^2$ . — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. М., "Наука", 1975.
- Rawlings R.D., Staton-Bevan A.F. The alloying behavior and mechanical properties of polycrystalline  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\gamma$ -phase) with ternary additions. — J. Materials. Sci., 1975, 10, N 3.
- Пигрова Г.Д., Левин Е.Е. Состав  $\gamma$ -фазы при длительном старении некоторых жаропрочных сплавов на никелевой основе. — Физ. металлов и металловед., 1971, 31, вып. 2.
- Пигрова Г.Д. Образование в жаропрочных сплавах на никелевой основе  $\sigma$ - и  $\mu$ -фаз, резко снижающих ударную вязкость метал-
- ла. — Труды Центр. котлотурбин. ин-та, 1971, вып. 105.
- Boesch W.I., Canada H.B. Phases presented in the wrought superalloy Udimet 700. — J. Metals, 1968, 20, N 4.
- Масленков С.Б., Бурова Н.Н., Земская Т.В. Анизотропия механических свойств жаропрочных сплавов на никелевой основе. — Мет. и терм. обраб. металлов, 1972, № 1.
- Приданцев М.В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. М., Metallurgizdat, 1962.
- Баннх О.А., Волкова Р.М., Куборский Б.В., Расторгуева И.А. Влияние структурного состояния на кратковременную жаропрочность сплава на никелевой основе. — В кн.: Структура и прочность жаропрочных материалов. М., "Наука", 1973.
- Huebner J.S. Hydrostatic buffering techniques. — In: Research techniques for high pressure and high temperature. Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1971.
- Luth W.C., Tuttle O.F. Externally heated cold-seal pressure vessels for use to 10000 bars and 750°C. — Amer. Min., 1964, 48, N 11–12.
- Weisenberg L.A., Morris R.J. Now to fabricate Rene 41. — Metal. Progress, 1960, 78, N 5.

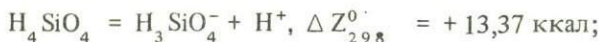
## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОСНОВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРОСТЫХ ОКИСЛОВ

Кислоты и основания взаимодействуют в результате реакций между ионами, которые образуются в растворах при диссоциации ионных соединений или при ионизации и диссоциации молекул с поляризованными ковалентными связями. Тенденция веществ к диссоциации характеризуется константой равновесия недиссоциированного вещества с продуктами его диссоциации, например:



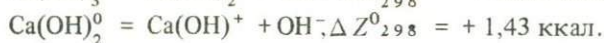
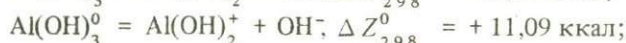
которая непосредственно связана с приращением свободной энергии реакции  $\Delta Z^0_T = -RT \ln K$ . Чем больше величина этого приращения, тем сильнее реакция смещена влево, в сторону недиссоциированного соединения. Если реакция связывает твердое вещество (NaCl) с ионами, находящимися в растворе ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ ), величина  $\Delta Z^0_T$  характеризует химическую активность растворенных веществ в насыщенном растворе (для идеальных растворов растворимость веществ). Если реакция относится к веществам, полностью находящимся в растворе,  $\Delta Z^0_T$  определяет соотношение активностей (в идеальных растворах концентраций) диссоциированных и недиссоциированных частиц.

Эти известные соотношения важны для сопоставления кислот и оснований, "сила" которых определяется величиной смещения ( $\Delta Z^0_T$ ) реакций рассматриваемого типа (чем сильнее реакции смещены в сторону недиссоциированного соединения, тем слабее соответствующие кислота или основание). Кислоты и основания различаются по типу реакций диссоциации. Кислоты диссоциируют с образованием комплексного аниона и иона водорода (протона) и могут сопоставляться на основе приращений свободной энергии таких реакций:



Как следует из этих данных, кремниевая кислота слабая, реакция ее диссоциации смещена влево (в растворе доминируют недиссоциированные частицы), тогда как хромовая кислота сильная и в растворах значительно диссоциирована (реакция смещена вправо). Величины  $\Delta Z^0_T$  являются наиболее удобными термодинамическими показателями степени диссоциации кислот, на основе которых дается их сопоставление в табл. 1 и на графике (рис. 1). Вычисления здесь и в дальнейшем проводили с использованием данных, заимствованных из многих источников [5, 6, 17–19, 22–24, 26].

Диссоциация оснований характеризуется реакциями с образованием катионов и отрицательно заряженных групп ( $\text{OH}^-$ ). Приращение свободной энергии реакции позволяет сопоставлять основания по их "силе":



Уменьшение величины  $\Delta Z^0_T$  прямо коррелируется с усилением основности соединений, так как при этом возрастает смещенность реакций вправо (возрастает доля продуктов диссоциации относительно продуктов недиссоциированных соеди-

Таблица 1

Термодинамические характеристики реакций диссоциации кислот в водных растворах

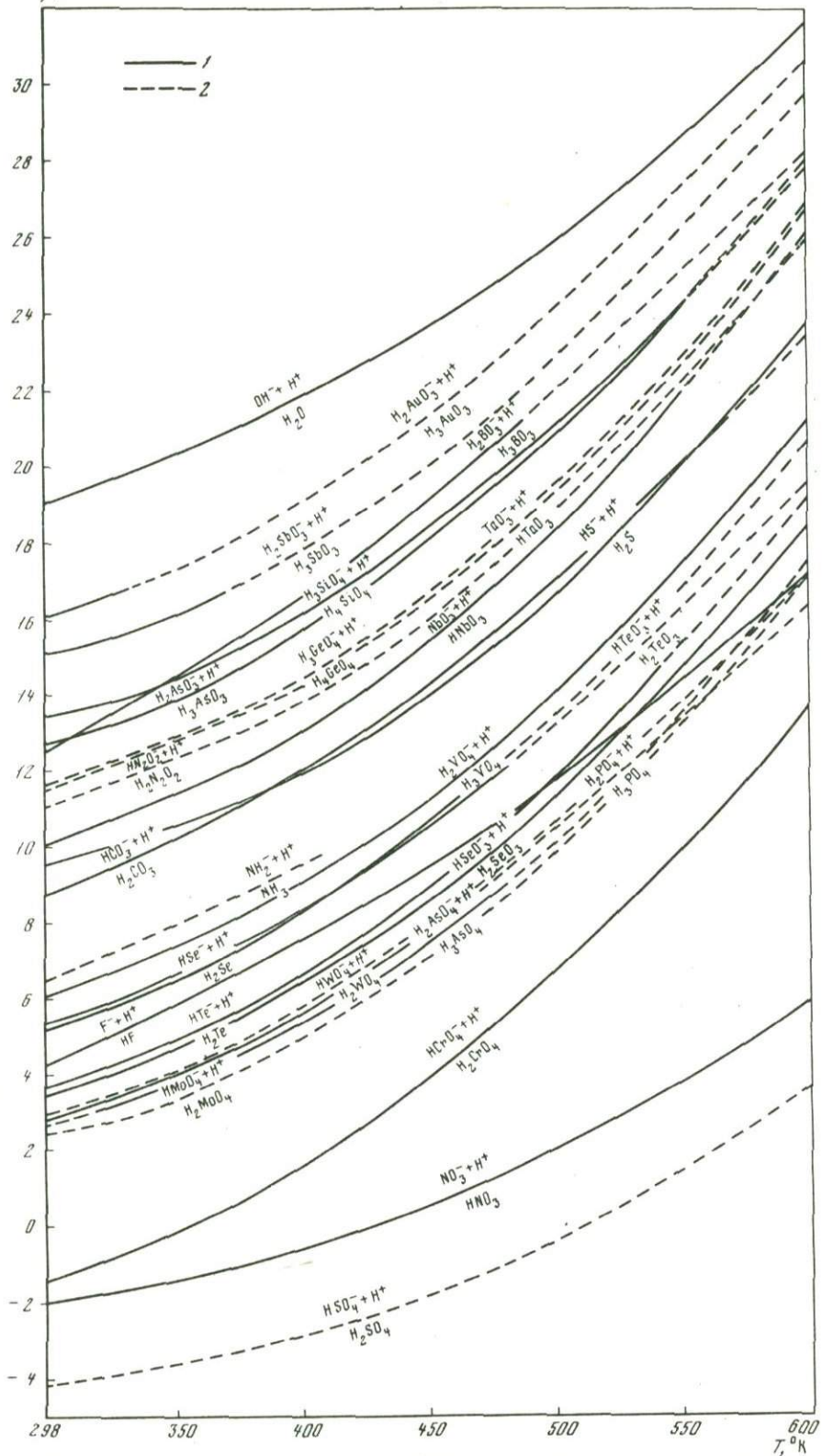
Реакция	$\Delta H_{298}^0$ , ккал	$\Delta Z_T^0$ , ккал		
		298°K	600	1200°K
$H_2O = OH^- + H^+$	13,345	19,093	31,597	69,500
$H_3AuO_3 = H_2AuO_3^- + H^+$	10,400	16,700	29,700	69,200
$H_3SbO_3 = H_2SbO_3^- + H^+$	9,600	14,994	29,600	68,900
$H_3BO_3 = H_2BO_3^- + H^+$	6,400	12,594	28,000	68,800
$H_4SiO_4 = H_3SiO_4^- + H^+$	8,600	13,370	27,800	68,700
$H_4AsO_4 = H_3AsO_4^- + H^+$	6,580	12,580	28,100	68,500
$H_4GeO_4 = H_3GeO_4^- + H^+$	5,900	11,618	26,800	68,200
$HTaO_3 = TaO_3^- + H^+$	5,900	11,600	26,750	68,300
$H_2N_2O_2 = HN_2O_2^- + H^+$	5,600	10,967	25,950	66,700
$HNbO_3 = NbO_3^- + H^+$	4,000	10,073	26,100	68,300
$H_2S = HS^- + H^+$	5,300	9,540	23,762	65,500
$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	1,830	8,680	23,300	64,000
$H_3VO_4 = H_2VO_4^- + H^+$	1,200	6,134	21,100	64,800
$H_2TeO_3 = HTeO_3^- + H^+$	-0,400	5,300	19,500	60,200
$H_2Se = HSe^- + H^+$	-1,200	5,200	20,600	62,000
$HF = F^- + H^+$	-3,180	4,329	17,186	59,300
$H_2Te = HTe^- + H^+$	-2,000	3,600	19,200	59,900
$H_2SeO_3 = HSeO_3^- + H^+$	-1,690	3,557	18,369	58,500
$H_3AsO_4 = H_2AsO_4^- + H^+$	-1,710	3,081	17,600	60,000
$H_2WO_4 = HWO_4^- + H^+$	-2,100	3,000	17,100	59,700
$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$	-1,900	2,930	16,300	58,700
$H_2MoO_4 = HMoO_4^- + H^+$	-2,900	2,510	17,000	59,300
$H_2CrO_4 = HCrO_4^- + H^+$	-6,830	-1,363	13,779	54,000
$HNO_3 = NO_3^- + H^+$	0	-1,949	5,945	43,400
$H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+$	5,200	-4,089	3,600	40,100

Таблица 2

Приращение стандартной свободной энергии в реакциях диссоциации оснований

Реакция	$\Delta Z_{298}^0$ , ккал	Реакция	$\Delta Z_{298}^0$ , ккал
$H_2O = H^+ + OH^-$	19,093	$Cr(OH)_2^0 = Cr(OH)_2^+ + OH^-$	11,310
$Ge(OH)_4^0 = Ge(OH)_3^+ + OH^-$	18,120	$Al(OH)_3^0 = Al(OH)_2^+ + OH^-$	11,090
$Zr(OH)_4^0 = Zr(OH)_3^+ + OH^-$	18,010	$Zn(OH)_2^0 = Zn(OH)^+ + OH^-$	6,870
$Sb(OH)_3^0 = Sb(OH)_2^+ + OH^-$	17,510	$Fe(OH)_2^0 = Fe(OH)^+ + OH^-$	5,790
$Tl(OH)_3^0 = Tl(OH)_2^+ + OH^-$	16,610	$Ni(OH)_2^0 = Ni(OH)^+ + OH^-$	4,400
$Fe(OH)_3^0 = Fe(OH)_2^+ + OH^-$	16,210	$Pb(OH)_2^0 = Pb(OH)^+ + OH^-$	4,110
$Hg(OH)_2^0 = Hg(OH)^+ + OH^-$	15,430	$Ca(OH)_2^0 = Ca(OH)^+ + OH^-$	1,430
$Ga(OH)_3^0 = Ga(OH)_2^+ + OH^-$	13,610	$Na(OH)_0 = Na^+ + OH^-$	1,032
$Sn(OH)_2^0 = Sn(OH)^+ + OH^-$	12,910	$K(OH)_0 = K^+ + OH^-$	0,086
$In(OH)_3^0 = In(OH)_2^+ + OH^-$	12,110		

ний). Результаты сопоставления оснований по величине  $\Delta Z_{298}^0$  приведены в табл. 2. Эта величина служит, таким образом, мерой тенденции соединений к положительной ионизации в водных растворах. Она прямо коррелируется с усилением щелочных свойств металлов, так же как тенденция к отрицательной ионизации коррелируется с усилением кислотных свойств металлов (см. табл. 1, рис. 1).

$\Delta Z_T^0, \text{ ккал}$ 

Р и с. 1. Диаграмма сопоставления кислот по величине приращения свободной энергии диссоциации ( $\Delta Z_T^0 = -RT \ln K$ ) по данным табл. 1

1 - экспериментальные данные; 2 - экстраполяция

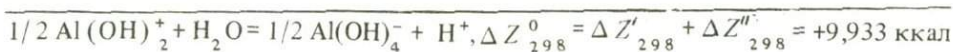
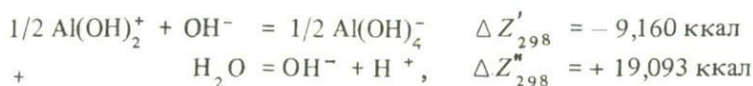
Таблица 3

Пращение стандартной свободной энергии реакций, связывающих положительные и отрицательные ионы металлов в водных растворах (электросродство)

Реакция	$\Delta Z_{298}^0$ , ккал	Реакция	$\Delta Z_{298}^0$ , ккал
$1/2 \text{Hg}(\text{OH})_3^- = 1/2 \text{Hg}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	13,280	$1/2 \text{Fe}(\text{OH})_4^- = 1/2 \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	9,210
$1/2 \text{Ge}(\text{OH})_5^- = 1/2 \text{Ge}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^-$	12,655	$1/2 \text{Al}(\text{OH})_4^- = 1/2 \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	9,160
$1/2 \text{Ga}(\text{OH})_4^- = 1/2 \text{Ga}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	11,460	$1/2 \text{Ni}(\text{OH})_3^- = 1/2 \text{Ni}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	6,745
$1/2 \text{Sb}(\text{OH})_4^- = 1/2 \text{Sb}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	10,260	$1/2 \text{Zn}(\text{OH})_3^- = 1/2 \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	5,845
$1/2 \text{Sn}(\text{OH})_3^- = 1/2 \text{Sn}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	9,510	$1/2 \text{Pb}(\text{OH})_3^- = 1/2 \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	4,160
$1/2 \text{In}(\text{OH})_4^- = 1/2 \text{In}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$	9,360	$1/2 \text{Fe}(\text{OH})_3^- = 1/2 \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$	3,465

Тенденции металлов к положительной или отрицательной ионизации обуславливаются их электросродством (средством к электрону, носителем которого в водных растворах является в данном случае отрицательно заряженная группа  $\text{OH}^-$ ). Мерой общего электросродства металлов является свободная энергия реакций, связывающих отрицательные и положительные ионы металлов в водных растворах (табл. 3).

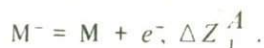
Электроположительность соединений металлов в водных растворах (проявление их основных свойств) прямо коррелируется с величиной  $\Delta Z_T$  реакций, которая является мерой сродства ионов к носителю электронов — группе  $\text{OH}^-$ . Аналогичные соотношения можно выразить на основе химического сродства к иону водорода (протону):



Таким образом, средством к протону ( $\text{H}^+$ ), как и средством к электрону (или к группе  $\text{OH}^-$ ), выражаются одинаковые зависимости, отражающие тенденции веществ к отрицательной или положительной ионизации (к выражению кислотных или щелочных свойств). Средство к протону является наиболее общим показателем, на котором основывается современная теория кислот и оснований. Эта теория применительно к водным растворам разрабатывалась Аррениусом, но только в трудах Бренстеда и Лоури она получила общее выражение как протонная теория, не связанная непосредственно с природой растворителя. Согласно этой теории, к основаниям относятся вещества, стремящиеся присоединить протон, а к кислотам — вещества, стремящиеся освободить протон (в данной физико-химической обстановке). Исходя из этого, самые различные вещества могут сопоставляться в единой системе их химического сродства к протону. Только в некоторых случаях сродство к отрицательно заряженным частицам приобретает главное значение в суждениях о кислотно-щелочных свойствах веществ. Так, показателем основных свойств расплавов не содержащих воду, является химическая активность отрицательно заряженного иона кислорода [8, 20]. Химические элементы, рассматриваемые вне взаимодействия с окружающей их средой, также могут сопоставляться один с другим в отношении кислотно-щелочных свойств по их тенденции к ионизации с потерей или приобретением электрона.

Тенденция химических элементов к отрицательной или положительной ионизации оценивается по сродству атомов к электрону и по потенциалам ионизации. Сводки этих величин приведены в работах [2, 3, 21].

Сродство к электрону измеряется энергией превращения нейтрального газообразного атома в отрицательно заряженный ион путем присоединения одного электрона:



Чем больше эта величина, тем сильнее реакция смещена влево, что прямо коррелируется с тенденцией атома к отрицательной ионизации.

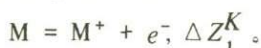
Величины сродства к электрону определяются экспериментально или рассчитываются полуэмпирически с невысокой точностью. Кроме того, имеются данные не по всем элементам. Максимальным сродством к электрону обладают галогены (а среди них — хлор), минимальным — щелочноземельные металлы (в их числе — кальций). Элементы с высоким сродством к электрону являются сильными окислителями. Среди неметаллов это прежде всего галогены (особенно хлор, в меньшей мере фтор), чем определяется особая их роль в переносе рудогенных металлов, с которыми они легко образуют миграционные комплексы.

Более низким сродством к электрону обладают сера, селен, теллур. Еще более низкое сродство у кислорода (оно ниже, чем у золота, серебра, платиноидов и близко к сродству таких металлов, как медь, свинец). Затем следует водород, сродство к электрону у которого тем не менее значительно выше, чем у инертных газов. Низкое сродство к электрону благородных газов обуславливает полную неспособность их окислять металлы и вступать с ними в химические соединения. Исключение составляют известные соединения радона с ртутью, характеризующиеся низкой устойчивостью.

Среди металлов высоким сродством к электрону отличаются так называемые благородные металлы — золото, платина, серебро, чем обусловлена их стойкость по отношению к процессам окисления и сильная тенденция к выделению в металлическом (самородном) состоянии. Их окислителями являются хлор и аналогичные ему галогены, наличие которых определяет миграционные возможности этих металлов. Золото вследствие высокого сродства к электрону в соединениях с другими металлами может проявлять неметаллические свойства, переходя в форму отрицательно заряженного иона, и образовывать соединения со щелочными металлами ( $\text{Cs}^+ \text{Au}^-$  и др.).

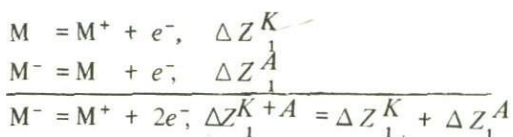
Самым низким сродством к электрону отличается кальций, который поэтому легко окисляется и вступает в соединения с разнообразными химическими элементами. В этом смысле свойства кальция, определяемые сродством к электрону, противоположны свойствам благородных металлов.

Сродство к электрону является важной характеристикой элементов во многих процессах. Однако его следует рассматривать совместно с потенциалами ионизации. Потенциалы ионизации химических элементов определяются энергией ( $\Delta Z_0^K$ ) отрыва электрона от нейтрального газообразного атома. Первый потенциал отвечает реакции:

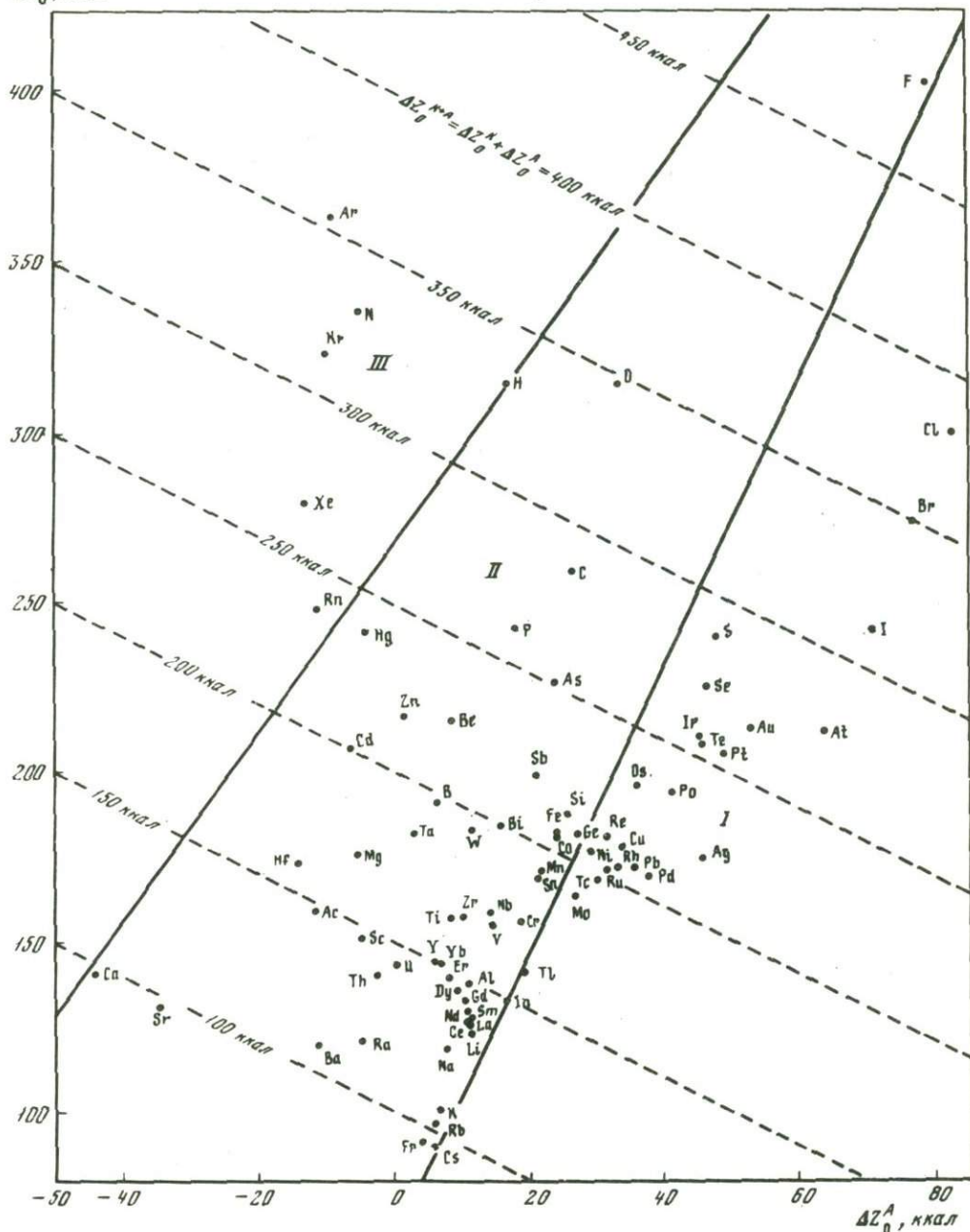


Эта величина измеряется экспериментально с высокой точностью. Максимальным потенциалом ионизации отличаются благородные газы, минимальным — щелочные металлы.

Потенциалы ионизации совместно со сродством к электрону определяют общее (суммарное) электросродство химических элементов ( $\Delta Z_1^A + K$ ). Оно равняется сумме величин сродства к электрону и потенциалов ионизации:

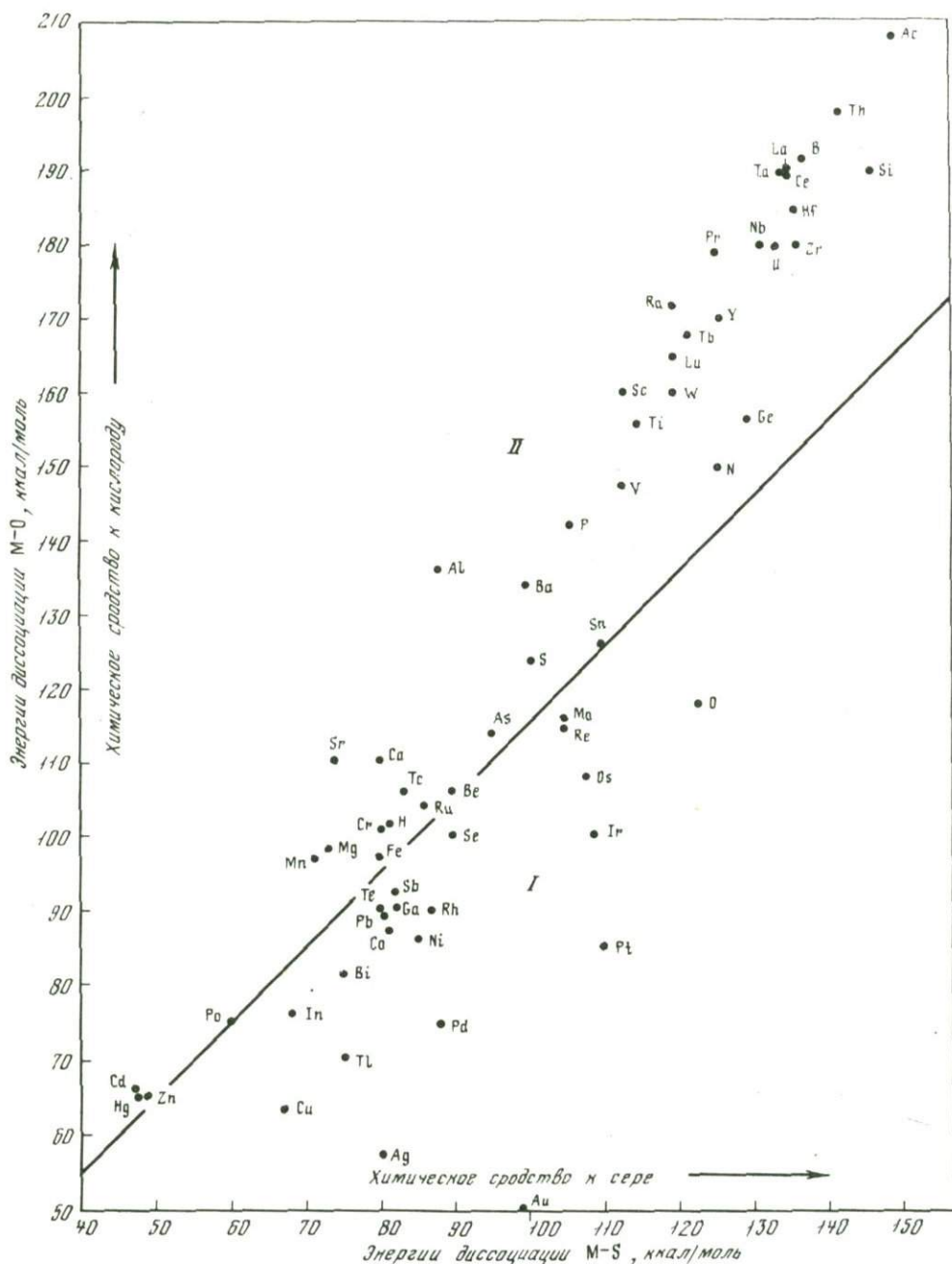


Эта величина относится к суммарной реакции превращения положительного иона металла в отрицательный: чем больше приращение энергии в результате этой реакции, тем сильнее проявляется тенденция положительного иона химического элемента к отрицательной ионизации путем присоединения двух электронов. Это подчеркивает ее аналогию с величинами (см. табл. 3) для водных растворов.

$\Delta Z_0^K, \text{ккал}$ 

Р и с. 2. Соотношение сродства к электрону ( $\Delta Z_0^A$ ) и первых потенциалов ионизации ( $\Delta Z_0^K$ ) и общее электросродство (пунктирные линии,  $\Delta Z_0^{K+A}$ ) химических элементов в одновалентном состоянии

Термин электросродство (electroaffinity) в рассматриваемом здесь смысле введен Р.С. Малликоном [25]. Соотношение величин сродства к электрону, первых потенциалов ионизации и общего электросродства химических элементов представлено на графике (рис. 2). На графике общее электросродство характеризуется системой пунктирных линий, имеющих отрицательный наклон. Электросродство определяет общую тенденцию химических элементов к ионизации при образовании их соединений. Чем больше различаются элементы по величине электросродства, тем более ионный характер имеют возникающие между ними связи. Так, например,



Р и с. 3. Соотношение энергий диссоциации газообразных соединений металлов с кислородом и серой

I, II – группы металлов, соответствующие диаграмме рис. 2

золото с теллуридом должно образовывать ковалентные соединения с переходом к сульфидам и затем к хлоридам, доля ионной составляющей в химических связях должна последовательно увеличиваться. Соединения всех металлов с хлором, фтором (сильнейшими окислителями) носят наиболее ионный характер, тогда как в соединениях металла с серой, кислородом, водородом существенна доля ковалентной связи.

Химические элементы (см. рис. 2) разделяются на три группы по соотношению величин общего электросродства, потенциалов ионизации и сродства к электрону.

К группе I относятся сильнейшие окислители – хлор, сера и родственные им элементы (Br, I, Se, Te, Po), а также металлы, окисление которых сильно затруднено – золото, платина, серебро, медь и др. Химическое сродство этих металлов к хлору и сере, которое прослеживается в природных процессах, обусловлено тем, что они могут окисляться только этими и подобными сильнейшими окислителями, что определяет возможности их миграции и накопления в растворах или расплавах.

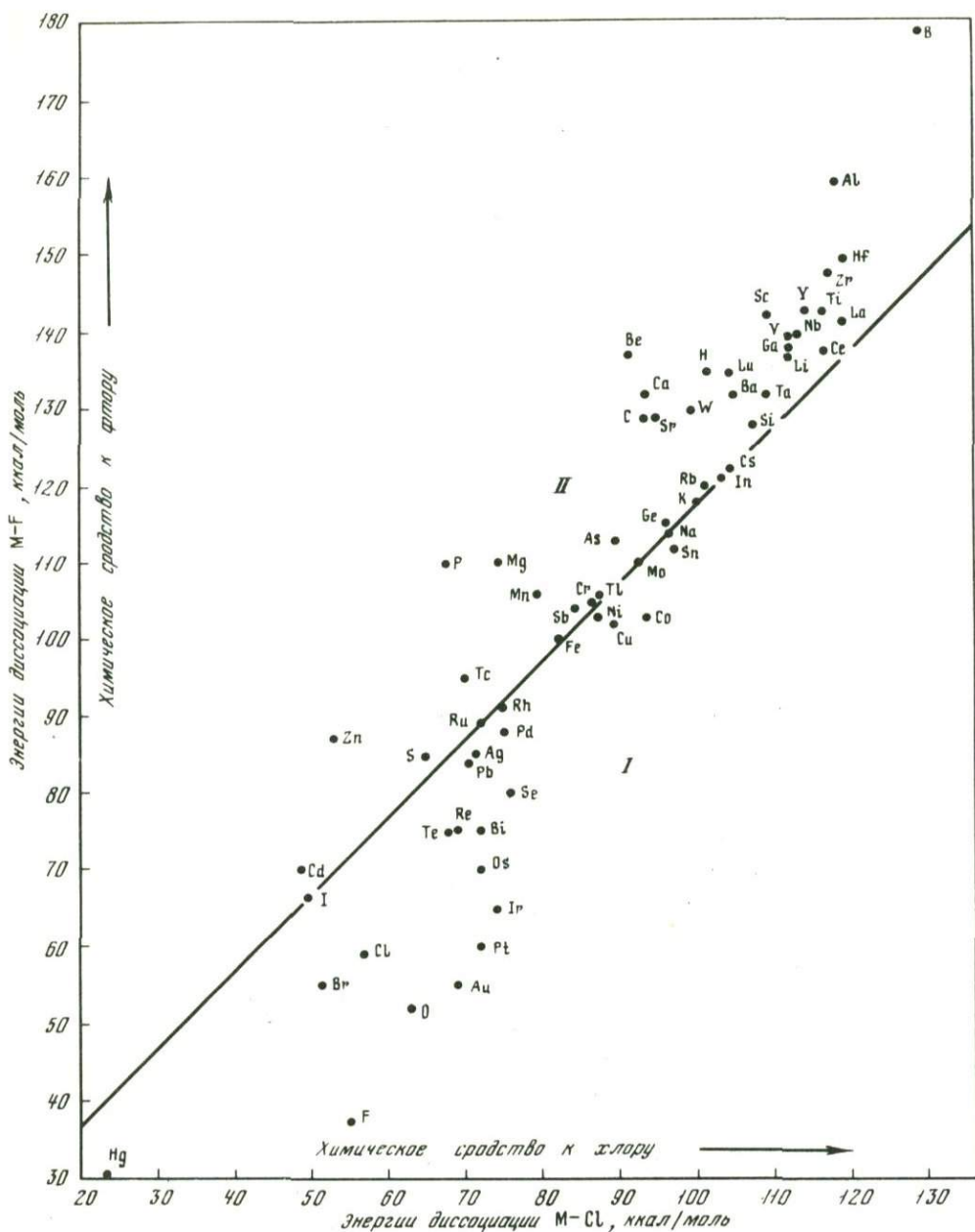
В группу II включены фтор, кислород и металлы с относительно высоким химическим сродством к этим элементам (фторофильные и оксифильные металлы – углерод, фосфор, бериллий, бор, магний, иттрий, скандий, цирконий и др.). Промежуточное положение (I–II) занимают железо, кобальт, олово, индий, таллий. Щелочные металлы (Cs, Rb, K, Na) проявляют более сильное сродство к хлору и сере, чем к фтору и кислороду, но наличие кремния изменяет эти соотношения, повышая оксифильность щелочных металлов, которые проявляют сильную тенденцию к вхождению в структуры силикатов и алюмосиликатов [15].

К группе III относятся индифферентные химические элементы – благородные газы, азот, водород, которые или не вступают в реакции с металлами или образуют с ними очень слабые связи (в нитридах, гидридах). Из металлов к этой группе примыкает ртуть, которая в геохимических процессах нередко мигрирует в состоянии атомарного газа. Химические связи ртути с неметаллами (кислородом, фтором, серой, хлором) значительно слабее, чем у других металлов.

Общие закономерности распределения металлов на группы I и II прослеживаются также по величинам энергии диссоциации двухатомных газовых соединений металлов с кислородом и серой (рис. 3), с фтором и хлором (рис. 4). На диаграммах металлы отчетливо подразделяются на группы I и II, в общем соответствующие группам, намеченным на диаграмме рис. 2.

Таким образом, выявляется энергетическая природа разделения металлов на хлорофильные и сульфурофильные (I), с одной стороны, и фторофильные и оксифильные (II) – с другой. Как следует из диаграмм, металлы этих двух групп принципиально различаются по соотношению величин потенциалов ионизации, общего электросродства и сродства к электрону. Эти термодинамические характеристики в какой-то мере определяют геохимическую систематику элементов. Они позволяют установить закономерность миграции химических элементов в газовых потоках, где металлы в значительной мере переносятся в виде двухатомных соединений с неметаллами. Примером может служить флюидная миграция металлов из глубинных частей Земли в земную кору. В зависимости от соотношения во флюидах неметаллических компонентов (F, O, Cl, S и др.) состав привносимых металлов должен закономерно изменяться в соответствии с диаграммами (см. рис. 3 и 4). Глубинные флюиды первоначально имеют сильно восстановленный характер и последовательно окисляются по мере подъема в верхние горизонты Земли и земной коры [16]. В восстановленных флюидах доминируют соединения металлов с азотом, водородом, которые образуют относительно слабые связи с металлами, как можно судить по положению этих металлов в группе III на диаграмме рис. 2. Это определяет слабую эффективность восстановленных флюидов в отношении металлической миграции. По мере окисления флюидов их эффективность как переносчиков металлов возрастает. При этом изменяется состав мигрирующих металлов (рис. 5). Диаграмма показывает, что связи с водородом очень сильные и примерно одинаковые для всех металлов (в этом проявляется индифферентность водорода в соответствии с его положением в группе III). Во то же время связи кислорода, слабые для металлов с высоким сродством к электрону (группа I), усиливаются по мере ослабления этого сродства, т.е. с переходом к металлам группы II. Поэтому по мере окисления флюидов металлы группы I вытесняются металлами группы II.

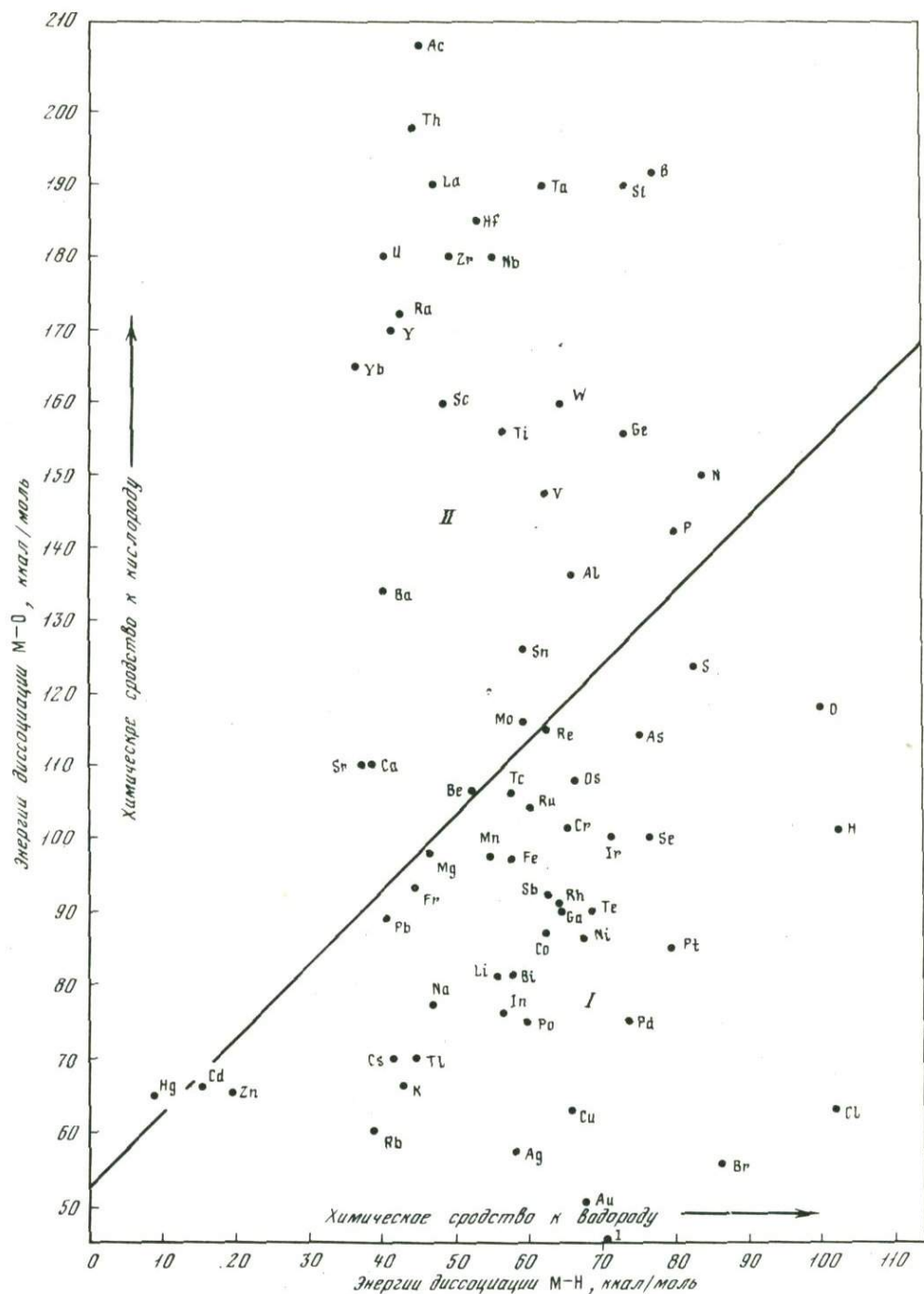
Близость металлов по положению на диаграмме (см. рис. 2) определяет черты их сходства при вхождении в соединения с другими атомами. Привлекает внимание, например, близость по рассматриваемым характеристикам таких, казалось бы, различных элементов, как цинк и бериллий. Относительно высокое электросродство этих элементов (близкое к электросродству кремния) обуславливает



Р и с. 4. Соотношение энергий диссоциации газообразных соединений металлов с фтором и хлором

I, II — группы металлов, соответствующие рис. 2 и 3

их сильную тенденцию к образованию атомных конфигураций с низкими координационными числами. В составе окислов и силикатов они имеют координационное число 4, тогда как аналогичным элементам, но с более низким электросродством (магний и др.) свойственно координационное число 6. В сложных комплексных соединениях атомные группировки с низкими координационными числами могут рассматриваться в качестве радикалов кислот, а металлы с более высокими координационными числами относиться к основаниям. Цинк и бериллий берут на себя кислотную функцию иногда даже в соединениях с металлами более высокой валентности и с относительно низким электросродством. Например, в составе хризоберилла  $Al_2BeO_4$  двухвалентный бериллий имеет четверную координацию, а трех-



Р и с. 5. Соотношение энергий диссоциации газообразных соединений металлов с кислородом и водородом

I, II – группы металлов, примерно соответствующие рис. 2–4

валентный алюминий (элемент со значительно более низким электросродством) – шестерную координацию. Однако рассматриваемые величины электросродства относятся к одновалентному состоянию элементов (рассчитаны исходя из первых потенциалов ионизации), и приложимость их к соединениям элементов более высокой валентности ограничена. Для рассмотрения этих соединений требуется расчет электросродства на основе не только первого, но и других потенциалов ионизации.

Они измеряются энергией отрыва электронов от атомов: первого (первый потенциал ионизации), второго (второй потенциал ионизации), третьего и т.д. Величинами и соотношениями потенциалов ионизации определяется предельная положительная валентность элемента (максимальная степень его окисления). У металлов с переходом от заряда предельной валентности к более высокому резко возрастает энергия ионизации (в ккал): для одновалентных металлов с переходом от первого ко второму потенциалу ионизации (литий: 124, 1743), у двухвалентных металлов — от второго к третьему (бериллий: 214, 419, 3546), у трехвалентных — от третьего к четвертому (алюминий: 138, 433, 657, 2767), у четырехвалентных — от четвертого к пятому (углерод: 260, 563, 1104, 1487, 9039), у пентавалентных — от пятого к шестому (азот: 334, 682, 1093, 1784, 2255, 12727) и т.д. Д.С. Коржинским введено понятие "средний потенциал ионизации", вычисляемый как среднеарифметическое первого и второго (двухвалентные металлы), первого, второго и третьего (трехвалентные металлы) и т.д. потенциалов ионизации. Это раскрыло возможности сопоставления металлов, находящихся в различном валентном состоянии. В.А. Жариков [4] средние потенциалы ионизации использовал в приложении к их соединениям (окислам и более сложным минералам), для которых вычислялись суммарные величины (условные потенциалы ионизации), отражающие основность соединений.

Средние потенциалы ионизации отражают химические свойства элементов различной валентности (их кислотность-щелочность), относясь в то же время к атомам, находящимся изолированно (вне соединений с другими элементами). При этом важен учет реальных (стабильных) степеней окисления элементов, на границах которых потенциалы ионизации испытывают большие скачки (как показано в приведенных выше примерах). В дальнейшем принимаются во внимание средние потенциалы ионизации элементов определенных степеней окисления — или отвечающих номеру группы периодической системы, или достаточно широко представленных в химических соединениях, т.е. стабильных (табл. 4 и 5). В скобки в этих и последующих таблицах заключены величины, определенные приблизительно, путем экстраполяции. На диаграмме (рис. 6, верхняя часть) проводится корреляция средних потенциалов ионизации с атомным весом химических элементов.

Периодическая зависимость, отражающая закон Д.И. Менделеева, охватывает элементы в степени окисления, равной номеру их группы (в групповой валентности). Эта периодическая зависимость на диаграмме (см. рис. 6) выражена с допущением двойственного положения некоторых химических элементов, которые теоретически в равной мере могут относиться и к VIII, и к нулевой группам периодической системы. Это касается благородных газов, платины, палладия, положение которых в нулевой группе соответствует их обычному реальному состоянию в природе (нулевой валентности).

На диаграмме (см. рис. 6) видно, что двойственное положение этих элементов не нарушает периодической зависимости изменения химических свойств элементов. Степень окисления элементов, соответствующая номеру их группы, часто вообще не реализуется в химических соединениях — никель (VIII), кобальт (VIII), железо (VIII) и др.

Внешняя электронная конфигурация щелочных металлов допускает только одну степень их окисления, которая соответствует их группе (I), что определяет однозначное положение щелочных металлов в системе периодической зависимости. Однако в поведении меди, серебра, золота — элементов этой же группы — отчетливо выражена также тенденция к образованию соединений с иной степенью окисления: III (Au), II (Cu), I (Ag). В этой группе металлов степень окисления обычно больше номера их группы. Степень окисления многих других элементов обычно меньше их группового номера ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}$  и др.). Однако все элементы в степени окисления отличающейся от номера их группы (независимо от того, в меньшую или большую сторону), выходят из фундаментальной периодической зависимости, подчиняясь иной закономерности. Эта дополнительная закономерность, охватывающая элементы в степени окисления, не равной номеру их группы (см. табл. 5), отражена на диаграмме (см. рис. 6) пунктирными линиями, каждая

Таблица 4

Средние потенциалы ионизации (в ккал) химических элементов в различных степенях окисления, соответствующих номеру группы периодической системы

Элемент	Средний потенциал	Элемент	Средний потенциал	Элемент	Средний потенциал	Элемент	Средний потенциал
H <sup>+</sup>	313	Y <sup>3+</sup>	302	Nb <sup>5+</sup>	(763)	Fe <sup>8+</sup>	(1671)
Li <sup>+</sup>	124	La <sup>3+</sup>	278	Ta <sup>5+</sup>	(810)	Co <sup>8+</sup>	(1713)
Na <sup>+</sup>	118	Ac <sup>3+</sup>	(318)	N <sup>5+</sup>	1230	Ni <sup>8+</sup>	(1804)
K <sup>+</sup>	100	Ce <sup>3+</sup>	278	P <sup>5+</sup>	817	Ru <sup>8+</sup>	(1655)
Rb <sup>+</sup>	96	Pr <sup>3+</sup>	273	As <sup>5+</sup>	782	Rh <sup>8+</sup>	(1720)
Cs <sup>+</sup>	89	Nd <sup>3+</sup>	276	Sb <sup>5+</sup>	728	Pd <sup>8+</sup>	(1760)
Fr <sup>+</sup>	91	Sm <sup>3+</sup>	282	Bi <sup>5+</sup>	707	Os <sup>8+</sup>	(1720)
Cu <sup>+</sup>	178	Eu <sup>3+</sup>	285	Ci <sup>6+</sup>	1056	Ir <sup>8+</sup>	(1740)
Ag <sup>+</sup>	174	Gd <sup>3+</sup>	302	Mo <sup>6+</sup>	1079	Pt <sup>8+</sup>	(1770)
Au <sup>+</sup>	212	Tb <sup>3+</sup>	291	W <sup>6+</sup>	1107	He <sup>8+</sup>	(3216)
Be <sup>2+</sup>	317	Dy <sup>3+</sup>	294	O <sup>6+</sup>	1664	Ne <sup>8+</sup>	2798
Mg <sup>2+</sup>	261	Ho <sup>3+</sup>	296	S <sup>6+</sup>	1063	Ar <sup>8+</sup>	1695
Ca <sup>2+</sup>	207	Er <sup>3+</sup>	299	Se <sup>6+</sup>	1006	Kr <sup>8+</sup>	(1485)
Sr <sup>2+</sup>	192	Yb <sup>3+</sup>	304	Te <sup>6+</sup>	944	Xe <sup>8+</sup>	(1384)
Ba <sup>2+</sup>	175	Lu <sup>3+</sup>	324	Po <sup>6+</sup>	(872)	Rn <sup>8+</sup>	(1272)
Ra <sup>2+</sup>	177	Ti <sup>4+</sup>	529	U <sup>6+</sup>	874	He <sup>0</sup>	0
Zn <sup>2+</sup>	315	Zr <sup>4+</sup>	453	Mn <sup>7+</sup>	(1343)	Ne <sup>0</sup>	0
Cd <sup>2+</sup>	298	Hf <sup>4+</sup>	(431)	Tc <sup>7+</sup>	(1374)	Ar <sup>0</sup>	0
Hg <sup>2+</sup>	336	C <sup>4+</sup>	853	Re <sup>7+</sup>	(1396)	Kr <sup>0</sup>	0
B <sup>3+</sup>	548	Si <sup>4+</sup>	594	F <sup>7+</sup>	2170	Xe <sup>0</sup>	0
Al <sup>3+</sup>	409	Ge <sup>4+</sup>	597	Cl <sup>7+</sup>	1347	Rn <sup>0</sup>	0
Ga <sup>3+</sup>	439	Sn <sup>4+</sup>	571	Br <sup>7+</sup>	(1231)	Ni <sup>0</sup>	0
In <sup>3+</sup>	449	Pb <sup>4+</sup>	556	I <sup>7+</sup>	(1156)	Pd <sup>0</sup>	0
Tl <sup>3+</sup>	433	Th <sup>4+</sup>	484	At <sup>7+</sup>	(1110)	Pt <sup>0</sup>	0
Sc <sup>3+</sup>	339	V <sup>5+</sup>	755				

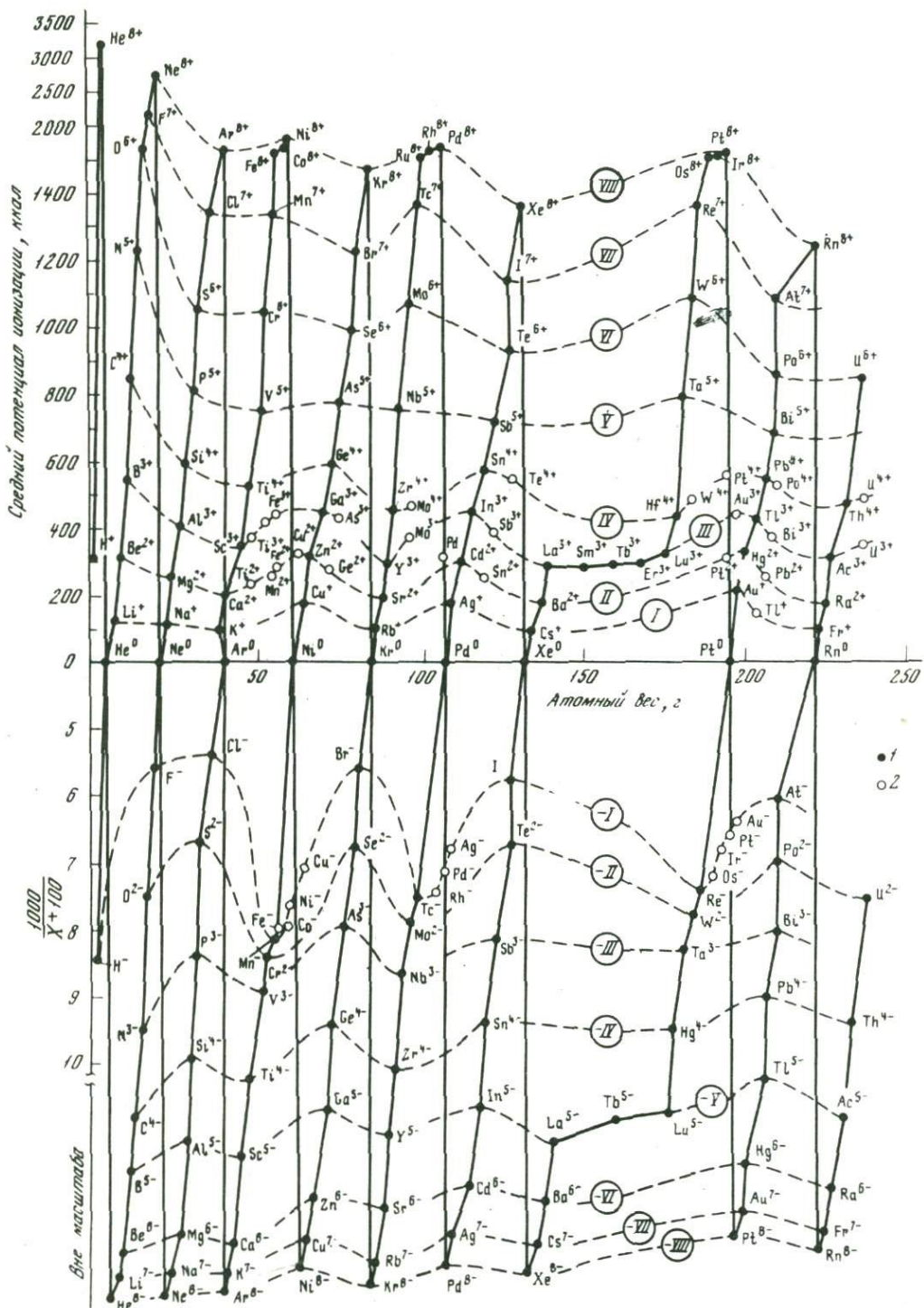
Таблица 5

Средние потенциалы ионизации (в ккал) химических элементов в степени окисления, не соответствующей номеру группы периодической системы

Элемент	Средний потенциал	Элемент	Средний потенциал	Элемент	Средний потенциал	Элемент	Средний потенциал
Tl <sup>+</sup>	140	Pb <sup>2+</sup>	258	U <sup>3+</sup>	363	V <sup>3+</sup>	389
Fe <sup>2+</sup>	277	Mn <sup>2+</sup>	266	As <sup>3+</sup>	436	Au <sup>3+</sup>	443
Co <sup>2+</sup>	287	Pd <sup>2+</sup>	320	Sb <sup>3+</sup>	387	Mo <sup>4+</sup>	(472)
Cr <sup>2+</sup>	269	Pt <sup>2+</sup>	316	Bi <sup>3+</sup>	381	W <sup>4+</sup>	(488)
Ni <sup>2+</sup>	297	Ti <sup>2+</sup>	235	Cr <sup>3+</sup>	417	U <sup>4+</sup>	493
Cu <sup>2+</sup>	323	V <sup>2+</sup>	241	Fe <sup>3+</sup>	438	Pt <sup>4+</sup>	562
Ge <sup>2+</sup>	274	Sc <sup>2+</sup>	224	Mo <sup>3+</sup>	370	Te <sup>4+</sup>	558
Sn <sup>2+</sup>	253	Mn <sup>3+</sup>	423	Ti <sup>3+</sup>	373	Po <sup>4+</sup>	535

из которых характеризует изменение свойств одно-, двух-, трех-, четырехвалентных и т.д. химических элементов.

Рассматриваемая дополнительная зависимость, характеризующая в данном случае изменение потенциалов ионизации химических элементов, как следует из рис. 6, также является периодической: потенциалы ионизации элементов проходят через экстремумы. В максимумах и минимумах находятся химические элементы в степени окисления, или отвечающей номеру их группы (см. табл. 4), или в произволь-



Р и с. 6. Схематические периодические зависимости и группы химических элементов, намечающиеся по их средним потенциалам ионизации и по среднему сродству к электрону ( $X$ , ккал). Элементы в степени окисления, соответствующей (1) и не соответствующей (2) номеру группы периодической системы

ной степени окисления ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  и др.). Эти экстремумы отражены на диаграмме еще не в полной мере (экстремальное положение имеют  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  и др.), и рассматриваемая зависимость здесь представлена как схематическая, предварительная пометка.

Химические элементы одной степени окисления в экстремальном положении фиксируют пределы изменения химических свойств всех других элементов соответствующей валентности. Благодаря этому вскрываются закономерности соотношения химических свойств элементов.

Следующая проблема касается элементов отрицательной валентности. У многих элементов при образовании химических соединений сильнее проявлена склонность к потере электронов, чем к их приобретению: у фтора, хлора, кислорода, серы и др. Некоторые элементы в равной степени склонны к положительной и отрицательной валентности. Например, мышьяк, углерод широко представлены в водородных соединениях ( $\text{H}_3\text{As}$ ,  $\text{CH}_4$ ) и в соединениях с кислородом и серой ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и др.).

Возможности перехода к системе элементов отрицательной валентности раскрываются на основе анализа соотношений потенциалов ионизации и сродства к электрону. При характеристике сродства химических элементов к электроду следует иметь в виду, что атомы в изолированном состоянии не могут иметь отрицательного заряда больше единицы. Однозарядный атом вследствие электростатического отталкивания не способен к присоединению следующего электрона. В химических соединениях о степени ионизации элементов можно судить по так называемым эффективным зарядам атомов, которые меньше их валентности, так как химические связи обычно имеют ионно-ковалентный характер. Так, двухвалентные кислород и сера в соединениях получают отрицательные заряды, близкие к единице ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgS}$ ) или значительно меньше единицы ( $\text{SiS}_2$ ) [1]. Например, в кварце эффективный положительный заряд кремния 1,97, а на каждый атом кислорода приходится отрицательный заряд 0,98. Величины сродства к электрону относятся, таким образом, к одновалентному состоянию атомов, и величины, соответствующие рассмотренным выше средним потенциалам ионизации, отсутствуют. Поэтому неизбежны некоторые допущения и условности при сопоставлении величин сродства к электрону и потенциалов ионизации. Допускается, что "среднее сродство к электрону" ( $X$ ), относящееся к элементам в различном валентном состоянии, при валентности  $-1$ ,  $-2$ ,  $-3$  равно экспериментальным и расчетным величинам сродства к одному электрону [2]. При более высокой отрицательной валентности, соответствующей номеру группы элемента, среднее сродство к электрону принимается условным, исходя из положения элементов в периодической системе, определяющего взаимное расположение элементов по этому свойству. На основе этих допущений построена нижняя часть диаграммы рис. 6, отражающая взаимное расположение групп химических элементов, имеющих отрицательную валентность. Для удобства сопоставления сродство к электрону отражено на диаграмме в форме обратных величин  $1000/(X + 100)$ , где  $X$  — среднее сродство к электрону (в ккал). Кроме того, среднее сродство элементов в отрицательной степени окисления больше 3 принято условно и отражено вне масштаба.

Таким образом, диаграмма (см. рис. 6) совмещает два графика. Один отражает периодичность изменения средних потенциалов ионизации (вверху), другой — сродство элементов к электрону (внизу). Связующим звеном между ними служат элементы нулевой валентности (благородные газы, платина и др.), отвечающие нулевому значению потенциала ионизации и относящиеся к обоим графикам. Группа этих элементов разделяет группы элементов отрицательной (нижняя часть диаграммы) и положительной валентности (верхняя часть диаграммы).

Для элементов с отрицательной валентностью периодическая таблица изменяется с сохранением соотношений фундаментальных свойств, определяемых атомными весами или порядковыми номерами элементов.

Выделяются группы: фтора ( $-I$ ), кислорода ( $-II$ ), азота ( $-III$ ), углерода ( $-IV$ ) и другие группы от  $-V$  до  $-VIII$ , к которым относятся прочие элементы. К группе  $-I$  относятся наиболее сильные окислители, такие как хлор, сродство к электрону

у которого особенно высоко (фтор, хлор, бром, иод, астат). Сильные окислители объединяются также в группу –II (кислород, сера, селен, теллур, полоний). В соответствии с номером группы они обычно имеют в химических соединениях отрицательную валентность, равную 2 ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $H_2Po$ ). В группы –III и –IV объединяются окислители умеренные, но достаточно широко распространенные в соединениях с водородом ( $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H_3As$ ,  $H_3Sb$ ,  $H_3Bi$  и др.). В общем же с увеличением номера группы окислительная способность элементов понижается, что коррелируется с понижением их сродства к электрону, так что металлы групп от –V до –VIII уже не являются окислителями.

Пунктирными линиями на диаграммах рис. 6 в нижней части графика намечены групповые зависимости химических свойств элементов, степень окисления которых отклоняется от номера их группы, но которые стабильны в химических соединениях. Так, золото выделяется среди металлов относительно высоким сродством к электрону, благодаря чему в специфических условиях приобретает отрицательную валентность, например в соединении  $Cs^+Au^-$ . Значения сродства к электрону золота, как следует из групповой периодической зависимости (пунктирные линии), закономерно расположены между величинами сродства к электрону рения и астага.

График рис. 6 представляет собой вариант расширенной таблицы химических элементов со схематическим охватом всех стабильных положительных и отрицательных степеней их окисления (табл. 6).

Химические элементы разбиваются, таким образом, на семейства, различающиеся по валентности и по характеру корреляции их средних потенциалов ионизации с атомным весом, – семейства с положительной и отрицательной корреляцией. Как следует из рис. 6, они занимают определенное положение в общей системе химических элементов, что отражено и в табл. 6, в которой семейства элементов с положительной корреляцией выделены пунктирными рамками, а семейства элементов с отрицательной корреляцией – сплошными рамками. Эти семейства можно обозначать диапазонами номеров элементов, которые они охватывают, например, двухвалентные № 21–29:  $Sc^{II}$ ,  $Ti^{II}$ ,  $V^{II}$ ,  $Cr^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^{II}$  (расположены между  $Ca^{II}$  и  $Zn^{II}$ ) или трехвалентные № 22–30:  $Ti^{III}$ ,  $V^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Mn^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{III}$ ,  $Ni^{III}$ ,  $Cu^{III}$ ,  $Zn^{III}$  (расположены между  $Sc^{III}$  и  $Ga^{III}$ ). Эти ряды включают элементы в стабильном и нестабильном состоянии, но в табл. 6 указаны только номера элементов, стабильность которых в данной степени окисления установлена.

Определенное соответствие химических свойств элементов, которое наметилось на диаграммах, во многом обуславливает их поведение в природных и технологических процессах. В результате прослеживается совместное накопление одних элементов (образование их паратенезиса) и рассеяние других. Приведенные корреляции позволяют понять химическую природу многих соответствий химических свойств элементов, которые давно уже выявились эмпирически. Например, на диаграмме рис. 6 и в табл. 6 усматривается близость химических свойств одновалентного таллия и щелочных металлов, что объясняет совместное накопление этих элементов в месторождениях калийных солей. Такой тяжелый металл, как свинец, в двухвалентном состоянии оказывается аналогичным цинку, меди, железу, что объясняет развитие полиметаллической ассоциации металлов в сульфидном оруденении. К этой ассоциации может примыкать также двухвалентное олово, близкое по свойствам к перечисленным металлам, хотя в системе элементов оно относится к другому периоду. Именно периодическим характером рассматриваемой зависимости объясняется соответствие химических свойств элементов, сильно различающихся по атомному весу.

Выявленные закономерности изменения химических свойств элементов в общем сложные, так как химические свойства находятся в положительных и отрицательных зависимостях от атомного веса или порядкового номера элементов. Особенно это касается элементов в степени окисления, не соответствующей номеру их группы.

## Периодическая система химических элементов и положение в ней

Отрицательные группы							
-VII	-VI	-V	-IV	-III	-II	-I	0
						1 H <sup>-</sup>	2 He <sup>0</sup>
3 Li <sup>7-</sup>	4 Be <sup>6-</sup>	5 B <sup>5-</sup>	6 C <sup>4-</sup>	7 N <sup>3-</sup>	8 O <sup>2-</sup>	9 F <sup>-</sup>	10 Ne <sup>0</sup>
11 Na <sup>7-</sup>	12 Mg <sup>6-</sup>	13 Al <sup>5-</sup>	14 Si <sup>4-</sup>	15 P <sup>3-</sup>	16 S <sup>2-</sup>	17 Cl <sup>-</sup>	18 Ar <sup>0</sup>
19 K <sup>7-</sup>	20 Ca <sup>6-</sup>	21 Sc <sup>5-</sup>	22 Ti <sup>4-</sup>	23 V <sup>3-</sup>	24 Cr <sup>2-</sup>	25 Mn <sup>-</sup>	26-28 [Fe, Co, Ni] <sup>0</sup>
29 Cu <sup>7-</sup>	30 Zn <sup>6-</sup>	31 Ga <sup>5-</sup>	32 Ge <sup>4-</sup>	33 As <sup>3-</sup>	34 Se <sup>2-</sup>	29 Cu <sup>-</sup> 35 Br <sup>-</sup>	29 Cu <sup>0</sup> 36 Kr <sup>0</sup>
37 Rb <sup>7-</sup>	38 Sr <sup>6-</sup>	39 Y <sup>5-</sup>	40 Zr <sup>4-</sup>	41 Nb <sup>3-</sup>	42 Mo <sup>2-</sup>	43 Tc <sup>-</sup>	44-46 [Ru, Rh, Pd] <sup>0</sup>
47 Ag <sup>7-</sup>	48 Cd <sup>6-</sup>	49 In <sup>5-</sup>	50 Sn <sup>4-</sup>	51 Sb <sup>3-</sup>	52 Te <sup>2-</sup>	47 Ag <sup>-</sup> 53 I <sup>-</sup>	47 Ag <sup>0</sup> 54 Xe <sup>0</sup>
55 Cs <sup>7-</sup>	56 Ba <sup>6-</sup>	57-71 La <sup>5-</sup>	72 Hf <sup>4-</sup>	73 Ta <sup>3-</sup>	74 W <sup>2-</sup>	75 Re <sup>-</sup>	76-78 [Os, Ir, Pt] <sup>0</sup>
79 Au <sup>7-</sup>	80 Hg <sup>6-</sup>	81 Tl <sup>5-</sup>	82 Pb <sup>4-</sup>	83 Bi <sup>3-</sup>	84 Po <sup>2-</sup>	79 Au <sup>-</sup> 85 At <sup>-</sup>	79 Au <sup>0</sup> 86 Rn <sup>0</sup>
87 Fr <sup>7-</sup>	88 Ra <sup>6-</sup>	89 Ac <sup>5-</sup>	90 Th <sup>4-</sup>	91 Pa <sup>3-</sup>	92 U <sup>2-</sup>	93	
Примеры стабильных							
—	—	—	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	—

Групповые зависимости, выявленные в этой работе, открывают возможности для расчета химических свойств элементов, находящихся в стабильных степенях окисления. Рассмотрим это положение на примере таких важных химических свойств элементов, как сродство к кислороду и сере. Сами по себе эти свойства рассмотрены в предыдущем исследовании [15] и здесь привлекаются для того, чтобы проследить зависимости, которые характеризуются графиком рис. 6. Сродство элементов (металлов и неметаллов) к кислороду и сере в работе [15] рассматривалось на основе реакций типа  $MO_2 = M + O_2$  и  $MS_2 = M + S_2$ , где M — элемент в твердом (металлическом или неметаллическом) состоянии;  $O_2$  и  $S_2$  — молекулярные газы;  $MO_2$  и  $MS_2$  — твердые окислы и сульфиды. Чтобы выразить

Положительные группы							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1 H <sup>+</sup>	2 He <sup>2+</sup>						
3 Li <sup>+</sup>	4 Be <sup>2+</sup>	5 B <sup>3+</sup>	6 C <sup>4+</sup>	7 N <sup>5+</sup>	8 O <sup>6+</sup>	9 F <sup>7+</sup>	10 Ne <sup>8+</sup>
5 B <sup>+</sup>	6 C <sup>2+</sup>	7 N <sup>3+</sup>	8 O <sup>4+</sup>	9 F <sup>5+</sup>	10 Ne <sup>6+</sup>	17 Cl <sup>7+</sup>	18 Ar <sup>8+</sup>
11 Na <sup>+</sup>	12 Mg <sup>2+</sup>	13 Al <sup>3+</sup>	14 Si <sup>4+</sup>	15 P <sup>5+</sup>	16 S <sup>6+</sup>		
13 Al <sup>+</sup>	14 Si <sup>2+</sup>	15 P <sup>3+</sup>	16 S <sup>4+</sup>	17 Cl <sup>5+</sup>	18 Ar <sup>6+</sup>	25 Mn <sup>7+</sup>	26-28 [Fe, Co, Ni] <sup>8+</sup>
19 K <sup>+</sup>	20 Ca <sup>2+</sup>	21 Sc <sup>3+</sup>	22 Ti <sup>4+</sup>	23 V <sup>5+</sup>	24 Cr <sup>6+</sup>		
24 Cr <sup>+</sup>	26 Fe <sup>2+</sup>	26 Fe <sup>3+</sup>	25 Mn <sup>4+</sup>				
29 Cu <sup>+</sup>	30 Zn <sup>2+</sup>	31 Ga <sup>3+</sup>	32 Ge <sup>4+</sup>	33 As <sup>5+</sup>	34 Se <sup>6+</sup>	35 Br <sup>7+</sup>	36 Kr <sup>8+</sup>
31 Ga <sup>+</sup>	32 Ge <sup>2+</sup>	33 As <sup>3+</sup>	34 Se <sup>4+</sup>	35 Br <sup>5+</sup>	36 Kr <sup>6+</sup>		
37 Rb <sup>+</sup>	38 Sr <sup>2+</sup>	39 Y <sup>3+</sup>	40 Zr <sup>4+</sup>	41 Nb <sup>5+</sup>	42 Mo <sup>6+</sup>	43 Tc <sup>7+</sup>	44-46 [Ru, Rh, Pd] <sup>8+</sup>
42 Mo <sup>+</sup>	43 Tc <sup>2+</sup>	44 Ru <sup>3+</sup>	42 Mo <sup>4+</sup>				
47 Ag <sup>+</sup>	48 Cd <sup>2+</sup>	49 In <sup>3+</sup>	50 Sn <sup>4+</sup>	51 Sb <sup>5+</sup>	52 Te <sup>6+</sup>	53 I <sup>7+</sup>	54 Xe <sup>8+</sup>
49 In <sup>+</sup>	50 Sn <sup>2+</sup>	51 Sb <sup>3+</sup>	52 Te <sup>4+</sup>	53 I <sup>5+</sup>	54 Xe <sup>6+</sup>		
55 Cs <sup>+</sup>	56 Ba <sup>2+</sup>	57-71 La <sup>3+</sup>	72 Hf <sup>4+</sup>	73 Ta <sup>5+</sup>	74 W <sup>6+</sup>	75 Re <sup>7+</sup>	76-78 [Os, Ir, Pt] <sup>8+</sup>
	63 Eu <sup>2+</sup>	79 Au <sup>3+</sup>	74 W <sup>4+</sup>				
79 Au <sup>+</sup>	80 Hg <sup>2+</sup>	81 Tl <sup>3+</sup>	82 Pb <sup>4+</sup>	83 Bi <sup>5+</sup>	84 Po <sup>6+</sup>	85 At <sup>7+</sup>	86 Rn <sup>8+</sup>
81 Tl <sup>+</sup>	82 Pb <sup>2+</sup>	83 Bi <sup>3+</sup>	84 Po <sup>4+</sup>	85 At <sup>5+</sup>	86 Rn <sup>6+</sup>		
87 Fr <sup>+</sup>	88 Ra <sup>2+</sup>	89 Ac <sup>3+</sup>	90 Th <sup>4+</sup>	91 Pa <sup>5+</sup>	92 U <sup>6+</sup>	93 Np <sup>7+</sup>	94 Pu <sup>8+</sup>
	95 Am <sup>2+</sup>	96 Cm <sup>3+</sup>	97 Bk <sup>4+</sup>	98 Cf <sup>5+</sup>	99 Es <sup>6+</sup>	100 Fm <sup>7+</sup>	101 Md <sup>8+</sup>

соединений

Li <sub>2</sub> O	BeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	OsO <sub>4</sub>
-------------------	-----	-------------------------------	-----------------	-------------------------------	------------------	--------------------------------	------------------

более непосредственно энергию химического сродства элементов, необходимо перейти к реакциям, в которых бы исключались побочные энергетические эффекты, относящиеся к ассоциации атомов в газах (O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>) и к связям в твердых телах (металлическим и неметаллическим). Соответствующие реакции имеют вид:

$$\text{сродство к кислороду: } 1/n M_n O_m = M_{\text{газ}} + m/n O_{\text{газ}};$$

$$\text{сродство к сере: } 1/n M_n S_m = M_{\text{газ}} + m/n S_{\text{газ}};$$

$$\text{относительное сродство: } 2/m M_n O_m + 2S_{\text{газ}} = 2/m M_n S_m + 2O_{\text{газ}}.$$

Мерой химического сродства является приращение свободной энергии в результате этих реакций ( $\Delta Z_{2,9,8}^0$ ), корреляция которого с атомным весом хими-

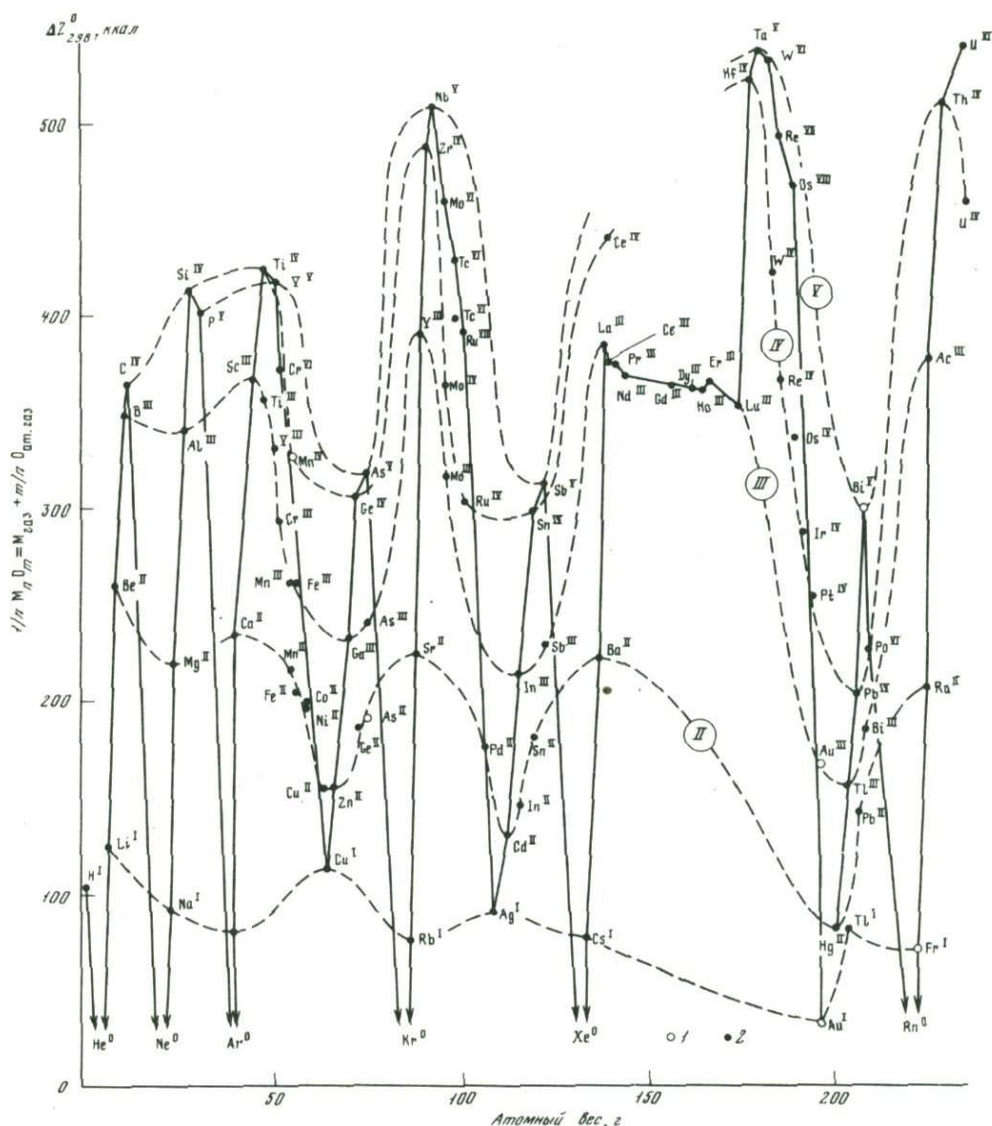


Рис. 7. Схема зависимости изменения химического сродства элементов к кислороду

1 — установленные данные; 2 — предполагаемые величины, оцененные приблизительно, исходя из выявленных зависимостей

ческих элементов приведена на диаграммах (рис. 7–9). На рис. 7 и 8 прослеживаются главные зависимости, выявленные ранее по величинам средних потенциалов ионизации (зависимости, показанные сплошными линиями), и зависимости по группам элементов (намеченные пунктиром). Исходя из этих зависимостей, оценены величины химического сродства тех элементов, для которых отсутствуют термодинамические данные, необходимые для их вычисления. Относительное сродство (см. рис. 9) определяется сродством элементов к кислороду и к сере. По относительному сродству химические элементы подразделяются на оксифильные, концентрирующиеся в оксидах, и сульфурфильные с сильной тенденцией к связыванию в составе сульфидов.

По соотношению среднего потенциала ионизации и сродства к электрону различаются элементы с высоким сродством к электрону при низком потенциале ионизации (сильные окислители и трудно окисляющиеся металлы), промежуточная группа и элементы с высоким потенциалом ионизации и относительно низ-

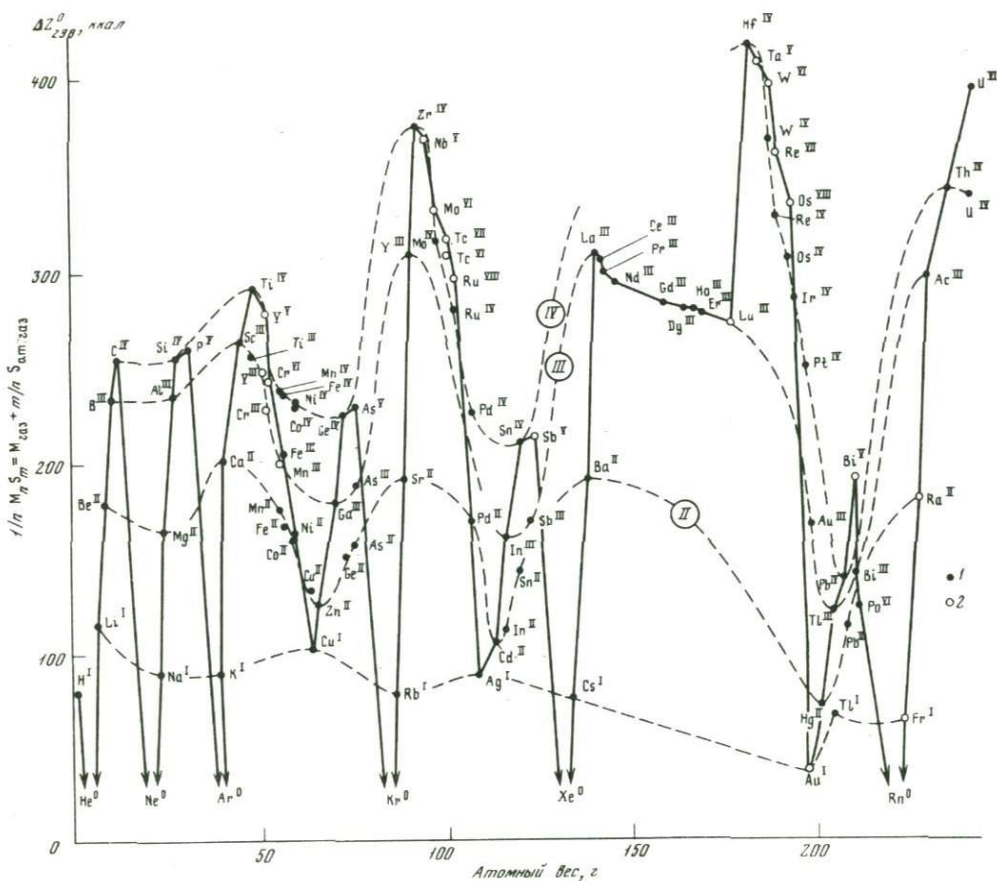
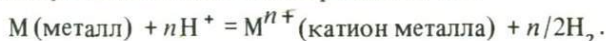


Рис. 8. Схематические зависимости изменения химического сродства элементов к сере  
 1 — установленные данные; 2 — предполагаемые величины, оцененные приблизительно, исходя из выявленных зависимостей

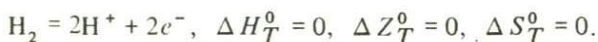
ким сродством к электрону (легко окисляющиеся элементы с сильной тенденцией к формированию кислотных комплексных соединений).

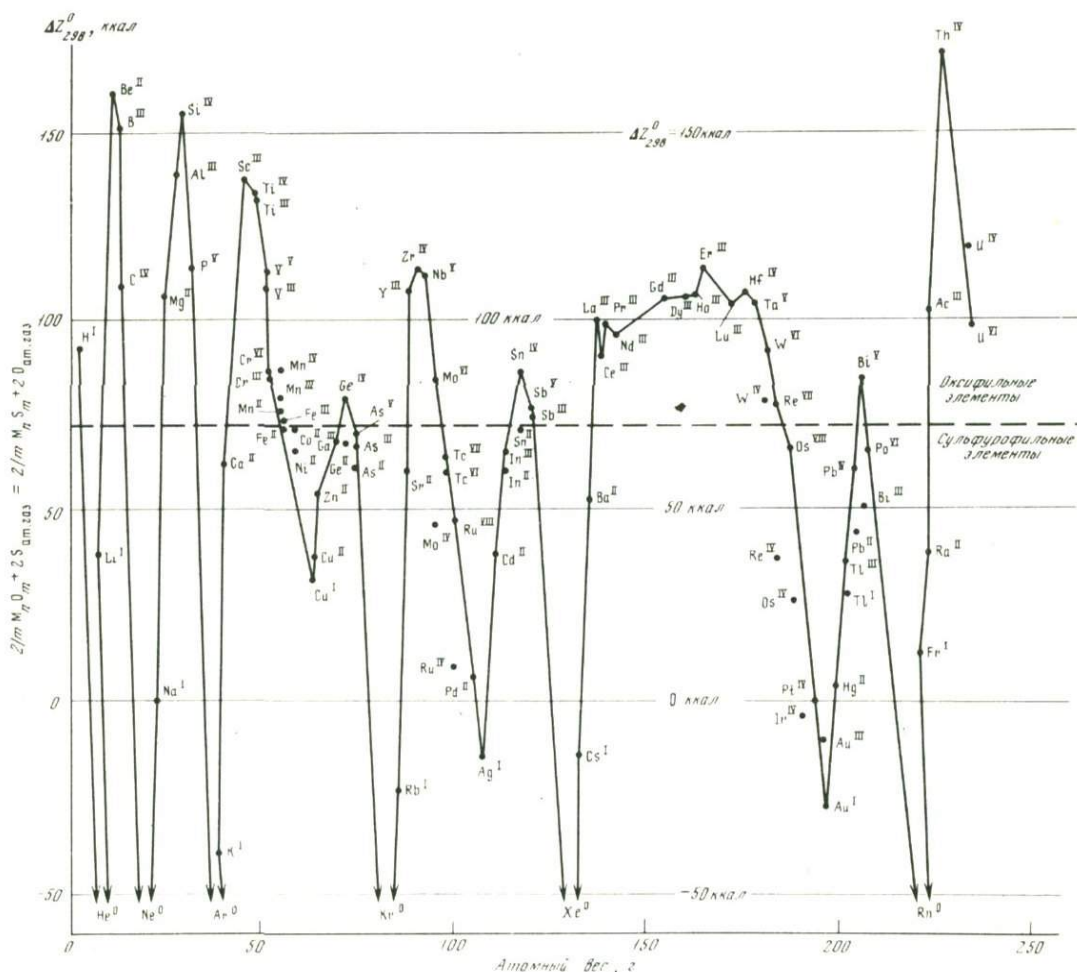
Потенциалы ионизации относятся к состоянию разреженного одноатомного газа (при  $0^{\circ}\text{K}$ ), при котором влияние окружающей среды на свойства химических элементов практически отсутствует. В процессах минералообразования тенденция к положительной ионизации, свойственная атомам, модифицируется в результате их взаимодействия с растворами и с расплавами. Особенно существенно взаимодействие атомов металлов с молекулами воды, в результате которого возникают их ионы.

Стандартные термодинамические характеристики ионов в водных растворах относятся к реакциям их образования из веществ в стандартном состоянии, для которых энтальпии и свободные энергии принимаются равными нулю. К таким веществам (помимо твердых металлов и двухатомных газов  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ) в электрохимии относится и протон (ион водорода  $\text{H}^+$ ). Исходя из этого, стандартные реакции образования катионов выражаются так:



Все вещества, участвующие в этой реакции, кроме катиона металла ( $\text{M}^{n+}$ ) стандартны в том смысле, что энтальпия и свободная энергия их образования принимаются равными нулю при всех температурах ( $\Delta H_T^0 = 0$  и  $\Delta Z_T^0 = 0$ ). Для иона водорода это условие подразумевает полную обратимость водородного электрода в широком температурном интервале:





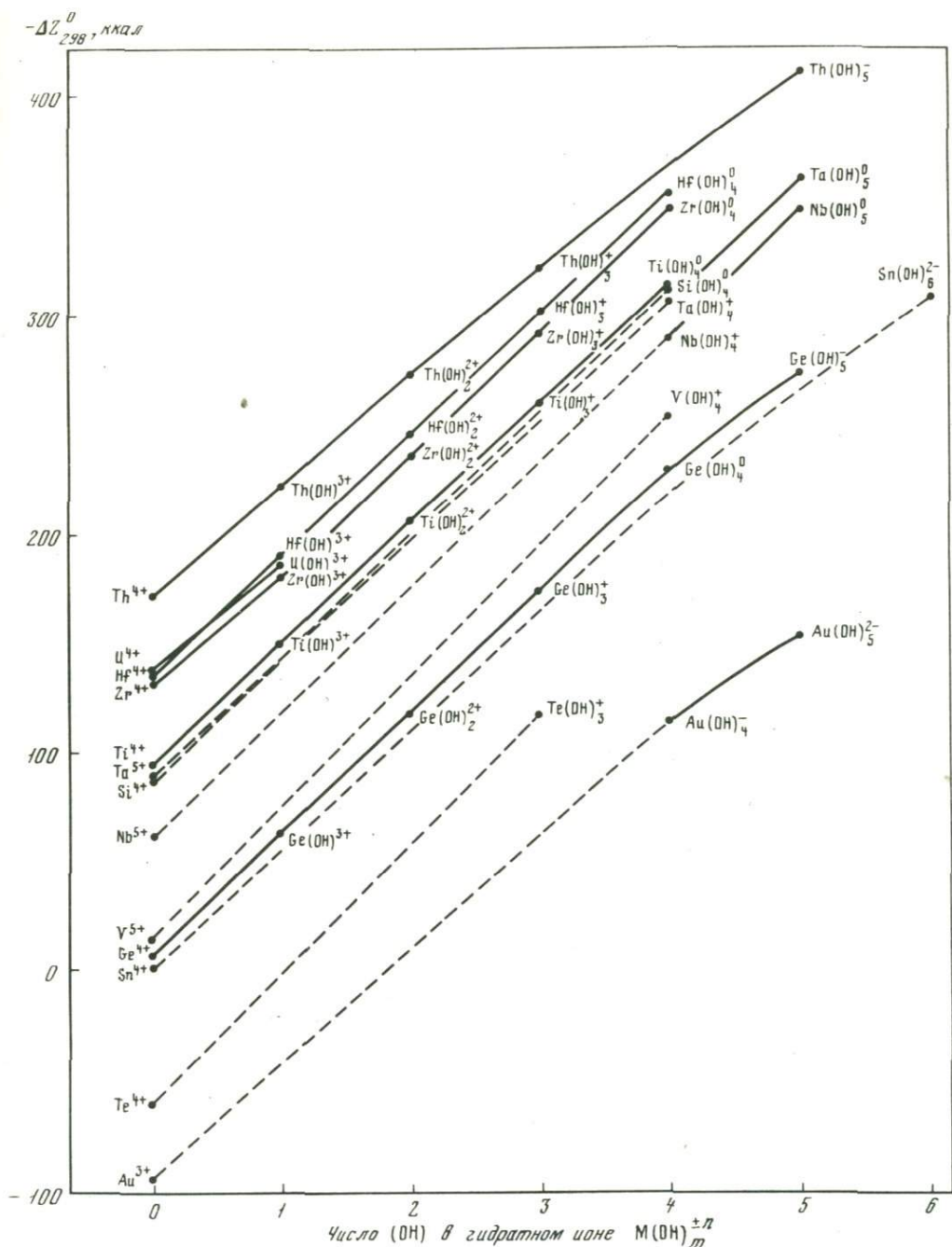
Р и с. 9. Схема изменения относительного сродства элементов ( $\Delta Z_{298}^0$ ) к кислороду и сере

Свободная энергия стандартной реакции образования катиона металла в расчете на 1 протон ( $1/n M + H^+ = 1/n M^{n+} + 1/2H_2$ ) определяет величину рН (щелочность) раствора, при которой достигается равновесие металла с его катионом при единичной концентрации (активности) катиона и стандартном давлении водорода:

$$\Delta Z_T^0 = 2,303 RT \lg a_{H^+} = -2,303 RT \text{ рН.}$$

Чем больше величина  $\Delta Z_T^0$ , тем сильнее реакция смещена влево и, следовательно, слабее проявляются щелочные свойства металла.

У щелочных одновалентных металлов стандартная свободная энергия образования ионов характеризуется большими отрицательными значениями, что отражает легкость их перехода в раствор в форме простых катионов. При повышении валентности металлов (заряда простого катиона) стабильность катионов уменьшается и нарастает тенденция к возникновению отрицательно заряженных комплексных анионов, что коррелируется с усилением кислотных свойств металлов. Экспериментальные данные по величинам свободной энергии образования высокозаряженных простых катионов в водных растворах очень ограничены, и в ряде случаев оценка их возможна только путем экстраполяции данных по гидратным ионам  $M(OH)_m^{\pm}$  (табл. 7, рис. 10). По результатам этой экстраполяции и справочным данным [17, 18] составлена сводка термодинамических свойств простых ка-



Р и с. 10. Схема приблизительной оценки стандартной свободной энергии образования простых высокозаряженных катионов путем экстраполяции данных по гидратным катионам и анионам (см. табл. 4)

тионов (табл. 8) с приблизительной температурной экстраполяцией приращения свободной энергии ( $\Delta Z_{600}^0$ ,  $\Delta Z_{1200}^0$ ). При этом использованы опубликованные расчеты ряда авторов [17, 19, 24], охватывающие температурный интервал 298–600°K. Для ионов, по которым отсутствуют данные, необходимые для экстраполяции ( $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta C_p$ ), температурная зависимость принималась аналогичной иону металла одинаковой валентности, относительно близкого по химическим свойствам. Температурный интервал 600–1200°K характеризуется совершенно приблизительно по схемам, намечившимся для ионов одновалентных (рис. 11),

Таблица 7

Свободная энергия образования ( $\Delta Z_{298}^0$ , ккал) высокозаряженных

Элемент	Простой катион	Число (ОН) в гидратном ионе		
		1	2	
Gc <sup>IV</sup>	-6,60	-63,12	-119,46	
Hf <sup>IV</sup>	-136,79	-191,10	-247,90	
Si <sup>IV</sup>	-87,83	(-143,50)	(-202,50)	
Sn <sup>IV</sup>	-1,69	(-55,00)	(-110,50)	
Th <sup>IV</sup>	-173,00	-224,40	-275,30	
Ti <sup>IV</sup>	-94,903	-150,50	-207,83	
U <sup>IV</sup>	-138,40	-187,90	-	
Zr <sup>IV</sup>	-131,929	-182,10	-238,40	
Tc <sup>IV</sup>	60,136	(0,650)	(-55,00)	
Nb <sup>V</sup>	-61,930	(-113,50)	(-172,50)	
Ta <sup>V</sup>	-80,480	(-132,50)	(-190,50)	
V <sup>V</sup>	-14,810	(-67,00)	(-129,50)	
Au <sup>III</sup>	95,162	(42,00)	(-11,00)	

двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестивалентных металлов. Температурная зависимость свободной энергии образования ионов различной валентности неодинакова. Свободная энергия образования ионов одновалентных металлов (см. рис. 11) при увеличении температуры понижается, так как приращение энтальпии ( $\Delta H_{298}^0$ ) в стандартной реакции образования ионов выше, чем приращение свободной энергии ( $\Delta Z_{298}^0$ ), например (в ккал):

$$\text{Na}^+ - \Delta H_{298}^0 = -57,5, \quad \Delta Z_{298}^0 = -62,7;$$

$$\text{Ag}^+ - \Delta H_{298}^0 = +25,2, \quad \Delta Z_{298}^0 = +18,4.$$

Особенно быстрое понижение прослеживается для щелочных металлов (франция, цезия, рубидия, калия, натрия), у которых наиболее значительна разница величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$ , тогда как для металлов с более низкой щелочностью (литий, таллий, медь, серебро, золото) эта зависимость проявляется в меньшей мере (величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$  у этих металлов близки). Свободная энергия образования ионов двухвалентных металлов слабо зависит от температуры (рис. 12), при увеличении которой у металлов повышенной щелочности она понижается (стронций, барий), а у относительно кислотных металлов (ртуть, серебро, платина) — возрастает. Для остальных металлов проявляются обе эти тенденции. Энтальпия и свободная энергия образования двухвалентных ионов близки, например (в ккал):  $\text{Co}^{2+} - \Delta H_{298}^0 = -13,5, \Delta Z_{298}^0 = -12,8$ .

Свободная энергия образования трехвалентных ионов металлов при увеличении температуры повышается, причем у более щелочных (лантан, актиний, уран и др.) сравнительно медленно, а у относительно менее щелочных (алюминий, таллий, золото и др.) значительно быстрее (рис. 13). Это различие трехвалентных ионов определяется неодинаковым соотношением величин энтальпии и свободной энергии их образования, т.е. энтропийной характеристикой ионов. Например, ионы алюминия и урана близки по величине энтальпии образования, но значительно различаются по свободной энергии (в ккал):

$$\text{Al}^{3+} - \Delta H_{298}^0 = -126,6, \quad \Delta Z_{298}^0 = -117,1;$$

$$\text{U}^{3+} - \Delta H_{298}^0 = -126,0, \quad \Delta Z_{298}^0 = -124,4.$$

Число (ОН) в гидратном ионе

	3	4	5	6
	-175,44	-231,15	-275,93	-
	-303,90	-357,50	-	-
	(-258,50)	-313,07	-	-
	(-166,00)	(-219,00)	(-266,00)	-310,50
	-323,50	(-368,00)	-411,90	-
	-261,12	-315,10	-	-
	-	-	-	-
	-294,50	-350,10	-	-
	-118,60	-	-	-
	(-232,50)	-292,30	-350,20	-
	(-249,50)	-308,40	-364,10	-
	(-193,00)	-256,00	-	-
	(-64,500)	-116,40	-155,20	-

Это определяет неодинаковую температурную зависимость свободной энергии образования ионов ( $\Delta Z_T^0$ ). При постоянстве энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^0$ ), когда приращение теплоемкости  $\Delta C_p = 0$ , эта зависимость выражается уравнением:

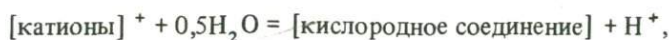
$$\Delta Z_T^0 = \Delta Z_{298}^0 (T/298) + \Delta H_{298}^0 (1 - T/298),$$

что на графиках (см. рис. 11–15) соответствует прямолинейной зависимости величины  $\Delta Z_T^0$  от температуры. Искривление экстраполяционных линий стражает вариации величины  $\Delta H_T^0$  при изменении температуры.

Свободная энергия образования высокозаряженных простых ионов металлов (с положительным зарядом 4 и более) при повышении температуры быстро возрастает (рис. 14 и 15). Несколько по-особому ведет себя углерод, свободная энергия образования четырехвалентного иона которого при увеличении температуры понижается, что не характерно для катионов, несущих высокий положительный заряд.

В общем температурное изменение термодинамических характеристик простых ионов закономерно, что оправдывает их экстраполяцию в область повышенной температуры. Но в высокотемпературном интервале 600–1200°K экстраполяция крайне приближительна и в дальнейшем должна существенно уточниться.

Полученные термодинамические характеристики катионов всех элементов в различном валентном состоянии (см. табл. 5) позволяют подойти к сопоставлению кислотных и основных свойств веществ на основе унифицированной системы реакций их положительной ионизации. Так, все кислородные соединения могут рассматриваться на основе реакций такого типа (в расчете на 1 протон):



где  $[\text{катионы}]^+$  — сумма катионов в количестве, отвечающем суммарному заряду, равному единице;  $[\text{кислородное соединение}]$  — окисел или минерал более сложного состава, мольное количество которого отвечает половине атома кислорода, что соответствует одному протонному эквиваленту (т.е. выделению в результате реакции 1 протона). При вхождении в состав минерала воды коэффициент при  $\text{H}_2\text{O}$  в реакции рассматриваемого типа соответственно изменяется.

Таблица 8

Термодинамические свойства простых катионов в водных растворах

Катион	$\Delta H_{298}^0$ , ккал	$\Delta Z_T^0$ , ккал		
		298°K	600	1200°K
1	2	3	4	5
As <sup>3+</sup>	-181,026	-178,444	-177,441	-172,692
As <sup>5+</sup>	14,494	19,182	21,304	29,706
As <sup>5+</sup>	58,540	66,720	78,790	95,430
Au <sup>+</sup>	49,758	42,700	34,600	21,000
Au <sup>3+</sup>	90,759	95,162	98,037	105,129
Ag <sup>+</sup>	25,227	18,434	11,400	1,636
Ag <sup>2+</sup>	64,200	64,300	65,800	71,000
Al <sup>3+</sup>	-126,600	-117,064	-109,800	-99,120
B <sup>3+</sup>	-58,032	-54,404	-51,680	-47,935
Ba <sup>2+</sup>	-130,950	-134,000	-136,900	-140,000
Be <sup>2+</sup>	-96,500	-91,100	-88,400	-83,500
Bi <sup>3+</sup>	12,000	14,000	17,750	26,921
C <sup>4+</sup>	39,261	26,759	20,467	6,727
Ca <sup>2+</sup>	-129,700	-132,100	-132,000	-131,960
Cd <sup>2+</sup>	-18,000	-18,560	-18,344	-17,428
Ce <sup>3+</sup>	-166,800	-161,500	-156,966	-148,842
Co <sup>2+</sup>	-13,531	-12,820	-12,500	-14,206
Cr <sup>3+</sup>	-56,400	-53,312	-47,800	-41,500
Cr <sup>6+</sup>	66,848	75,667	87,240	102,521
Cs <sup>+</sup>	-61,691	-69,730	-77,000	-89,600
Cu <sup>+</sup>	17,400	11,950	7,500	0,881
Cu <sup>2+</sup>	16,000	15,670	16,000	18,000
Er <sup>3+</sup>	-164,526	-160,383	-158,206	-151,321
Eu <sup>3+</sup>	-160,326	-158,043	-156,816	-147,942
Fe <sup>2+</sup>	-20,820	-18,860	-18,700	-20,400
Fe <sup>3+</sup>	-12,130	-4,270	-0,700	4,981
Fr <sup>+</sup>	-63,040	-71,210	-78,800	-93,000
Ga <sup>3+</sup>	-50,085	-44,988	-39,300	-30,351
Gd <sup>3+</sup>	-158,597	-157,518	-155,766	-147,492
Ge <sup>4+</sup>	-6,828	-6,600	-1,088	11,464
Hf <sup>4+</sup>	-144,218	-136,790	-131,445	-123,284
Hg <sup>2+</sup>	41,460	39,360	41,000	49,772
Ho <sup>3+</sup>	-156,276	-154,368	-152,766	-144,942
In <sup>3+</sup>	-31,680	-24,442	-19,728	8,832
K <sup>+</sup>	-60,303	-67,557	-74,000	-85,530
La <sup>3+</sup>	-173,926	-171,018	-169,338	-164,486
Li <sup>+</sup>	-66,555	-69,940	-72,700	80,150
Lu <sup>3+</sup>	-159,500	-156,000	-152,500	-144,500
Mg <sup>2+</sup>	-110,360	-108,810	-107,500	-104,000
Mn <sup>2+</sup>	-52,620	-55,200	-56,300	-57,000
Mo <sup>4+</sup>	1,352	6,476	13,312	21,484
Mo <sup>6+</sup>	22,048	32,184	44,716	58,072
N <sup>5+</sup>	-	180,113	196,497	204,494
Na <sup>+</sup>	-57,469	-62,672	-67,500	-78,650
Nb <sup>5+</sup>	-68,560	-61,930	-56,960	-49,495
Nd <sup>3+</sup>	-161,601	-158,118	-156,066	-148,992
Ni <sup>2+</sup>	-12,700	-10,890	-9,000	-5,500
P <sup>5+</sup>	-12,510	-3,222	9,134	19,900
Pb <sup>2+</sup>	-0,220	-5,830	-5,822	-6,332

Таблица 8 (окончание)

1	2	3	4	5
Pb <sup>4+</sup>	62,532	62,676	68,996	78,216
Pd <sup>2+</sup>	41,400	42,200	44,000	48,530
Pt <sup>3+</sup>	-165,526	-163,630	-158,316	-148,692
Pt <sup>2+</sup>	53,000	54,800	56,300	59,000
Ra <sup>2+</sup>	-120,000	-120,612	-118,544	-111,200
Rb <sup>+</sup>	-60,012	-67,840	-75,200	-86,700
S <sup>6+</sup>	-	114,074	124,579	134,100
Sb <sup>3+</sup>	6,832	11,742	17,814	26,268
Sc <sup>3+</sup>	-157,166	-148,026	-143,099	-133,568
Se <sup>4+</sup>	94,652	95,097	99,411	103,442
Si <sup>4+</sup>	-89,218	-87,830	-82,774	-74,111
Sm <sup>3+</sup>	-160,000	-157,000	-154,500	-148,700
Sn <sup>2+</sup>	-7,534	-9,512	-8,244	-4,628
Sn <sup>4+</sup>	-8,788	-7,288	-0,244	11,220
Sr <sup>2+</sup>	-133,000	-136,580	-139,500	-141,750
Ta <sup>5+</sup>	-89,860	-80,480	-74,810	-65,995
Te <sup>4+</sup>	55,972	60,136	69,236	81,836
Th <sup>3+</sup>	-154,500	-153,018	-151,200	-147,500
Th <sup>4+</sup>	-181,700	-173,000	-166,000	-156,500
Ti <sup>2+</sup>	-76,400	-75,100	-74,000	-72,300
Ti <sup>4+</sup>	-97,400	-94,903	-90,700	-82,458
Tl <sup>+</sup>	1,320	-7,750	-14,500	-24,000
Tl <sup>3+</sup>	45,324	44,832	48,522	54,984
U <sup>3+</sup>	-126,000	-124,400	-123,000	-120,000
U <sup>4+</sup>	-146,700	-138,400	-133,190	-125,939
U <sup>6+</sup>	-118,562	-107,836	-100,173	-85,755
V <sup>2+</sup>	-53,000	-52,100	-51,000	-49,500
V <sup>3+</sup>	-61,600	-58,000	-53,000	-46,044
V <sup>5+</sup>	-22,030	-14,810	-5,940	3,190
W <sup>4+</sup>	-5,448	-0,424	5,412	13,144
W <sup>6+</sup>	-0,712	8,494	21,189	31,347
Y <sup>3+</sup>	-167,700	-164,100	-161,300	-155,000
Yb <sup>3+</sup>	-153,966	-149,943	-146,766	-138,942
Zn <sup>2+</sup>	-36,720	-35,173	-34,000	-30,000
Zr <sup>4+</sup>	-137,668	-131,929	-126,371	-116,833

Чем выше основность соединения, тем выше, в соответствии с теорией кислот и оснований, его химическое сродство к протону, что равносильно смещению реакции указанного типа влево. Мерой этого смещения служат величины приращения свободной энергии в результате реакций ( $\Delta Z_T^0$ ), которые, таким образом, являются прямыми показателями основных свойств веществ. Перейдем к расчету этих величин для простых окислов металлов.

Простые окислы химических элементов можно рассматривать как ангидриды кислот и оснований, с которыми они связаны реакциями гидратации. Гидратация окислов происходит по кислотному или щелочному (основному) типам. В результате одни окислы дают кислоты:  $-\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$  и др., другие — основания:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  и др. В первом случае диссоциация кислоты в растворах дает простые катионы водорода (протоны) и комплексные анионы металлов:  $\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^- = 2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$ .

Во втором случае в результате диссоциации оснований образуются простые катионы металлов и комплексные водородные анионы:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2(\text{OH})^-$ .

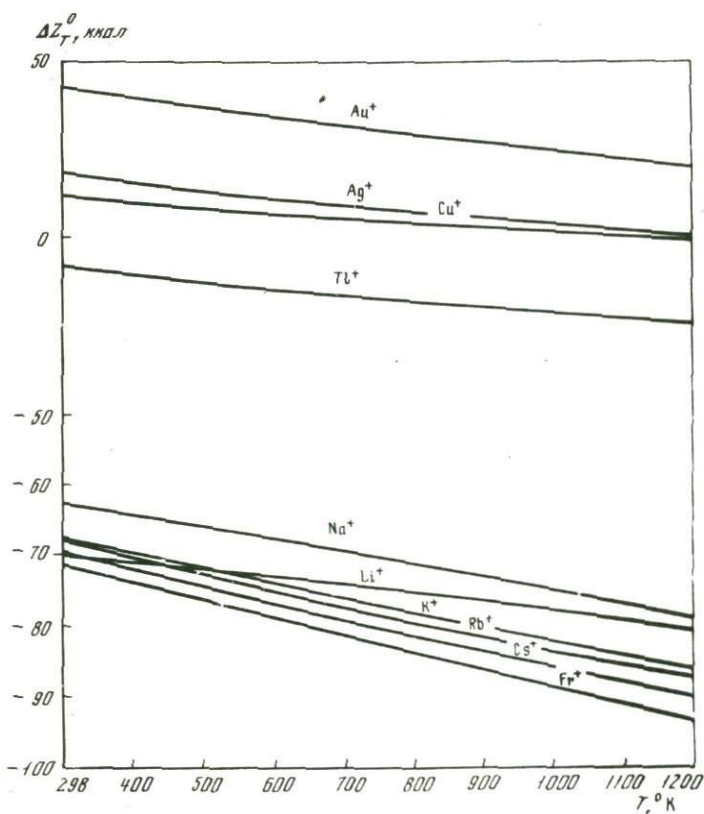


Рис. 11. Температурная экстраполяция свободной энергии образования катионов одновалентных металлов в водных растворах

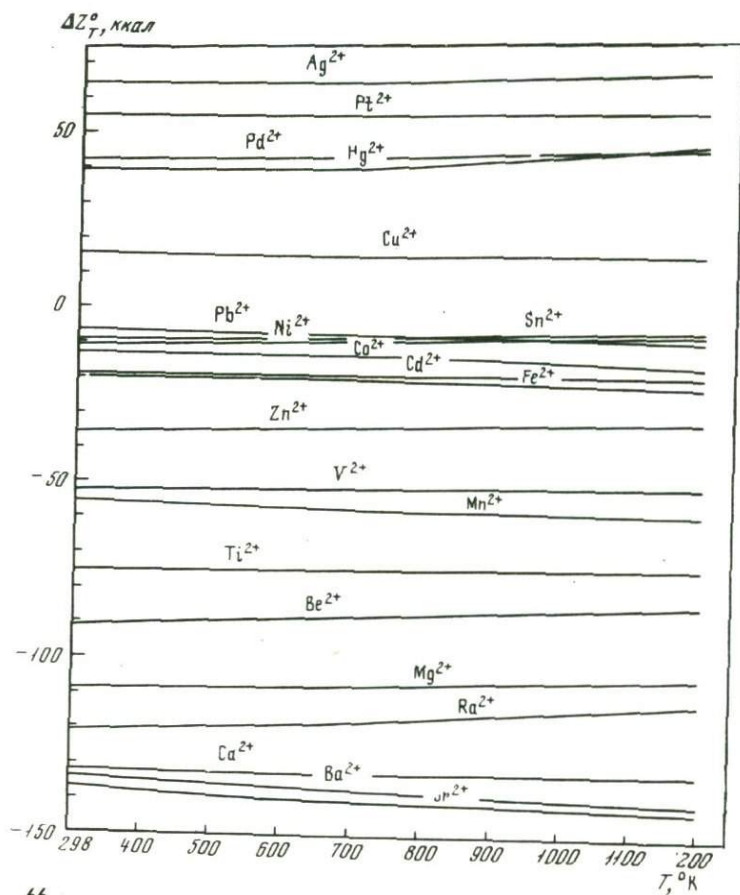


Рис. 12. Свободная энергия образования катионов двухвалентных металлов

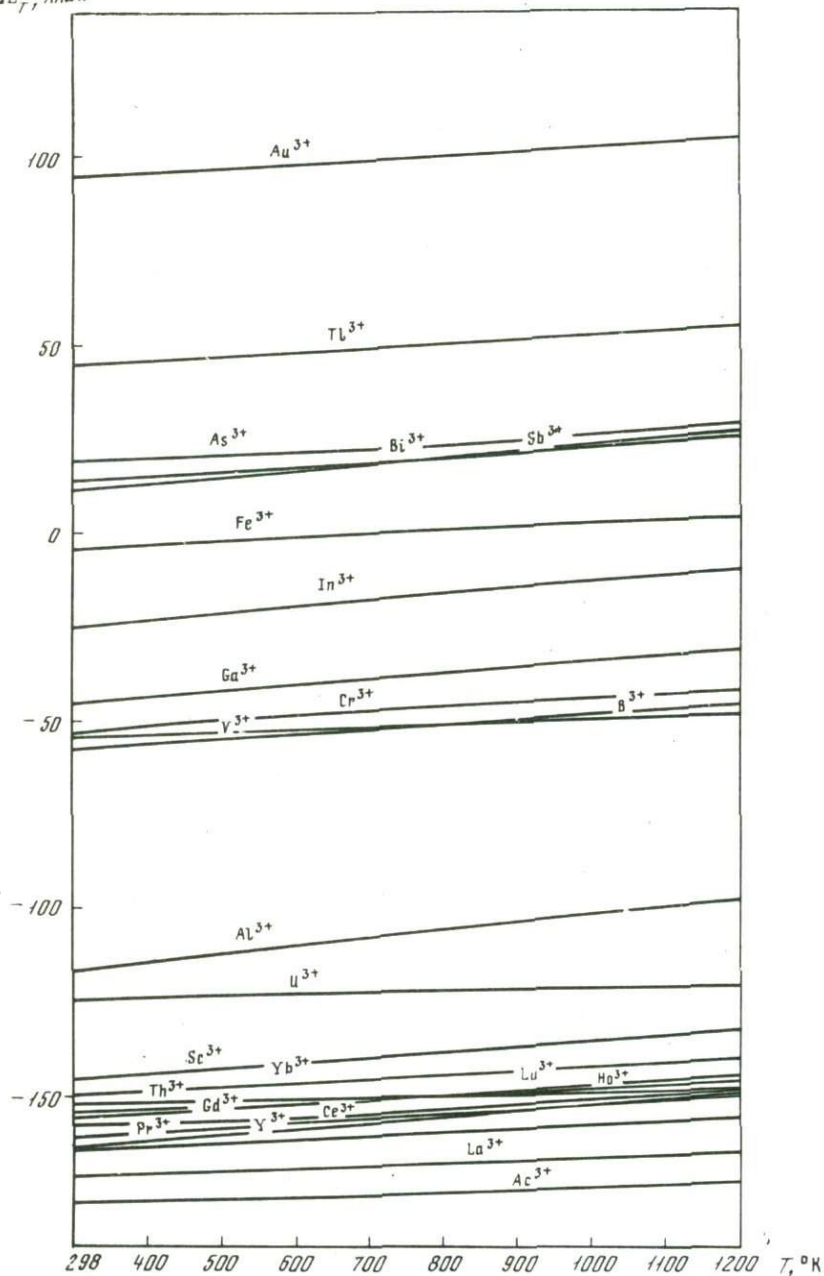
$\Delta G_T^\circ, \text{ккал}$ 

Рис. 13. Свободная энергия образования катионов трехвалентных металлов

Таким образом, металлы в растворе ведут себя различно в зависимости от их кислотно-щелочных свойств. Однако для их сопоставления по единой унифицированной шкале кислотности-щелочности они должны рассматриваться на основе однотипных реакций. Наиболее удобными и соответствующими протонной теории кислот и оснований представляются реакции, определяющие химическое сродство ангидридов кислот и оснований (простых окислов) к иону водорода в водных растворах (протону) с участием простых катионов. Такие реакции отражают диссоциацию соединений по щелочному типу и с участием кислотных окислов метастабильны, так как входящие в их состав металлы не образуют в растворах простых катионов.

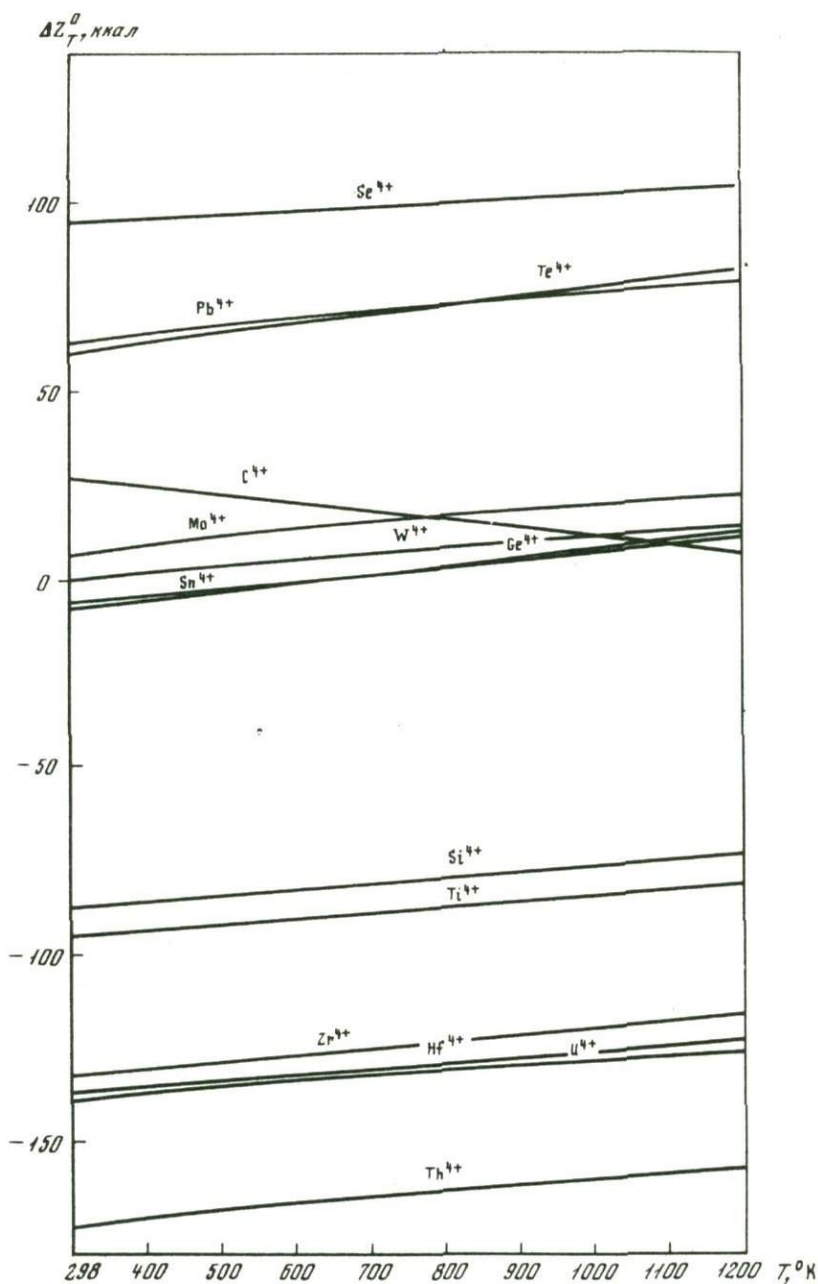
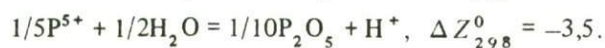
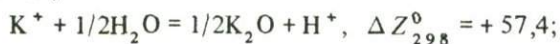
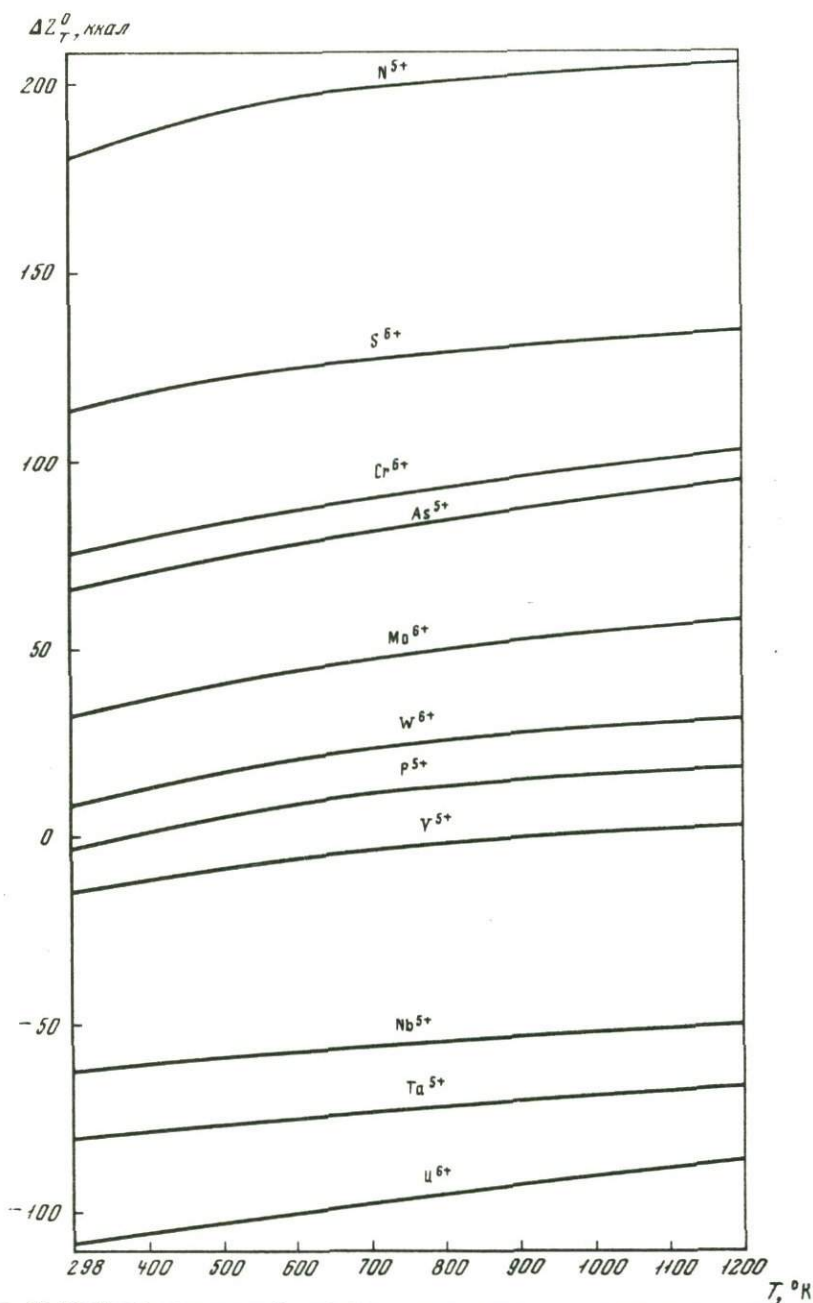


Рис. 14. Свободная энергия образования катионов четырехвалентных металлов

Расчет реакций на 1 протон дает основание для непосредственного сопоставления металлов, находящихся в различных степенях окисления, например ( $\Delta Z_{298}^0$ , в ккал):





Р и с. 15. Свободная энергия образования катионов пяти- и шестивалентных металлов

Приращения свободной энергии в результате реакций этого типа ( $\Delta Z_T^0$ , мера смещенности реакций влево) являются прямыми показателями основности (щелочности) простых окислов металлов (ангидридов кислот и оснований). Результаты их вычисления приведены в табл. 9, где у каждого окисла проставлен его коэффициент, определяющий молярное количество окисла, участвующего в реакциях указанного типа. Поскольку реакции рассчитаны на 1 ион водорода, соответствующие им молярные количества окислов могут быть названы протонными эквивалентами окислов.

Приращение свободной энергии реакций ( $\Delta Z_T^0$ ) определяет химическую активность водородных ионов в растворе, при которой достигается равновесие окисла а, кроме того, любого другого кислородного соединения с простым катионом

Таблица 9  
Показатели основности простых окислов

Окислы	$\Delta H_{298}^0$ , ккал		$\Delta Z_{298}^0$ , ккал		$\Delta Z_T^0$ , ккал	
	H <sub>2</sub> O жидк	H <sub>2</sub> O газ	H <sub>2</sub> O жидк	H <sub>2</sub> O газ	600°K	1200°K
1	2	3	4	5	6	7
1/6 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,500	15,240	17,000	15,974	17,100	18,000
1/6 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,160	-2,100	-1,000	-2,026	-1,440	-1,430
1/10 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,600	-4,660	-3,450	-4,476	-5,180	-5,050
1/2 Au <sub>2</sub> O	6,300	1,040	9,300	8,274	16,250	26,400
1/6 Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,800	-1,460	-0,300	-1,323	-0,800	-0,650
1/2 Ag <sub>2</sub> O	5,331	0,071	8,660	7,634	15,203	25,300
1/2 AgO	0,583	-4,677	-1,356	-2,382	-0,922	0,400
1/6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,625	4,365	4,352	3,326	2,946	3,150
1/6 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,870	-2,390	-1,000	-2,026	-1,480	-1,100
1/2 BaO	30,103	24,843	29,347	28,320	31,519	36,046
1/2 BeO	10,858	5,598	5,834	4,808	5,276	5,880
1/6 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,286	2,026	4,008	2,982	3,250	3,400
1/4 CO <sub>2</sub>	0,830	-4,430	-1,910	-2,936	-3,150	-3,660
1/2 CaO	23,113	17,853	22,218	21,192	23,119	26,600
1/2 CdO	12,558	7,298	10,574	9,548	11,300	14,100
1/6 Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,091	11,831	13,510	12,484	13,400	14,300
1/2 CoO	12,374	7,114	9,039	8,012	8,814	10,800
1/6 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,485	2,225	3,893	2,866	2,488	2,601
1/6 CrO <sub>3</sub>	-0,500	-5,760	-4,720	-5,746	-6,310	-6,580
1/2 Cs <sub>2</sub> O	55,409	50,149	62,955	61,928	72,834	92,290
1/2 Cu <sub>2</sub> O	-3,442	-8,702	-1,117	-2,144	3,168	10,700
1/2 CuO	7,588	2,328	5,260	4,234	5,600	6,770
1/6 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,900	8,640	10,200	9,174	10,250	11,100
1/6 Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,000	9,740	11,400	10,374	11,600	12,500
1/2 FeO	12,058	6,798	7,724	6,698	7,235	8,500
1/6 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,302	0,042	0,131	-0,896	-0,594	-0,400
1/2 Fr <sub>2</sub> O	56,700	51,440	63,800	62,774	73,440	93,311
1/6 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,900	1,640	3,000	1,974	2,000	2,400
1/6 Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,700	9,440	11,100	10,074	11,250	12,100
1/4 GeO <sub>2</sub>	1,200	-4,060	-1,171	-2,198	-1,900	-1,680
1/4 HfO <sub>2</sub>	3,700	-1,560	-0,600	-1,626	-1,350	-0,950
1/2 HgO	2,572	-2,688	1,665	0,638	1,912	4,800
1/6 Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,000	8,740	10,300	9,274	10,500	11,500
1/6 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,840	2,580	3,400	2,374	2,900	3,000
1/2 K <sub>2</sub> O	51,061	45,801	57,414	56,388	66,332	86,200
1/6 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,800	12,540	14,200	13,174	14,100	15,000
1/2 Li <sub>2</sub> O	29,163	23,903	31,120	30,094	35,886	49,400
1/6 Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,800	5,540	9,044	8,018	9,300	10,300
1/2 MgO	17,438	12,178	14,706	13,680	15,181	17,490
1/2 MnO	14,443	9,182	12,584	11,558	12,985	14,704
1/4 MoO <sub>2</sub>	1,070	-4,190	-2,850	-3,876	-4,000	-3,650
1/6 MoO <sub>3</sub>	0,800	-4,460	-3,620	-4,646	-5,350	-5,260
1/10 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-4,860	-5,886	-8,320	-8,680
1/2 Na <sub>2</sub> O	41,927	36,667	45,936	44,910	53,025	70,000
1/10 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,370	-2,890	-1,570	-2,596	-2,150	-1,500
1/6 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,000	10,740	12,300	11,274	12,600	13,600
1/2 NiO	11,858	6,598	8,502	7,476	8,084	8,644
1/10 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,000	-4,260	-3,510	-4,536	-5,580	-5,400

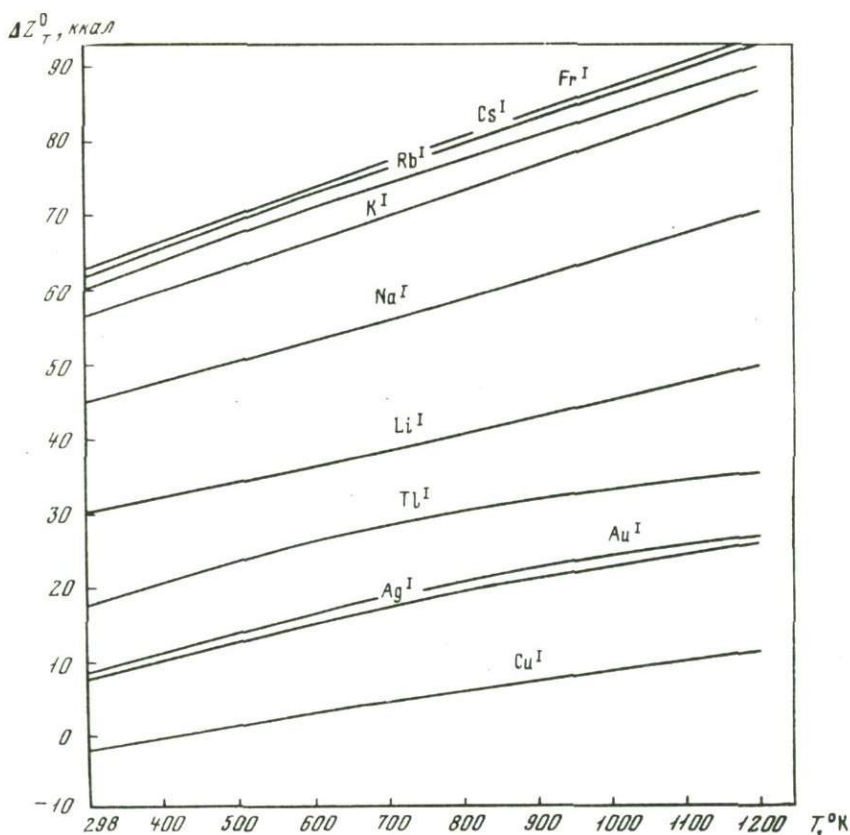
Таблица 9 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
1/2 PbO	8,178	2,918	8,739	7,712	9,500	13,100
1/4 PbO <sub>2</sub>	2,000	-3,260	-0,400	-1,426	-1,250	-0,500
1/2 PdO	-0,742	-6,002	-3,261	-4,288	-3,182	-1,900
1/6 Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,500	11,240	12,800	11,774	13,100	14,000
1/2 PtO	-0,842	-6,102	-4,434	-5,460	-4,787	-3,744
1/2 RaO	29,158	23,898	29,900	28,874	32,600	37,436
1/2 Rb <sub>2</sub> O	53,609	48,349	61,029	60,002	71,083	89,611
1/6 SO <sub>3</sub>	-	-	-5,450	-6,476	-8,840	-9,390
1/6 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,550	-1,710	-0,570	-1,596	-0,860	-0,820
1/6 Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,100	5,840	6,700	5,674	5,900	6,000
1/4 SeO <sub>2</sub>	0,420	-4,840	-3,320	-4,346	-4,950	-5,450
1/4 SiO <sub>2</sub>	2,050	-3,210	-0,860	-1,886	-1,600	-1,330
1/6 Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,200	9,940	11,500	10,474	11,750	12,750
1/2 SnO	3,750	-1,510	2,400	1,374	2,600	4,600
1/4 SnO <sub>2</sub>	1,650	-3,610	-0,900	-1,926	-1,700	-1,000
1/2 SrO	28,438	23,178	27,992	26,966	30,231	34,500
1/10 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,250	-2,010	-1,210	-2,236	-1,900	-1,500
1/4 TeO <sub>2</sub>	0,730	-4,530	-2,840	-3,866	-4,550	-4,980
1/6 Th <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,658	7,398	10,100	9,074	10,234	11,266
1/4 ThO <sub>2</sub>	6,283	1,023	1,735	0,708	0,650	1,007
1/2 TiO	10,408	5,220	7,444	6,418	7,578	9,486
1/4 TiO <sub>2</sub>	2,068	-3,192	-1,070	-2,096	-1,600	-1,220
1/2 Ti <sub>2</sub> O	12,838	7,578	18,594	17,568	25,953	34,936
1/6 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,800	-2,460	0,600	-0,426	0,100	1,000
1/6 U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,658	6,398	8,311	7,284	8,328	9,436
1/4 UO <sub>2</sub>	6,033	0,773	1,302	0,276	0,350	0,650
1/6 UO <sub>3</sub>	4,900	-0,360	0,400	-0,626	-0,500	-0,550
1/2 VO	9,063	3,803	6,104	5,078	6,138	8,150
1/6 V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,143	0,883	2,298	1,272	0,991	1,100
1/10 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,500	-3,760	-2,620	-3,646	-3,980	-3,380
1/4 WO <sub>2</sub>	1,270	-3,990	-2,700	-3,726	-3,800	-3,500
1/6 WO <sub>3</sub>	0,700	-4,560	-3,480	-4,506	-5,320	-5,130
1/6 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,150	8,890	10,802	9,776	10,762	12,020
1/6 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,200	7,940	9,600	8,574	9,500	10,500
1/2 ZnO	10,893	5,633	7,886	6,860	8,106	9,989
1/4 ZrO <sub>2</sub>	3,000	-2,260	-0,800	-1,826	-1,500	-1,100

соответствующего металла при его единичной химической активности в растворе:

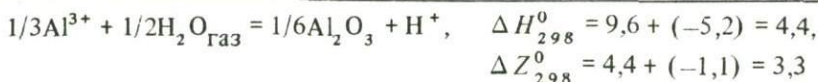
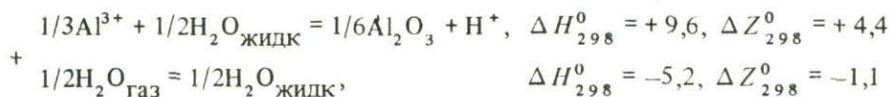
$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = \frac{\Delta Z_T^0}{2,303RT}$$

Точность расчета величин  $\Delta Z_T^0$  зависит от точности исходных данных, главным образом по простым катионам металлов (см. табл. 7 и 8). Для высокозаряженных ионов эти данные менее надежны и точны, чем для ионов щелочных и основных металлов, несущих 1 или 2 положительных заряда. Величины  $\Delta Z_T^0$  для повышенной температуры определены путем приблизительной экстраполяции. Вследствие фазового превращения воды, участвующей в реакциях (жидкость — газ), температурная зависимость величины  $\Delta Z_T^0$  в реакциях различна в областях до 400°K и выше. Приблизительная оценка величин  $\Delta Z_T^0$  в высокотемпературной области



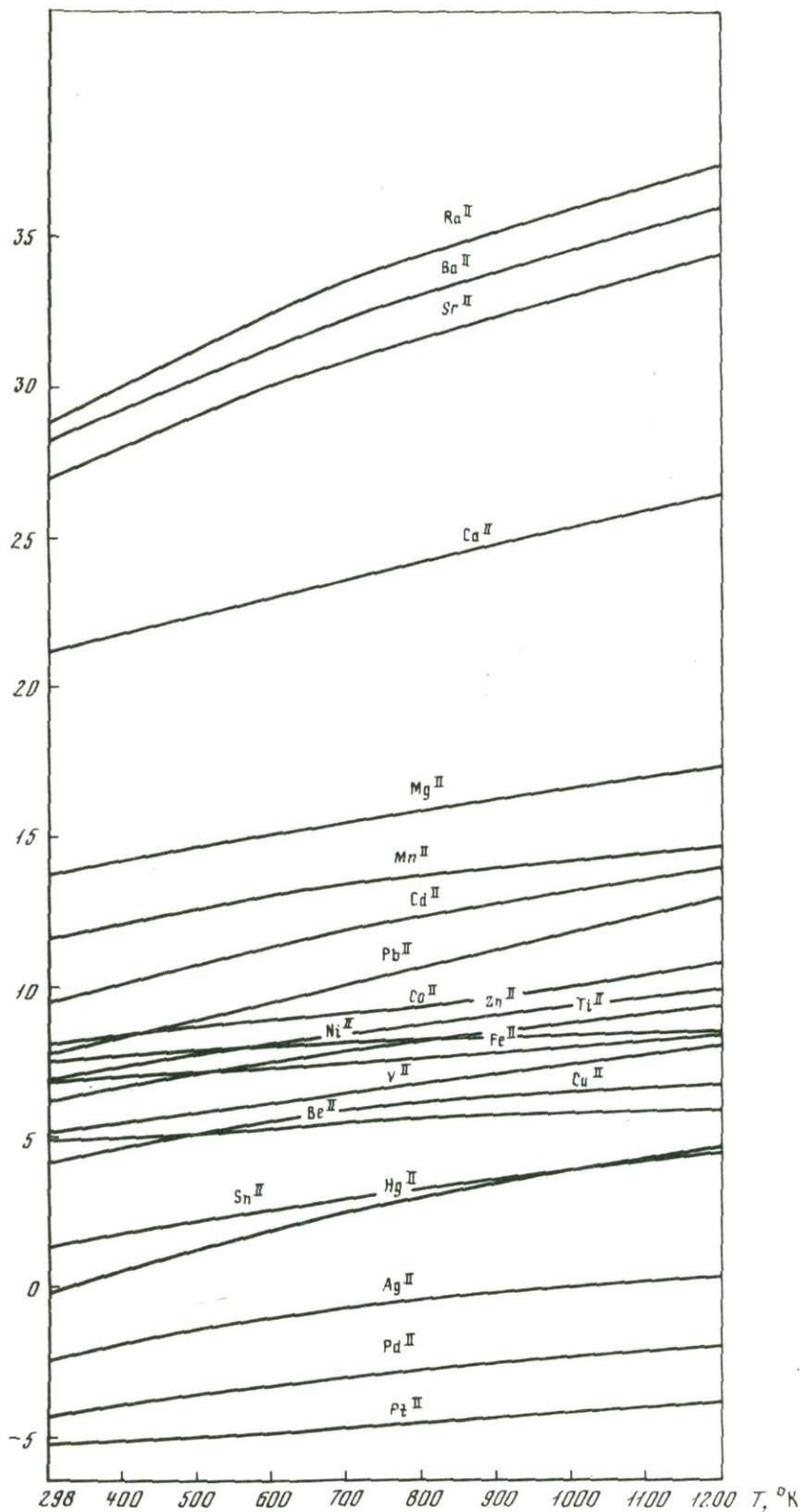
Р и с. 16. Температурная зависимость приращения свободной энергии  $\Delta Z_T^0$  в реакциях одновалентных металлов типа  $\text{Cu}^+ + 1/2 \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+$

обычным способом (при постоянстве  $\Delta H_{298}^0$  реакций) существенно расходится со значениями, приведенными в табл. 9, даже если в стандартные реакции ввести данные, относящиеся к газообразному состоянию  $\text{H}_2\text{O}$ , например ( $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_T^0$ , в ккал):

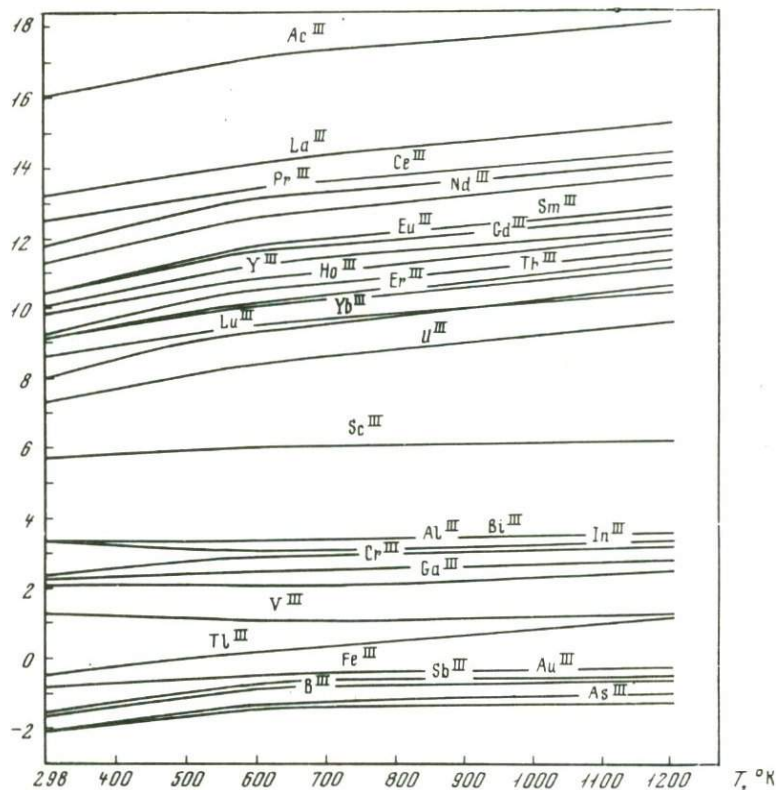


При линейной экстраполяции по этим величинам получены следующие значения:  $\Delta Z_{600}^0 = 2,5$ ,  $\Delta Z_{1200}^0 = 0,6$ , которые весьма отличаются от величин  $\Delta Z_{600}^0 = 2,9$  и  $\Delta Z_{1200}^0 = 2,5$  (см. табл. 9). Для окислов различного типа намечается специфическая зависимость  $\Delta Z_T^0$  от температуры, отображенная на графиках (см. рис. 16–20).

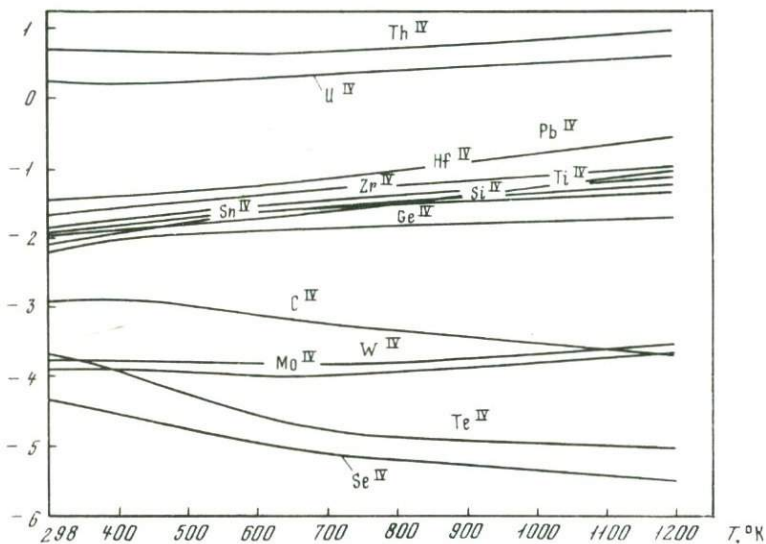
Окислы одновалентных металлов образуют следующий ряд в порядке понижения их щелочных свойств:  $\text{Fr}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O} - \text{Rb}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Tl}_2\text{O} - \text{Au}_2\text{O} - \text{Ag}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{O}$ . При повышении температуры их щелочные свойства усиливаются (рис. 16), причем особенно значительно у наиболее щелочных металлов, расположенных в начале указанного ряда.

$\Delta Z_T^0, \text{ккал}$ 

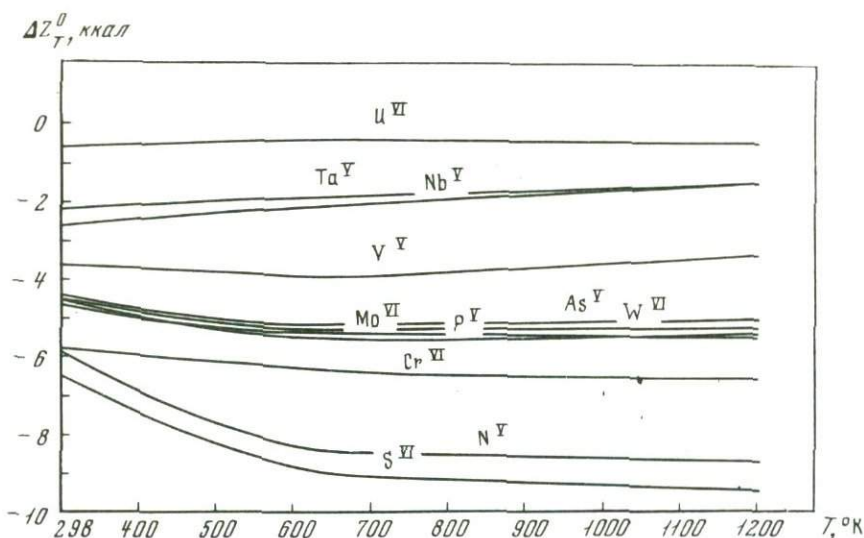
Р и с. 17. Температурная зависимость приращения свободной энергии в реакциях двухвалентных металлов типа  $1/2 \text{Ca}^{2+} + 1/2 \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{CaO} + \text{H}^+$

$\Delta Z_T^0, \text{ккал}$ 

Р и с. 18. Температурная зависимость приращения свободной энергии в реакциях трехвалентных металлов типа  $1/3 \text{Al}^{3+} + 1/2 \text{H}_2\text{O} = 1/6 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}^+$

 $\Delta Z_T^0, \text{ккал}$ 

Р и с. 19. Температурная зависимость приращения свободной энергии в реакциях четырехвалентных металлов типа  $1/4 \text{Si}^{4+} + 1/2 \text{H}_2\text{O} = 1/4 \text{SiO}_2 + \text{H}^+$



Р и с. 20. Температурная зависимость приращения свободной энергии в реакциях пяти- и шестивалентных металлов типа  $1/5 P^{5+} + 1/2 H_2O = 1/10 P_2O_5 + H^+$ ;  $1/6 S^{6+} + 1/2 H_2O = 1/6 SO_3 + H^+$

Для окислов двухвалентных металлов основность понижается в следующем порядке:  $RaO - BaO - SrO - CaO - MgO - MnO - CdO - PbO - CoO - ZnO - NiO - TiO - FeO - VO - CuO - BeO - SnO - HgO - AgO - PdO - PtO$ . Температурная зависимость показателя основности окислов ( $\Delta Z_T^0$ ) представлена на графике (рис. 17), согласно которому основность окислов при повышении температуры нарастает, причем особенно значительно у окислов с наиболее щелочными свойствами, расположенных в начале ряда (включая свинец).

Окислы трехвалентных металлов, согласно расчетам, образуют следующий ряд понижения их основности:  $Ac_2O_3 - La_2O_3 - Ce_2O_3 - Pr_2O_3 - Nd_2O_3 - Sm_2O_3 - Eu_2O_3 - Gd_2O_3 - Y_2O_3 - Ho_2O_3 - Th_2O_3 - Er_2O_3 - Yb_2O_3 - Lu_2O_3 - U_2O_3 - Sc_2O_3 - Bi_2O_3 - Al_2O_3 - In_2O_3 - Cr_2O_3 - Ga_2O_3 - V_2O_3 - Tl_2O_3 - Fe_2O_3 - Au_2O_3 - Sb_2O_3 - B_2O_3 - As_2O_3$ . При увеличении температуры отмечается слабое возрастание основности для одних окислов (с повышенными щелочными свойствами) и понижение основности для других (рис. 18). К последним относится окисел алюминия, кислотность которого нарастает при увеличении температуры, причем более значительно, чем у других окислов трехвалентных металлов.

Усиление кислотности окисла алюминия при повышении температуры согласуется с его поведением в процессах минералообразования. При низкой температуре алюминий обычно имеет шестерную координацию и входит в силикатах алюминия в структурную позицию наряду с такими катионами, как магний и железо, что служит проявлением основных свойств амфотерного окисла алюминия. В высокотемпературных условиях более характерна четверная координация алюминия, входящего в составе алюмосиликатов в кислородные тетраэдры (в кислотные комплексные анионы) совместно с кремнием, что отражает кислотную функцию алюминия.

Окислы четырехвалентных металлов образуют следующий ряд понижения их основности  $ThO_2 - UO_2 - PbO_2 - HfO_2 - ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 - GeO_2 - CO_2 - SnO_2 - WO_2 - MoO_2 - TeO_2 - SeO_2$  (температурная зависимость характеризуется рис. 19).

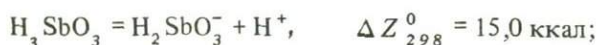
Окислы пяти- и шестивалентных элементов образуют такой ряд понижения основности:  $UO_3 - Ta_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 - As_2O_5 - WO_3 - MoO_3 - P_2O_5 - CrO_3 - N_2O_5 - SO_3$ . Кислотные свойства этих металлов при повышении температуры еще усиливаются, причем особенно значительно для окислов, расположенных в конце ряда, —  $CrO_3, N_2O_5, SO_3$  (рис. 20).

Таблица 10

Показатели основности кислотных бескислородных соединений (в ккал)

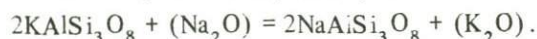
Соединение	$\Delta Z_T^0$ , ккал			Соединение	$\Delta Z_T^0$ , ккал		
	298°K	600	1200°K		298°K	600	1200°K
1/2 H <sub>2</sub> S	-1,690	-2,960	-3,080	1/2 H <sub>2</sub> Te	-3,320	-4,680	-5,060
1/2 H <sub>2</sub> Se	-2,880	-4,200	-4,400	HF	-3,120	-5,100	-5,230

Общая систематика окислов по кислотно-щелочным (основным) свойствам приведена на диаграммах (рис. 21 — для 298 и 600°K; рис. 22 — для 600 и 1200°K), на которых намечены группы окислов в порядке понижения их кислотных свойств (I—VII). Кислотные окислы (ангидриды кислот) относятся к группам I—II. Понижение их кислотности, начиная от наиболее кислотного окисла SO<sub>3</sub>, в общем коррелируется с порядком уменьшения "силы" соответствующих им кислот (см. рис. 1 и табл. 1). Исходя из этих соотношений, приблизительно определяется положение в общей системе кислотно-щелочных характеристик окислов (см. рис. 21 и 22) и бескислородных кислот — H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te, HF (табл. 10). Окислы более основного характера (группы III—VII) по кислотно-щелочным свойствам также коррелируются с соответствующими им основаниями (см. табл. 2), что иллюстрируется графиком (рис. 23). Разброс точек связан с неодинаковой точностью расчета кислотно-щелочных характеристик окислов различной основности и со сложностью диссоциации в водных растворах соединений, особенно амфотерного характера, диссоциирующих по кислотному и основному типам, например:

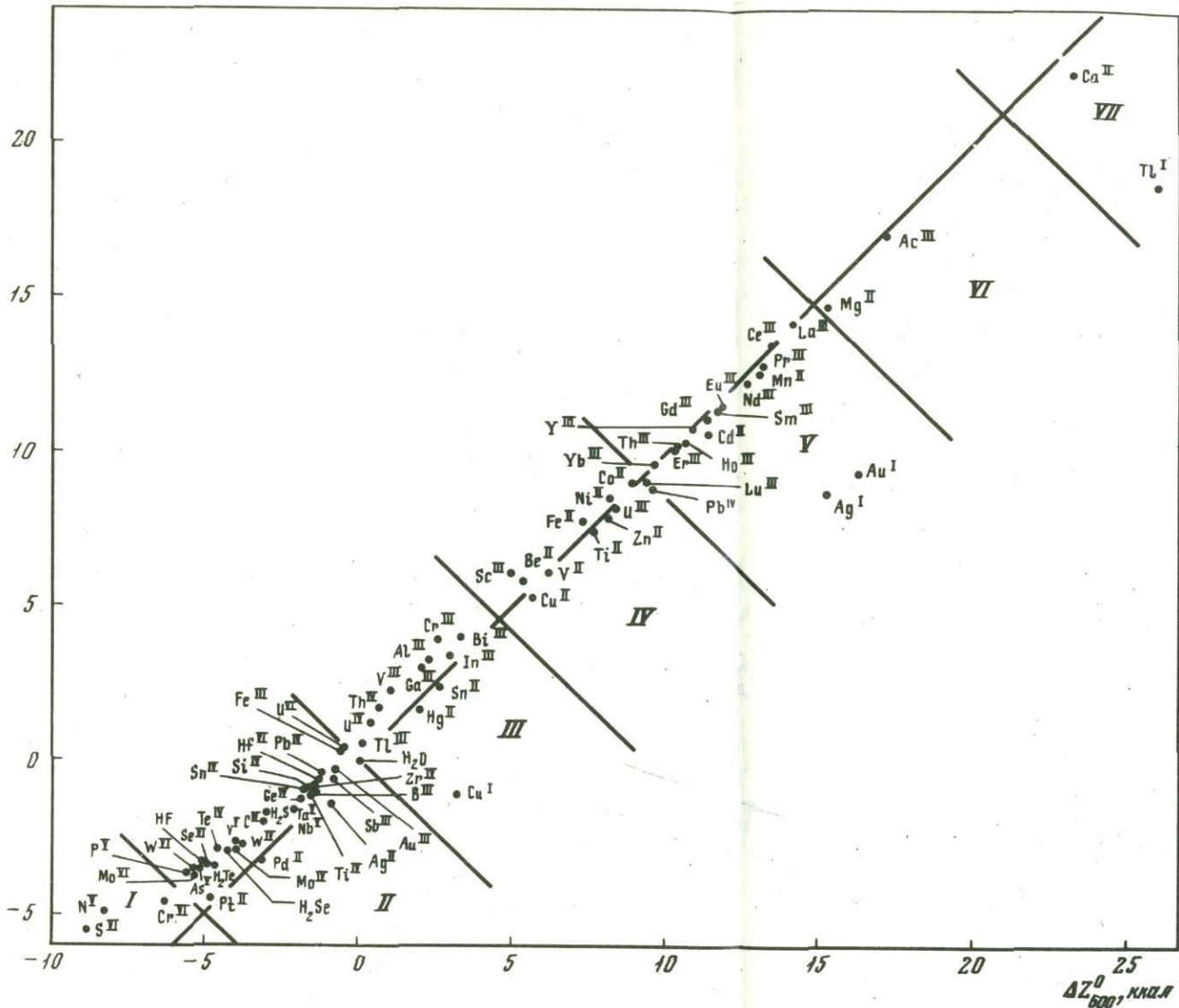


Из этих соотношений видно, что диссоциация по кислотному типу для сурьмы предпочтительнее диссоциации по щелочному типу (первая реакция смещена влево в меньшей мере, чем вторая). В то же время относительная близость величин  $\Delta Z_{298}^0$  этих реакций указывает на вероятность частичного проявления основного типа диссоциации. Поэтому стандартный показатель основности сурьмы в водном растворе  $\Delta Z_{298}^0$ , вероятно, несколько больше 15 ккал.

Основность химических элементов, установленная по величине сродства к протону простых окислов (ангидридов кислот и оснований), является важным свойством, во многом определяющим их поведение в гидротермальных процессах. Изменение химической активности протона в растворах (рН) приводит к осаждению или миграции компонентов в соответствии с принципом их кислотно-основного взаимодействия [8]. Возрастание кислотности должно повышать коэффициенты активности более кислотных компонентов относительно коэффициентов активности менее кислотных компонентов и, таким образом, способствовать метасоматическим замещениям компонентов в порядке VII → I (см. рис. 21 и 22). В то же время нарастание щелочности растворов должно стимулировать метасоматические замещения противоположного направления (I → VII). Ряд основности окислов определяют направления метасоматических замещений в зависимости от щелочности растворов при постоянстве концентрации компонентов, участвующих в метасоматических реакциях. Так, замещение калиевого полевого шпата альбитом можно выразить следующей реакцией:



Вследствие более кислотного характера окисла натрия относительно окисла калия (см. табл. 9) возрастание кислотности раствора должно приводить к альби-

$\Delta Z_{298}^0$  ККДЛ

Р и с. 21. Показатели основности простых окислов в низкотемпературных условиях (298–600°K)

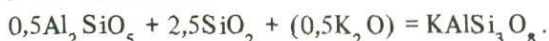
Цифры в индексах при элементах – степень их окисления. I–VII – группы основности окислов



тизации ортоклаза в результате соответствующего изменения коэффициентов активности калия и натрия в растворах. Изменение концентрации этих компонентов может усиливать или, наоборот, редуцировать прямое влияние щелочности растворов на взаимоотношения этих полевых шпатов.

Как отмечалось, компоненты в гидротермальных растворах находятся в разнообразных формах, отражающих кислотный или щелочной типы диссоциации их простых и комплексных гидратированных соединений. Суммарную концентрацию компонентов удобно выражать на основе ангидридов кислот и оснований (простых окислов), определяя содержание их по отношению к  $H_2O$ . Максимальная суммарная концентрация компонента в этом случае будет соответствовать насыщению раствора данным окислом (выпадению его из раствора в твердом состоянии, но в случае газообразного окисла максимальная концентрация существенно зависит от давления газовой смеси). Концентрация прямо связана с химической активностью ( $a_{K_2O}$ ) и с относительным химическим потенциалом ( $\mu_{K_2O} = RT \ln a_{K_2O}$ ) компонента в растворе.

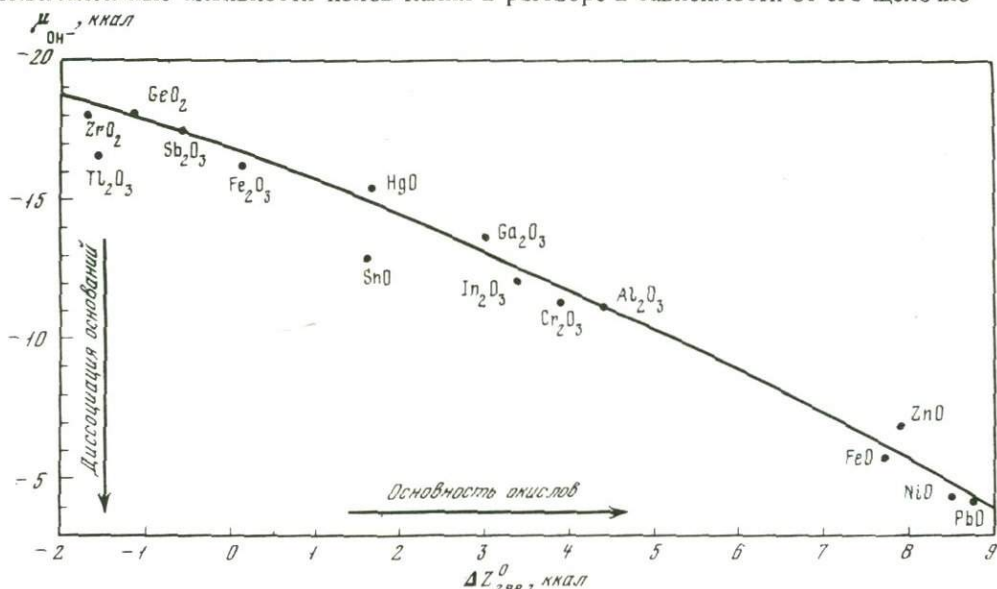
Качественные диаграммы химических потенциалов окислов металлов введены в анализ парагенезисов минералов Д.С. Коржинским [7], в дальнейшем была разработана количественная основа их построения [11]. Однако в аспекте влияния химической активности компонентов на щелочность минеральных равновесий окисные формы компонентов, участвующих в реакциях и выносимых и привносимых растворами, могут быть заменены ионными формами, исходя из стандартных реакций, связывающих окислы с простыми ионами. Поясним это примером. Образование калиевого полевого шпата из андалузита и кварца может быть выражено реакцией:



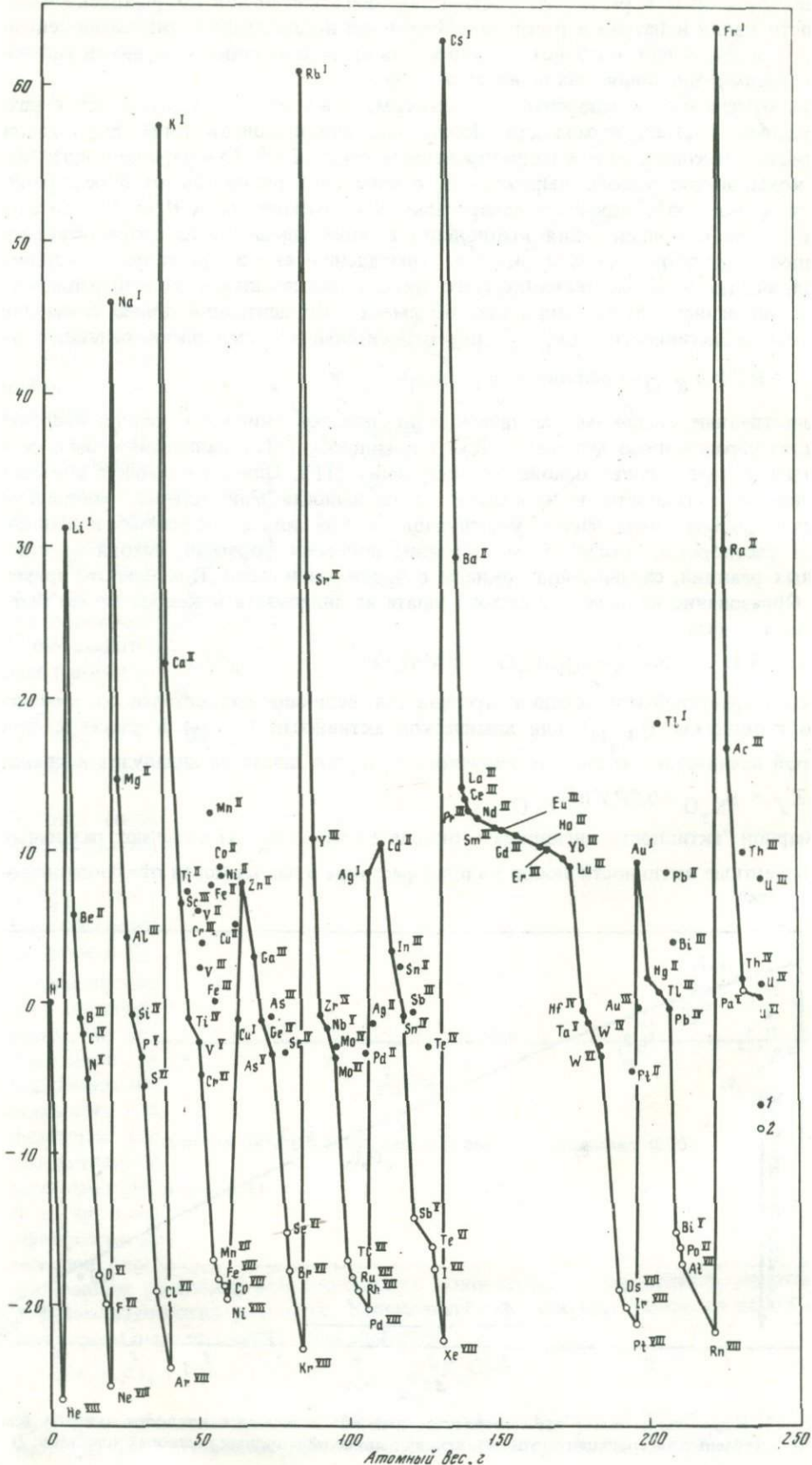
Свободной энергией этой реакции определяется величина относительного химического потенциала ( $\mu_{K_2O}$ ) или химической активности ( $a_{K_2O}$ ) в растворе, при которой начинается разложение калиевого полевого шпата на андалузит и кварц:

$$\Delta Z'_T = \mu_{K_2O} = 0,5RT \ln a_{K_2O}.$$

Суммарной "активности ангидрида" (окисла калия —  $a_{K_2O}$ ) отвечают различные эквивалентные активности ионов калия в растворе в зависимости от его щелочно-



Р и с. 23. Корреляция между термодинамическими показателями основности окислов (см. табл. 6) и степенью диссоциации соответствующих оснований в водных растворах (см. табл. 2)



сти ( $pH = -0,434 \ln a_{H^+}$ ). Эти соотношения определяются показателями основности окислов ( $\Delta Z_T^0$ ), рассчитанными выше (см. табл. 9; рис. 21 и 22), исходя из стандартных реакций:



$$\Delta Z_T^0 = RT \ln a_{K^+} + 0,5 \mu_{H_2O}^P - 0,5RT \ln a_{K_2O} - RT \ln a_{H^+};$$

$$\ln a_{K_2O} = -\frac{\Delta Z_T^0 - 0,5 \mu_{H_2O}^P}{RT} - \ln a_{K^+} + \ln a_{H^+}$$

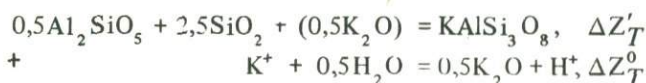
где относительный химический потенциал  $\mu_{H_2O}$  зависит при данной температуре от термодинамического давления  $H_2O$  (фугитивности):

$$\mu_{H_2O}^P = RT \ln P_{H_2O};$$

$$2\Delta Z_T^0 = 2RT \ln a_{K^+} + \mu_{H_2O}^P - RT \ln a_{K_2O} - 2RT \ln a_{H^+};$$

$$\ln a_{K_2O} = 2 \ln a_{K^+} - 2 \ln a_{H^+} - \frac{2\Delta Z_T^0 - \mu_{H_2O}^P}{RT},$$

где относительный химический потенциал  $\mu_{H_2O}^P$  определяется при данной температуре ( $T$ ) термодинамическим давлением  $P_{H_2O}$  (фугитивностью):  $\mu_{H_2O}^P = RT \ln a_{H_2O}$ . Согласно уравнению, чем выше щелочность раствора, тем меньшая активность иона калия отвечает активности соответствующего ангидрида ( $a_{K_2O}$ ). Поэтому разложение калиевого полевого шпата зависит от свободной энергии ( $\Delta Z_T''$ ) суммарной реакции, получающейся в результате сложения реакции, рассмотренной выше ( $\Delta Z_T'$ ), и стандартной реакции ( $\Delta Z_T^0$ ), определяющей основность окисла калия:



$$0,5Al_2SiO_5 + 2,5SiO_2 + K^+ + 0,5H_2O = KAlSi_3O_8 + H^+,$$

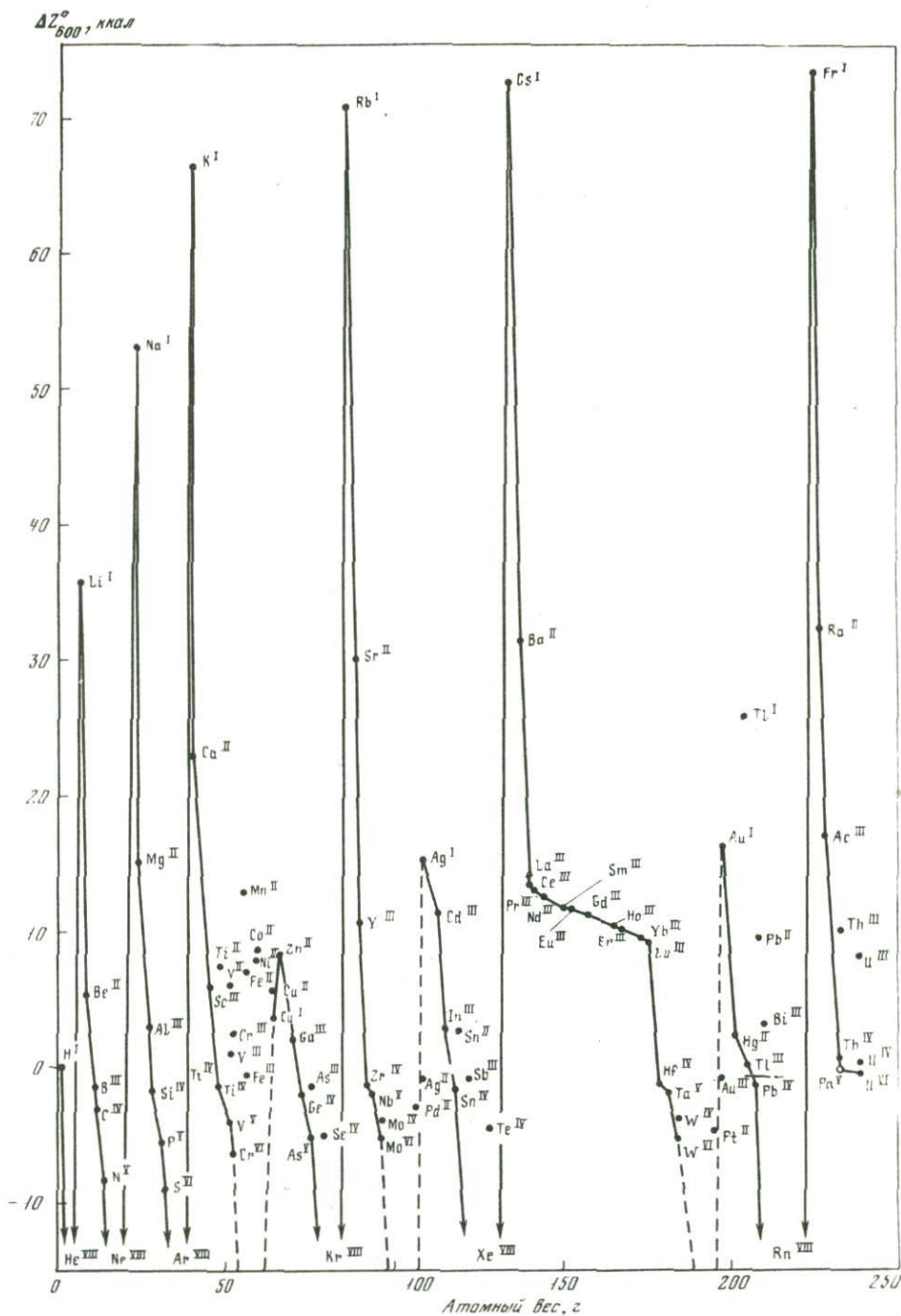
$$\Delta Z_T'' = \Delta Z_T' + \Delta Z_T^0 = RT \ln a_{K^+} - RT \ln a_{H^+} + 0,5 \mu_{H_2O}^P$$

Таким образом, факторами равновесия калиевого полевого шпата с андалузитом и кварцем при постоянстве температуры и термодинамического давления воды ( $\mu_{H_2O}^P$ ) являются щелочность раствора ( $\mu_{H^+}^0 = RT \ln a_{H^+}$ ) и активность иона калия, или его относительный химический потенциал ( $\mu_{K^+}^0 = RT \ln a_{K^+}$ ).

Соответственно рациональной формой графического изображения фазовых соотношений может служить диаграмма  $\mu_{K^+} - \mu_{H^+}$ . Диаграммы этого типа наиболее

Р и с. 24. Схема изменения стандартных кислотно-щелочных (основных) свойств химических элементов (см. табл. 6) в степени окисления (римские цифры), соответствующей группе периодической системы Менделеева

1 — установленные данные; 2 — предполагаемые величины, оцененные приблизительно, исходя из выявленных зависимостей

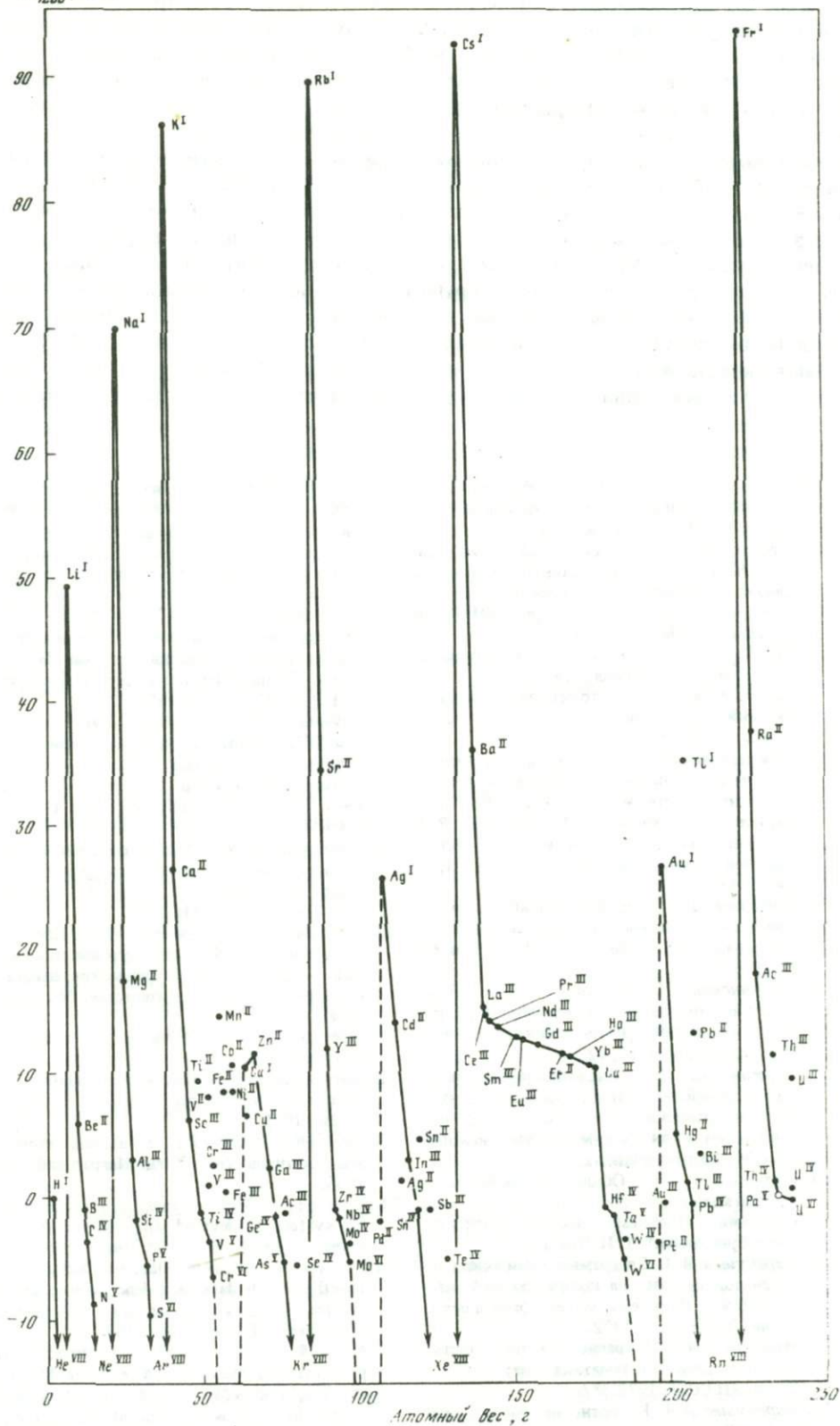


Р и с. 25. Схема изменения основных свойств окислов химических элементов при  $600^{\circ}\text{K}$ . (см. табл. 6)

Цифры в индексе при элементах — степень их окисления

наглядно вскрывают влияние щелочности-кислотности растворов на величины равновесных концентраций (или активностей) растворенных компонентов, участвующих в реакциях минералообразования.

Термодинамические показатели основности окислов (см. табл. 9; рис. 21 и 22) находятся в периодической зависимости от порядкового номера или атомного веса соответствующих им химических элементов, что отражено на графике (рис. 24). Эта закономерность выдерживается в широком диапазоне температу-



Р и с. 26. Схема изменения основности окислов химических элементов при 1200° К (см. табл. 6).  
 Цифры в индексе при элементах — степень их окисления

ры (рис. 25, 26), позволяя в известной мере контролировать правильность расчетов и давать грубую оценку величин, для которых отсутствуют термодинамические данные. На графиках (см. рис. 24–26) такие приблизительные оценочные характеристики даны для окислов элементов, находящихся в степени окисления VII и VIII (включая благородные газы), кислородные соединения которых совершенно нестабильны и не образуются в результате реакций, протекающих в земной коре. Эти оценочные величины в таблицы не включены и на диаграммы нанесены, чтобы придать общую завершенность периодической закономерности изменения кислотно-щелочных свойств простых окислов химических элементов. Эта закономерность выражена в наличии максимумов и минимумов щелочных свойств металлов. Максимумы (см. рис. 24–26) приходятся на щелочные металлы (верхний ряд) и на металлы групп I и II – золото, кадмий, цинк, к которым близки также серебро и медь (нижний ряд максимумов). Минимальными основными свойствами, судя по графическим построениям (см. рис. 24–26), обладают метастабильные окислы элементов группы VIII периодической системы со степенью окисления VIII, которая не реализуется в природных соединениях.

#### ЛИТЕРАТУРА

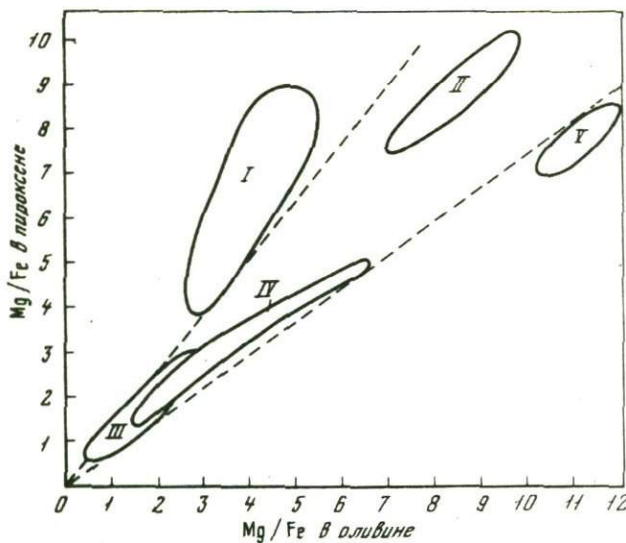
1. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М., "Наука", 1966.
2. Гурвич Л.В., Карачавцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Под ред. В.Н. Кондратьева. М., "Наука", 1974.
3. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., "Химия", 1969.
4. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. – Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
5. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических веществ. М., "Химия", 1968.
6. Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., "Наука", 1968.
7. Коржинский Д.С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. – В кн.: Академику Д.С. Белянкину. М., Изд-во АН СССР, 1946.
8. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. – Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
9. Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и постмагматических процессов. – В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М., Госгеолтехиздат, 1960.
10. Коржинский Д.С. Общие закономерности постмагматических процессов. – Труды конференции "Проблемы постмагматического рудообразования". Т. II. Прага, 1965.
11. Маракушев А.А. Диаграмма химических потенциалов щелочей на количественной основе. – В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л., "Наука", 1972.
12. Маракушев А.А. Миграционная способность и геохимическая систематика металлов. – Вестн. АН СССР, 1972, № 6.
13. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты. – Вестн. МГУ, геология, 1973, № 5.
14. Маракушев А.А. Парагенезисы рудных металлов. – Докл. АН СССР, 1974, 215, № 4.
15. Маракушев А.А. Термодинамическая основа образования парагенезисов химических элементов в процессах глубинного минералообразования. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. М., "Наука", 1975.
16. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. М., "Наука", 1974.
17. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
18. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. В.П. Глушко. Вып. I–IV. М., ВИНТИ, 1973–1975.
19. Ходаковский И.Л. Исследования в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. Автореф. докт. дисс. М., ГЕОХИ, 1975.
20. Шварцман Л.А., Томилин И.А. Кислотно-основные свойства металлургических шлаков и применение их в строительстве. М., Стройиздат, 1962.
21. Шусторович Е.М. Химическая связь. М., "Наука", 1973.
22. Barin J., Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. New York, Springer-Verlag, 1973.
23. Garrels R.M., Christ Ch.L. Solutions, minerals and equilibria. New York, Harper and Row, 1965.
24. Helgeson H.C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. – Amer. J. Sci., 1969, 267, N 7.
25. Mulliken R.S. A new electroaffinity scale together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. – J. Chem. Phys., 1934, 2.
26. 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) pressures and at higher temperatures. – Bull. Geol. Surv. America, 1968, N 1259.

## К ПРОБЛЕМЕ ГЕНЕЗИСА МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ МАГМ

Мономинеральными в этой работе называются такие магмы, при кристаллизации которых образуются горные породы, более чем на 85% сложенные одним минералом (дуниты, оливиниты, анортозиты, уртиты, якупирангиты, карбонатиты, апатитовые, магнетитовые, титаномагнетитовые, пирротиновые и др.). До недавнего времени существование подобных магм вообще отрицалось в петрологии, и происхождение мономинеральных горных пород связывалось исключительно с накоплением кристаллов при кристаллизации магм более сложного состава. Однако постепенно накопились признаки магматического происхождения всех перечисленных выше пород: интрузивные формы залегания, контактовое воздействие на окружающие породы, нахождение в комплексах вулканических пород, текстурные и структурные особенности. Кроме того, только с позиции магматического генезиса мономинеральных пород удовлетворительно решаются вопросы их рудоносности (хромитоносность и платиноносность дунитов, магнетитовое оруденение в оливинитах и др.).

Вся совокупность петрологического материала, накопленного в настоящее время, уже не оставляет сомнения в реальном существовании в природе мономинеральных магм, однако физико-химические условия их стабильности во многом еще остаются неясными. Теоретические и экспериментальные исследования в этом направлении начаты в ИЭМ АН СССР в 1975 г. В настоящей статье изложены первые результаты этих исследований.

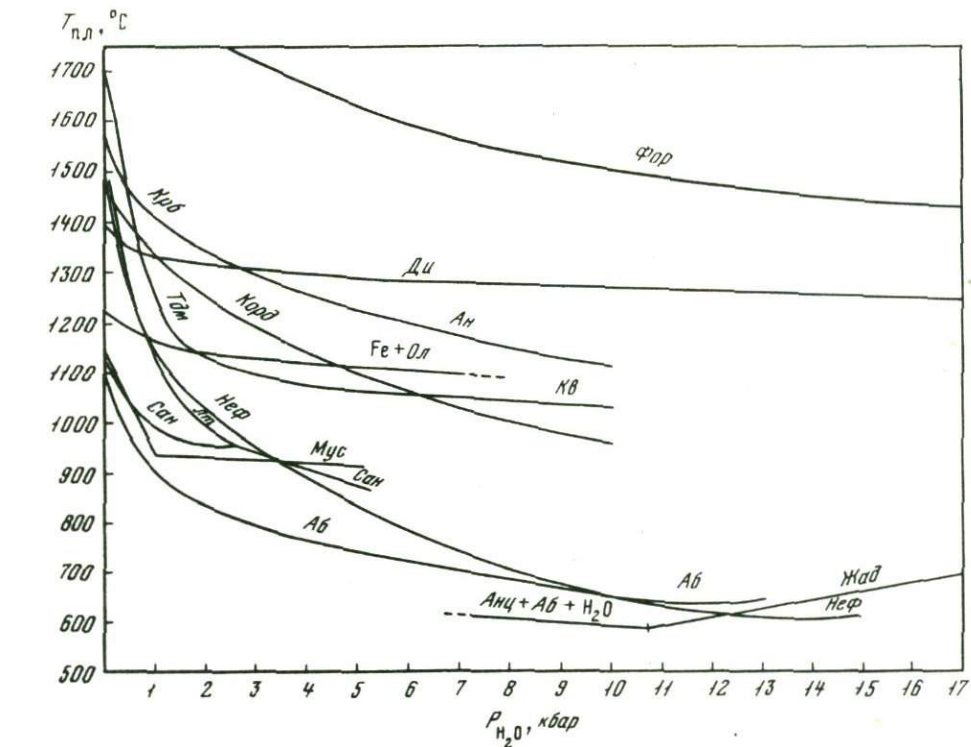
Признанию реальности мономинеральных магм в основном препятствовала высокая температура плавления соответствующих им минералов (оливина, плагиоклаза, нефелина и др.), которая значительно больше температуры образования мономинеральных магматических пород. Как указывает обобщение данных по минеральным парагенезисам горных пород, температура кристаллизации дунитов, перидотитов, анортозитов в общем близка к температуре образования соответствующих полиминеральных пород (габброидов и др.), а в некоторых случаях даже ниже ее. В качестве иллюстрации этого положения можно привести данные по распределению железа и магния между оливином и пироксеном различных типов пород, включая их мономинеральные разновидности (рис. 1). Высокотемпературное распределение железа и магния между этими минералами (со значительным преобладанием железистости оливина над железистостью пироксена) прослеживается только в метеоритах, тогда как в дунитах, анортозитах, как и в габбро, соотношение железистости этих минералов примерно одинаково. Более низкотемпературное распределение этих компонентов, при котором железистость пироксена выше железистости оливина, характерно для магнезиальных скарнов — пород, большей частью постмагматических. Как следует из диаграммы, дуниты и анортозиты не являются чрезмерно высокотемпературными породами, что свидетельствует о высокой стабильности (до 800–1000°C) соответствующих им мономинеральных магм. Это можно объяснить только на основе представления о флюидно-магматическом взаимодействии. Стабилизирующее влияние флюидов на магматические расплавы в настоящее время достаточно хорошо исследовано. Известно, что флюидное давление очень значительно понижает температуру кристаллизации породообразующих минералов. Относительно  $H_2O$  (главного компонента флюидов) это иллюстрируется графиком (рис. 2), на котором намечены нижние температурные пределы устойчивости флюидных мономинеральных магм в широком диапазоне  $P_{H_2O}$ . Минералы подвержены влиянию давления  $H_2O$  в неоди-



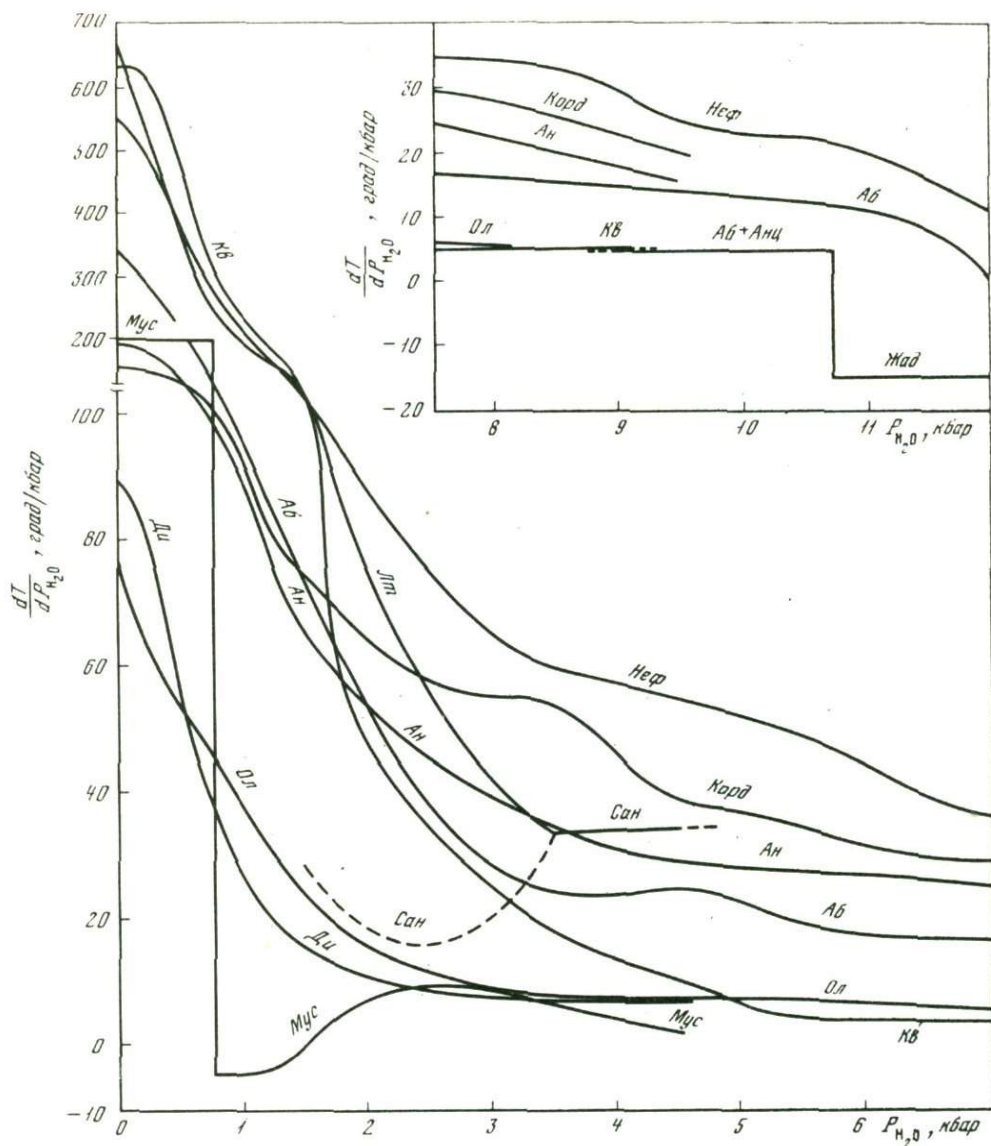
Р и с. 1. Соотношение составов оливина и пироксена в породах различного типа

I — метеориты; II — дуни-ты и перидотиты; III — габ-бро; IV — анортозиты; V — магнезиальные скарны. Пунктирные линии разделяют вы-соко- (I), средне- (II–IV) и низкотемпературные (V) типы пород

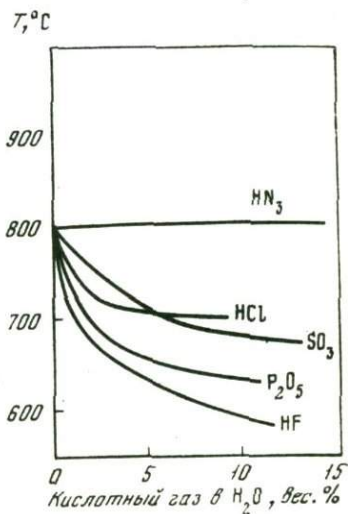
Р и с. 2. Влияние давления  $H_2O$  на температуры плавления породообразующих мине-ралов (по опубликованным экспериментальным данным различных авторов)



наковой степени. Температура плавления одних минералов (нефелин, полевые шпаты) с ростом  $P_{H_2O}$  понижается очень быстро и значительно, а других — в значительно меньшей степени. По величине этого эффекта, выражаемого производной  $dT/dP_{H_2O}$ , где  $T$  — температура плавления, породообразующие минералы образуют ряд (рис. 3): пироксен — оливин — кварц — калиевый полевой шпат — плагиоклаз — лейцит — нефелин. С повышением давления  $H_2O$  магматические эвтектики должны изменять состав в направлении вытеснения в них нормативных минералов, расположенных в начале ряда, минералами, находящимися в конце ряда. Этот эффект должен быть особенно существенным для минералов, значительно различающихся по величине производной  $dT/dP_{H_2O}$ , например для пироксена и нефелина. При повышении давления воды эвтектика этих минералов должна



Р и с. 3. График сопоставления породообразующих минералов по величине производной  $dT/dP_{H_2O}$ , где  $T$  — температура плавления



Р и с. 4. Влияние кислотных компонентов на плавление альбита под давлением газовых смесей 2,75 кбар [4]

быстро смещаться в сторону нефелина вплоть до полного вытеснения пироксена (с переходом железо-магнезиального компонента расплава в раствор). Это смещение соответствует изменению состава пироксен-нефелиновых пород в ряду: мельтейгит – ийолит – уртит. Уртиты нередко полностью сложены нефелином (или содержат пироксен только в небольшом количестве). Предел устойчивости соответствующих им магм по температуре быстро понижается при увеличении водного давления и, как следует из графика (см. рис. 2), при  $P_{H_2O} \sim 2$  кбар достигает сравнительно умеренной температуры (1000–1200°C). Поэтому образование мономинеральных уртитовых магм в мельтейгитовых сериях можно связать со специфической водной режимом. Однако во многих других случаях для возникновения мономинеральных магм повышения  $P_{H_2O}$  недостаточно, и для объяснения их генезиса требуется привлечение дополнительных факторов. Действительно, как следует из графика (см. рис. 2), даже при высоком водном давлении температуры кристаллизации основного плагиоклаза пироксенов и оливина остаются очень высокими. Чтобы правильно оценить роль этих дополнительных факторов, необходим учет основности минералов, которая возрастает в последовательности: кварц – плагиоклаз – пироксены – оливины. Исходя из принципа кислотно-щелочного взаимодействия компонентов Д.С. Коржинского, можно полагать, что усиление кислотности флюидов должно повышать эффективность их воздействия на плавление основных минералов и, наоборот, редуцировать этот эффект в случае минералов с кислотными свойствами. Воздействие кислотных компонентов на плавление щелочного полевого шпата (альбита) экспериментально исследовали П.Т. Вилли и О.Ф. Татл [4]. Согласно данным этих исследователей (рис. 4), добавление к  $H_2O$  кислотных компонентов очень существенно понижает температуру плавления альбита (при постоянном общем давлении 2,75 кбар), причем эффективность воздействия этих компонентов нарастает в ряду  $NH_3$  (практически не влияет на эффект плавления) –  $HCl-SO_3-P_2O_5-HF$ .

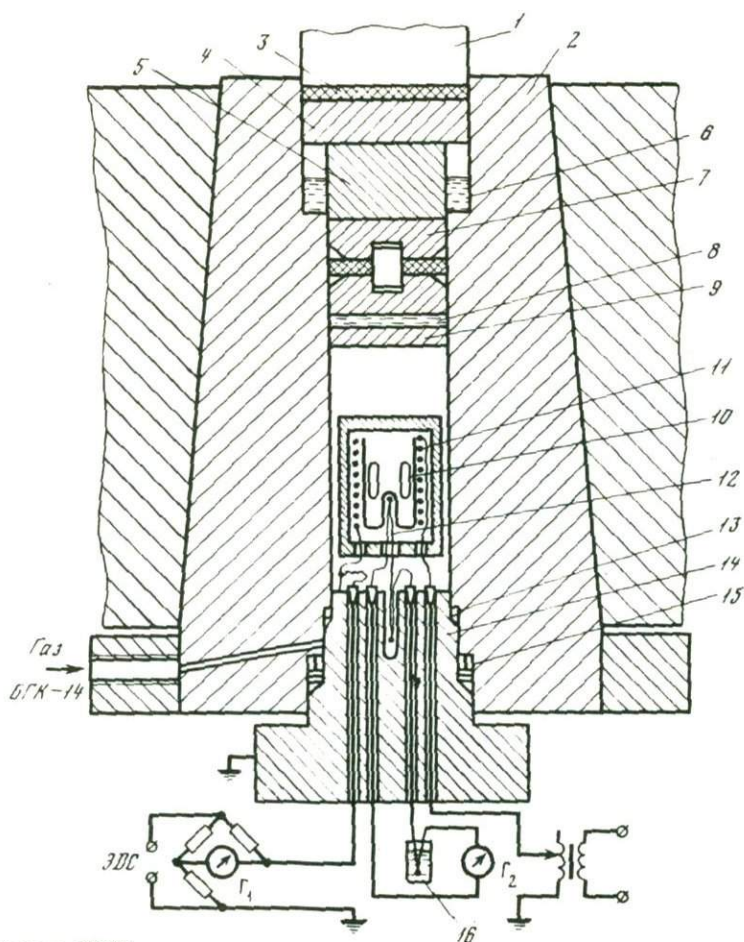
Под влиянием фосфорной и фтористо-водородной кислот температура плавления альбита снижается с 800 до 600°C.

Рассматривая соотношения кислотно-щелочных свойств минералов, можно полагать, что плагиоклаз-пироксеновая и плагиоклаз-оливиновая эвтектики с возрастанием щелочности воздействующего флюида должны смещаться в сторону плагиоклаза (к анортозитовым мономинеральным магмам) и, наоборот, при их подкислении – в сторону пироксена или оливина (к ультрамафитовым магмам). Это необходимо принимать во внимание в первую очередь при интерпретации генезиса соответствующих горных пород. Особенно важен и проблематичен генезис оливиновых пород (гипербазитов). Учитывая ультраосновной их состав, кислотное воздействие при выплавлении соответствующих им магм должно быть особенно эффективным. Оно может вызываться титановыми или фосфорными кислотами (в щелочно-ультраосновных формациях) или хромовыми кислотами (в альпинотипных хромитоносных формациях).

При экспериментальных исследованиях<sup>1</sup> использовали камеру сверхвысокого газового давления (СВГД), работающую совместно с мультипликатором с двойной механической поддержкой. В качестве передающей давление среды применяли аргон. Давление в камере измеряли с помощью откалиброванного манганинового манометра (рис. 5). Точность его показаний  $\pm 50$  атм. Кроме того, величину давления контролировали измерением давления масла в верхнем прессе мультипликатора, вдвигающего шток в камеру СВГД. Ошибка определения давления вторым способом предварительно оценена экспериментально с помощью оттарированного манометра и не превышала  $\pm 250$  атм при 15 кбар.

Для повышения точности измерения температуры в камере СВГД, где часто наблюдаются большие температурные градиенты, разработана и опробована "комбинированная" термопара. Термопару Pt–PtRh (10%) помещали в камеру СВГД,

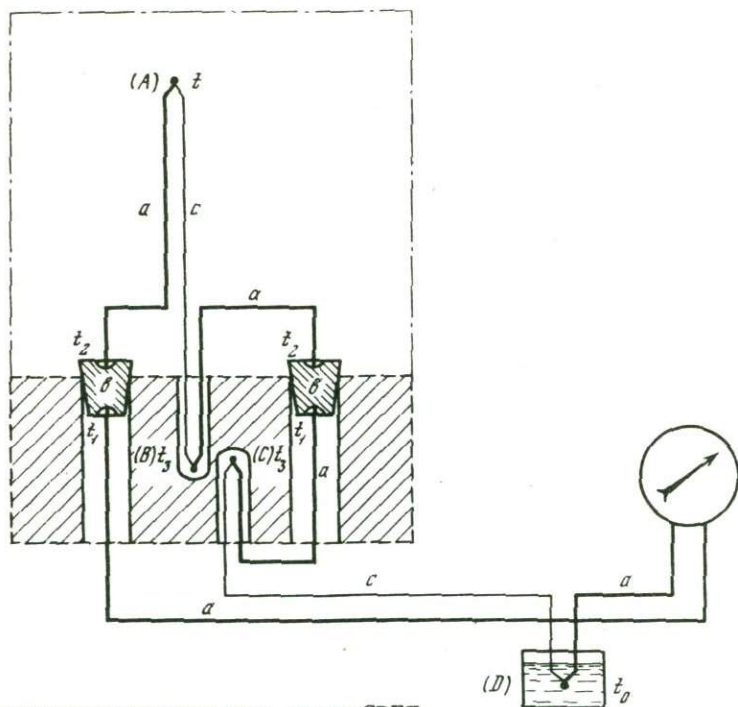
<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность Ю.А. Толмачеву и Н.А. Шишкину за высокое качество работ, связанных с проведением экспериментов при СВГД.



Р и с. 5. Камера СВГД

1, 4 — наружный шток; 2 — корпус камеры; 3 — уплотнительная прокладка; 5 — внутренний шток; 6 — "поддерживающая" жидкость; 7 — грибок; 8, 9 — жидкостной затвор; 10 — ампула; 11 — нагревательный элемент; 12 — "горячий" спай "комбинированной" термопары; 13 — верхнее уплотнение; 14 — обтюратор с электровводами; 15 — нижнее уплотнение; 16 — нуль-термостат

а концы ее припаивали оловом к двум конускам электроввода (рис. 6). Один из спаев помещали в точку *A*, температуру которой необходимо измерять, а второй ("холодный") спай опускали в глубокое отверстие (диаметром 1,5 мм) в электровводе. Таким образом, с помощью гальванометра можно измерять разность температур между точками *A* и *B*. При этом чтобы установить температуру в точке *A*, необходимо знать температуру "холодного" спаив в точке *B*. Для определения температуры в точке *B* применяли другую дифференциальную термопару, расположенную снаружи камеры СВГД. Один ее спай помещали в отверстие, просверленное рядом с отверстием для первой термопары в точке *C*, — это "горячий" спай, а другой, "холодный" опускали в тающий лед (точка *D*). Вследствие большой теплопроводности металла можно утверждать, что точки *B* и *C* лежат на одной эквitemпературной поверхности. Поэтому температура в точке *C* тождественна температуре в точке *B*. Итак, зная по показанию наружной термопары температуру в точке *C*, мы определяем температуру в точке *B*. Зная же разность температур (по показанию внутренней дифференциальной термопары) между точками *A* и *B*, мы находим температуру в искомой точке *A*. Вычисление температуры в точке *A* упрощается, если использовать сложение ЭДС обеих термопар, т.е. внутреннюю и внешнюю термопары соединить так, как показано на рис. 6. При этом суммарная ЭДС будет соответствовать разности температур между точками *A* и *D*. Последнее выявляется при рассмотрении термоэлектродвижущих сил, возникаю-



Р и с. 6. Схема измерения температуры в камере СВГД

$a, b, c$  — термоэлектроды "комбинированной" термопары;  $A$  — "горячий" спай внутренней части "комбинированной" термопары;  $B$  — "холодный" спай внутренней части "комбинированной" термопары;  $C$  — "горячий" спай наружной части "комбинированной" термопары;  $D$  — "холодный" спай наружной части "комбинированной" термопары, помещенный в тающий лед;  $t, t_0 - t_3$  — температуры в местах спаев разнородных металлов "комбинированной" термопары

ших в такой "комбинированной" термопаре. Как следует из закона последовательных контактов Вольта, величина ЭДС, развиваемая в цепи, определяется как температурой спаев, так и материалом проводников. Составим выражение для результирующей ЭДС, в которое войдут все ЭДС, возникающие как в местах спаев разнородных проводников, так и в самих проводниках в результате разности температур их концов. Обозначим буквой  $e$  результирующие ЭДС, представляющие собой сумму ЭДС, возникающих в спае, и ЭДС, обусловленных разностью температур концов проводников. Буквами  $a, b$  и  $c$ , находящимися в индексе символа  $e$ , обозначим проводники, между которыми имеет место результирующая ЭДС. При этом порядок написания указывает на направление обхода цепи; при перемене порядка индексов изменяется знак перед символом.

Итак:

$$e_{ab}(t_1) + e_{ba}(t_2) + e_{ac}(t) + e_{ca}(t_3) + e_{ab}(t_2) + e_{ba}(t_1) + e_{ac}(t_3) + e_{ca}(t_0) = e^*(t_1 t_2 t_3 t_0).$$

После сокращений имеем:

$$e_{ac}(t) + e_{ca}(t_0) = e^*(t_1 t_2 t_3 t_0) = e(tt_0)$$

или

$$e_{ac}(t) - e_{ac}(t_0) = e(tt_0).$$

Таким образом, ЭДС комбинированной термопары в конечном счете определяется температурой двух спаев —  $A$  и  $D$ .

Очевидно, что при наличии больших температурных градиентов, часто наблюдаемых в камерах СВГД, для уменьшения систематической ошибки в показаниях такой термопары надо подбирать пары термоэлектродов  $a$  и  $b$  так, чтобы  $e_{ab}(e_{ba})$  была минимальной. Например, при изготовлении электровыводов из уг-

## Результаты опытов в системе форстерит – вода – хром при 900°С и 16 кбар

№ опыта	Исходные навески, мг					Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , вес. %	H <sub>2</sub> O, вес. %	Ассоциация
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O*	Cr(OH) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O			
110	—	—	15	30	9	30	70	V
127	—	—	25	20	9	50	50	Fo + V
130	14	9	—	12,5	7	60	40	Fo + V
134	14	9	—	5	6	74	26	Fo + V
123	—	—	25	25	—	50	50	Fo + V
135	9	6	—	35	—	30	70	Fo + V

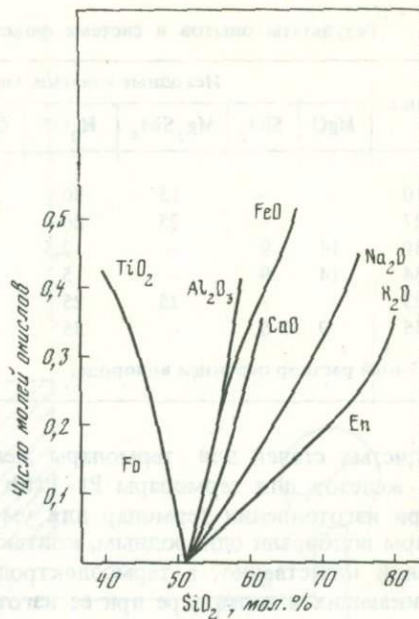
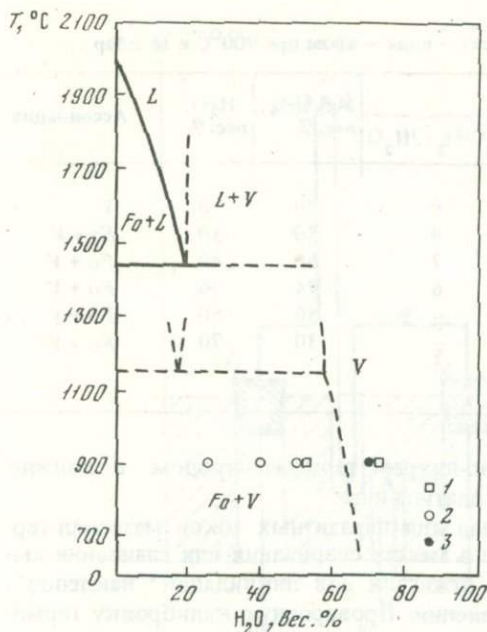
\* 0,5%-ный раствор перекиси водорода.

леродистых сталей для термопары железо-нихром термоэлектродом *a* должно быть железо; для термопары Pt–PtRh – платина и др.

При изготовлении термопар для уменьшения паразитных токов материал термопары подбирали однородным, контакты в местах сваривания или спаивания выполняли качественно, а термоэлектроды отжигали для ликвидации "наклепов", возникающих в термопаре при ее изготовлении. Проверочную калибровку термопары проводили, когда она была смонтирована в камере СВГД. Следует также отметить, что при составлении приведенного выше уравнения не учитывали влияние давления на ЭДС той части комбинированной термопары, которая находится внутри камеры СВГД. Как указывает Х.Т. Холл [1], зависимость ЭДС для Pt–PtRh термопары от давления невелика по сравнению с температурой, и ошибку, возникающую в результате влияния давления на ЭДС, в первом приближении можно не учитывать.

Ошибки, возникающие при измерении температуры в камере СВГД комбинированной термопарой, по нашим оценкам, не превышают 0,5% измеряемой величины. Для уменьшения *grad T* по высоте камеры использовали массивный медный блок (см. рис. 5), внутрь которого вставляли металлический контейнер с запаянными золотыми ампулами диаметром 3 мм и высотой 15 мм. Внутри контейнера находился спай "комбинированной" термопары. На изолированный слюдой медный блок надевали нагревательный элемент из нихрома, причем витки спирали размещали так, чтобы *grad T* по высоте печи был бы минимальным. Фигурная спираль, слюда, медный блок, стенки контейнера и золотых ампул – все вместе позволило уменьшить *grad T* по высоте ампул до 1 град/см.

При смене ампул извлекали лишь контейнер с ампулами, в то время как вся остальная конструкция электроввода сохранялась неизменной, что способствовало уменьшению случайных температурных ошибок. Эксперимент протекал следующим образом. Газ (аргон) от 14-ступенчатого беспоршневого газового компрессора (БГК-14) под давлением 6–7 тыс. атм подавали в камеру СВГД, где он с помощью системы уплотнительных колец (см. рис. 5) "отсекался". Затем посредством штока поднимали давление в камере до заданной величины. Одновременно с давлением по определенному закону повышалась и температура. После выдержки в течение 3 час при требуемых параметрах ( $P \approx 16$  кбар) проводили "закалку" образцов (скорость закалки  $\sim 200$  град/мин), затем давление снижали до атмосферного и ампулы разгружали. Опыты проводили в золотых запаянных ампулах объемом 0,03–0,04 см<sup>3</sup>. В качестве исходных навесок использовали MgO и SiO<sub>2</sub>, а также предварительно синтезированные форстерит (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) и Cr(OH)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Чтобы перевести хром в шестивалентное состояние, ампулы заполняли 0,5%-ным раствором перекиси водорода. Соотношение раствора к твердой фазе изменялось в широких пределах (см. таблицу), концентрация хрома сохранялась постоянной – 6 вес. %. Отдельные эксперименты проводили без хрома. После опыта навеску изучали под микроскопом и методами рентгенографического анализа. Результаты анализа приведены в таблице и показаны на рис. 7.



Р и с. 7. Диаграмма состояния системы  $Mg_2SiO_4 - H_2O$ , по данным Ф.Н. Ходжес [2] и И. Куширо [3]. Вариант диаграммы (пунктирные линии) с добавкой 6 вес. % Cr, предполагаемый по ограниченными экспериментальными данным при  $900^\circ C$

1 — опыты без хрома; 2 — опыты с хромом; 3 — то же, газовая фаза, без форстерита

Р и с. 8. Смещение границы кристаллизации форстерит (Fo) — протоэнстатит (En) при 1 атм с добавкой к расплаву различных окислов [3]. По абсциссе — содержание  $SiO_2$  в системе  $MgO - SiO_2$ , по ординате — число молей добавляемых окислов (удвоенное для окислов, содержащих два катиона)

Форстерит в поле своей устойчивости кристаллизовался в виде хорошо ограниченных прозрачных кристаллов размером до 0,2 мм. Наряду с форстеритом из газовой фазы выпадали колосовидные удлинённые кристаллы с зеленоватым оттенком. На дифрактограмме они характеризовались специфическим набором линий. По мере увеличения в опытах содержания воды возросло и количество кристаллов, выпавших из газовой фазы. При 70%  $H_2O$  форстерит полностью растворился в газовой фазе.

Таким образом, эксперименты, проведенные при высоком давлении, отражающем мантийные условия, выявили значительное влияние хрома на растворимость ультраосновных пород во флюидах. При содержании хрома около 6 вес. % содержание растворенного форстерита достигает 30 вес. %. Такая высокая агрессивность хромистых флюидов по отношению к ультраосновным силикатам обеспечивает возможность развития в мантии магматического замещения при воздействии на мантийное вещество восходящих потоков флюидов, выделяющихся из хромитоносных ультраосновных силикатных расплавов. Магматическое замещение, несомненно, главный механизм, обеспечивающий восходящую миграцию ультраосновных расплавов в мантийных условиях. Как следует из схемы (см. рис. 7), расплавы при крайне магнизиальном форстеритовом составе (предельно высокотемпературные расплавы) отвечают температурам, более высоким по сравнению с достигнутыми в экспериментах. При чисто водном составе флюида нижняя температура их стабильности близка к  $1400^\circ C$ . Выше этой температуры флюидная фаза, богатая растворенными в ней силикатами, может находиться в равновесии с собственно форстеритовой магмой, в которой содержание  $H_2O$  близко к 20 вес. %. Добавка хрома должна существенно снизить температуру плавления форстерита (как предположительно показано на рис. 7) вследствие расширения поля стабильности его водного расплава, и при этом содержание воды в эвтектическом составе должно

уменьшиться. О последнем эффекте можно судить по следующим соотношениям. Добавление хрома подкисляет систему форстерит — вода, в которой более основным компонентом является форстерит. Согласно принципу взаимодействия оснований, сформулированному Д.С. Коржинским, подкисление расплавов должно сокращать область кристаллизации более основных минералов относительно более кислотных. Вследствие этого подкисление должно уменьшать количество форстерита в эвтектическом расплаве. Эта закономерность универсальна и, по-видимому, не имеет исключений. В последние годы она получила экспериментальное подтверждение для систем самого различного состава. Применительно к ультраосновным магнезиальным расплавам эта закономерность наглядно прослеживается по экспериментальным данным И. Куширо [3]. Согласно этим данным (рис. 8), добавление к ультраосновному расплаву в системе  $Mg_2SiO_4 - SiO_2$  компонентов с основными свойствами ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $FeO$ ,  $Al_2O_3$ ) очень значительно расширяет поле кристаллизации форстерита (относительно протозэнстатита). В то же время добавка кислотных компонентов ( $Cr_2O_3$ ,  $TiO_3$ ), наоборот, сокращает поле кристаллизации форстерита и расширяет поле протозэнстатита. Вследствие эффекта кислотно-щелочного взаимодействия форстеритовые магмы, выплавляющиеся под воздействием хромистых флюидов, должны быть богаче хромом, но беднее водным компонентом по сравнению с магмами в водно-форстеритовых системах. При исчезновении избыточной флюидной фазы из них может кристаллизоваться форстерит в качестве надэвтектического минерала (избыточного по отношению к эвтектике).

В обогащенных хромом ультраосновных породах (дунитах, кимберлитах) обычно устанавливается ранняя кристаллизация форстерита, образующего крупные однородные кристаллы раннего поколения, погруженные в агрегат более мелких зерен форстерита, в которых иногда наблюдается зональное строение. Ранняя кристаллизация форстерита, как следует из диаграммы (см. рис. 7), возможна лишь из магматических расплавов с содержанием  $H_2O$  ниже 15—20% (вместо воды могут быть другие компоненты, эквивалентные ей по влиянию на ультраосновные расплавы). Температура кристаллизации дунитов, как отмечалось, близка к 1100—1200°C. Поэтому влияние хрома и других эквивалентных компонентов на стабильность форстеритовых расплавов должно быть значительным (по отношению к водно-форстеритовым системам температура их устойчивости должна быть ниже примерно на 300°C; см. рис. 7). Однако этот вопрос нуждается в дальнейшем экспериментальном изучении.

Как следует из проведенных экспериментов, развитие ультраосновного магматизма в мантийной области должно сопровождаться отделением хромистых флюидов, богатых растворенным в них форстеритом (30—40 мол. %). Под влиянием этих флюидов может происходить интенсивная оливинизация базальтового слоя земной коры на границе его с мантией (замещение его ультраосновным мантийным веществом). С этим может быть связано утонение базальтового слоя Земли, установленное (по геофизическим данным) в структурах земной коры рифтовой природы, к которым приурочены интрузии хромитоносных дунитов и перидотитов (раннегеосинклинальные офиолитовые пояса, срединно-океанические хребты и др.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hall H.T. The melting point of germanium as a function of pressure to 180 000 atm. — J. Phys. Chem., 1955, 59, p. 1144.
2. Hodges F.N. Solubility of  $H_2O$  in forsterite melt at 20 kbar. — Ann. Rep. Director Geoph. Lab. Carnegie Inst., Wash., 1973, Year book, 72.
3. Kushiro I. Regularities in the shift of liquidus boundaries in silicate systems and their significance in magma genesis. — Ann. Rep. Director Geoph. Lab. Carnegie Inst. Wash., 1973, Year book, 72.
4. Wyllie P.T., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Pt. III. The effects of  $SO_2$ ,  $P_2O_5$ , HCl, and  $Li_2O$  in addition to  $H_2O$  on the melting temperatures of albite and granite. — Amer. J. Sci., 1964, 272, N 7.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ИНТРУЗИЙ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД НОРИЛЬСКОГО ТИПА

В северо-западной части Сибирской платформы широко развиты эффузивные и интрузивные образования трапповой формации. Первые представлены лавами базальтов, пикритовых базальтов и их туфами, а вторые — интрузивами долеритов и габбро-долеритов. Большинство интрузивов, сложенных долеритами и габбро-долеритами, не дифференцированы (Курейский, Первопорожный, Аномальный, Скарнированный и др.), и лишь небольшая их часть (около 1%) является дифференцированными интрузивами. Именно с ними генетически связаны магматогенные месторождения железа или меди и никеля.

По характеру дифференциации среди рудоносных интрузивов выделяются два типа: аламджахский и норильский. К первому типу относятся такие интрузивы, как Аламджахский, Верхне-Горбачинский, Нижний I, Курейский и др., ко второму — Талнахский, Норильск I, Норильск II, Имангда, горы Черной, горы Зуб. Дифференциация основного расплава в интрузивах аламджахского типа протекала подобно дифференциации в хорошо изученном Скергаардском интрузиве, т.е. по схеме Феннера — Соболева. В ходе дифференциации основной магмы в этих интрузивах происходило абсолютное накопление железа. В интрузивах норильского типа дифференциация осуществлялась иным путем. Здесь закономерно возрастало содержание  $\text{SiO}_2$  и щелочей, а количество железа увеличивалось, лишь относительно магния [5]. Как следствие этого, состав дифференциатов в этих типах интрузивов существенно различается. Резко различен и тип оруденения, связанный с ними.

С интрузивами аламджахского типа генетически связаны железорудные месторождения (магнетитовые или титаномагнетитовые руды, обогащенные ванадием). В интрузивах норильского типа локализованы медно-никелевые месторождения, содержащие в качестве примесей Co, Se, Bi, Te, Sb и др. элементы.

Естественной поэтому представляется попытка многих исследователей решить различные аспекты важной проблемы генезиса пород дифференцированных интрузий Норильского района и разработать критерии (минералого-геохимические, петрохимические и др.) оценки их рудоносности. Эта задача, несомненно, сложная, так как включает решение вопросов об источниках силикатного и рудного вещества, глубине и процессе выплавления магмы, структурных и физико-химических условиях ее кристаллизации, причине ее ликвации на две несмешивающиеся жидкости и др.

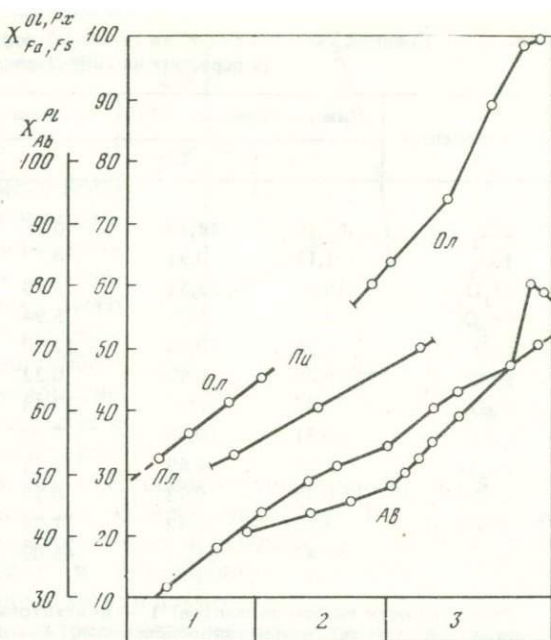
В настоящей работе, основываясь на личных материалах, собранных в Норильском районе и обработанных в лабораториях ИЭМ АН СССР, а также на литературных источниках, мы рассмотрим лишь физико-химические условия кристаллизации рудоносной магмы, ее ликвации на силикатную и сульфидную составляющие и отложения медно-никелевых руд из сульфидного расплава.

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СОСТАВА ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ИНТРУЗИВОВ НОРИЛЬСКОГО ТИПА

Морфологически дифференцированные интрузивы представляют собой пологопадающие ( $15-39^\circ$ ) плитообразные тела мощностью 150—350 м, протяженностью по простиранию до 12 км и по падению до 18 км. В разрезе они имеют отчетливо выраженное зональное строение, обусловленное кристаллизационно-гравитационным фракционированием исходного расплава на серию пород, различных по минеральному составу, текстуре и структуре. Для дифференцированных интрузивов обычно

Р и с. 1. Изменение состава породообразующих минералов в разрезе расслоенной серии Скергаардской интрузии [25]

1 — нижняя зона, оливинсодержащие породы; 2 — средняя зона, безоливиновые породы; 3 — верхняя зона, оливинсодержащие породы



обогащение пород нижних горизонтов оливином. Вверх по разрезу его содержание закономерно уменьшается, и в породах верхних горизонтов оливин не встречается.

По минеральному составу и текстурно-структурным особенностям различные исследователи в пределах одного дифференцированного интрузива выделяют от 7 до 19 разновидностей пород. Такое произвольное расчленение интрузий не способствует выявлению общих закономерностей их формирования.

На наш взгляд, в основу разделения интрузивов на горизонты должен быть положен принцип, отражающий общие закономерности кристаллизации основного расплава в процессе его остывания. В отечественной и зарубежной литературе при рассмотрении последовательности кристаллизации расплава, как правило, выделяются определенные генерации породообразующих минералов, чаще всего без указания времени их возникновения.

Исключение в этом отношении составляют Л. Уэйджер и Г. Браун [25], которые в основу расчленения Скергаардской и других расслоенных интрузий положили генетический принцип — последовательность выделения кумулятивных и интеркумулятивных минералов в породе. Кумулятивными они называют минералы, кристаллизующиеся из исходной магмы в процессе ее гравитационной дифференциации на ранней, наиболее высокотемпературной стадии. Типичные кумулятивные минералы — оливин и основной плагиоклаз. К кумулятивным они относят и часть пироксенов. Расплав, который окружает кумулятивные минералы, называется интеркумулятивным, а минералы, кристаллизующиеся из него на поздней стадии магматического процесса, Л. Уэйджер и Г. Браун предложили именовать интеркумулятивными.

Исходя из этого принципа, в разрезе расслоенной Скергаардской интрузии ими выделены лишь три зоны: нижняя, содержащая кумулятивные оливины, средняя безоливиновая и верхняя, вновь оливинсодержащая. Особенности изменения минерального состава этой интрузии отражены на рис. 1. Следует отметить, что краевые "закаленные" части Скергаардского массива сложены пикритами и оливиновыми габбро.

По химическому составу оливиновые габбро наиболее близки к исходной основной магме. Они состоят из кумулятивных плагиоклаза, оливина, пироксена и хромшпинелида. В то же время в центральной части этой интрузии имеются породы так называемого сэндвичевого горизонта, которые образовывались путем кристаллизации остаточной (интеркумулятивной) магмы.

Используя принцип Л. Уэйджера и Г. Брауна, дифференцированные интрузивы Норильского района также можно расчленять на три горизонта. Горизонт А, слагающий нижнюю часть интрузивов, представлен контактными габбро-долеритами, которые вверх по разрезу переходят в такситовые габбро-долериты. Контактные габбро-долериты состоят из равного количества плагиоклаза и клинопироксена. На долю железистого оливина ( $\approx 28\% Fa$ ) здесь приходится 5–10%. Верхняя часть этого горизонта, сложенная такситовыми габбро-долеритами, содержит куму-

Таблица 1  
Средний химический состав (в вес. %) пород интрузий норильского типа  
(в пересчете на 100% безводного остатка)

Компоненты	Нижний горизонт (А)		Средний горизонт (Б)		Верхний горизонт (В)	
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	47,16	44,19	40,75	46,55	47,33	48,06
TiO <sub>2</sub>	1,13	0,91	0,57	0,84	0,85	0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,40	15,52	9,40	17,36	15,47	19,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,86	5,51	5,94	2,98	4,81	3,02
FeO	9,76	10,26	12,30	7,83	8,56	8,02
MnO	0,20	0,17	0,22	0,17	0,13	0,13
MgO	7,97	10,03	22,48	10,55	8,96	6,79
CaO	10,41	10,98	7,06	10,97	11,76	9,60
Na <sub>2</sub> O	2,14	1,69	0,71	1,98	1,34	1,46
K <sub>2</sub> O	0,98	0,73	0,57	0,77	0,79	0,71
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	3,12	2,42	1,28	2,75	2,13	2,17
f	63,42	61,37	45,09	50,99	60,10	62,19

Разновидности габбро-долеритов: 1 — контактовые, 2 — такситовые, 3 — пикритовые, 4 — оливиновые, 5 — таксит-пойкилофилитовые, 6 — призматически-зарнистые. Здесь, а также в табл. 2 и на рис. 2 железистость пород:  $f = \frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{MnO}} \cdot 100\%$ .

Таблица 2  
Средний химический состав (в вес. %) пород Скергаардской интрузии  
(в пересчете на 100% безводного остатка [25])

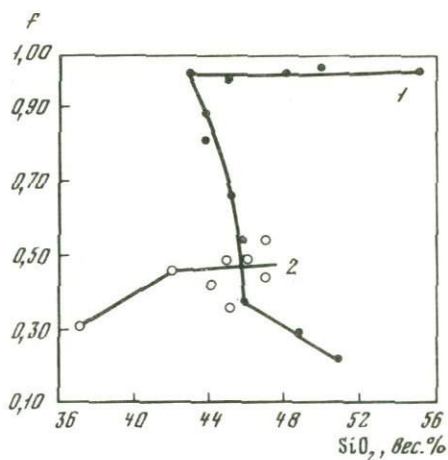
Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	41,52	46,95	45,37	45,57	45,21	55,69
TiO <sub>2</sub>	1,54	90	2,92	2,69	2,58	1,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,76	16,19	15,19	13,40	11,35	10,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,70	1,84	3,27	3,52	3,71	4,80
FeO	10,58	10,48	13,20	16,53	20,85	15,30
MnO	0,16	0,08	0,15	0,16	0,27	0,14
MgO	27,25	9,55	6,65	9,83	2,89	0,13
CaO	6,63	10,99	10,12	9,78	9,60	7,84
Na <sub>2</sub> O	0,69	2,49	2,82	3,19	3,17	3,90
K <sub>2</sub> O	0,13	0,23	0,24	0,28	0,33	1,01
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0,82	2,72	3,06	3,47	3,50	4,91
f	33,03	56,49	71,42	80,71	89,57	99,36

1 — пикрит; 2 — оливиновое габбро нижней зоны; 3 — безоливиновое габбро средней зоны; 4, 5 — ферродиорит верхней зоны; 6 — ферродиорит сэндвичевого горизонта.

лятивный оливин, обогащенный магниевой составляющей (форстеритовой молекулой). Плагноклаз в такситовых габбро-долеритах составляет около 60–80%, количество оливина варьирует от 1 до 20%, а моноклинного пироксена — от 15 до 25%. Около 5% в них приходится на долю ортопироксена. Характерной особенностью такситовых габбро-долеритов является также присутствие вкрапленников сульфидов — пентландита, пирротина и халькопирита.

Над такситовыми габбро-долеритами расположен горизонт Б, сложенный пикритовыми габбро-долеритами. В них клинопироксен и плагноклаз составляют 10–30%, оливин 30–70%, а ортопироксен около 5–15%. В качестве акцессорного

Р и с. 2. Зависимость железистости пород интрузивов норильского (2) и скергаардского (1) типов от их кремнекислотности (по данным табл. 1 и 2)



минерала в пикритах обычно присутствует хромит. Для пикрита характерна также каплевидная и интерстиционная вкрапленность сульфидов такого же состава, как и в такситовых габбро-долеритах. В пределах этого среднего горизонта пикриты вверх по разрезу постепенно сменяются оливиновыми габбро-долеритами. При этом в них закономерно уменьшается количество оливина, хромита и сульфидов, а содержание плагиоклаза и клинопироксена возрастает до 50–60 и 30–40% соответственно. Верхний горизонт *B* интрузий представлен безоливиновыми габбро-долеритами. В них преобладающим порообразующим минералом является плагиоклаз (50–65%), затем следует клинопироксен (до 40%) и ортопироксен (до 20%). Обычные рудные минералы — магнетит, титаномагнетит и ильменит.

Породы верхнего горизонта характеризуются непостоянством минерального состава. Здесь встречаются призматически-зернистые габбро-долериты, которые кристаллизовались из остаточного (интеркумулятивного) расплава, являющегося конечным продуктом дифференциации основной магмы. В экзоконтакте безоливинового габбро-долерита нередко встречаются гибридные породы диоритового и гранодиоритового облика, вплоть до гранофилов.

Образование гибридных пород (от габбро-диоритов до гранофилов) в интрузивах норильского типа связано с контактной вмещающих пород, а не с дифференциацией основной магмы, как это имеет место в интрузивах скергаардского типа. Здесь эти породы (типа ферродиоритов) слагают даже обособленные горизонты, а гранофиры являются последними дифференциатами базальтовой магмы. В этом сказывается различие путей дифференциации родоначальной магмы интрузий норильского и скергаардского типов. Существенно различен также и химический состав пород (табл. 1 и 2). Хотя по нормативному составу исходные магмы, из которых образовались дифференцированные интрузивы норильского и скергаардского типов, близки (принадлежат к базитовым расплавам толеитового состава), они различаются по содержанию ряда компонентов. Так, в породах интрузивов норильского типа меньше SiO<sub>2</sub>, чем в породах скергаардского типа. В то же время содержание MgO и щелочей в породах интрузивов норильского типа более высокое, чем в скергаардских. Последние, однако, обогащены глиноземом (табл. 3).

Различие в химизме интрузивов этих двух типов отчетливо видно на рис. 2, отражающем изменение соотношения кремнекислотности — железистости пород в ходе кристаллизации расплава. Из рис. 2 следует, что при дифференциации исходной магмы скергаардского типа значительно увеличивается ее железистость, а на завершающем этапе и кремнекислотность. Это и приводит к образованию в конечном счете гранофилов или других пород близкого к ним состава (гранодиоритов ферродиоритов и др.), слагающих сандвичевый горизонт. В ходе дифференциации исходной магмы норильского типа железистость увеличивается не так значительно, как при дифференциации магмы скергаардского типа. При этом слабо возрастает и кремнекислотность остаточного расплава в интрузивах норильского типа. Таким образом, в процессе гравитационно-кристаллизационной дифференциации магмы норильского типа такое резкое изменение химического состава, как при дифференциации магмы скергаардского типа, не происходило. Это различие отразилось и на минеральном составе пород, слагающих дифференцированные интрузивы обоих типов.

Различие в химизме интрузивов этих двух типов отчетливо видно на рис. 2, отражающем изменение соотношения кремнекислотности — железистости пород в ходе кристаллизации расплава. Из рис. 2 следует, что при дифференциации исходной магмы скергаардского типа значительно увеличивается ее железистость, а на завершающем этапе и кремнекислотность. Это и приводит к образованию в конечном счете гранофилов или других пород близкого к ним состава (гранодиоритов ферродиоритов и др.), слагающих сандвичевый горизонт. В ходе дифференциации исходной магмы норильского типа железистость увеличивается не так значительно, как при дифференциации магмы скергаардского типа. При этом слабо возрастает и кремнекислотность остаточного расплава в интрузивах норильского типа. Таким образом, в процессе гравитационно-кристаллизационной дифференциации магмы норильского типа такое резкое изменение химического состава, как при дифференциации магмы скергаардского типа, не происходило. Это различие отразилось и на минеральном составе пород, слагающих дифференцированные интрузивы обоих типов.

Химический состав (в вес. %) некоторых дифференцированных интрузий

Объект	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO
1	45,87	0,73	15,41	5,15	9,13	0,14
2	46,44	1,00	14,82	4,60	8,85	0,19
3	46,57	0,67	15,30	2,50	9,11	0,22
4	47,13	0,88	15,94	3,62	9,63	0,18
5	47,52	1,27	15,50	3,54	8,84	0,20
6	47,09	0,76	17,30	2,22	7,77	0,14
7	47,37	0,70	15,83	1,25	8,70	0,14
8	48,78	1,47	14,69	2,86	10,40	0,20
9	48,40	1,86	14,15	4,22	11,46	0,59
10	48,54	1,21	17,38	1,33	8,52	0,20
11	43,73	2,72	6,50	7,31	10,18	0,20
12	49,37	2,99	15,38	5,58	9,67	0,27
13	49,70	0,92	14,85	3,89	6,15	0,17
14	46,28	1,08	7,08	5,91	9,03	0,22
15	49,31	1,50	15,62	3,65	9,56	0,19
16	18,49	1,7	14,5		14,0	
17	50,5	1,0	19,4		11,4	
18	51,52	1,36	15,15		9,90	

1 – Норильск I [5]; 2 – Талнах; 3 – Нижне-Талнахская [9]; 4 – горы Зуб [5]; 5 – Норильск II [11]; 6 – горы Черной; 7 – Имангда [14]; 8 – средний состав интрузий курейского типа [23]; 9 – Аламджах [18]; 10 – Скергаард [25]; 11 – Печенга [6]; базальты северо-за-

На ранней стадии кристаллизации магмы основного состава в интрузивах норильского типа выделяются интертеллурические вкрапленники шпинели и оливина, которые включены в основном плагиоклазе ( $An_{9,3}$ ). В Скергаардском интрузиве к числу ранних интертеллурических минералов можно отнести ассоциацию оливин + + пироксен + плагиоклаз ( $An_{7,7}$ ), которая характерна для оливинового габбро и пикрита. Интертеллурический оливин в интрузивах норильского типа представлен наиболее богатой магниальной разновидностью (10–17%  $Fa$ ). В интрузивах скергаардского типа его состав меняется в пределах 20 – 25%  $Fa$ .

Средняя (кумулятивная) стадия кристаллизации магмы в интрузивах обоих типов характеризуется образованием парагенезиса оливин + плагиоклаз. По составу эти минералы отличаются от упомянутых выше интертеллурических образований. Так, кумулятивный оливин в интрузивах норильского типа более железистый ( $\approx 22$ –26%  $Fa$ ) и по всему разрезу меняется незначительно. В интрузивах скергаардского типа состав кумулятивного оливина сильно изменяется по разрезу: от  $Fa_{31}$  в нижнем до  $Fa_{64}$  в верхнем горизонте. К кумулятивным минералам здесь, несомненно, относятся часть пироксена, хромшпинелид, магнетит и апатит.

В интеркумулятивную стадию из остаточного расплава кристаллизуются оливин, плагиоклаз и основная часть пироксенов. При этом широко проявляется взаимодействие расплава с ранее выделившимися кумулятивными минералами с образованием реакционных каемок в оливине и раннем плагиоклазе. Пироксены в норильских интрузивах представлены двумя разновидностями: моноклинной, которая всегда богата кальцием, и ромбической, которая бедна им. Моноклинные пироксены бурого или зеленого цвета. Бурый пироксен встречается сравнительно редко в габбро-долеритах подстилающего и перекрывающего пикриты горизонтов. Этот пироксен более железистый (7–9%  $FeO$ ), чем зеленый (3–5%  $FeO$ ), но беднее хромом. Так, в зеленом пироксене содержится 0,5–0,7 вес. %  $Cr_2O_3$ , а в буром – редко 0,1 вес. %. Однако по составу других главных породообразующих окислов

MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	a	S
11,28	10,25	1,31	6,8	1,99	27,65	19,44
10,99	10,03	1,93	1,10	3,03	27,88	20,81
12,86	9,85	1,59	1,29	2,88	28,03	21,21
9,78	9,36	2,29	1,15	3,44	28,74	23,04
10,00	10,63	1,91	0,54	2,45	28,58	23,67
11,09	11,24	1,82	0,58	2,40	30,94	25,17
12,50	11,38	1,69	0,43	2,12	29,33	24,08
7,98	10,50	2,31	0,76	3,07	28,26	25,87
6,45	10,04	2,40	0,79	3,19	27,38	24,22
8,70	11,48	2,39	0,25	2,64	31,50	28,58
21,27	6,35	1,11	0,58	1,69	14,54	2,06
4,22	7,81	2,99	1,67	3,66	27,85	26,64
12,02	9,89	1,77	0,60	2,37	27,11	26,55
22,59	6,61	0,87	0,30	1,17	14,86	7,45
6,29	10,88	2,21	0,74	2,95	29,45	28,12
7,0	10,7	2,4	0,07	3,1	28,3	26,3
4,6	10,6	2,3	0,06	2,9	32,9	33,9
7,68	11,31	2,83	0,25	3,08	29,54	32,58

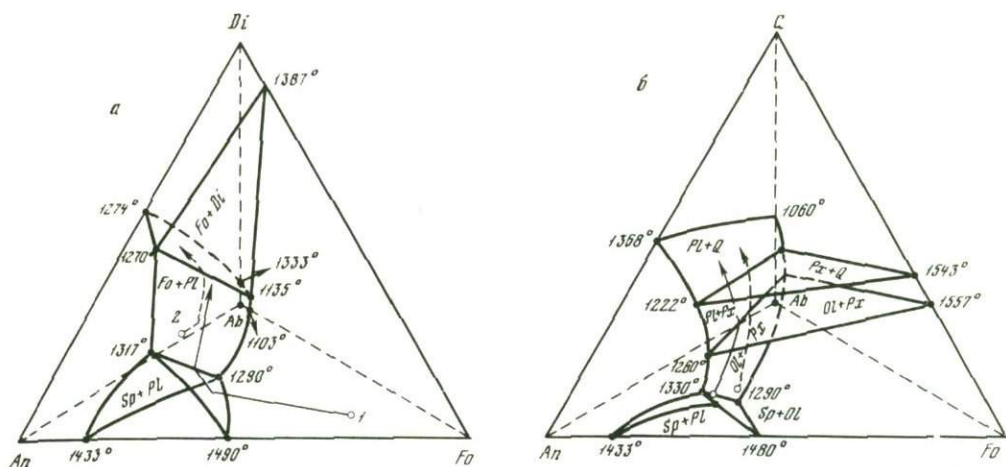
падной части Сибирской платформы: 12 – трахибазальт; 13 – оливинофировый; 14 – пикритовый [23]; 15 – сибирский трапп [16]. Предполагаемый состав исходных магм толеитовой серии: 16 – континентов; 17 – островных дуг; 18 – океанов [4].

они близки. Средний состав зеленого пироксена<sup>1</sup>  $En_{36}Wo_{40}Fs_{25}$ , а бурого  $En_{34}Wo_{39}Fs_{27}$ . В породах пикритового горизонта, как правило, развиты зеленый моноклинный и ромбический пироксены. Вверх по разрезу от пикритового горизонта в ромбических пироксенах интрузивов Норильского района закономерно возрастает железистость.

В отличие от пироксенов интрузивов Норильского района состав пироксенов из пород Скергаардского интрузива сильно изменяется: от  $En_{43}Wo_{40}Fs_{17}$  в нижней части разреза до  $En_{0,4}Wo_{42,5}Fs_{57,1}$  в верхнем горизонте, сложенном феррогаббро. Наиболее магнезиальный моноклинный пироксен характерен здесь для пикрита краевой "закалочной" зоны ( $En_{48}Wo_{42}Fs_{10}$ ). Более широко развиты здесь и ромбические пироксены – от бронзита в пикрите краевой зоны до пижонита в феррогаббро. В породах интрузивов обоих типов к интеркумулятивным фазам относятся также щелочной полевошпат и кварц.

Из краткого сопоставления минерального состава интрузивов норильского и скергаардского типов можно сделать вывод, что состав постоянный в пределах всего разреза. Это различие в составе породообразующих минералов является отражением химического состава исходных магм и путей их кристаллизации, что хорошо видно из диаграмм плавкости модельных систем  $An - Ab - Fo - Di$  и  $An - Ab - Fo - Q$  (рис. 3, а, б), которые экспериментально хорошо изучены [37]. На диаграмме (см. рис. 3, а) фигуративная точка, соответствующая среднему составу исходного расплава интрузивов норильского типа, расположена внутри тетраэдра, и ее положение определяется координатами  $Ab_{10}An_{47}Fo_{30}Di_{13}$ . Она попадает в область совместного существования расплава и форстерита. По мере кристаллизации состав расплава изменяется так, что его фигуративная точка перемещается в

<sup>1</sup> Здесь и далее приняты следующие условные обозначения: *Ab* – альбит; *An* – анортит; *Cpx* – клинопироксен; *Do* – диопсид; *En* – энстатит; *Fa* – фаялит; *Fo* – форстерит; *Fs* – ферросилит; *Hed* – геденбергит; *Opx* – ортопироксен; *Pl* – плагиоклаз; *Q* – кварц; *Sp* – шпинель; *Phn* – плаонаст; *Gc* – герцинит.



Р и с. 3. Диаграммы плавкости систем  $An - Ab - Fo - Di$  (а) и  $An - Ab - Fo - Q$  (б). Стрелками показаны пути кристаллизации расплава в интрузивах норильского (1) и скергаардского (2) типов. Цифры —  $t$ , °C

сторону плоскости  $Sp + Fo$ , при достижении которой начинается выделение шпинели. Дальнейшая кристаллизация расплава протекает в плоскости  $Sp + Fo$  до тех пор, пока фигуративная точка не достигнет линии пересечения ее с плоскостью  $Sp + Pl$ . После этого начинается интенсивная кристаллизация плагиоклаза, состав которого несущественно меняется (от  $An_{100}$  до  $An_{90}$ ). Плагиоклаз, соответствующий  $An_{90}$ , сосуществует со шпинелью, форстеритом и расплавом [37]. Этим, по существу, заканчивается ранняя стадия кристаллизации расплава. Постепенное уменьшение температуры и изменение состава магмы приводит к тому, что шпинель становится неустойчивой и реагирует с расплавом. Поэтому в породах интрузивов норильского типа сохранились лишь ее реликты. Температура, при которой стабильна ассоциация оливин + шпинель, близка к 1300°C.

При последующем снижении температуры фигуративная точка расплава перемещается на плоскость  $Fo + Pl$ , где устойчива ассоциация форстерит + плагиоклаз + расплав. Именно с этим периодом ( $t \approx 1230^\circ\text{C}$ ) связана кристаллизация главных кумулятивных минералов — оливина и плагиоклаза. В ходе кристаллизации состав плагиоклаза меняется от  $An_{93}$  до  $An_{75}$ , а оливина — от  $Fo_{83}$  до  $Fo_{73}$ . При достижении линии  $MN$  (см. рис. 3, а) совместно с плагиоклазом и оливином выделяется пироксен. Однако главная его масса образуется из интеркумулятивного расплава позднее, когда фигуративная точка находится в плоскости  $Pl + Px$ .

Последовательность выделения минералов из интеркумулятивного расплава удобно рассматривать с помощью тетраэдрической диаграммы с координатами  $An - Ab - Fo - Q$  (см. рис. 3, б). Выделение безоливинового парагенезиса происходит в плоскости  $Pl + Px$ . При достижении линии  $Pl$  к плагиоклазу и пироксену присоединяется кварц. Кварцосодержащие безоливиновые габбро-долериты слагают верхний горизонт интрузивов норильского типа.

Кристаллизация исходного расплава в интрузивах скергаардского типа проходила несколько иначе, чем в интрузивах норильского типа. Фигуративная точка (см. рис. 3, а) исходного основного расплава скергаардского типа в тетраэдрическом сечении системы  $An - Ab - Fo - Di$  расположена в области, где плагиоклаз сосуществует с расплавом. Ее координаты —  $Ab_{26} An_{44} Di_{20} Fo_{10}$ . Кристаллизация этого расплава начинается с выделения плагиоклаза  $An_{77}$ . При понижении температуры фигуративная точка перемещается в сторону плоскости  $Pl + Fo$ , где к плагиоклазу, состав которого в среднем  $An_{69}$ , присоединяется оливин ( $Fo_{80}$ ). Кристаллизация остаточного интеркумулятивного расплава подобна таковой для интрузивов норильского типа, только линия кристаллизации сильнее смещена к альбитовому углу. Поэтому плагиоклазы Скергаардской интрузии обогащены альбитовой составляющей (до 30–35%) по сравнению с плагиоклазами норильских интрузивов.

Выше отмечалось, что интрузивы норильского и скергаардсокго типов существенно различаются и по составу пироксенов. Это различие в составе темноцветных минералов обусловлено физико-химическими условиями их формирования, которые не отражаются на диаграммах плавкости (см. рис. 3, а, б).

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОД

Важнейшими параметрами физико-химических условий образования дифференцированных интрузивов являются температура, давления и активности компонентов, связь между которыми определяется уравнением смещенного равновесия:

$$\Delta SdT + \Delta VdP - 2,303 RT \sum \Delta N_i \cdot d \lg a_i = 0. \quad (1)$$

При постоянных значениях  $P$  и  $T$  можно получить выражение для определения активности любых двух компонентов системы:

$$\frac{\partial \lg a_1}{\partial \lg a_2} = \frac{\Delta N_2}{\Delta N_1}. \quad (2)$$

Главные породообразующие минералы дифференцированных интрузий сложены шестью компонентами:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Среди них пары  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$ ;  $\text{FeO}$  и  $\text{MgO}$  являются изоморфными, так как с каждым компонентом пары связан определенный минал. Миналами в первом приближении можно выразить составы главных породообразующих минералов: группы шпинели — через плеонаст и герцинит —  $x\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ; группы оливина — через форстерит и фаялит —  $x\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot (1-x)\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ; группы ортопироксена — через энстатит и ферросилит —  $x\text{MgSiO}_3 \cdot (1-x)\text{FeSiO}_3$ ; группы клинопироксена — через волластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ), энстатит ( $\text{MgSiO}_3$ ) и ферросалит ( $\text{FeSiO}_3$ ); группы плагиоклаза — через альбит и анортит —  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot (1-x)\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Вместо волластонита для клинопироксенов в качестве минала можно использовать диопсид.

В дальнейшем мы используем эти миналы для расчета активностей компонентов, из которых возникают главные породообразующие минералы. Для этого разделим сложную, многокомпонентную систему  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на ряд относительно простых четверных подсистем, в пределах которых состав стабильных фаз выразим через соответствующие миналы. Типы этих подсистем представлены в табл. 4.

В каждой из этих подсистем равновесия между фазами сводятся к равновесиям между миналами и компонентами. Они имеют следующий вид:  $M_i + \dots \pm K_1 \pm K_2 = M_j + \dots$ , где  $M_{i,j}$  — чистые миналы,  $K_{1,2}$  — компоненты, участвующие в равновесных реакциях. Большинство минералов в породах дифференцированных интрузивов имеют переменный состав. Поэтому при численных расчетах следует учитывать активности миналов в реальных минералах:

$$\pm \lg a_{K_1} / a_{K_2} = - \frac{\Delta G_T^0}{2,303 RT} - \lg A, \quad (3)$$

где  $A$  — отношение активностей миналов  $M_{i,j}$  в реальных минералах. Активности миналов в оливине и ортопироксене вычислены по данным [35], а в клинопироксене — по данным [27]. Они соответственно имеют вид:

$$\lg a_{Fa, Fo}^{Ol} = \lg x_{Fa, Fo}^{Ol} + 0,16(1 - x_{Fa, Fo}^{Ol})^2; \quad (4)$$

$$\lg a_{Fs, En}^{Opx} = \lg x_{Fs, En}^{Opx} + 0,22(1 - x_{Fs, En}^{Opx})^2. \quad (5)$$

Активности миналов в плагиоклазе и шпинели выражаются соответственно через  $a_{Ab, An}^{Pl} = x_{Ab, An}^{Pl}$  и  $a_{Pln, Gc}^{Sp} = x_{Pln, Gc}^{Sp}$ , где  $x$  — мольная доля этих миналов.

Т а б л и ц а 4  
Типы подсистем и характерные для них миналы

Система	Плаггио- клаз	Оливин	Клинопироксен	Ортопи- роксен	Шпинель
$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	<i>An</i>	<i>Fo</i>	<i>Di(En)</i>	<i>En</i>	<i>Pln</i>
$\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	<i>An</i>	<i>Fa</i>	<i>Hed(Wo, Fs)</i>	<i>Fs</i>	<i>Gc</i>
$\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	<i>Ab</i>	<i>Fo</i>	<i>Di(En)</i>	<i>En</i>	<i>Pln</i>
$\text{Na}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	<i>Ab</i>	<i>Fa</i>	<i>Hed(Wo, Fs)</i>	<i>Fs</i>	<i>Gc</i>

Наконец,  $a_{\text{CaSiO}_3}$  (*Wo*) в пироксенах легко определяется расчетным путем — подстановкой в соответствующие уравнения активностей компонентов, надежно определенных из других равновесий.

Результаты расчета минеральных равновесий и вычисленных из них активностей компонентов представлены в табл. 5 и 6, на основе которых построены графики (рис. 4, 5) изменения этих величин для интрузивов норильского и скергаардского типов. Интрузивы этих типов существенно различаются по абсолютному значению активности ряда компонентов, прежде всего по  $a_{\text{FeO}}$ . Активность  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интрузивах норильского типа более высокая, чем в интрузивах скергаардского типа. По мере кристаллизации расплава и выпадения из него оливина и основного плаггиоклаза  $a_{\text{MgO}}$ ,  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  закономерно снижаются в интрузивах обоих типов. Одновременно  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{SiO}_2}$  в расплаве возрастают, причем для интрузивов норильского типа увеличиваются быстрее, чем для интрузивов скергаардского типа. Это нашло отражение в различии минерального состава пород конечных дифференциатов интеркумулятивной магмы.

Однако главное различие интрузивов норильского и скергаардского типов состоит в изменении активности  $\text{FeO}$ . Из рис. 5 следует, что  $a_{\text{FeO}}$  в ходе кристаллизации магмы норильского типа линейно возрастает по мере снижения температуры, а при кристаллизации магмы скергаардского типа эти линейность не соблюдается. Наличие линейной зависимости  $a_{\text{FeO}}$  от температуры свидетельствует о том, что равновесия между расплавом и кристаллизующимися фазами закономерно буферуются. Такой буферной системой, регулирующей линейную зависимость  $a_{\text{FeO}}$  от  $1/T$ , в интрузивах норильского типа мог быть сульфидный расплав, образующийся при ликвации основной магмы на силикатную и сульфидную жидкости на ранней стадии ее дифференциации. Этот сульфидный расплав сосуществует с силикатной (интеркумулятивной) жидкостью длительный период и является хорошим окисно-сульфидным буфером. Скачкообразное изменение  $a_{\text{FeO}}$  при кристаллизации магмы скергаардского типа, наоборот, указывает на резкую смену буферных равновесий. Так как содержание серы в исходной магме было ниже, чем необходимо для насыщения расплава, то и ликвация здесь началась лишь к концу средней стадии кристаллизации [25]. На ранних стадиях интенсивно выделялись железо-силикатные минералы, магнетит и титаномагнетит, равновесия между которыми и расплавом служили буфером  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2$ . По мере кристаллизации магмы интенсивность выделения железосиликатных минералов замедлялась, и в расплаве накапливалась сера, вплоть до ликвации. С этого момента роль буфера начинают играть равновесия с участием окисно-сульфидной жидкости.

Принято считать, что столь высокой рудоносности магмы норильских интрузий способствует режим поведения компонентов в ходе их кристаллизации, в первую очередь  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Нам представляется, что поведение  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2$  при кристаллизации магм норильского типа обусловлено высоким, во много раз повышающим растворимость, содержанием в них серы, т.е. является следствием, а не причиной повышенной рудоносности.

Таблица 5

Минеральные равновесия магматического этапа формирования интрузий норильского и скергардского типов

Равновесие	$\lg K_T^0$ реакций			
	1300°K	1400	1500	1600°K
1	2	3	4	5
Расчет активностей MgO и CaO				
$An + (2MgO) = Sp + Di$	1,980	1,906	1,672	1,465
$2Fo + (CaO) = Di + (3MgO)$	0,693	0,619	0,549	0,479
$An + (5MgO) = Sp + 2Fo + (CaO)$	1,287	1,287	1,123	0,986
$En + (MgO) = Fo$	1,148	1,076	1,015	0,969
$An + (3MgO) = Sp + 2En + (CaO)$	-1,009	-0,866	-0,907	-0,952
$Di + (MgO) = 2En + (CaO)$	-2,989	-2,771	-2,580	-2,417
Расчет активностей $Al_2O_3$ и CaO				
$Fo + (Al_2O_3) = En + Sp$	3,427	3,180	2,789	2,449
$4En + (Al_2O_3) + (CaO) + 2Fo + An$	7,780	7,431	6,742	6,308
$Di + (2Al_2O_3) = Sp + An$	7,170	6,608	5,936	5,380
$2Di + (Al_2O_3) = En + An + (CaO)$	-0,394	-0,420	-0,477	-0,464
$3En + (CaO) = Fo + Di$	4,137	3,847	3,595	3,385
$4Di + (3Al_2O_3) = 2Fo + 3An + (CaO)$	7,092	6,434	5,848	5,379
$2Fo + (CaO) + (3Al_2O_3) = Sp + Di$	14,418	13,338	11,962	10,732
$2Fo + (CaO) + (5Al_2O_3) = 4Sp + An$	21,588	20,133	17,853	16,103
$2En + (3Al_2O_3) + (CaO) = 2Sp + An$	14,734	13,635	12,320	11,205
Расчет активностей $SiO_2$ и $Al_2O_3$				
$Di + (2Al_2O_3) = Sp + An$	7,170	6,608	5,936	5,371
$Fo + (2Al_2O_3) = 2Sp + (SiO_2)$	6,633	6,197	5,462	4,833
$En + (Al_2O_3) = Sp + (SiO_2)$	3,206	3,017	2,673	2,384
$Di + (SiO_2) + (Al_2O_3) = An + En$	3,964	3,591	3,264	2,987
$Fo + (SiO_2) = 2En$	0,221	0,163	0,116	0,066
$Di + (1/2SiO_2) + (Al_2O_3) = An + 1/2Fo$	3,854	3,509	3,206	2,954
Расчет активностей $SiO_2$ и CaO				
$Fo + (SiO_2) = 2En$	0,221	0,163	0,116	0,066
$2Sp + (2CaO) + (5SiO_2) = Fo + 2An$	10,011	9,005	8,487	8,021
$Fo + (2CaO) + (3SiO_2) = 2Di$	8,937	8,185	7,538	6,969
$Sp + (2CaO) + (4SiO_2) = An + Di$	9,474	8,595	8,013	7,507
$En + (CaO) + (SiO_2) = Di$	4,358	4,011	3,711	3,452
$Sp + (CaO) + (3SiO_2) = En + An$	5,116	4,584	4,302	4,055
Расчет активностей FeO и CaO				
$Fs + (FeO) = Fa$	0,311	0,280	0,260	0,251
$Wol + (FeO) = Fs + (CaO)$	-3,193	-3,203	-2,863	-2,591
$Wol + (2FeO) = Fa + (CaO)$	-2,861	-2,738	-2,591	-2,282
$An + (3FeO) = Gc + 2Fs + (CaO)$	-3,319	-4,412	-4,011	-3,721
$An + (FeO) + (CaO) = Gc + 2Wol$	3,067	2,660	2,313	2,010
$An + (5FeO) = Gc + 2Fa + (CaO)$	-2,292	-2,461	-2,560	-2,282
Расчет активностей $Na_2O$ и $Al_2O_3$				
$6En + (1/2Na_2O) + (1/2Al_2O_3) = 3Fo + Ab$	8,22	7,61	7,42	7,23
$3En + (1/2Na_2O) + (3,5Al_2O_3) = 2Sp + Ab$	18,45	17,08	15,96	14,57
$3Fo + (1/2Na_2O) + (6,5Al_2O_3) = 6Sp + Ab$	28,68	26,75	24,30	21,92
$Fo + (Al_2O_3) = En + Sp$	3,41	3,19	2,78	2,45

Таблица 6

Активности компонентов на различных стадиях кристаллизации интрузивов норильского и скергаардского типов

Стадия кристаллизации	Порода	Минеральная ассоциация	T, °K	lg a					
				CaO	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
Норильский тип									
Ранняя	Лейкократовое габбро	$Sr + Pl + Ol \pm KPx$	1600	-3,38	-0,99	-0,92	-2,72	-0,19	-12,62
Средняя (кумулятивная)	Пикритовый габбро-долерит	$Pl + Ol + KPx + OPx$	1500	-3,71	-1,14	-0,80	-3,16	-0,08	-12,40
	Оливиновый габбро-долерит	$Pl + Ol + KPx + OPx$	1500	-3,67	-1,18	-0,72	-3,27	-0,08	-12,32
Заключительная (интеркумулятивная)	Пикритовый габбро-долерит	$Pl + Ol + KPx + OPx$	1400	-3,95	-1,23	-0,74	-3,61	-0,12	-11,56
	Оливиновый габбро-долерит	$Pl + Ol + KPx + OPx \pm Q$	1400	-3,94	-1,26	-0,66	-3,68	-0,10	-11,50
	Таксито-пойкилоофитовый габбро-долерит	$Pl + Ol + KPx + OPx + Q$	1400	-4,00	-1,32	-0,62	-3,74	-0,06	-11,46
Скергаардский тип									
Ранняя	Пикрит	$Pl + Ol + KPx + OPx$	1600	-3,34	-1,02	-1,04	-2,97	-0,12	-12,46
Средняя (кумулятивная)	Оливиновое габбро	$Pl + KPx + Ol$	1500	-3,53	-1,23	-0,50	-3,38	-0,16	-12,34
	Безоливиновое габбро	$Pl + OPx + KPx$	1400	-3,94	-1,27	-0,45	-3,67	-0,15	-11,92
	Ферродиорит	$Pl + KPx + OPx + Ol$	1300	-4,23	-1,53	-0,40	-4,15	-0,14	-11,30

Зная активность компонентов и характер их изменения при кристаллизации расплава, можно оценить температуру и давление, при которых выделяются наиболее ранние порообразующие минералы. Например, равновесие расплава с минеральной ассоциацией шпинель + оливин + плагиоклаз в зависимости от  $a_{\text{SiO}_2}$  можно представить в виде следующей реакции:  $Sp + Di + (\text{SiO}_2) = An + Fo$ . В этом случае зависимость  $a_{\text{SiO}_2}$  в расплаве от  $T$  и  $P$  выражается уравнением:

$$T (\lg a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})_T^P = 1469 - 1,216 T + 0,0604 (P - 1). \quad (6)$$

Активность  $\text{SiO}_2$  расплава, буферизуемого реакцией  $Sp + Di + \text{SiO}_2 = An + Fo$ , определяется уравнением:

$$T (\lg a_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})_T^P = 251 - 0,347 T - 0,0027 (P - 1). \quad (7)$$

Приравнявая левые части уравнений (6), (7) и решая их, получим выражение:

$$1218 - 0,869 T + 0,0631 (P - 1) = 0. \quad (8)$$

Аналогичным образом решаются уравнения зависимости активности глинозема в расплаве, находящемся в равновесии с ранними минералами, от его  $T$  и  $P$ . Реакцию образования ранней минеральной ассоциации  $Sp + An$  с участием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно представить в следующем виде:  $Di + 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{liq}) = Sp + An$ . Зависимость  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  этого равновесия от  $T$  и  $P$  описывается уравнением:

$$T (\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3})_T^P = -6621 + 1,321 T + 0,0779 (P - 1). \quad (9)$$

Активность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве, равновесном с этими фазами, определяется уравнением:

$$T (\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3})_T^P = -3120 - 1,027 T - 0,0802 (P - 1). \quad (10)$$

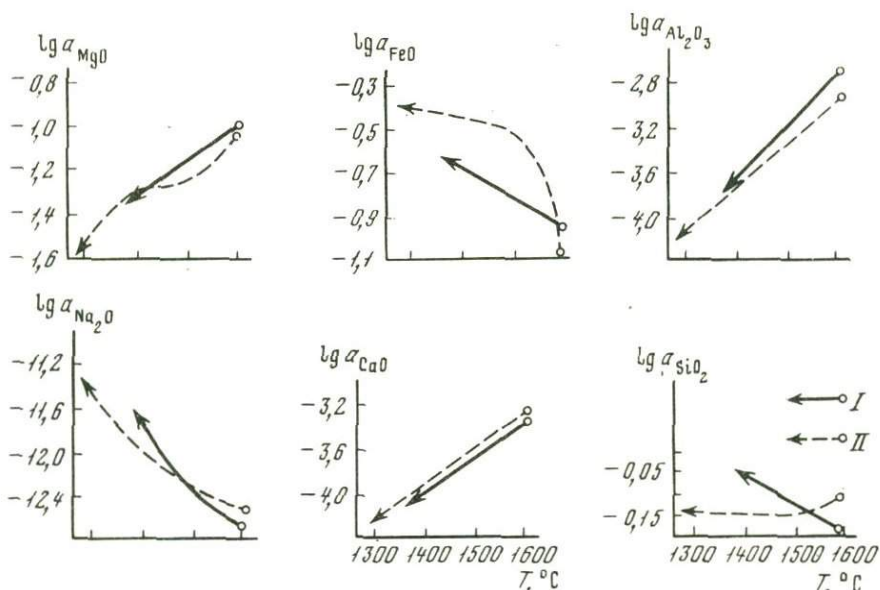
Решая эти два уравнения совместно, получим выражение следующего вида:

$$-3501 + 2,348 T - 0,0022 (P - 1) = 0. \quad (11)$$

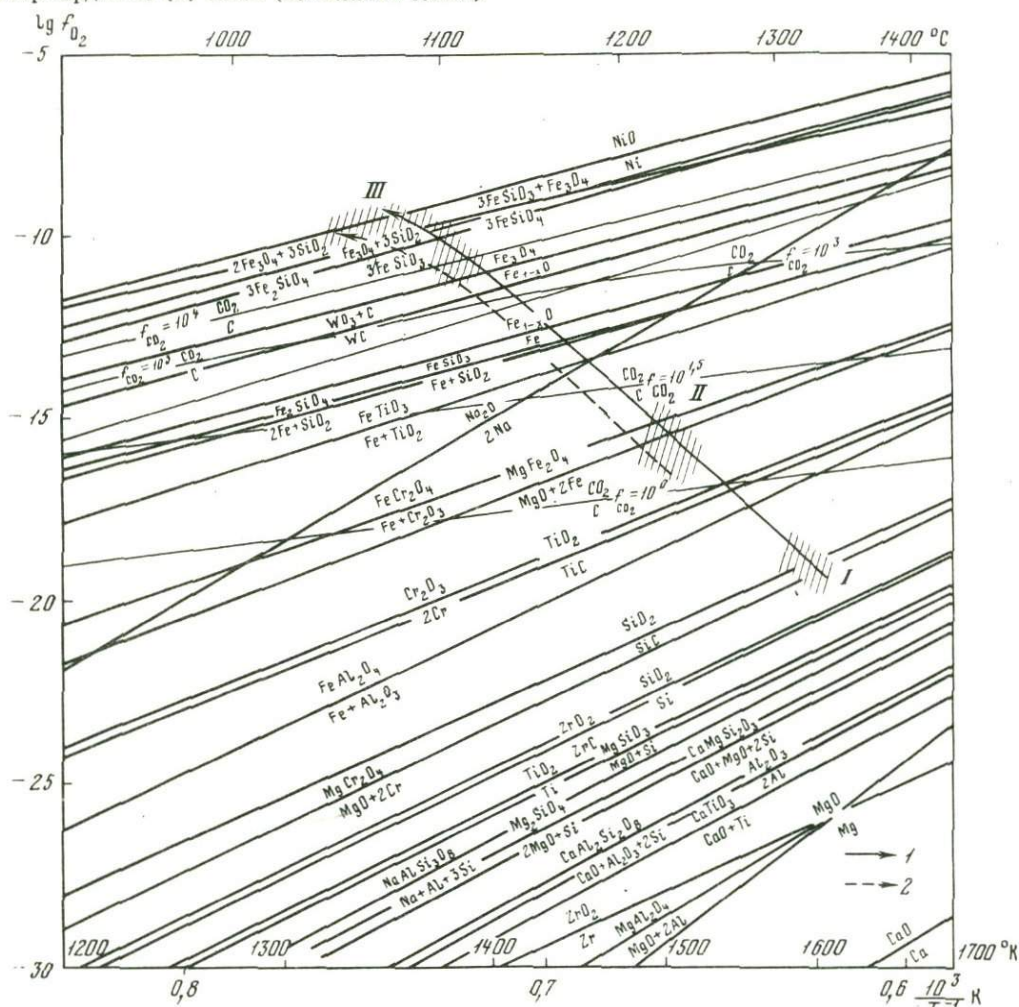
Решение системы уравнений (8) и (11) относительно  $T$  и  $P$  позволяет получить величины этих физико-химических параметров для раннего этапа кристаллизаций основной магмы в интрузивах норильского типа:  $1492^\circ\text{K}$  и  $1,25$  кбар. Следовательно, кристаллизация основного расплава началась в магматических камерах, расположенных на сравнительно небольшой глубине (3–5 км от поверхности).

Из других физико-химических параметров, заметно влияющих на направление дифференциации основной магмы, важная роль принадлежит фугитивности кислорода и таких летучих компонентов, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{S}_2$ . Некоторые исследователи отводят режиму кислорода решающую роль в процессе формирования дифференцированных интрузивов [36]. Абсолютное значение  $f_{\text{O}_2}$  в исходном расплаве и в процессе его дифференциации невелико, но пределы изменения могут быть значительны. Так, для интрузивов норильского типа В.В. Золотухиным и Ю.Р. Васильевым [11]  $f_{\text{O}_2}$  оценивается в  $10^{-4}$ – $10^{-7}$ , а для Скергаардского интрузива Л. Уэйджером и Г. Брауном [25] – в  $10^{-9}$ – $10^{-14}$  атм. Такое значительное расхождение в оценке  $f_{\text{O}_2}$  частично можно объяснить различием методов ее определения. В основу первого метода положена степень окисления Fe, которая определяется из валового химического состава пород. Во втором случае  $f_{\text{O}_2}$  оценивалась по оливин-магнетит-кварцевому и оливин-магнетит-клинопироксен-ильменитовым парагенезисам в породах.





Р и с. 5. Изменение активностей компонентов при кристаллизации расплава норильского (I) и скергаардского (II) типов (пояснения в тексте)



Р и с. 6. Диаграмма зависимости  $f_{\text{O}_2}$  от температуры для главных окисно-силикатных равновесий в ходе кристаллизации интрузий норильского (I) и скергаардского (2) типов. I—III — стадии кристаллизации

Т а б л и ц а 7  
Равновесия окислов, силикатов и карбидов металлов

Реакция	$\lg K_T^0$		
	1200°K	1400°K	1600°K
$2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$	44,49	36,50	30,51
$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	40,94	33,10	26,24
$2/3 \text{MgO} + 1/3 \text{Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{MgAl}_2\text{O}_4$	38,71	31,55	26,20
$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	37,88	30,08	26,00
$4/3 \text{Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$ (корунд)	37,57	30,59	25,32
$4/3 \text{Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$ (расплав)	35,12	28,72	23,92
$1/2 \text{CaO} + 1/2 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	34,77	28,41	23,66
$1/2 \text{CaO} + 1/2 \text{MgO} + \text{Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	33,32	27,23	22,68
$2\text{MgO} + \text{Si} + \text{O}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	32,93	26,92	22,44
$\text{MgO} + \text{Si} + \text{O}_2 = \text{MgSiO}_3$	31,70	25,85	21,47
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	31,71	25,85	21,47
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ ( $\beta$ -кварц)	30,26	24,65	20,45
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ (стекло)	30,19	24,61	20,44
$1/2 \text{MgO} + \text{Cr} + \text{O}_2 = 1/2 \text{MgCr}_2\text{O}_4$	28,93	23,38	19,21
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$	28,00	22,75	18,82
$2\text{Fe} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2\text{FeAl}_2\text{O}_4$	26,12	20,70	16,54
$4/3 \text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Cr}_2\text{O}_3$	23,97	19,30	15,78
$4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$	21,80	19,90	9,84
$2/3 \text{MgO} + 4/3 \text{Fe} + \text{O}_2 = 2/3 \text{MgFe}_2\text{O}_4$	21,69	17,25	13,91
$2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeCr}_2\text{O}_4$	20,62	16,58	13,56
$2\text{Fe} + 2\text{TiO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{FeTiO}_3$	17,83	14,21	11,50
$2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	16,97	13,48	10,80
$2\text{Fe} + 2\text{SiO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{FeSiO}_3$	16,45	13,35	10,90
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	15,88	12,65	10,23
$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	14,09	10,20	7,29
$6\text{FeSiO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SiO}_2$	13,00	9,54	6,85
$3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2$	12,45	8,70	6,71
$6\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{FeSiO}_3$	11,96	9,15	7,00
$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	11,65	8,71	6,51

$\text{SiO}_2$  и Cr. Ряд сродства высокотемпературных минералов к  $\text{O}_2$  имеет следующий вид: Mg-хромит  $\rightarrow$  шпинель  $\rightarrow$  Fe-хромит  $\rightarrow$  магнетит  $\rightarrow$  оливин (см. рис. 6).

На рис. 6 показана зависимость положения моновариантных линий равновесий в высокотемпературную стадию дифференциации расплава от  $f_{\text{O}_2}$  и  $T$ . В раннюю стадию дифференциации расплава  $f_{\text{O}_2}$  была относительно небольшой, т.е. кристаллизация минералов началась в сильно восстановительной среде.

В этих условиях кристаллизовалась прежде всего шпинель, совместно с которой в породах норильских интрузивов отложились карбиды кремния, вольфрама и железа [17].

Кроме кислорода, в расплаве присутствовали и другие летучие компоненты —  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{S}_2$  (или  $\text{H}_2\text{S}$ ). Фугитивность этих компонентов для 1600–1400°С, а также соотношения окисленных и восстановленных форм углерода, серы и  $\text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 8. Из нее следует, что равновесия  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2$  сдвинуты в сторону восстановленных форм. При 1400°С доля  $\text{H}_2\text{S}$  в магме невелика по сравнению с  $\text{H}_2$ . Последний, как известно, является хорошим плав-

Таблица 8

Легучести компонентов магматического этапа формирования интрузий норильского типа

Стадия кристаллизации	T, °K	lg f <sub>i</sub>					
		S <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CO*	CO <sub>2</sub> *
Ранняя	1600	-4,25	-12,32	-6,63	-13,78	2,07	0,62
Средняя (кумулятивная)	1500	-4,80	-13,10	-6,69	-14,68	1,93	0,70
Заключительная (интеркумулятивная)	1400	-5,50	-14,20	-7,25	-15,98	1,67	0,58

\* В равновесии с графитом.

Таблица 8 (окончание)

Стадия кристаллизации	$\frac{f_{H_2O}}{f_{H_2}}$	$\frac{f_{H_2S}}{f_{H_2}}$	$\frac{f_{H_2O^*}}{f_{CH_4}^{0,5}}$	$\frac{f_{H_2}^*}{f_{CH_4}}$	$\frac{f_{H_2O}}{f_{H_2S}}$
Ранняя	0,107	0,019	3,31	4,07	5,63
Средняя (кумулятивная)	0,251	0,015	3,80	6,46	10,07
Заключительная (интеркумулятивная)	0,174	0,011	3,55	9,77	15,82

нем и способствует длительному существованию расплава в магматической камере даже в условиях понижающейся температуры. Тем самым создаются благоприятные условия для ликвации основной магмы на две несмешивающиеся жидкости: силикатную и сосуществующую с ней сульфидную.

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ РУД НОРИЛЬСКОГО ТИПА

Образование уникальных по минеральному составу руд медно-никелевых месторождений неразрывно связано с формированием дифференцированных интрузивов норильского типа. Несомненна специализация магмы, из которой образовались эти интрузивы, в отношении Ni, Co, Cu, Zn и ряда других металлов (табл. 9). Накопление в магме этих металлов происходило, вероятнее всего, уже в момент ее выплавления из вещества мантии. Об этом свидетельствуют данные о повышенном содержании металлов группы железа, а также Cu, Zn, Pb, Sn, Bi, Sb не только в породах дифференцированных интрузивов, но и в их эффузивных аналогах, особенно в пикритовых базальтах Норильского района. Например, содержание Ni в траппах составляет 0,013–0,025%, а в пикритовых базальтах достигает 0,08–0,15%. Содержание кобальта в этих же породах варьирует в пределах 0,0015–0,07%, а меди – от 0,003 до 0,03 вес.%. В отдельных покровах пикритовых базальтов содержание металлов может быть еще выше (до 0,25% Ni, 0,15% Cu, да 0,09% Co). По концентрации ряда рудных компонентов излившиеся породы сопоставимы не только с их изверженными аналогами (см. табл. 9), но и с бедными вкрапленными рудами месторождений Норильск I, Имангда, Норильск II и горы Черной.

Т а б л и ц а 9

Среднее содержание металлов в интрузивных и эффузивных породах северо-западной части Сибирской платформы (в вес. %)

Порода	Местонахождение	Ni	Co	Cu	Zn
Среднее в габбро-долеритах и пикритах [5]	Интрузив Норильск I	0,124	0,007	0,187	0,025
То же [26]	Интрузив Талнах	0,273	0,013	0,870	0,013
Среднее в пикритовых базальтах и габбро-диабазлах [20]	Интрузив горы Черной	0,032	0,006	0,0151	0,0048
Пикритовый базальт (наши данные, среднее из 6 анализов)	Покровы Норильского района	0,10	0,009	0,024	0,005
Базальты [20]	Покровы Норильского района	0,013	0,0016	0,00027	Не anal.
Траппы [22]	Сибирская платформа	0,016	0,034	0,01	0,003
” [10]	То же ”	0,025	0,0059	0,02	0,001

Однако тип медно-никелевой минерализации в излившихся аналогах пикритов и габбро-диабазов (базальтах и траппах) иной, чем в породах дифференцированных интрузивов. Сульфиды здесь практически отсутствуют, а Ni, Co и другие металлы рассеяны в породообразующих минералах. Многие породообразующие минералы пикритовых базальтов характеризуются даже более высокими содержаниями Ni, Co, Cu и других металлов, чем те же минералы из пород дифференцированных интрузивов. Так, в моноклинных пироксенах из габбро-диабазов интрузива Норильск I содержится 0,02–0,03% Ni, а из пикритовых базальтов близлежащего выхода – 0,05–0,06% Ni. Точно так же содержание Ni в ромбических пироксенах и оливинах из пород дифференцированных интрузивов и пикритовых базальтов трапповых выходов соответственно колеблется в пределах 0,05–0,06 и 0,1–0,15% (для пироксена), 0,16–0,18 и 0,28–0,32% (для оливина), фактически содержание Ni в минералах из эффузивных аналогов пикрита в 2 раза выше, чем в минералах из пород дифференцированных интрузивов.

Следовательно, первоначальная основная магма была обогащена металлами группы железа и медью. В ходе дальнейшей эволюции в зависимости от условий ее кристаллизации эти металлы могли рассеяться в пикритовых базальтах, т.е. изоморфно войти в породообразующие минералы или в процессе ликвации выделяться в виде сульфидов.

Для отложения сульфидов необходима высокая концентрация серы в исходном расплаве. Имеющиеся в настоящее время довольно многочисленные экспериментальные данные по растворимости серы в силикатных расплавах основного состава свидетельствуют о том, что содержание серы в базальтах не может превышать 0,22 вес.% [2, 21, 29, 32, 33]. Растворимость серы в расплавах базальтового состава зависит главным образом от трех факторов: катионного состава расплава, точнее величины активности металлов ( $a_{MeO}$ ),  $P_{O_2}$  и  $t$ . В свою очередь  $a_{MeO}$  в базальтовом расплаве, как показано ранее, зависит от основности катионов. В основном расплаве типичными катионами являются  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , и величина  $a_{MeO}$  определяется суммой их активностей. Поэтому, по последним экспериментальным данным Д.Р. Хейтона и др. [33], растворимость серы при температуре, близкой к силикатному ликвидусу (1200°C), в зависимости от  $a_{FeO}$  варьирует в пределах 0,05–0,2 вес.%. Содержание FeO при этом изменяется соответственно от 5 до 20 вес.%.

В зависимости от  $P_{O_2}$  в расплавах может изменяться не только растворимость серы, но и форма ее нахождения. Так, по данным С. Финчема и Ф.Д. Ричардсона

[30], сульфатная сера ( $S^{4-}$ ) устойчива в расплавах только при  $P_{O_2} > 10^{-4}$ , а сульфидная ( $S^{2-}$ ) при  $P_{O_2} > 10^{-6}$  атм. Для пикритового и базальтового расплавов  $P_{O_2}$  не превышает  $n \cdot 10^{-5}$  атм, и, следовательно, вся растворимая сера нахо-

дилась здесь в виде  $S^{2-}$ . Растворенная сульфидная сера в силикатных расплавах, вероятнее всего, замещает ион кислорода ( $O^{2-}$ ), образующий связи  $Me-O$  и не входящий в прочные кремнекислородные группировки [1]. Максимальная растворимость  $S^{2-}$  (0,2 вес.%) в расплаве основного состава (при  $1200^{\circ}C$ ) получена Д.Р. Хейтоном и др. [33] при  $f_{O_2} = 10^{-9,5} \pm 1,5$  атм и  $f_{S_2} = 10^{-1} \pm 1,5$  атм.

При увеличении  $f_{O_2}$  до  $10^{-4,99}$  атм и той же температуре растворимость серы в базальтовом расплаве снизилась до 0,05 вес.%. Следовательно, мы вправе предполагать, что в момент выплавления рудоносной магмы  $f_{O_2}$  была достаточно низкой. Это способствовало растворимости  $S^{2-}$  в ней и образованию богатого серой расплава.

Необходимо отметить, что содержание серы в породах дифференцированных интрузивов норильского типа значительно выше возможного предела ее растворимости в расплаве основного состава при упомянутых физико-химических условиях ( $t \approx 1200^{\circ}C$ ,  $f_{O_2} = 10^{-6}$  атм и 20 вес. % FeO). Оно сопоставимо лишь

с содержанием серы в породах двух практически безрудных интрузивов Норильского района: горы Черной (0,2%) и Имангды (0,1%). Что же касается пород таких рудоносных дифференцированных интрузивов, как Норильск I и Галнах, то содержание серы в них аномально высокое — 0,95 и 1,62% соответственно [7]. Из него на долю ювенильной серы приходится 0,56 и 0,65% соответственно. Это более чем в 3 раза превышает верхний предел растворимости  $S^{2-}$  в базальтовом расплаве.

Увеличение растворимости серы в пикритовой магме отчасти возможно при более высокой температуре ее выплавления ( $>1200^{\circ}C$ ), так как с увеличением  $t$  в расплавах возрастает степень разрушения прочных кремнекислородных группировок с образованием менее прочных кремнекислородных группировок и связей  $Me=O$ , благоприятных для замещения кислорода ионами  $S^{2-}$ . Влияние температуры на растворимость серы в расплаве хорошо иллюстрируется опытами Д.Р. Хейтона и др. [33]. Так, по их данным, при снижении  $t$  от 1200 до  $1065^{\circ}C$  и примерно одинаковой величине  $f_{O_2} = 10^{-9,5-10,5}$  атм растворимость  $S^{2-}$  в базаль-

товом расплаве уменьшилась с 0,2 до 0,035%, т.е. почти на порядок. Суммируя рассмотренные данные о содержании металлов группы железа (особенно Ni) в пикритовых базальтах, можно сделать вывод, что уже в процессе выплавления толеитовый расплав был потенциально рудоносным. Концентрации  $S^{2-}$  и металлов (Cu, Ni, Co, Fe) в нем были вполне достаточными для образования медно-никелевых месторождений.

Снижение температуры расплава при внедрении его в верхние горизонты земной коры и при внутрикамерной кристаллизации приводит к уменьшению растворимости серы и, как следствие, к выделению (ликвации) сульфидов. Процесс ликвации рудоносного силикатного расплава на две несмешивающиеся жидкости (пикритовую безрудную и сульфидную) особенно интенсивно протекает при потере летучих компонентов, что связано с подъемом магмы от места ее выплавления в верхние горизонты. Рассмотрим этот процесс разделения основного рудоносного расплава на сульфидную и силикатную составляющие.

Глубины залегания слоя пород повышенной плотности, в пределах которого, вероятнее всего, происходило выплавление расплава из вещества мантии в Норильском районе, составляют 20–40 км [12]. С этих глубин толеитовый расплав мог внедряться в верхние горизонты земной коры с образованием, в зависимости от геологоструктурной обстановки, одной или ряда промежуточных магматических



Р и с. 7. Каплевидные образования сульфидов в пикритовом габбро-долерите интрузива Норильск I

Р и с. 8. Взаимоотношения рудных минералов месторождения Норильск I

*а* – выделения пентландита (1) вдоль трещин спайности пирротина (2); *б* – на границе пирротина с халькопиритом (3)



камер. В отдельных участках он мог изливаться на поверхность, образуя пластовые тела пикритовых базальтов. При быстром излиянии расплава на поверхность содержащиеся в нем Ni, Fe, Co и другие металлы рассеиваются в породе, образуя "силикатный тип" оруденения. Аналогичная ситуация складывается и при кристаллизации рудоносного расплава в близповерхностных условиях, в субвулканических интрузивах, представителями которых являются, на наш взгляд, массивы типа горы Черной, Инмангды, Норильска II, горы Зуб.

Субвулканический характер залегания этих интрузивов подтверждается постепенными переходами изверженных пород в дайки и покровы пикритовых базальтов, а также развитием в приповерхностной их части эруптивных брекчий [12]. В таких субвулканических дифференцированных интрузивах в условиях более медленного снижения температуры, чем в эффузивах, и постепенного уменьшения содержания летучих компонентов ( $H_2O$ , Cl, F, P, V) осуществлялась ликвация исходного расплава на две несмешивающиеся жидкости: сульфидную и силикатную. Наиболее интенсивно она протекала в нижних горизонтах интрузивов в пикритах и лейкократовых такситовых габбро-долеритах. Последние формируются на контакте интрузива с подстилающими базальтами или терригенно-карбонатными породами тунгусской свиты ( $C_3 - P_2$ ).

Снижение температуры расплава в магматической камере и существенная потеря им летучих компонентов неизбежно приводят к резкому уменьшению растворимости  $S^{2-}$ , которая связывается с Fe, Cu и Ni в виде сульфидов. Одновременно нижний горизонт интрузива обогащается лейкократовой составляющей – плагиоклазами. Процесс "такситизации" и отделения от магмы первых порций сульфидного расплава, заполняющего интерстиции между плагиоклазами и оливином, по своей природе сопоставим с образованием пегматитов в гранитоидных дифференцированных интрузивах. В обоих случаях на контактах интрузивов с вмещающими породами, особенно с содержащими карбонаты, расплав обогащается основаниями и щелочами, а также рудными компонентами.

Сульфидный расплав, выделившийся из родоначальной магмы, кристаллизуется несколько позднее плагиоклазов и оливина. Поэтому их кристаллы часто корродируются и даже целиком замещаются пирротином или халькопиритом. Так как сульфидный расплав, выделяющийся сначала в интерстициях между породообразующими минералами, какое-то время остается подвижным, то он может сливаться в более крупные капли, шлифы и жиловидные скопления. Поэтому наряду с вкрапленными рудами в нижних горизонтах дифференцированных "субвулканических" интрузивов могут возникать линзы и жилы сплошных сульфидных руд. Однако их объем несопоставим с объемом сплошных руд, связанных с Талнахским интрузивом. В каплеобразных и шлифовидных выделениях сульфидов обычно расслоение расплава на две составляющие: нижняя часть "капель" сложена пирротином, а верхняя — халькопиритом (рис. 7). Пентландит во вкрапленных рудах (каплевидных образованиях) выделяется в основном на границе пирротина и халькопирита, а также внутри пирротина, образуя характерные ланцетовидные и елочные кристаллы вдоль трещин спайности  $Fe_{1-x}S$  (рис. 8). Пентландит образуется здесь в результате распада твердого расплава Ni-содержащего пирротина.

На контакте сульфидных "капель" и шпир в пикритовых и такситовых габбро-диабазам нередко встречаются новообразования голубого и фиолетового ангидрида, а также реакционные каемки с хлоритом, биотитом и карбонатами. Несомненно, что реакционные каемки и скопления ангидрида возникали при участии летучих компонентов. Так, в веществе реакционных каемок содержится 0,25–1,2%  $Cl^-$ , до 0,07%  $B_2O_3$  и до 0,15%  $F^-$ .

Описанный процесс образования вкрапленных сульфидных руд, характерных для большинства месторождений Норильского района, обусловлен ликвацией рудоносного основного расплава при его кристаллизации в магматической камере верхнего структурного яруса. Однако наряду с вкрапленными сульфидными рудами в ряде месторождений, прежде всего в Талнахском и Октябрьском, широко развиты мощные (до 40 м) залежи сплошных и прожилковых сульфидных руд такого же минерального состава, что и вкрапленные. В этом случае двухэтапность формирования месторождений очевидна, так как сплошные сульфидные руды инъецировались позднее, чем рудоносная магма дифференцированных интрузивов. Вследствие этого в горных выработках Талнахского и Октябрьского месторождений можно наблюдать пересечение вкрапленных руд и пород дифференцированных интрузивов (такситов и пикритов) сплошными сульфидными рудами. Кроме того, сплошные сульфидные руды метасоматически замещают эти породы, и реликты породообразующих минералов нередко встречаются в пирротине и халькопирите. Еще более ярко внедрение сульфидного расплава проявлено в тех участках рудных залежей, где халькопиритовые или халькопирит-борнитовые руды образуют густую сеть жил и прожилков во вмещающих породах (рудник Маяк).

Таким образом, формирование вкрапленных сульфидных руд является результатом внутрикамерной ликвации основного расплава, а сплошных и прожилковых руд связано с глубинной ликвацией. На различие условий образования вкрапленных и сплошных руд уже давно обращали внимание многие исследователи медно-никелевых месторождений Норильского района [8, 15, 24]. Вопрос о месте глубинной ликвации исходного расплава на сульфидную и силикатную составляющие является дискуссионным. Она могла произойти как непосредственно на месте выплавления магмы из вещества мантии, так и в промежуточных камерах. Возможность ликвации основной магмы на сульфидный и силикатный расплавы в промежуточных камерах подтверждается обогащением силикатного расплава "коровой" серой. Содержание такой серы в породах рудоносных интрузивов достигает 60% общего ее количества (варьирует в пределах 0,1–0,97% [7]). Обогащение "коровой" серой основной магмы могло произойти в процессе ассимиляции ею таких вмещающих пород, как ангидридсодержащие толщи  $S_2-D$  или битуминозные, богатые органической серой отложения  $Pt_2-Pz_1$ . Так как в сульфидных рудах месторождений Норильск I и Талнах нередко встречается графит, мы склонны связывать обогащение основной рудоносной магмы "коровой" серой с ассимиляцией битуминозных, богатых органической серой, верхнепротерозойских —

нижнепалеозойских пород. В этом случае промежуточные магматические камеры формировались на глубине порядка 10 км от поверхности. Физико-химические условия были вполне достаточными, чтобы могла осуществляться ликвация ( $P_{\text{общ}} \approx 5$  кбар,  $t \approx 1300^\circ\text{C}$ ).

Исходя из экспериментальных данных по изучению фазовых соотношений в сульфидно-силикатных системах типа  $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$  и  $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  [21, 34, 38], ликвация рудоносной основной магмы началась при  $1250-1300^\circ\text{C}$  и завершилась при температуре порядка  $970-1000^\circ\text{C}$ . В системе  $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  температуре  $972^\circ\text{C}$  соответствует инвариантная точка, в которой равновесны две жидкости (сульфидная и силикатная) + фаялит + тридимит + троилит + железо + пар [38]. Расслоение рудоносной магмы на силикатную и сульфидную составляющие возможно и при более низкой температуре ( $900-950^\circ\text{C}$ ) в случае ее существенного обогащения летучими компонентами. Это могло происходить в промежуточных очагах при ассимиляции вмещающих пород, богатых серой, органическими соединениями и другими летучими компонентами.

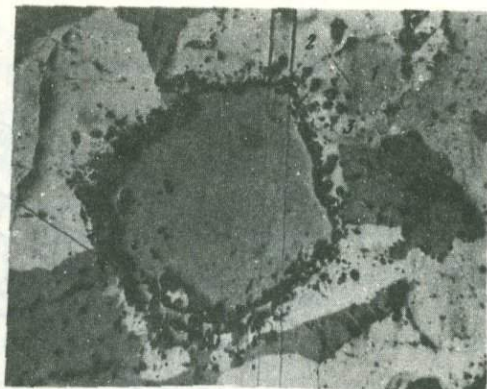
Как более легкая составляющая, силикатная магма мигрирует в верхнюю магматическую камеру раньше, чем более тяжелый сульфидный расплав. Внедряясь в верхние горизонты, основная магма образует магматическую камеру как путем раздвигания слоев вмещающих пород, так и при избирательном магматическом замещении с образованием на контактах магнезиальных скарнов (шпинель-форстеритовых, монтичеллитовых и др.). Часть вмещающих пород при этом ассимилируется магмой. Позднее вдоль ослабленного лежачего бока дифференцированных интрузивов внедряется сульфидный расплав. Его более позднее поступление в верхние горизонты по сравнению с силикатной магмой обычно для областей активного вулканизма. Так, например, при извержении вулкана Лейко в Чили в 1968 г. магнетитовый лавовый поток завершал излияние базальтовой магмы. Кроме того, в жерле этого вулкана возникла своеобразная по составу экструзия, в которой 98 вес.% составлял магнетит. Акцессорные минералы в магнетитовой руде — плагиоклаз, кальциевый пироксен, апатит, кальцит и фосфат железа [31].

Хотя определяющую роль в рудах медно-никелевых месторождений играют минералы группы пирротина (троилит, моноклинный и гексагональный пирротин) и халькопирита (халькопирит, кубанит, моихукит и талнахит), состав сплошных и прожилковых руд очень сложный. Кроме упомянутых сульфидов, часто встречаются пентландит, борнит, сфалерит и хизлевудит. Остальные сульфиды присутствуют в рудах в суммарном количестве менее 1%: куперит, миллерит, халькозин, валлеирит, пирит, галенит, шадлунит, макиновит и др.

Окислы представлены в основном магнетитом. Хромит и гематит встречаются редко: первый в качестве акцессорного минерала в пикрите, а второй в такситах в парагенезисе с ангидридом. В качестве примесей в рудах месторождений Норильского района встречаются арсениды (сперрит, никелин, смельгин, леллингит), теллуриды и селениды (алтаит, галеноклаустолит, толкусит, катульскит, меренскит и др.), интерметаллические соединения Sn, Sb, Bi, Pb (паоловит, рустенбургит, атокит, нигглиит, инсизваит, мертьерит, звягинцевит, соболевскит и др.). Минералогия руд месторождений Норильского района изучена довольно хорошо, что позволяет нам рассмотреть последовательность выделения рудных минералов из сульфидного расплава.

Среди рудных минералов наиболее ранняя ассоциация представлена магнетитом, хромитом и гексагональным пирротинном. Парагенетически она связана с оливином, и температура в момент кристаллизации этих минералов составляла около  $850^\circ\text{C}$ . Любопытно, что этот самый ранний высокотемпературный пирротин практически стерилен в отношении Ni и Co.

Основная масса гексагонального пирротина кристаллизовалась при более низкой температуре ( $620-680^\circ\text{C}$ ). Этот пирротин всегда ассоциирует с пентландитом, он образовался в результате распада твердого раствора (Fe, Ni)S. Вероятно, поэтому минерал обогащен Co и Ni, а ассоциирующий с ним пентландит характеризуется высоким содержанием Ni (до 37,5%) по сравнению с поздним пентландитом II ге-



Р и с. 9. Характер срастания халькопирита (1) с моихукитом (2) и кубанитом (3). Октябрьское месторождение

Р и с. 10. Образование паоловита (1) на границе зерен галенита (2); на контакте галенита с кубанитом видны выделения ферроплатины (3)

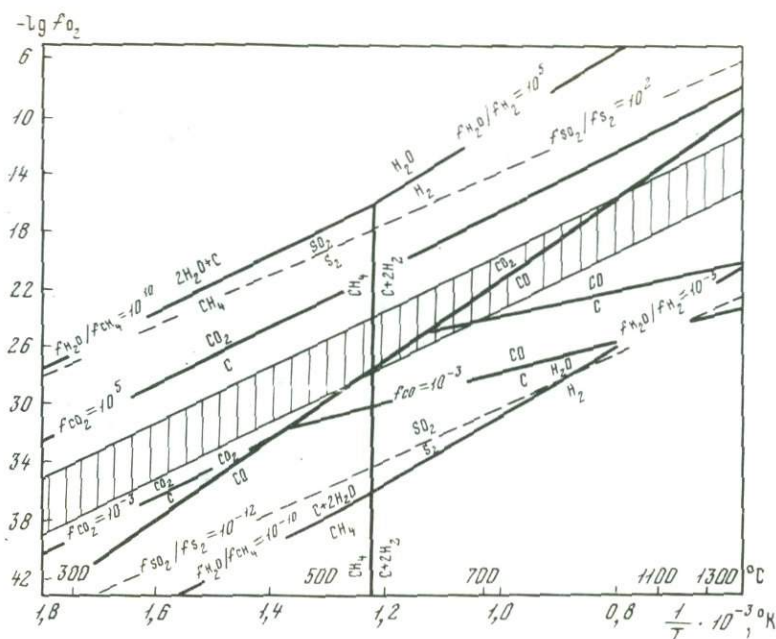


Р и с. 11. Характер взаимоотношений паоловита (1) и полярита (2) с кубанитом (3) и галенитом (4). Октябрьское месторождение

нерации (31% Ni). Последний выделяется в виде крупных (до 1,5 см) порфиroidных образований в моихукитовых, реже в кубанитовых и талнахитовых рудах.

После кристаллизации основной массы пирротина расплав обогащается медью и отжимается в периферические участки залежей. Последовательность кристаллизации сульфидов меди из богатого медью расплава представляется следующей. Сначала из него кристаллизуется кубанит в парагенезисе с троилитом. Несколько позднее выделяются еще два богатых медью сульфида — моихукит и талнахит в парагенезисе с пентландитом. Любопытно, что в талнахитовых и моихукитовых рудах не встречаются ни пирротин, ни троилит. Оба эти минерала кристаллизуются совместно с халькопиритом, образующим с ними характерные решетчатые и пластинчатые срастания (рис. 9). В то же время нередко развиты и мономинеральные выделения талнахита и моихукита (без халькопирита). Это указывает на более раннее их выпадение из расплава, чем халькопирит, что закономерно. Исходя из  $T-X$  диаграммы системы  $Cu-Fe-S$  [28], можно считать, что моихукит и талнахит — наиболее высокотемпературные продукты распада твердых растворов, богатых  $Cu$  и недосыщенных серой. Их отложение началось при температуре не ниже  $620^{\circ}C$  и завершилось при температуре  $\sim 550^{\circ}C$ . При более низкой температуре отлагается уже халькопирит.

Эта последовательность кристаллизации сульфидов группы халькопирита из расплава, обогащенного медью, нашла отражение в зональном строении залежей Талнахского и Октябрьского месторождений. В центральной части этих залежей сплошных руд, богатых медью, расположены пентландит-моихукитовые руды, которые затем сменяются троилит-халькопирит-кубанитовыми и в периферических



Р и с. 12. Зависимость  $f_{O_2}$  от температуры для типовых равновесий в системе С – О – Н – S. Заштрихована область с наиболее оптимальными величинами летучести компонентов и температуры для кристаллизации руд норильского типа

частях – халькопирит-пирротиновыми. Последние постепенно переходят в пирротиновые руды.

Вблизи контактов с вмещающими породами часто образуются богатые медью халькопирит-борнитовые руды прожилкового типа. В них вместо пентландита отложились миллерит и хизлевудит. Здесь же в парагенезисе с борнитом присутствует халькозин, в котором наблюдаются мелкие включения халькопирита. Ассоциация халькозин + халькопирит возникает обычно в результате распада твердого раствора при резком понижении температуры [28]. Это позволяет оценить верхний температурный предел образования халькозин-борнит-халькопиритовых руд – 480–500 $^{\circ}C$ .

После кристаллизации минералов группы халькопирита (кубанита, галнахита, моихукита и халькопирита) + пентландита II генерации в отдельных участках линзовидных залежей, богатых медью, все еще сохранился остаточный расплав. Он был обогащен такими легко подвижными компонентами, как Sn, Pb, Bi, Zn, As, Sb, Te. При его кристаллизации нередко образуется характерный парагенезис сфалерит + галенит + алтаит, в ассоциации с которым выделялись интерметаллические соединения  $\sigma$  Sn, Bi, Pb и Sb (рис. 10, 11), теллуриды, селениды и арсениды. Верхний температурный предел кристаллизации "редкометалльного" остаточного расплава был не более 500 $^{\circ}C$ . Ниже этой температуры твердый раствор Pb (S, Te) распадается на галенит + алтаит [19]. Нижний температурный предел кристаллизации интерметаллических соединений, селенидов, теллуридов и арсенидов оценивается в 250–300 $^{\circ}C$ .

Процесс минералообразования на месторождениях Норильского района завершается формированием маломощных кальцитовых жил с пиритом, галенитом, сфалеритом, смальнитом, саффлоритом, леллингитом и другими арсенидами Ni и Co, а также ангидритовых жил с вкрапленностью халькопирита и пирита.

Таким образом, в ходе кристаллизации сульфидного расплава на фоне понижающейся температуры закономерно изменяются парагенезисы медно-никелевых руд. Изменения минерального состава руд регулируются не только температурой, но и другими физико-химическими параметрами, прежде всего  $f_{S_2}$ ,  $f_{O_2}$ . Необходимо отметить, что практически в течение всего периода рудообразования обстановка была восстановительной. Об этом свидетельствует присутствие в рудах графита и





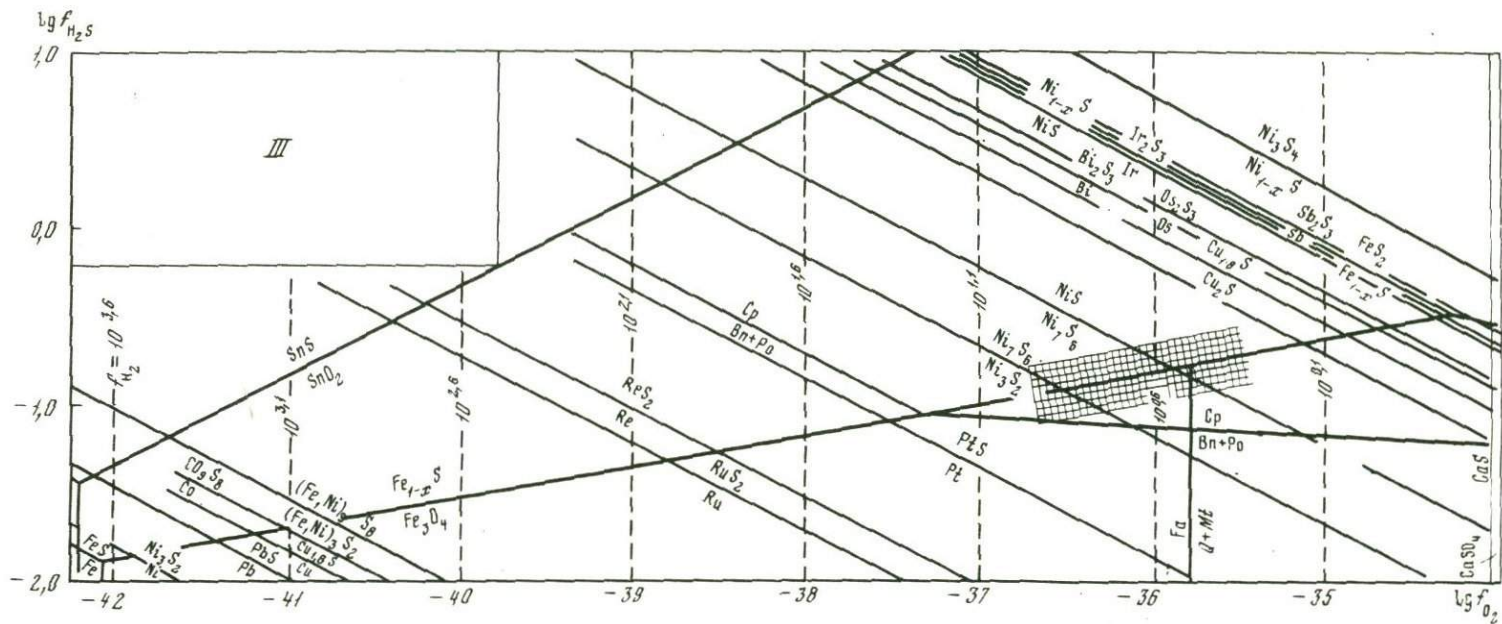


Рис. 14. Диаграммы  $\lg f_{\text{H}_2\text{S}} - f_{\text{O}_2}$  при различных  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $t$ , °C

I — 10 атм, 700°C; II — 100 атм, 500°C; III — 1000 атм, 300°C

значение при 300–500°C невелико ( $10^{-14}$ – $10^{-14}$  атм), но вполне достаточно для образования богатых серой сульфидов (см. рис. 12). Поэтому недосыщенные  $S_2$  минералы, характерные для высокотемпературной стадии рудообразования, закономерно сменяются минералами, богатыми серой, т.е. моносulfиды – полуторными сульфидами, а затем дисульфидами. В частности, пирротин в конце рудообразования сменился пиритом; бедный серой, но богатый никелем пентландит ранней генерации вытесняется богатым серой, но бедным никелем пентландитом поздней генерации, а затем хизлевудитом и миллеритом. Для минералов группы халькопирита эта закономерность выражена менее отчетливо, но все же кубанит сменяется халькопиритом, а последний – борнитом.

Изменение  $f_{O_2}$  зависит не только от температуры, но в значительной мере и от степени диссоциации воды в расплаве. На высокотемпературном отрезке процесса рудообразования сульфидный расплав был практически сухим. Концентрация  $H_2O$  и других летучих компонентов возрастала в нем по мере снижения температуры, и кристаллизация таких минералов, как арсениды, теллуриды, селениды, галенит, интерметаллические соединения с Sn, Pb, Sb, Bi, Pd, Pt, происходила из своеобразного расплава-раствора. Следовательно, величина  $P_{H_2O}$  в период рудообразования могла изменяться в весьма широких пределах: от 10 атм при 700°C до 1000 атм при 300°C. Соответственно сильно менялись  $f_{O_2}$ ,  $f_{H_2S}$ , и, естественно, окисно-сульфидные равновесия.

Эта зависимость важнейших окисно-сульфидных равновесий от  $f_{O_2}$  и  $f_{H_2S}$  при 700, 500 и 300°C и давлении ( $P_{H_2O}$ ) 10, 100 и 1000 атм отражена на диаграммах рис. 14. На них ограничена область значений  $f_{O_2}$  и  $f_{H_2S}$ , наиболее оптимальных для кристаллизации медно-никелевых руд норильского типа. Из диаграмм рис. 14 следует, что медно-никелевые руды кристаллизовались при изменении  $f_{O_2}$  от  $10^{-19}$  (700°C) до  $10^{-36}$  (300°C) и  $f_{H_2S}$  от  $10^{-0,5}$  до  $10^{-1,3}$  атм. Это позволяет объяснить и некоторые особенности поведения платиноидов в процессе рудообразования.

Из рис. 14 видно, что при 700°C и выше стабильны лишь самородные платиноиды, несмотря на довольно высокое значение  $f_{H_2S}$  в расплаве. В этот период они могут выделяться в самородном виде (платина, ферроплатина, твердые растворы Pd и Pt с Fe, Cu) либо изоморфно входить в кристаллическую решетку пирротина, пентландита, кубанита, моихукита и талнахита. По кристаллохимическим свойствам, прежде всего величине ионного радиуса,  $Pt^{4+}$  и  $Pd^{4+}$  ( $r_i = 0,64\text{\AA}$ ) более близки к  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  ( $r_i = 0,80$  и  $0,69\text{\AA}$  соответственно), и поэтому они изоморфно входят в пентландит и минералы группы халькопирита. Другие платиноиды (Rh, Ru, Ir и Os), наоборот, по кристаллохимическим свойствам наиболее близки к  $Fe^{2+}$  ( $r_i$  всех этих элементов варьирует в пределах 0,71–0,75Å, а для  $Fe^{2+}$  – 0,75Å) и рассеиваются в основном в пирротине.

При снижении температуры и увеличении  $P_{H_2O}$  до 100 атм (см. рис. 14) стабильны сульфиды платиноидов. Вследствие этого в медно-никелевых рудах (особенно миллерит-хизлевудит-никелиновых с халькопиритом и борнитом) выделяется куперит (PtS). Однако основная масса платиноидов образуется в рудах низкотемпературной стадии (300–400°C) в виде интерметаллических соединений с легко летучими металлами (Sn, Pb, Bi, Sb). В этот же период из остаточного редкометалльного расплава кристаллизуются также золото и самородное серебро в парагенезисе с алтаитом, галенитом и платиноидами. Кристаллизация интерметаллических соединений Pt и Pd, а также многочисленных теллуридов, селенидов и арсенидов осуществлялась в восстановительной среде ( $f_{H_2} = 10^{1,0}$ – $10^{0,6}$  атм). Вследствие этого такие легко окисляемые элементы, как, например, Sn, могли сохраняться в виде  $Sn^{2+}$ , а не соединяться с кислородом, чем объясняются лишь единичные находки касситерита в рудах Талнахского месторождения [3].

Таблица 10

Главные окисно-сульфидные равновесия в медно-никелевых месторождениях норильского типа

Реакция	$\lg K_T^0$		
	300°K	500°K	700°K
1	2	3	4
$2\text{Fe} + \text{S}_2 = 2\text{FeS}$	21,89	14,81	10,64
$2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{O}$	49,87	35,41	26,24
$5/2\text{Cu} + 1/2\text{Fe} + \text{S}_2 = 1/2\text{Cu}_9\text{FeS}_4$	—	14,8	11,0
$5/2\text{Cu} + 1/2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 1/2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	—	35,4	26,6
$2/3\text{Cu} + 2\text{Fe} + \text{S}_2 = 2/3\text{CuFe}_2\text{S}_3$	21,9	—	—
$2/3\text{Cu} + 2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2/3\text{CuFe}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	49,9	—	—
$3\text{Ni} + \text{S}_2 = \text{Ni}_3\text{S}_2$	21,69	13,87	—
$2\text{Ni} + \text{S}_2 = 2\text{NiS}$	—	—	9,5
$2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{NiS} + 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	25,1
$9/4\text{Co} + \text{S}_2 = 1/4\text{Co}_9\text{S}_8$	21,51	13,70	9,10
$9/4\text{Co} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 1/4\text{Co}_9\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$	49,49	34,30	24,7
$2\text{Pb} + \text{S}_2 = 2\text{PbS}$	21,05	12,82	8,33
$2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{PbS} + 2\text{H}_2\text{O}$	49,03	33,42	23,93
$4\text{Cu} + \text{S}_2 = 2\text{Cu}_2\text{S}$	20,73	—	—
$4\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	33,42	—	—
$3,6\text{Cu} + \text{S}_2 = 2\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	—	14,4	10,9
$3,6\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_{1,8}\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	—	35,0	26,5
$\text{Ru} + \text{S}_2 = \text{RuS}_2$	17,4	10,5	6,9
$\text{Ru} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{RuS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	45,4	31,1	22,4
$\text{Re} + \text{S}_2 = \text{ReS}_2$	15,0	9,8	6,8
$\text{Re} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{ReS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	43,0	30,4	22,3
$2\text{Pt} + \text{S}_2 = \text{PtS}$	15,67	9,16	5,32
$2\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{PtS} + 2\text{H}_2\text{O}$	43,65	29,76	20,92
$4\text{Ag} + \text{S}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S}$	12,40	8,26	5,82
$4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	40,38	28,86	21,42
$4/3\text{Ir} + \text{S}_2 = 2/3\text{Ir}_2\text{S}_3$	12,75	7,30	4,3
$4/3\text{Ir} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 4/3\text{Ir}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	40,73	27,90	19,9
$4/3\text{Bi} + \text{S}_2 = 2/3\text{Bi}_2\text{S}_3$	11,89	7,37	2,9
$4/3\text{Bi} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2/3\text{Bi}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	39,87	27,97	18,5
$\text{Os} + \text{S}_2 = \text{OsS}_2$	11,75	6,35	3,3
$\text{Os} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{OsS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	39,73	26,95	18,9
$4/3\text{Sb} + \text{S}_2 = 2/3\text{Sb}_2\text{S}_3$	11,46	5,74	2,5
$4/3\text{Sb} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2/3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	39,44	26,34	18,1
$10,3\text{Cu} + 2/3\text{FeS} + \text{S}_2 = 2/3\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	21,00	14,6	—
$10/3\text{Cu} + 2\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	49,60	35,20	—
$2\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{S}_2 = 6\text{NiS}$	—	—	8,8
$2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 6\text{NiS} + 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	24,4
$1/2(\text{Fe}, \text{Ni})_6\text{S}_8 + \text{S}_2 = 3/2(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$	20,1	13,3	—
$1/2(\text{Fe}, \text{Ni})_6\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 3/2(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_4$	48,1	33,9	—
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{FeS} + \text{S}_2 = 5\text{CuFeS}_2$	15,42	7,18	2,70
$5\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 5\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	43,40	27,78	18,30
$4\text{CuFe}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{S}_2 = 9\text{CuFeS}_2$	15,0	10,0	6,1
$4\text{CuFe}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 9\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	43,0	30,6	21,7
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 9\text{FeS} + \text{S}_2 = 5\text{CuFe}_2\text{S}_3$	—	12,1	6,2
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 9\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 5\text{CuFe}_2\text{S}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	—	32,7	21,8
$4\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{FeS} + 4\text{SiO}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	14,6	9,11	5,9
$4\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{FeS} + 4\text{SiO}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	42,6	29,7	21,5
$7/2\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{S}_2 = 3/2\text{Ni}_7\text{S}_6$	14,4	9,6	—

Т а б л и ц а 10 (окончание)

1	2	3	4
$7/2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 3/2\text{Ni}_7\text{S}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	42,4	30,2	—
$2\text{Ni}_7\text{S}_6 + \text{S}_2 = 14\text{NiS}$	13,5	8,3	—
$2\text{Ni}_7\text{S}_6 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 14\text{NiS} + 2\text{H}_2\text{O}$	41,5	20,6	—
$18\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}_2 = 20\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	12,3	—	—
$18\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 20\text{Cu}_{1,8}\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	40,3	—	—
$2(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_2 + \text{S}_2 = 6(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$	—	—	5,0
$2(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 6(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	20,6
$a\text{NiS} + \text{S}_2 = b\text{Ni}_{1-x}\text{S}$	11,3	—	—
$a\text{NiS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = b\text{Ni}_{1-x}\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	39,3	—	—
$2\text{FeS} + \text{S}_2 = 2\text{FeS}_2$	11,90	4,92	0,81
$2\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	27,98	20,60	16,4
$x\text{Cp}_{ss}(\text{Cu}-\text{Fe}) + \text{S}_2 = y\text{Cp}_{ss}(\text{Cu} < \text{Fe})$	11,1	3,8	—
$x\text{Cp}_{ss}(\text{Cu}-\text{Fe}) + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = y\text{Cp}_{ss}(\text{Cu} < \text{Fe}) + 2\text{H}_2\text{O}$	39,1	24,4	—
$2\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{S}_2 = 6\text{NiS}$	—	—	4,7
$2\text{Ni}_3\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 6\text{NiS} + 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	20,3
$2\text{NiS} + \text{S}_2 = 2\text{NiS}_2$	—	3,9	1,1
$2\text{NiS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{NiS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	—	24,5	16,7
$6\text{NiS} + \text{S}_2 = 2\text{Ni}_3\text{S}_4$	10,6	—	—
$6\text{NiS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ni}_3\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	38,6	—	—
$2(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8 + \text{S}_2 = 81(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$	10,5	7,6	—
$2(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 18(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	38,5	28,2	—
$\text{Ni}_3\text{S}_4 + \text{S}_2 = 3\text{NiS}_2$	8,3	—	—
$\text{Ni}_3\text{S}_4 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 3\text{NiS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	36,3	—	—
$5\text{CuFeS}_2 + \text{S}_2 = \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{FeS}_2$	6,90	1,89	—
$5\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	34,90	22,49	—
$2\text{PtS} + \text{S}_2 = 2\text{PtS}_2$	7,4	2,80	0,25
$2\text{PtS} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{PtS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	35,09	23,40	15,80
$1/2\text{Cu}_9\text{S}_5 + \text{S}_2 = 9/2\text{CuS}$	5,43	0,98	—
$1/2\text{Cu}_9\text{S}_5 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 9/2\text{CuS} + 2\text{H}_2\text{O}$	33,42	21,58	—
$\text{S}_2(\text{газ}) = 2\text{S}(\text{расплав})$	3,61	0,97	-0,59
$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	84,09	58,04	42,88
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	14,54	9,39	6,28
$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$	42,20	28,40	21,30

П р и м е ч а н и е.  $\text{Cp}_{ss}$  — твердый раствор на основе халькопирита.

Из краткого рассмотрения парагенезисов минералов медно-никелевых месторождений и последовательности их кристаллизации из сульфидного расплава видно, что важнейшими физико-химическими параметрами, регулирующими рудообразование, являются  $t$ ,  $f_{\text{O}_2}$  и  $f_{\text{S}_2}$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ). В общем случае тенденция в изменении этих параметров такова, что по мере снижения температуры уменьшаются абсолютные значения  $f_{\text{O}_2}$  и  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  ( $\text{S}_2$ ) в расплаве. При этом характер окисно-сульфидных равновесий закономерно изменяется. Понижение  $t$ , а также  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  и  $f_{\text{O}_2}$  приводит к расширению полей устойчивости сульфидов, а их повышение смещает равновесия в сторону образования окислов и самородных элементов (табл.10).

Следовательно, некоторые пары сосуществующих минералов или отдельные минералы медно-никелевых месторождений могут служить хорошими индикаторами для количественной оценки  $t$ ,  $f_{\text{O}_2}$  и  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  в период их образования. К ним прежде всего относятся пары магнетит + пирротин, магнетит + борнит, галенит + алтаит, а также различные платиноиды, графит и карбиды металлов.

Дальнейшее детальное изучение парагенезисов минералов медно-никелевых месторождений, в сочетании с экспериментальными исследованиями фазовых соотношений в сульфидно-силикатных и окисно-сульфидных системах, позволит уточнить эти важнейшие физико-химические параметры рудообразования.

## ВЫВОДЫ

1. Среди дифференцированных интрузивов Сибирской платформы по минеральному и химическому составу, а также по характеру связанной с ними минерализации выделяются два типа: норильский и аламджахский (скергаардский). С интрузивами первого типа генетически связаны магматогенные медно-никелевые, а с интрузивами второго — магматогенные титаномагнетитовые месторождения. Исходная магма в обоих случаях близка к толеитовой и представляет собой продукт выплавления вещества верхней мантии.

2. Исходная магма интрузий норильского типа более магнезиальная, чем магма, из которой сформировались интрузивы скергаардского типа. Состав магмы существенно изменяется в ходе ее кристаллизации. По мере снижения температуры активность  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $CaO$  уменьшается, а  $Na_2O$ ,  $FeO$  и  $SiO_2$  возрастает в расплавах обоих типов. При этом в магме интрузий норильского типа изменение  $a_{FeO}$  осуществляется параллельно уменьшению температуры, а в магме интрузий скергаардского типа — скачкообразно. Линейное изменение  $a_{FeO}$  в зависимости от температуры кристаллизации магмы обусловлено наличием постоянного окисно-сульфидного буфера — сульфидного расплава в интрузиях норильского типа. Отсутствие такого окисно-кислородного буфера при кристаллизации магмы скергаардского типа, но массовое выделение из нее магнетита при температуре около  $1300^{\circ}C$  привело к скачкообразному изменению  $a_{FeO}$ . Характер изменения активности остальных компонентов в интрузиях обоих типов близок, но абсолютные их величины различны, в частности для  $a_{SiO_2}$ . Это различие также отразилось и на составе продуктов дифференциации. В интрузивах скергаардского типа дифференциация основной магмы завершается образованием пород гранодиорит-гранофировой серии, а в интрузивах норильского типа — безоливиновым габбро-долеритом.

Направление дифференциации исходной магмы во многом зависит от ее первичной металлогенической специализации. Причиной, вызвавшей линейное изменение  $a_{FeO}$  в ходе дифференциации магмы, является буферный сульфидный расплав, отделившийся от нее на раннем этапе и существующий длительное время в равновесии с ней.

3. Дифференциация толеитовой магмы с образованием горизонтов оливиновых габбро-долеритов, пикритов и безоливиновых габбро-долеритов в интрузивах норильского типа, а также габбро-долеритов вплоть до ферродиоритов и гранофиров в интрузивах скергаардского типа вызвана гравитационно-кристаллизационным перераспределением компонентов при снижении температуры. Ранние (кумулятивные) минералы — основной плагиоклаз, оливин и шпинель — концентрируются в нижних горизонтах, а более поздние (интеркумулятивные) — пироксены, менее основные плагиоклазы, калиевые полевые шпаты и кварц — в верхних горизонтах интрузий. Участие летучих компонентов в процессе кристаллизации магмы привело к струйчатому перераспределению ряда компонентов. При этом ионы с большим радиусом ( $Ca$ ,  $r_i = 1,04\text{\AA}$ ) мигрировали вниз расплава, а с меньшим радиусом ( $Mg$ ,  $r_i = 0,74\text{\AA}$ ) — вверх. Вследствие такого струйчатого характера "ионного" перераспределения в нижнем горизонте интрузий формируются более "легкие" такситовые габбро-долериты, а выше их расположены более "тяжелые" пикриты.

4. Ликвация исходной рудоносной магмы на две несмешивающиеся жидкости — силикатную и сульфидную могла протекать как в верхней магматической камере, так и в промежуточных очагах. При ликвации магмы в верхней камере образуются вкрапленные медно-никелевые руды при резко подчиненном развитии здесь сплош-

ных руд. В случае глубинной ликвации (в промежуточных очагах) возникают крупные обособления сульфидного расплава, который внедряется в верхние камеры вслед за силикатной магмой, образуя залежи сплошных руд в подошве дифференцированных интрузивов.

5. Кристаллизация минералов из сульфидного расплава осуществлялась на фоне постепенного снижения температуры, а последовательность их выделения, кроме того, регулировалась  $f_{O_2}$  и  $f_{H_2S}(S_2)$ . В процессе рудообразования  $f_{O_2}$  изменялась от  $10^{-12}$  (1300°C) до  $10^{-3.7}$  атм (300°C), а  $f_{S_2}$  от  $10^{-3}$  до  $10^{-16}$  атм соответственно. Первыми из сульфидного расплава выделяются магнетит и гексагональный пирротин, к которым в результате распада твердого раствора (Fe, Ni)S присоединяется затем пентландит. После этого расплав, обогащенный медью, отжимается к центральным частям сульфидных залежей, и из него кристаллизуются минералы группы халькопирита: кубанит → моихукит (талнахит) → халькопирит → борнит + халькозин.

Из остаточного "редкометалльного" расплава, богатого Pb, Zn, Sb, Te, Se, Sn, As и другими легко подвижными компонентами, при температуре 300–400°C и ниже выделяются галенит, сфалерит, многочисленные теллуриды и селениды, интерметаллические соединения Pt и Pd с Sn, Te, Sb, Cu, Bi, а также арсениды.

6. Поскольку порядок кристаллизации минералов из сульфидного расплава регулируется  $t$ ,  $f_{O_2}$  и  $f_{S_2}$ , некоторые минеральные пары могли служить окисно-кислородными буферами (магнетит – пирротин, магнетит – борнит), и их можно использовать для определения этих параметров. Другие минералы медно-никелевых магматических месторождений являются своего рода индикаторами, которые также можно использовать для количественной оценки физико-химических параметров минералообразования. К ним прежде всего относятся различные платиноиды, пирротин разного состава, минералы группы халькопирита, а также сульфиды никеля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алымхамедов А.И. К геохимии серы в процессе эволюции силикатных расплавов. — Геохимия, 1974, № 1.
2. Алымхамедов А.И., Медведев А.Я., Соломонова Л.А., Тарьев В.К. Растворимость серы в основных силикатных расплавах и некоторые геохимические следствия. — Геохимия, 1974, № 11.
3. Батырева Н.Н. О первой находке касситерита и моусонита в норильских рудах. — Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1971 г. М., "Наука", 1972.
4. Бондаренко В.Н., Золотарев Б.П. Основные тенденции петрохимической эволюции телютовых серий. — В кн.: Эволюция вулканизма в истории Земли. М., "Наука", 1974.
5. Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М., Гостеолтехиздат, 1959.
6. Годлевский М.Н. Источники оруденения, связанного с траппами Сибирской платформы. — В кн.: Петрология траппов Сибирской платформы. Л., "Недра", 1961.
7. Горбачев Н.С., Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Октябрьского медно-никелевого месторождения (Норильский район) и некоторые вопросы его генезиса. — Геохимия, 1973, № 8.
8. Горяинов И.Н. О генезисе Талнахского месторождения. — В кн.: Петрология и рудоносность Талнахских и Норильских дифференцированных интрузивов. Л., "Недра", 1971.
9. Додин Д.А., Батуев Б.Н. Геология и петрология Талнахских дифференцированных интрузивов и их метаморфического ореола. — В кн.: Петрология и рудоносность Талнахских и Норильских дифференцированных интрузивов. Л., "Недра", 1971.
10. Дюжиков О.А., Линд Э.Н., Макеев М.М., Иогин С.М. К вопросу о двухэтапном эффузивном трапповом магматизме северо-запада Сибирской платформы (на примере Норильско-Хараелахского рудного поля). — В кн.: Траппы Сибирской платформы и их металлогения. Иркутск, 1971.
11. Золотухин В.В., Васильев Ю.Р. Особенности механизма образования рудоносных трапповых интрузивов северо-запада Сибирской платформы. М., "Наука", 1967.
12. Иванов М.К. Морфогенетические особенности рудоносных дифференцированных интрузивов Норильского рудного узла. Автореф. канд. дисс. Л., 1975.
13. Кавардин Г.И., Митенков Г.А. Медно-никелевые руды Талнахского месторождения. — В кн.: Петрология и рудоносность Талнахских и Норильских дифференцированных интрузивов. Л., "Недра", 1971.
14. Коровяков И.А., Нелюбин А.Е., Райкова З.А., Хартова Л.К. Происхождение Норильских трапповых интрузивов, несущих сульфидные медно-никелевые руды. М., Гостеолтехиздат, 1963.

15. Котульский В.К. О магматических и гидротермальных месторождениях. — Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 5.
16. Куголин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. Новосибирск, "Наука", 1972.
17. Маракушев А.А., Генкин А.Д. Термодинамические условия образования карбидов металлов в связи с их нахождением в базитах, гипербазитах и в медно-никелевых рудах. — Вестн. МГУ, геология, 1972, № 5.
18. Масайтис В.А. Петрология Аламджакской трапповой интрузии (бассейн р Вилуй). — Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1958, 22.
19. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 1. М., "Наука", 1974.
20. Нестеренко Г.В., Альмухамедов А.И. Геохимия дифференцированных траппов (Сибирская платформа). М., "Наука", 1973.
21. Ольшанский Я.И. Растворимость FeS в железистых силикатных расплавах, содержащих добавки CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — Труды ГИН АН СССР, серия петрогр., 1951, 37.
22. Соболев Н.В., Золотарев Б.П. Геохимия пород верхней мантии и некоторых ее производных. — В кн.: Физические свойства, состав и строение верхней мантии. М., "Мир", 1974.
23. Старичина Г.Н., Томановская Ю.И. Основные этапы развития траппового магматизма Енисейской рудной провинции (северо-западная часть Сибирской платформы). М., "Недра", 1967.
24. Урванцев Н.Н. Геолого-тектонические особенности формирования медно-никелевых руд Норильска. — Ученые записки НИИГА, регион. геол., 1970, 17.
25. Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. М., "Мир", 1970.
26. Юшко-Захарова О.Е., Воробьева М.С., Иванов В.В. и др. Элементы-примеси медно-никелевого оруденения Талнахской интрузии. — Геохимия, 1973, № 4.
27. Bacon C.R., Carmichael J.S.E. Stages in the P-T path ascending basalt magma: a example from San Quintin, Baja California. — Contr. Min. Petrol., 1973, 41.
28. Cabri L.J. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. — Econ. Geol., 1973, 68, N 4.
29. Connolly J.W.D., Haughton D.R. The valence of sulfur in glass of basaltic composition formed under conditions of low oxidation potential. — Amer. Min., 1972, 57, N 9-10.
30. Fincham C.J.B., Richardson F.D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. — Trans. Royal. Soc. London, 1954, 223, N 1.
31. Haggerty S.E. The Laco magnfite lava flow, Chile. — Ann. Rep. Director. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Wash., 1969, Year book, 68.
32. Haughton D.R. The solubility of sulphur in basaltic melts. Ph.D. thesis., Quesnn's Univer., Kingston, Ontario, Canada, 1970.
33. Haughton D.R., Roeder P.L., Skinner B.J. Solubility of sulfur in mafic magmas. — Econ. Geol., 1974, 69, N 4.
34. MacLean W.H. Liquidus phase relations in the FeS-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system and their application in geology. Unpub. Ph. D. thesis. Department of Geological Sciences. Mc Gill Univer. Montreal, 1968.
35. Nafziger R.H., Muan A. Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>. — Amer. Min., 1967, 52, p. 1364-1385.
36. Osborn E.F. Role of oxygen pressure in the cristallization and differentiation of basaltic magma. — Amer. J. Sci., 1969, 257, N 9.
37. Schairer J.F., Voder H.S.Jr. The system albit-anorthite - forsterite at 1 atmosphere. — Ann. Rep. Director. Geoph. Lab. Carnegie Inst. Wash., 1967, Year book, 65.
38. Shamazaki H., Clark L. Liquidus relations in the FeS-FeO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O system and geological implications. — Econ. Geol., 1973, 68, N 1.
39. Skinner B.J., Peck D.L. The solubility in sulfur in basic magmas. — Econ. Geol., 1966, 66, N 6.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 700°C И 1000 АТМ

Силикаты и боросиликаты редких земель, довольно широко распространенные в различных типах редкометалльных месторождений [5, 6], преимущественно все же связаны с высокотемпературными минеральными ассоциациями как постмагматического, так и собственно магматического этапов в пегматитах, карбонатах, нефелиновых сиенитах [1]. В связи с этим экспериментальное изучение редкоземельно-боросиликатной системы, начатое нами при температурах 300–500°C [8–10, 16], продолжено в более высокотемпературной области.

### ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА<sup>1</sup>

Переход к экспериментальной работе при более высоких параметрах вызывает необходимость специального выяснения возможностей применения автоклавной техники, использовавшейся при 300–500°C. В первую очередь это относится к коррозионной устойчивости стенок реакторов при 700°C в борнокислой среде, а затем и к самой конструкции автоклавов.

Поскольку наиболее широко применяемым материалом для изготовления автоклавов был сплав на никель-хромовой основе ЭИ 437Б (ХН77ТЮР), важно было выяснить степень загрязнения системы за счет растворения этого материала при 700°C. Для этого проанализированы элементы, загрязняющие систему как в охлажденных растворах после опытов, так и в твердых фазах, причем анализ вели не только на Ni и Cr, но и на примесные элементы — Fe, Ti, Al, присутствующие в сплаве, а также на Cu, так как из меди была сделана уплотняющая прокладка. Анализ четырех растворов, выполненных В.И. Тихомировой фотоколориметрическими методами, показал устойчиво низкие концентрации элементов стенок автоклава в растворах, в среднем составляющие (в мкг/мл):

Ni	1,0	Fe	He обн.
Cr	He обн.	Al	"
Ti	"	Cu	0,015

Твердые фазы проанализированы спектральным методом (условия проведения опытов, из которых взяты продукты реакций, см. в табл. 4). Анализ выполнен Л.И. Сукневой в спектральной лаборатории ЯФСО АН СССР (табл. 1).

Приведенные параллельные данные по содержанию примесей в продуктах реакций, проходивших в герметичных платиновых вкладышах, показывают, что значительное загрязнение вещества в нихромовом реакторе по сравнению с благородным металлом не происходит, и в этом смысле использование автоклавной техники из хороших коррозионностойких сплавов явно предпочтительнее, имея в виду простоту и дешевизну экспериментальных процедур. Однако слабым звеном автоклавов, использовавшихся ранее, был затвор с некомпенсированной площадью [2], требовавший применения пластичных прокладок. При 700°C медная прокладка "приваривается" к облятору через тонкую зону сплава, что создает значительные трудности при открывании автоклава. Поиски беспрокладочного варианта затвора побудили нас опробовать затвор, описанный в работе [14]. Однако уплотнение металл по металлу, использованное в этой конструкции, надежно обеспечивающее

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории рудных систем Т.К. Лебелевой и М.В. Фокееву за помощь при проведении экспериментов.

Т а б л и ц а 1  
Результаты полуколичественного спектрального анализа примесей  
(в вес. %) в продуктах реакций\*

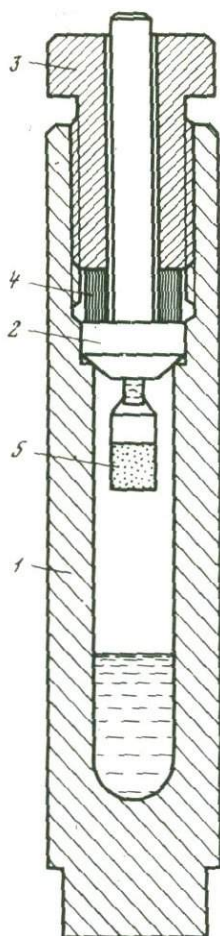
№ опыта	T, °C	Ni	Fe	Al	Ti	Pt
1707	700	0,003	0,1	0,01	0,02	Не обн.
1892	700	0,03	0,007	0,01	0,02	"
2200	400	Не обн.	0,2	0,02	Не обн.	0,05
2201	400	"	0,007	0,02	"	0,001

\* Материал реактора: оп. 1707, 1892 – сплав ЭИ437Б; оп. 2200, 2201 – Pt.

герметизацию сосуда при 700°C, приводило к потере растворителя в процессе закалки, и для дальнейшего изучения сохранялись лишь твердые фазы. Поскольку в нашу задачу входит анализ равновесных растворов, необходимым был такой тип беспрокладочного уплотнения, который обеспечивал бы дожимание охлаждающегося затвора, компенсирующее отпуск, связанный с уменьшением линейного расширения. Мы использовали принцип, предложенный для реакторов из титановых сплавов, и подбором соответствующих металлов получили вариант автоклава из сплавов также на никелевой основе – ЭП 220 или ЭИ-929 с уплотняющим кольцом из ЭИ 437Б, надежно работающий при температурах до 700°C и давлении до 2500 атм (рис. 1). Названные сплавы не только более жаропрочны, но и обладают большими антикоррозионными свойствами. Дополнительное уплотнение после затягивания резьбы обеспечивается в процессе нагревания за счет большего линейного коэффициента расширения кольца из ЭИ 437Б по сравнению с материалом реактора. Разница в коэффициентах расширения, имеющая место во всем интервале температур от 700 до 100°C, является главным фактором, компенсирующим отпуск при охлаждении.

Особое внимание уделяли обработке внутренних поверхностей реакторов. Опыт показал, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладают поверхности, обработанные до чистоты  $\nabla 8$  с последующей полировкой, после чего обязательна пассивация окислителем. В нашем случае достаточно было выдерживание автоклавов с раствором  $V_2O_5$  (избыточной концентрации 500–600 мг/мл) при 500°C и давлении 500–1000 атм в течение 2–3 суток. При этом образовывалась прочная окисная пленка, препятствующая дальнейшему окислению. Как было показано [15], Ni-Cr сплавы, обладающие дырочной проводимостью, окисляются с переносом частиц  $Ni^{2+}$  к поверхности, в результате чего неокисленная часть металла как бы сама мигрирует через зону окислов в сторону внешней среды, причем скорость переноса ионов  $Ni^{2+}$  в смешанном окисле  $NiO_2 - Cr_2O_3$  значительно выше, чем в чистой  $NiO_2$  [17]. Этому процессу препятствует образование зоны шпинелей  $NiCr_2O_4$  и  $NiAl_2O_4$  (за счет легирующей добавки Al), подстилающей внешний слой окислов  $NiO_2$  и  $Cr_2O_3$  при высокотемпературном окислении. Через шпинелевую зону наблюдается лишь слабое перемещение ионов  $Cr^{3+}$ , и почти полностью отсутствует перенос  $Ni^{2+}$  [13]. Отсюда следует, что правильный уход за автоклавами из Ni-Cr сплавов заключается в аккуратном удалении рыхлого зеленого верхнего слоя окислов тонкой шлифовкой при обязательном сохранении находящегося под ним темного блестящего шпинелевого слоя. Непрерывное восстановление защитной пленки происходит в процессе эксплуатации реакторов.

Опыты проводили методом подвешенной шихты [9], что позволяло контролировать степень протекания реакции взвешиванием контейнера с веществом после опыта. Нагревание проводили в печах сопротивления с термостатированием на основе регулирующих устройств ВРТ-2. Поддержание температуры обеспечивалось с точностью  $\pm 2^\circ C$  при помощи хромель-алюмелевых термопар, поверку которых осуществляли по образцовым платино-платинородиевым термопарам, паспортизованным в Государственном комитете стандартов. Запись температуры вели на



Р и с. 1. Вариант беспрокладочного затвора с уплотнением за счет кольца с коэффициентом расширения, большим, чем у материала сосуда. Детали из сплава ЭП-220 или ЭИ-929

1 – корпус; 2 – обтюратор; 3 – нажимная гайка; 4 – уплотнительное кольцо из сплава ЭИ-437Б; 5 – контейнер с шихтой

потенциометре КСП-4 в течение всего времени опыта, самопиесец автоматически подключался через реле времени на 20 мин каждые 4 час. Выход на изотерму 700°C длился 1,5 час., длительность опытов 140–300 час. После опыта автоклавы охлаждали проточной водой со скоростью 150–200 град/мин. После охлаждения и вскрытия автоклавы растворы анализировали на  $B_2O_3$  и в ряде случаев на  $SiO_2$ , а контейнеры с шихтой просушивали при 110°C, взвешивали и анализировали рентгенографически по ранее описанным методикам.

В экспериментах использовали реагенты:  $La_2O_3$  1-го сорта по паспорту ИРГИРЕДМЕТ (содержание основного вещества 99,98%), аморфную  $SiO_2$  марки ОСЧ 12-4, борную кислоту марки ОСЧ 14-3 и дважды перегнанную  $H_2O$ , освобожденную от  $CO_2$  кипячением. В контейнеры загружали смеси окислов  $La_2O_3 + SiO_2$ , приготовленные в различных пропорциях, а в автоклав помещали  $H_2O$  и  $B_2O_3$  в виде эквивалентной навески борной кислоты. Смеси окислов готовили обычно механическим путем, всего использовали 19 составов. Результаты их химических анализов приведены в табл.2, за исключением пяти смесей, анализы которых опубликованы ранее [10]. Там же дано краткое описание методики анализа смесей.

В некоторых опытах загружаемая навеска составляла 10–20 мг, и неравномерность механических смесей, заметная при сопоставлении параллельных анализов богатых кремнеземом составов, начинала сказываться на фазовых соотношениях. В этом случае использовали смеси, приготовленные на основе тетраэтоксисилана  $(C_2H_5O)_4Si$ . Названное кремнийорганическое соединение, представляющее собой по существу этил-органосиликат (ЭОС), является жидкостью с плотностью 0,94, содержащую в нашем случае 29,13%  $SiO_2$ . Смешивание ЭОС при определенных условиях с заданным количеством водного раствора нитратов лантана дает истинный раствор кремния и лантана. Последующий переход раствора в золь, а затем в гель, обезвоживание последнего и разложение органики и нитратов дают в итоге аморфную смесь, в которой La и Si смешаны на молекулярном уровне. В табл.3 приведены химические составы смесей на основе ЭОС.

Эксперименты проводили по методике, изложенной нами в уже названных работах. Она заключается в отработке при данной температуре экспериментальной диаграммы типа состав системы – состав твердых фаз. Эта диаграмма представляет собой треугольное частное сечение тетраэдра составов с координатами  $La_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - H_2O$ , которое является радиальной проекцией из вершины  $H_2O$  на безводное основание с координатами  $La_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3$ . В пределах такой проекции исследовано влияние относительного содержания каждого из компонентов на фазовые соотношения при фиксированном количестве воды, а относительная роль воды оценивается по различным частным проекциям (рис. 2). Весовое соотношение между водой ( $m_{H_2O}$ ) и суммарной навеской окислов ( $m_k = m_{La_2O_3} + m_{SiO_2} + m_{B_2O_3}$ ) составляет для каждого изученного сечения постоянную величину:

$$\kappa = \frac{m_{H_2O}}{m_k} (\text{const}).$$

Т а б л и ц а 2

Результаты химических анализов смесей, приготовленных механическим путем

№ пп	№ смеси	Содержание окислов, вес. %		Сумма, вес. %	Мольное содержание окислов в смеси, %		Средний состав смесей, мол. %	
		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	CM-18	Не опр.	2,04	—	89,84	10,16	89,84	10,16
2	CM-15	95,37	3,97	99,34	81,58	18,42	81,46	18,54
		95,74	4,05	99,79	81,34	18,66		
3	CM-10	90,43	9,52	99,95	63,66	36,34	63,76	36,24
		90,64	9,45	100,09	63,87	36,13		
4	CM-12	87,81	12,06	99,87	57,33	42,67	57,33	42,67
5	CM-6	82,71	17,06	99,77	47,20	52,80	47,20	52,80
6	CM-5	80,64	18,62	99,26	44,40	55,60	44,22	55,78
		80,69	18,91	99,60	44,03	55,97		
7	CM-2	78,11	21,67	99,78	39,92	60,08	39,27	60,73
		77,77	22,81	100,58	38,61	61,39		
8	CM-3	72,34	27,45	99,79	32,70	67,30	32,70	67,30
9	CM-(4+8)	68,19	31,99	100,18	28,22	71,78	28,22	71,78
10	CM-8	64,66	35,24	99,90	25,29	74,71	25,22	74,78
		64,67	35,51	100,18	25,14	74,84		
11	CM-13	61,33	38,12	99,45	22,88	77,12	21,95	78,05
		58,87	40,80	99,67	21,02	78,98		
12	CM-16	49,29	51,54	100,83	14,99	85,01	15,11	84,89
		49,09	50,41	99,50	15,23	84,77		
13	CM-14	35,91	63,67	99,58	9,42	90,58	9,87	90,13
		38,19	61,27	99,46	10,31	89,69		
14	CM-17	21,94**	Не опр.	—	4,92	95,08	4,92	95,08

\* Среднее из 4 определений.

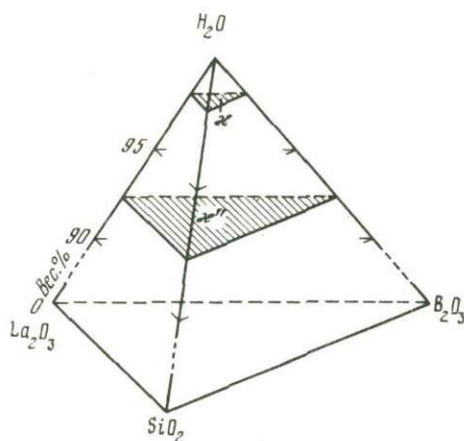
\*\* Среднее из 6 определений.

Т а б л и ц а 3

Результаты химических анализов смесей, приготовленных на основе ЭОС

№ пп	№ смеси	Содержание окислов, вес. %		Сумма, вес. %	Мольное содержание окислов, %		Средний состав смесей, мол. %	
		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	CM-5	80,20	19,89	100,09	42,67	57,36	43,16	58,84
		80,85	19,23	100,07	43,67	56,33		
2	CM-1	78,80	21,31	100,11	40,55	59,45	40,42	59,58
		78,79	21,54	100,33	40,28	59,72		
3	CM-2	77,56	22,23	99,79	39,14	60,86	39,79	60,21
		78,04	21,19	99,23	40,44	59,56		
4	CM-3	71,89	28,07	99,96	32,07	67,93	32,01	67,99
		72,04	28,30	100,34	31,95	68,05		
5	CM-4	69,74	29,93	99,67	30,03	69,95	30,29	69,71
		70,41	29,55	99,96	30,53	69,47		
6	CM-8	63,46	36,09	99,55	24,49	75,51	24,30	75,70
		63,46	36,89	100,32	24,10	75,90		

В двух изученных сечениях  $\kappa' = 79,5$  и  $\kappa'' = 11,4$ , что соответствует 98,76 и 91,94 вес. % воды в системе. Оба сечения обрабатывали в автоклавах объемом  $16,5 \text{ см}^3$ , в первом случае количество заливаемой воды составляло  $4,77 \text{ см}^3$ , а суммарная навеска 60 мг, во втором заливали  $4,56 \text{ см}^3$  воды при  $m_k = 400$  мг. Разница в коэффициентах заполнения (28,9 и 27,6) соответствует давлениям 1030 и 985 атм (по чистой воде) с разностью 45 атм, находящейся за пределами чувствительности стандартных манометров, следовательно, оба сечения являются изобаро-изотермическими. При  $700^\circ\text{C}$  проведено 400 опытов, включая и дублирующие. В табл. 4 приведены условия проведения опытов и их результаты в основных экспериментальных точках, а на рис. 3 (а, б) даны треугольные диаграммы, построенные по экспериментальным данным и соответствующие сечениям  $\kappa'$  и  $\kappa''$ . Для удобства рассмотрения координатами диаграмм взяты мольные доли окислов относительно друг друга, выраженные в %. Информация, нанесенная на диаграммы, относится только к равновесным фазовым соотношениям. Время достижения равновесия оценивалось, как и при  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  [11], по кинетическим опытам, что является предметом специального сообщения.



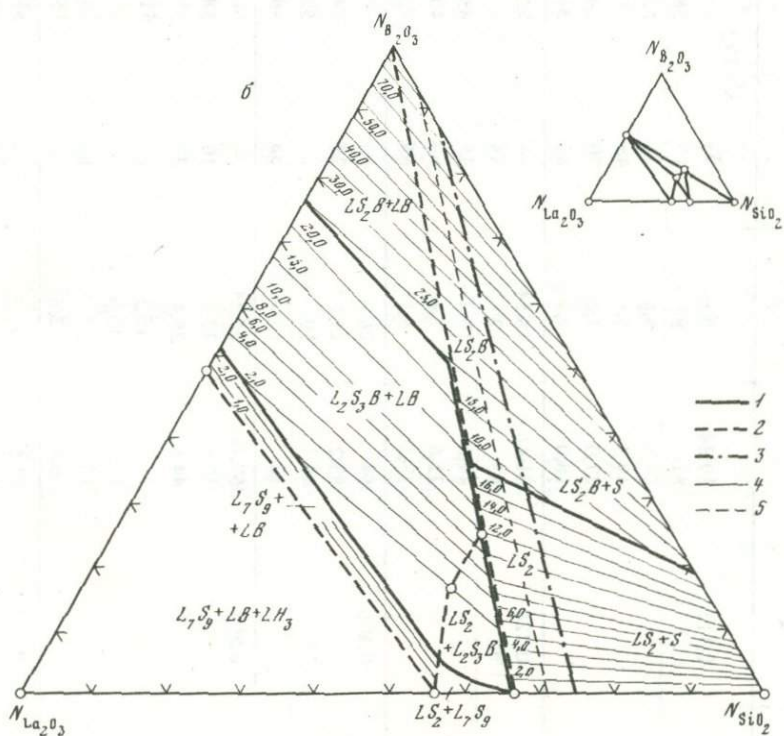
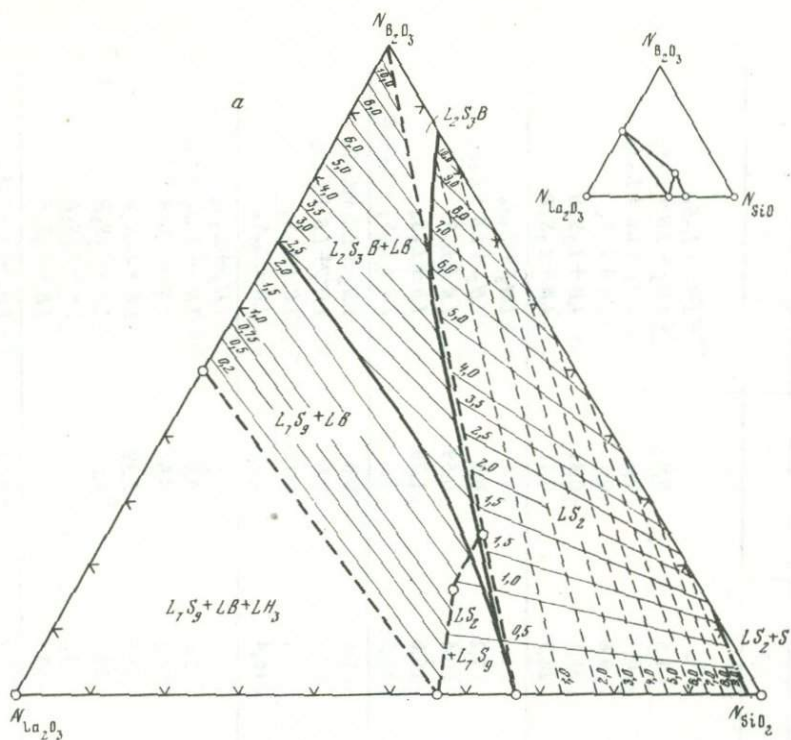
Р и с. 2. Положение частных сечений по содержанию воды на тетраэдре составов:  $\kappa' = 79,5$ ;  $\kappa'' = 11,4$

Составы твердых фаз, устойчивых при  $700^\circ\text{C}$ , такие же, что и при более низких температурах [9]. Они обозначены на диаграммах сокращенными формулами, так что каждый латинский символ обозначает окисел, а цифровой индекс при нем – количество молекул в эмпирической формуле соединения (по аналогии со способом изображения формул, принятым в работах по химии силикатов). Эти фазы имеют следующий состав:

- $\text{La}(\text{OH})_3$  – гидроксид La ( $LH_3$ );
- $\text{LaBO}_3$  – борат La ( $LB$ );
- $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$  – силикат-1 ( $L_7S_9$ );
- $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – силикат-2 ( $LS_2$ );
- $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  – боросиликат-Х ( $L_2S_3B$ );
- $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  – стилуэлит ( $LS_2B$ );
- $\text{SiO}_2$  –  $\alpha$ -кristобалит ( $S$ ).

Помимо состава твердых фаз, на диаграммы вынесены составы равновесных растворов в виде изоконцентрат содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , выраженных в миллиграммах на 1 мм конденсированной  $\text{H}_2\text{O}$ . Изоконцентраты показаны для всех полей устойчивости, кроме зоны существования фаз переменного состава между боросиликатом-Х и силикатом-2, поскольку характер изоморфизма в этих соединениях еще не изучен.

Расчет изоконцентрат проводили по формулам, вывод которых изложен в работах [7,8]. Значения координат диаграмм, по которым отстроены изоконцентраты, получены на машине "Наири" оператором Ю.П. Зеленцовой по программе, составленной В.В. Суриковым. Ниже приведены формулы для определения координат



Р и с. 3. Диаграммы состав системы – состав твердых фаз при  $700^{\circ}\text{C}$  и  $1000\text{ атм}$   
 а – при отношении масс воды и шихты  $K = 79,5$ ; б – при  $K = 11,4$ . 1 – линии фазовых реакций; 2 – границы осаждения; 3 – границы насыщения; 4–5 – изоконцентраты содержания компонентов в растворах: 4 –  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\text{SiO}_2$ . Цифры – равновесные концентрации (в мг/мл)

Т а б л и ц а 4  
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  $700^\circ\text{C}$  и 1000 атм

№ опыта	$k_L = \frac{N_S}{N_L}$	Состав шихты, мол. %			Навеска, мг		Концентрация $\text{B}_2\text{O}_3$ после опыта, мг/мл	Состав твердых фаз
		$\text{La}_2\text{O}_3 (N_L)$	$\text{SiO}_2 (N_S)$	$\text{B}_2\text{O}_3 (N_B)$	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
					$k' = 79,5$			
1812	0,113	89,84	10,16	—	60,0	—	—	$LH_3 + L_7S_9$
2013		81	9	10	58,5	1,5	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
2015		58,5	6,5	35	53,5	6,7	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
2017		49,5	5,5	45	50,4	9,6	0,1	$LB + L_7S_9$
2020		27,0	3,0	70	38,9	21,1	0,31	$LB + L_2S_3B$
2022		18,0	2,0	80	31,1	28,9	0,71	$LB + L_2S_3B$
1860	0,228	81,46	18,54	—	60,0	—	—	$LH_3 + L_7S_9$
1864		53	12	35	52,8	7,2	0,2	$LH_3 + LB + L_7S_9$
1866		44,8	10,2	45	49,6	10,4	0,59	$LB + L_7S_9$
1869		32,6	7,4	60	43,4	16,6	1,78	$LB + L_7S_9$
1870		28,5	6,5	65	40,7	19,3	2,63	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
1801	0,406	64	26	10	58,2	1,8	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
1804		53,2	21,8	25	54,8	5,2	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
1906		46	19	35	52,1	7,9	0,18	$LB + L_7S_9$
1810		32	13	55	44,6	15,4	2,14	$LB + L_7S_9$
1818	0,569	63,76	36,24	—	60,0	—	—	$LH_3 + L_7S_9$
1769		57,4	32,6	10	58,0	2,0	0,0	$LH_3 + L_7S_9 + LB$
1772		44,6	25,4	30	53,0	7,0	0,6	$LB + L_2S_3B$
1775		25,5	15,5	60	41,1	18,9	2,99	$LB + L_2S_3B$
1776		19,1	10,9	70	34,9	25,1	4,45	$LB + L_2S_3B$
1777		12,7	7,3	80	26,9	33,1	6,33	$LB + L_2S_3B$
1778		6,4	3,6	90	15,9	44,1		$LB + L_2S_3B$
1849	0,745	54,5	40,5	5	59,0	1,0	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
1852		45,8	34,2	20	55,4	4,6	0,25	$LB + L_7S_9$

1856		34,4	25,6	40	49,2	10,8	1,41	$LB + L_7S_9$
1857		31,5	23,5	45	47,3	12,7	1,64	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
1858		28,6	21,4	50	45,2	14,8	2,04	$LB + L_2S_3B$
1859		25,8	19,2	55	42,8	17,2	2,50	$LB + L_2S_3B$
1165	1,00	50	50	—	60,0	—	—	$LH_3 + L_7S_9$
1167		40	40	20	55,0	5,0	0,40	$LB + L_7S_9$
1168		35	35	30	52,0	8,0	1,37	$LB + L_7S_9$
1169		30	30	40	48,4	11,6	1,51	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
1172		20	20	60	38,9	21,1	4,38	$LB + L_2S_3B$
1174		10	10	80	24,6	35,4	7,70	$LB + L_2S_3B$
1175		5	5	90	14,1	45,6	10,15	$LB + L_2S_3B$
1758	1,26	44,22	55,78	—	60,0	—	—	$L_7S_9$
1761		35,4	44,6	20	54,6	5,4	1,06	$LB + L_7S_9$
1762		31	39	30	51,3	8,7	1,06	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
1764		22,1	27,9	50	43,0	17,0	3,11	$LB + L_2S_3B$
1766		13,2	16,8	70	31,2	28,8	5,69	$LB + L_2S_3B$
1767		8,8	11,2	80	23,3	36,7	6,47	$LB + L_2S_3B$
1894	1,40	37,4	52,6	10	57,3	2,7	0,68	$L_7S_9 + LS_2$
1895		33,3	46,7	20	54,3	5,7	1,19	$L_7S_9 + L_2S_3B$
1896		31,2	43,8	25	52,7	7,3	1,36	$L_2S_3B$
1898		27	38	35	49,0	11,0	2,12	$L_2S_3B$
1900		22,8	32,2	45	44,7	15,3	2,97	$L_2S_3B$
1903		14,5	20,5	65	33,8	26,2	5,18	$L_2S_3B$
1904	1,724	34,9	60,1	5	58,6	1,4	0,03	$L_7S_9 + LS_2$
1906		27,5	47,5	25	52,2	7,8	1,56	$L_2S_3B$
1908		23,8	41,2	35	48,4	11,6	2,26	$L_2S_3B$
1910		20,2	34,8	45	43,9	16,1	3,30	$L_2S_3B$
1911		18,7	31,3	50	41,5	18,5	3,74	$L_2S_3B$
1912		16,5	28,5	55	38,8	21,2	4,26	$L_2S_3B$
1914		12,8	22,2	65	32,8	27,2	5,30	$L_2S_3B$
1176	2,06	32,7	67,3	—	60,0	—	—	$LS_2$
1177		29,4	60,6	10	56,9	3,1	0,51	$LS_2$

Таблица 4 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
					$k' = 79,5$			
1179	2,06	22,8	47,2	30	49,5	10,5	2,8	$LS_2$
1183		13,1	26,9	60	34,4	25,6	5,0	$LS_2$
1184		9,8	20,2	70	27,8	32,8	7,35	$L_2S_3B$
1185		6,5	13,5	80	20,1	39,9	9,41	$L_2S_3B$
1779	2,29	30,4	69,6	—	60,0	—	—	$LS_2$
1781		27,3	62,7	10	56,9	3,1	0,63	$LS_2$
1783		24,3	55,7	20	53,4	6,6	1,41	$LS_2$
1786		21,3	48,7	30	49,5	10,5	2,24	$LS_2$
1789		18,4	21,6	40	45,1	14,9	3,25	$LS_2$
1993	2,967	25,22	74,78	—	60,0	—	—	$LS_2$
1994		22,7	67,3	10	56,6	3,4	0,72	$LS_2$
1995		17,6	52,4	30	48,6	11,4	2,17	$LS_2$
1996		12,6	37,4	50	38,7	21,3	4,56	$LS_2$
1998		7,6	22,4	70	26,3	33,7	—	$LS_2$
2046		5,0	15,0	80	18,7	41,3	8,56	$LS_2 + L_2S_3B$
2048		2,5	7,5	90	10,1	49,9	10,29	$L_2S_3B$
1871	5,62	15,1	84,9	—	60,0	—	—	$LS_2$
1874		7,6	42,4	50	35,4	24,6	5,24	$LS_2$
1876		4,5	25,5	70	22,9	37,1	7,81	$LS_2$
2051		3,0	17,0	80	15,9	44,1	9,43	$LS_2$
2052		2,3	12,7	85	12,1	47,9	9,95	$L_2S_3B$
2054		0,8	4,2	95	4,2	55,8	11,83	$L_2S_3B$
2003	19,3	4,2	80,8	15	51,4	8,6	1,97	$LS_2 + S$
2004		3,4	66,6	30	42,7	17,3	3,64	$LS_2 + S$
2006		2,2	42,8	55	27,8	32,2	6,69	$LS_2$
2007		1,7	33,3	65	21,7	39,3	7,98	$LS_2$
2009		1,0	19,0	80	12,5	47,5	10,29	$LS_2$
2010		0,7	14,3	85	8,4	50,6	10,80	$LS_2$
2012		0,25	4,85	95	3,2	56,8	11,15	$L_2S_3B$

$K^H = 11,4$ 

2156	0,113	89,84	10,16	—	400,0	—	—	$LH_3 + L_7S_9$
2159		67,4	7,6	25	371,2	28,8	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
2162		53,9	6,1	40	346,3	53,7	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
2163		49,5	5,5	45	336,0	64,0	0,1	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
2165		40,4	4,6	55	311,4	88,6	7,16	$LB + L_2S_3B$
2143	0,228	81,46	18,54	—	400,0	—	—	$LH_3 + L_7S_9$
2146		53,0	12,0	35	351,7	48,3	0,0	$LB + L_7S_9$
2148		44,8	10,2	45	330,9	69,1	2,48	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
2149		28,5	6,5	65	271,3	128,7	16,46	$LB + L_2S_3B$
2151		20,4	4,6	75	225,6	173,5	26,32	$LB + LS_2B$
1884	0,406	64,0	26,0	10	387,8	12,2	0,0	$LH_3 + LB + L_7S_9$
1888		49,7	20,3	30	356,8	43,2	0,2	$LB + L_7S_9$
1889		46,0	19,0	35	347,1	52,9	1,14	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
1890		42,6	17,4	40	336,5	63,5	2,82	$LB + L_2S_3 + L_2S_3B$
1644		24,8	10,2	65	262,2	137,8	20,84	$LB + L_2S_3B$
1125	0,569	51,1	28,9	20	371,4	28,6	0,0	$LB + L_7S_9$
1126		47,8	27,2	25	362,8	37,2	0,1	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
1129		38,3	21,7	40	331,9	68,1	5,01	$LB + L_2S_3B$
1130		31,9	18,1	50	305,9	94,1	11,44	$LB + L_2S_3B$
1132		19,1	10,9	70	232,8	167,2		$LB + LS_2B$
1133		12,7	7,3	80	179,3	220,7		$LB + LS_2B$
1627	0,745	45,8	34,2	20	369,6	30,4	0,95	$LB + L_7S_9$
1628		43,0	32,0	25	360,5	39,5	1,44	$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
1632		22,9	17,1	60	268,0	132,0	21,57	$LB + L_2S_3B$
1633		20,0	15,0	65	248,4	151,6	29,17	$LB + L_2S_3B + LS_2B$
1635		14,3	10,7	75	201,5	198,5		$LB + LS_2B$
981	1,00	45	45	10	384,6	15,4	0,77	$LB + L_7S_9$
983		35	35	30	346,4	53,6	3,8	$LB + L_2S_3B$
986	1,00	20	20	60	259,5	140,5	24,65	$LB + L_2S_3B$
987		15	15	70	217,2	182,8	28,71	$LB + LS_2B$

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\kappa = 11,4$								
989		10	10	80	163,7	236,3		$LB + LS_2B$
990		5	5	90	94,2	305,8		$LB + LS_2B$
1002	1,26	44,22	55,78	—	400,0	—	—	$L_7S_9$
997		39,8	50,2	10	383,2	16,8		$LB + L_7S_9 + L_2S_3B$
998		35,4	44,6	20	364,1	35,9		$LB + L_2S_3B$
1001		22,1	27,9	50	286,8	113,2		$LB + L_2S_3B$
1035		17,7	22,3	60	251,2	148,8		$LB + LS_2B$
1039		8,8	11,2	80	155,1	244,9		$LB + LS_2B$
1614	1,40	41,59	58,41	—	400,0	—	—	$L_7S_9 + LS_2$
1615		39,5	55,5	5	391,4	8,6	0,68	$L_7S_9 + LS_2 + L_2S_3B$
1616		37,4	52,6	10	282,2	17,8	1,20	$L_2S_3B$
1619		29,1	40,9	30	339,2	60,8	10,60	$L_2S_3B$
1623		20,8	29,2	50	282,0	118,0	19,77	$L_2S_3B + LB_2B$
1148	1,71	39,27	60,73	—	400,0	—	—	$L_7S_9 + LS_2$
1149		35,3	54,7	10	381,5	18,5	1,94	$L_2S_3B$
1150		31,4	48,6	20	360,7	39,3	6,01	$L_2S_3B$
1154		17,6	27,4	55	261,0	139,0	18,87	$LS_2B$
1210	1,124	36,73	63,27	—	400,0	—	—	$L_7S_9 + LS_2$
1211		34,9	60,1	5	390,8	9,2	1,25	$L_2S_3B + LS_2$
1215		27,5	47,5	25	348,1	51,9	9,66	$L_2S_3B + LS_2$
1218		22,0	38,0	40	308,2	91,8	16,98	$L_2S_2B + LS_2$
1219		20,2	34,8	45	292,9	107,1	21,14	$L_2S_3B + LS_2$
1220		18,7	31,3	50	276,4	123,6	22,7	$L_2S_3B + LS_2B$
991	2,06	32,7	67,3	—	400,0	—	—	$LS_2$
993		26,4	53,6	20	380,2	19,8	4,69	$LS_2$
995		19,6	40,4	40	304,8	95,2	16,53	$LS_2 + LS_2B$
996		16,6	33,4	50	272,4	127,6	20,60	$LS_2B$

1041		13,1	26,9	60	235,0	165,0		$LS_2B$
1044		8,2	16,8	75	166,3	233,7		$LS_2B$
1697	2,29	30,4	69,6	—	400,0	—	—	$LS_2$
1702		22,8	52,2	25	343,1	56,9	11,85	$LS_2$
1703		21,3	48,7	30	329,7	70,3	13,13	$LS_2 + LS_2B$
1704		19,7	45,3	35	315,4	84,6	15,57	$LS_2 + LS_2B$
1705		18,4	21,6	40	300,3	99,7	12,53	$LS_2B$
1707		15,4	34,6	50	267,0	133,0	20,50	$LS_2B$
1112	2,967	25,22	74,78	—	400,0	—	—	$LS_2$
1113		22,7	77,3	10	377,0	23,0	4,79	$LS_2$
1115		18,9	56,1	25	338,0	62,0	10,82	$LS_2$
1116		17,7	52,3	30	323,7	76,3	9,29	$LS_2 + LS_2B$
1117		16,4	48,6	35	308,6	91,4	12,10	$LS_2B$
1122		10,1	29,9	60	219,1	180,9	21,13	$LS_2B$
1713	3,56	16,5	58,5	25	332,0	68,0	14,89	$LS_2 + S$
1714		15,4	54,6	30	316,6	83,4	15,91	$LS_2B + S$
1137	5,62	15,1	84,9	—	400,0	—	—	$LS_2 + S$
1139		12,8	72,2	15	356,2	43,8	9,46	$LS_2 + S$
1141		11,3	63,7	25	324,6	75,4	11,83	$LS_2 + LS_2B + S$
1143		9,8	55,2	35	290,9	109,1	16,52	$LS_2B + S$
1147		6,8	38,2	55	216,1	183,9	31,90	$LS_2B + S$
1715	9,13	8,4	76,6	15	350,6	49,7	10,73	$LS_2 + S$
1716		7,9	72,1	20	333,1	66,9	14,12	$LS_2 + S$
1717		7,4	68,6	25	315,5	84,5	16,72	$LS_2 + LS_2B + S$
1718		6,9	63,1	30	297,6	102,4	18,62	$LS_2B + S$
1199	19,3	4,92	95,08	—	400,0	—	—	$LS_2 + S$
1202		4,2	80,8	15	342,6	57,4	11,83	$LS_2 + S$
1203		3,9	76,1	20	323,3	76,7	14,87	$LS_2 + LS_2B + S$
1205		3,4	66,6	30	284,4	115,6		$LS_2B + S$
1207		2,9	57,1	40	245,0	115,0	23,0	$LS_2B + S$

точек, находящихся на заданных изоконцентрах, с обозначением полей устойчивости, к которым относятся формулы:

$$N_B(LS_2, L_7S_9 + LS_2) = \frac{100C_B(M_L + k_L M_S)}{K_h^b(k_L + 1) - C_B[(M_B - M_L) + k_L(M_B - M_S)]}; \quad (1)$$

$$N_B(LS_2B, LS_2B + LB) = \frac{100[K_h^b + C_B(M_L + k_L M_S)]}{K_h^b(k_L + 2) - C_B[(M_B - M_L) + k_L(M_B - M_S)]}; \quad (2)$$

$$N_B(L_2S_3B + LB) = \frac{100[K_h^b(3 - k_L) + 3C_B(M_L + k_L M_S)]}{2K_h^b(k_L + 3) - 3C_B[(M_B - M_L) + k_L(M_B - M_S)]}; \quad (3)$$

$$N_B(L_7S_9 + LB) = \frac{100[K_h^b(9 - 7k_L) + 9C_B(M_L + k_L M_S)]}{2K_h^b(k_L + 9) - 9C_B[(M_B - M_L) + k_L(M_B - M_S)]}; \quad (4)$$

$$N_B(LS_2, LS_2B) = \frac{100[K_h^s(k_L - 2) - C_S(M_L + k_L M_S)]}{K_h^s(k_L - 2) + C_S[(M_B - M_L) + k_L(M_B - M_S)]}. \quad (5)$$

Здесь буквами обозначены величины:  $M_L, M_S, M_B$  — мол. веса соответственно  $La_2O_3, SiO_2, B_2O_3$ ;  $N_L, N_S, N_B$  — мол. % этих окислов в системе ( $N_L + N_S + N_B = 100\%$ ), т.е. координаты диаграмм;  $k_L$  — соотношение кремнезема и окиси лантана в смесях ( $k_L = N_S:N_L$ );  $K_h^b$  и  $K_h^s$  — коэффициенты, характеризующие относительное содержание воды в системе: в первом случае — для расчета изоконцентрат  $B_2O_3$ , во втором —  $SiO_2$ . При этом:

$$K_h^b = \frac{1000 \cdot M_B}{\kappa}; \quad K_h^s = \frac{1000 \cdot M_S}{\kappa}.$$

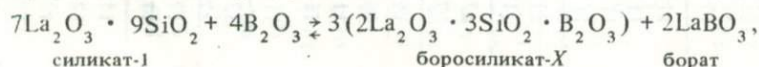
Наконец,  $C_B, C_S$  означают соответственно концентрации  $B_2O_3$  и  $SiO_2$  в равновесных растворах, отнесенные к 1 мл воды в стандартном состоянии. Условия задачи нахождения координат точек, через которые проходят изолинии содержания компонентов в растворах, определяют  $C_B$  и  $C_S$  как наименования изоконцентрат.

Формулы (1) — (4) относятся к изоконцентрам  $B_2O_3$ , нанесенным на диаграммы тонкими сплошными линиями; формула (5) дает изоконцентраты  $SiO_2$ , нанесенные тонкими штриховыми линиями.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные диаграммы предложенного типа отличаются рядом особенностей, требующих специального рассмотрения. В первую очередь это относится к трем типам границ, разделяющих поля различного фазового состава. На диаграммах они выделены жирными линиями: первый тип — сплошными, два других — штриховыми и пунктирными.

1. Сплошными линиями обозначены границы, на которых происходят реакции, в результате чего фаза одного состава сменяется фазой другого состава. Таких границ четыре, они соответствуют реакциям:

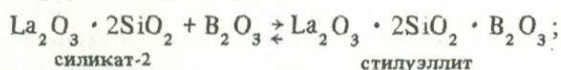
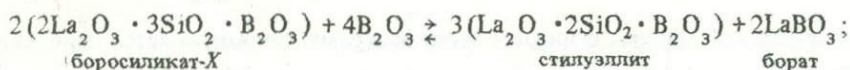


силикат-1

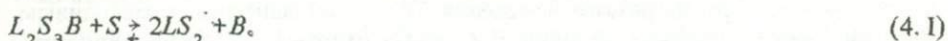
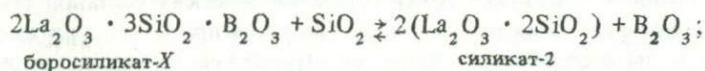
боросиликат-Х

борат

или в краткой записи:



Еще одна граница такого типа должна разделять поля устойчивости боросиликата-Х и силиката-2, но ввиду недостаточной изученности зоны переменного состава эта граница не нанесена. Однако, опуская вопрос об изоморфизме в фазе  $L_2S_3B$ , эту границу формально можно записать в виде:



Для границ первого типа характерно наличие своего рода сингулярных точек, соответствующих резкой смене гладкого характера границ при их сочленении — например, (2.1), (3.1) и (4.1). Появление таких перегибов связано со скачками концентраций  $B_2O_3$  в равновесных растворах, различных для разных реакций, что хорошо заметно лишь на сечении  $\kappa''$  (с меньшим относительным количеством воды).

На диаграммах (см. рис. 3д,б) отчетливо видно, что границы фазовых реакций проходят по верхней предельной изоконцентрате каждого поля. Следовательно, эта концентрация является характеристической для каждой реакции при данной температуре, причем только для прямого течения реакции (в нашей записи слева направо). Обратное же протекание реакции (нижний предел по концентрации) такой определенной концентрацией уже не характеризуется, так как к нижней границе полей устойчивости подходят различные изоконцентраты. По-видимому, в термодинамическом плане существуют различия между прямым и обратным ходом записанных реакций.

При сравнении рассматриваемых диаграмм с аналогичными диаграммами для 500 [10] и 300°С [8] нетрудно заметить, что фазовые границы первого типа смещаются на диаграммах при изменении температуры, как смещаются и при изменении относительного количества воды. Разница заключается в том, что температурные смещения соответствуют переходу линий реакций на иные изоконцентраты (более высокие при увеличении температуры), а смещение в разных сечениях  $\kappa$  означает перемещение по диаграмме самих изоконцентрат, с полным сохранением характеристичности предельных концентраций реакций независимо от количества воды в системе. Изучение диаграмм при большой величине  $\kappa$  позволяет лишь точнее документировать фазовые границы за счет разрежения изоконцентрат — это как бы рассматривание зон реакций при большем увеличении.

II. Фазовые границы второго типа, обозначенные на диаграммах жирными штриховыми линиями, не характеризуются фазовыми реакциями, они лишь показывают, что количество какой-либо фазы, убывая постепенно по направлению к границе, на самой линии становится равным нулю. Эти границы фиксируют фазовые соотношения по принципу да — нет (или есть — ноль): по одну сторону такой границы фаза появляется и количество ее нарастает, по другую она отсутствует, и все это происходит при постоянном фазовом составе остальной части системы, находящейся по обе стороны границы. Одновременно по такому же принципу изменяется концентрация равновесных растворов, но с обратным знаком. Эти границы можно было бы записать следующим образом.

Линия появления бората и полного высаживания  $\text{SiO}_2$  из раствора:

$$\left. \begin{array}{l} \text{(тв.) } 0 \rightarrow LB \\ \text{(р-р) } S \leftarrow 0 \end{array} \right\} \quad (1. \text{ II})$$

Высаживание кремнезема в нижней части диаграмм сопровождается появлением силикатных фаз:

$$\left. \begin{array}{l} \text{(тв.) } 0 \rightarrow L_7 S_9 \\ \text{(р-р) } S \leftarrow 0 \end{array} \right\} \quad (2. \text{ II})$$

и

$$\left. \begin{array}{l} \text{(тв.) } 0 \rightarrow L_2 S_3 F \\ \text{(р-р) } S \leftarrow 0 \end{array} \right\} \quad (3. \text{ II})$$

Линия появления гидроокиси и полного высаживания  $\text{B}_2\text{O}_3$  из раствора:

$$\left. \begin{array}{l} \text{(тв.) } 0 \rightarrow LH_3 \\ \text{(р-р) } B \leftarrow 0 \end{array} \right\} \quad (4. \text{ II})$$

Рассматриваемые границы соединяют точки стехиометрических составов системы (фигуративные точки фаз), и их положение не меняется при изменении температуры и количества воды в системе, что является отражением на концентрационной диаграмме нерастворимого поведения  $\text{La}_2\text{O}_3$ , остающегося справедливым для всего интервала изученных условий. В фазовых отношениях это проявляется в отсутствии мономинеральных полей устойчивости силиката-1, бората и гидроокиси<sup>1</sup> — эти фазы образуются без примесей других фаз лишь в стехиометрических точках на сторонах  $N_L - N_S$ ,  $N_L - N_B$  и в углу  $N_L$ , внутри же треугольника они появляются как избыточные фазы при избытке осадителя  $\text{La}_2\text{O}_3$  после полного связывания  $\text{SiO}_2$ , а затем и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Следовательно, линии (1. II) — (4. II) могут быть названы *границами осаждения*.

III. По формальному признаку границы третьего типа сходны с предыдущими. Они также фиксируют наличие (отсутствие) избыточных фаз, но эти фазы представляют собой избыток после насыщения растворов компонентами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . На этих линиях также не происходят никакие реакции, и фазовые соотношения меняются относительно некоторых фаз по принципу да—нет, но в отношении равновесных растворов эти линии ведут себя иначе. Границ этого типа две:

$$\left. \begin{array}{l} \text{(тв.) } 0 \rightarrow S \\ \text{(р-р) } S_{\text{насыщ}} \leftarrow S_{\text{ненасыщ}} \end{array} \right\} \quad (1. \text{ III})$$

Вторая граница на диаграммах (см. рис. 3) отсутствует, но ее существование можно предполагать для диаграммы с еще меньшим  $\kappa$ :

$$\left. \begin{array}{l} \text{(тв.) } 0 \rightarrow B \\ \text{(р-р) } B_{\text{насыщ}} \leftarrow B_{\text{ненасыщ}} \end{array} \right\} \quad (2. \text{ III})$$

Эти границы следуют насыщенным изоконцентратом  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  (как и границы первого типа). Твердые фазы  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  не образуют мономинеральных полей, как и фазы, связанные с границами второго типа. Вместе с тем положение линий (1. III) и (2. III) на диаграммах меняется при изменении температуры и для различных сечений по воде подобно границам первого типа, так как это связано с растворимостью  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в воде. Следовательно, рассматриваемые линии являются *границами насыщения*.

Разнотипность границ выражена в том, что на диаграммах они образуют независимые системы линий, перекрывающие друг друга, что и составляет первую особенность используемых нами диаграмм.

<sup>1</sup> Наличие мономинерального поля боросиликата-Х в пределах узкой зоны вдоль его границы с силикатом (см. табл. 4) является следствием переменного состава этой фазы, "поглощающей" некоторый избыток осадителя; запись границы (3. II) сделана для условно постоянно стехиометрического соединения  $L_2 S_3 B$ .

Второй особенностью, полностью вытекающей из первой, является наличие на диаграммах полей устойчивости с различным числом фаз: трех-, двух- и однофазных (не считая жидкой фазы, неизменно добавляющейся к каждому из равновесий). Поля с одинаковым числом фаз группируются в зоны, разделенные границами второго и третьего типов. Этот факт требует объяснения с точки зрения правила фаз.

Наиболее логичной нам представляется трактовка, связывающая осаждение растворимых компонентов и появление избыточных фаз с инертностью-подвижностью компонентов, что предполагает использование понятия открытой системы<sup>1</sup>. В самом деле, хотя в каждой точке систему изучали в закрытых условиях: объем фиксирован объемом автоклава, массы всех компонентов заданы и ее состояние по теореме Дюгема [12] определяется двумя независимыми параметрами —  $T$  и  $P$ , тем не менее вся совокупность точек, нанесенная на диаграмму, представляет собой модель открытой системы. Раствор при этом может рассматриваться как внешняя среда по отношению к твердым фазам. (Именно так мы рассматриваем природные ассоциации, образовавшиеся с участием гидротерм, поскольку сами растворы уже не присутствуют на месте произведенных ими гидротермальных продуктов.) В этом случае двумя независимыми параметрами следует считать  $T$  и  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ , поскольку давление задается количеством воды и связано с химическим потенциалом воды зависимостью  $(\mu_{\text{H}_2\text{O}})_P = \int_1^P (V_{\text{H}_2\text{O}})_T dP_{\text{H}_2\text{O}}$  [4]. К описанию фазовых отношений, таким образом, применим вариант правила фаз Гиббса, используемый в открытых системах [3].

При разделении общего числа независимых параметров системы на две группы — экстенсивные и интенсивные — их сумма связывается с числом компонентов соотношением:

$$f_{\text{ex}} + f_{\text{in}} = k + 2.$$

Правило фаз Гиббса может быть выражено уравнением:

$$f_{\text{in}} = k + 2 - f_{\text{ex}}.$$

Поскольку число экстенсивных параметров должно быть по крайней мере равно числу фаз:

$$f_{\text{ex}} \geq \Phi,$$

правило фаз приобретает вид:

$$f_{\text{in}} \leq k + 2 - \Phi.$$

Двух последних неравенств вполне достаточно, чтобы описать фазовые соотношения в нашей системе. Количество компонентов всегда одинаково — за вычетом воды оно составляет три, следовательно, общее число независимых параметров постоянно ( $k + 2$ ), и изменение числа фаз можно объяснить только перераспределением параметров между двумя группами — экстенсивными и интенсивными.

Тогда в трехфазных зонах, где твердые фазы находятся в равновесии с растворами постоянного состава, независимые параметры распределяются по группам следующим образом:

$$\begin{cases} f_{\text{ex}} \geq 3. (m_{\text{La}_2\text{O}_3}, m_{\text{SiO}_2}, m_{\text{B}_2\text{O}_3}) \\ f_{\text{in}} \leq 3 + 2 - 3 = 2 (T, \mu_{\text{H}_2\text{O}}). \end{cases}$$

В двухфазных полях твердые фазы находятся в равновесии с растворами, в которых концентрация двух компонентов всегда постоянна, в то время как концен-

<sup>1</sup> Представленные автором диаграммы являются обычными фазовыми диаграммами в координатах экстенсивных параметров — масс всех четырех компонентов. Рассматриваемые изменения числа фаз связаны различной растворимостью  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в фазе переменного состава — растворе; и уменьшение числа фаз против максимального (три твердые и одна жидкая) отражает появление внутренних степеней свободы системы. —Прим. ред.

трация третьего меняется. При  $700^{\circ}\text{C}$  в двухфазных полях постоянной остается концентрация  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , а меняется только концентрация  $\text{B}_2\text{O}_3$ :

$$\begin{cases} f_{\text{ex}} \geq 2 (m_{\text{La}_2\text{O}_3}, m_{\text{SiO}_2}) \\ f_{\text{in}} \leq 3 + 2 - 2 = 3 (T, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{B}_2\text{O}_3}) \end{cases}$$

Наконец, в мономинеральной зоне одна твердая фаза равновесна с раствором переменного состава по двум компонентам —  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ :

$$\begin{cases} f_{\text{ex}} \geq 1 (m_{\text{La}_2\text{O}_3}) \\ f_{\text{in}} \leq 3 + 2 - 1 = 4 (T, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{SiO}_2}, \mu_{\text{B}_2\text{O}_3}) \end{cases}$$

Необходимо добавить, что увеличение количества фаз на 1 на линиях реакций одновременно сопровождается "закреплением" концентрации одного из компонентов раствора, так как линии реакций проходят по изоконцентраатам с уменьшением числа интенсивных параметров на единицу.

Представленные неравенства показывают, что фазовые равновесия в рассматриваемой системе можно объяснить переходом  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  из инертного состояния (когда они задают их массы) во вполне подвижное (факторами состояния являются химические потенциалы этих компонентов). Режим инертности-подвижности  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  зависит от соотношения их масс в системе, и изменение режима осуществляется через растворимости этих компонентов. Компонент  $\text{La}_2\text{O}_3$ , не обладающий заметной растворимостью при изученных условиях, во всех случаях остается инертным.

Нетрудно представить, что при достаточно большом избытке воды  $\text{La}_2\text{O}_3$  может полностью перейти в раствор, т.е. будет достигнута эвтоника, а вся система сведется к внешней среде (твердых фаз не будет). В этом теоретическом случае:

$$\begin{cases} f_{\text{ex}} \geq 0 \\ f_{\text{in}} \leq 3 + 2 - 0 = 5 (T, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{B}_2\text{O}_3}, \mu_{\text{SiO}_2}, \mu_{\text{La}_2\text{O}_3}) \end{cases}$$

В приложении к природным системам это процесс полного выщелачивания, аналогичный образованию карстовых пустот.

Наоборот, при уменьшении количества воды до такой величины, когда оно станет соизмеримым со стехиометрией гидроокиси, вода становится инертным компонентом; ее масса определяет фазовые равновесия в системе с неизбежным увеличением числа фаз за счет продуктов дегидратации. Следовательно, вода уже не является внешней средой, система становится закрытой, и ее состояние определяется только независимыми параметрами  $T$  и  $P$ :

$$\begin{cases} f_{\text{ex}} \geq 4 (m_{\text{La}_2\text{O}_3}, m_{\text{SiO}_2}, m_{\text{B}_2\text{O}_3}, m_{\text{H}_2\text{O}}) \\ f_{\text{in}} \leq 4 + 2 - 4 (T, P) \end{cases}$$

Дополнительным интересным аспектом рассматриваемых диаграмм, на наш взгляд, является то, что они моделируют открытую систему через сумму статических равновесных состояний и поэтому являются одновременно моделями метасоматических колонок с экспериментально воспроизведенными локальными равновесиями в каждой точке диаграмм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А.И., Журавлева В.Н., Иванов И.Б., Щербина В.В. Редкоземельные элементы и их месторождения. М., Госгеолтехиздат, 1959.
2. Григорьев А.П., Некрасов И.Я. Гидротермальный синтез минералов людвигит-вонсенитового ряда. — Докл. АН СССР, 1963, 151, № 3.
3. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
4. Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., "Наука", 1968.

5. *Минеев Д.А.* Лантаноиды в рудах. М., "Наука", 1974.
6. *Невский В.А., Гинзбург А.И., Козлова П.С. и др.* Геология постмагматических ториево-редкометалльных месторождений. Атомиздат, 1972.
7. *Некрасова Р.А.* Оценка растворимостей в гидротермальной системе. — Докл. АН СССР, 1975, 222, № 3.
8. *Некрасова Р.А.* Графический метод оценки растворимостей в гидротермальной системе. Сообщение 2.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М., "Наука", 1976.
9. *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° и 1000 атм. — В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М., "Наука", 1973.
10. *Некрасова Р.А., Каширцева Г.А.* Влияние относительного количества воды на фазовые равновесия в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М., "Наука", 1975.
11. *Некрасова Р.А., Ступаков Е.П.* Исследование кинетики реакций в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и моделирование механизма процессов на аналоговой вычислительной машине. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М., "Наука", 1975.
12. *Пригожин И., Дефай Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск, "Наука", 1966.
13. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 2. М., ИЛ, 1963.
14. *Циклис Д.С., Мушкина Е.В., Шендерей Л.И.* Фазовые равновесия в системе этилен — вода при высоких давлениях и температурах. — ИФЖ, 1958, 1, № 8.
15. *Gulbransen E.A., Andrew K.F.* Rate of oxidation of three nickel-chromium heater alloys between 500°C and 900°C. — J. Electroch. Soc., 1954, 101, N 4.
16. *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. 24<sup>th</sup> Intern. Geol. Congress, section 14, Montreal, 1972.
17. *Wagner C., Zimens K.E.* Die Oxidationsgeschwindigkeit von Nickel bei kleinen Zusätzen von Chrom und Mangan. — Acta Chem. Scand., 1947, 1, N 6.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ МАГМ

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема кристаллизации и дифференциации основных магм — одна из важнейших в петрологии. Накопленные за последнее время полевые и экспериментальные данные позволили петрологам установить ряд важных эффектов, объясняющих многие закономерности формирования магматических серий горных пород основного и ультраосновного состава [4, 7, 16, 27, 29, 30, 32, 53]. Х. Куно [35] обнаружил, что серии щелочных и толеитовых базальтов характеризуются достаточно выдержанными соотношениями  $\text{SiO}_2$  к  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ . На диаграмме, составленной в таких координатах, граница между этими сериями определяется постоянным соотношением  $\text{SiO}_2 : (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \approx 12-13$ , которому соответствуют высокоглиноземистые базальты. Серии щелочных пород отличаются более низким значением этого отношения ( $\approx 5-10$ ).

Анализ закономерностей дифференциации может оказаться более эффективным, если будет известен температурный режим формирования серий магматических пород на одном уровне глубинности ( $P \approx \text{const}$ ). Это очевидно, так как снижение температуры — главный фактор кристаллизационной дифференциации. Поэтому поиск возможности определения температуры кристаллизации каждой конкретной магматической породы явился задачей этого исследования.

Существуют несколько расчетных способов оценки температуры и давления, при которых кристаллизовались основные и ультраосновные породы [1, 13, 15, 20, 24, 34, 37, 42, 44 — 46, 48, 49].

В этой работе мы предприняли попытку вывести ряд уравнений и диаграмм для оценки температур ликвидуса и субсолидуса основных и ультраосновных пород. Эти оценки используются в дальнейшем для установления некоторых общих закономерностей дифференциации и кристаллизации магм основного состава.

Связь расплава с составом кристаллизующейся из него равновесной фазы определяется уравнением Ван-Лаара<sup>1</sup>:

$$\ln a_i^{\text{Liq}} = \ln a_i^{\text{Min}} + \frac{\Delta H_i^0}{R} (1/T_0 - 1/T), \quad (1)$$

$$a_i = X_i \gamma_i. \quad (2)$$

<sup>1</sup> Приняты следующие условные обозначения:  $X_i^*$  — молярная доля компонента  $i$  в реальном котектическом расплаве;  $X_i^0$  — молярная доля компонента  $i$  в идеальном котектическом расплаве;  $\gamma_i^*$  — условный коэффициент активности, равный  $X_i/X_i^0$ ;  $a_i^{\text{Liq}}$  — активность компонента  $i$  в расплаве;  $T$  — температура,  $^{\circ}\text{K}$ ;  $T_0$  — температура плавления данного чистого вещества;  $t_0$  — температура,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta H_i^0$  — теплота плавления чистого вещества;  $G_i^{e*}$  — избыточная парциальная молярная свободная энергия Гиббса (условная величина, связанная с  $\gamma_i^*$ );  $X_{\text{NaAlSi}_{1+n}\text{O}_{4+2n}}^*$  — молярная доля  $Ab$  или  $Ne$  в расплаве;  $X_{\text{Mg}}^{\text{rock}}$  — молярная доля  $Mg$  в породе.

Символы минералов:  $Ab$  — альбит;  $Am$  — амфибол;  $An$  — анортит;  $Bi$  — биотит;  $Cd$  — корунд;  $Cor$  — кордиерит;  $Ca-Cpx$  — клинопироксен;  $Di$  — диопсид;  $En$  — энстатит;  $Fo$  — феррерит;  $Fs$  — ферросилинг;  $Fsp$  — щелочной полевошпат;  $Gr$  — гранат;  $Hem$  — гематит;  $Il$  — ильменит;  $Liq$  — жидкость;  $Min$  — минерал;  $Mt$  — магнетит;  $Ne$  — нефелин;  $Oi$  — оливин;  $Opx$  — ортопироксен;  $Pyr$  — пироп;  $Qtz$  — кварц;  $Ru$  — рутил;  $Sp$  — шпинель;  $Wt$  — востит.

Если выделяющийся из расплава минерал имеет постоянный состав, то уравнение (1) упростится:

$$\ln a_i^{Liq} = \frac{\Delta H_i}{R} (1/T_0 - 1/T). \quad (3)$$

При  $\Delta H_i = \text{const}$  зависимость  $\ln a_i^{Liq}$  от  $1/T$  линейная; расплав в этом случае приближается к идеальному раствору, т.е.  $\gamma_i = 1$  и

$$\ln X_i^{Liq} = \frac{\Delta H_i^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (4)$$

По формуле (4) можно термодинамически обработать экспериментальные диаграммы плавкости в различных сложных системах, не содержащих изоморфные твердые смеси. Если зависимость  $\ln a_i$  от  $1/T$  окажется универсальной, то ее можно будет использовать для расчета теплот плавления чистых компонентов по формуле:

$$\Delta H_i^0 = \frac{TT_0 R \ln X_i^{Liq}}{T - T_0} \quad (5)$$

и далее перейти к расчету диаграмм — минералогических термометров. Для этого необходимо найти такое общее выражение  $X_i^{Liq}$ , которое бы не зависело от молекулярного состава системы. Это выражение можно представить как долю атомов, приходящихся на соединение (компонент)  $i$ , отнесенных к общему числу атомов в данной системе ( $S$ ) —  $(\Sigma A_s = \Sigma A_i + \Sigma A_j)$ :

$$X_i^{Liq} = \frac{\sum_i A_i}{(\sum_j A_j + \sum_i A_i)},$$

т.е.

$$X_i^{Liq} = \frac{\sum_i A_i}{\sum_s A_s}. \quad (6)$$

Если расплав не является идеальной смесью, то и в этом случае термодинамическая обработка экспериментальных данных позволяет определить величины коэффициентов активности и вычислить изменение величины  $\Delta H_i$  в зависимости от состава расплава и температуры.

#### СИСТЕМА ОЛИВИН — РАСПЛАВ

Рассмотрим сначала системы плавкости, не содержащие железо. В табл. 1 приведены данные по составу различных систем и температурам выделения на ликвидусе форстерита. Кроме того, в ней даны значения некоторых параметров состава этих систем. В табл. 2 приведен пример расчета доли форстеритового компонента в расплаве сложного состава.

На диаграмму рис. 1 по данным табл. 1 нанесены значения  $-\lg X_{Fo}^{Liq}$  против обратной температуры ( $10^3/T$ ). Между этими параметрами существует достаточно четкая линейная связь лишь для систем, не содержащих Na. Это значит, что данные расплавы близки по своим свойствам к идеальным растворам. Добавки щелочей (Na) вызывают отклонения от идеальности, которые можно оценить количественно. Для этого необходимо вычислить сначала величину  $\Delta H_{Mg_2SiO_4}^0$

Таблица 1  
Температура начала кристаллизации форстерита

№ пп	Система	Состав, вес. %	t, °C	10 <sup>3</sup>
				(t + 273)
1	Fo-Cor	Fo <sub>36</sub> Cor <sub>64</sub>	1420	0,591
2		Fo <sub>50</sub> Cor <sub>50</sub>	1400	0,598
3	Fo-An-Qz	Fo <sub>28</sub> An <sub>50</sub> Qz <sub>22</sub>	1260	0,652
4		Fo <sub>33</sub> An <sub>57</sub> Qz <sub>10</sub>	1320	0,628
5	Fo-Di	Fo <sub>40</sub> Di <sub>60</sub>	1600	0,534
6		Fo <sub>30</sub> Di <sub>70</sub>	1550	0,549
7		Fo <sub>20</sub> Di <sub>80</sub>	1450	0,580
8		Fo <sub>14</sub> Di <sub>86</sub>	1400	0,598
9	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	56 : 16,5 : 27,5	1700	0,507
10	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	25 : 24 : 51	1370	0,609
11	Fo-Qz	Fo <sub>100</sub>	1890	0,462
12		Fo <sub>90</sub> Qz <sub>10</sub>	1850	0,471
13		Fo <sub>80</sub> Qz <sub>20</sub>	1735	0,498
14		Fo <sub>70</sub> Qz <sub>30</sub>	1610	0,531
15	Fo-Ab-Di	Fo <sub>2,5</sub> Ab <sub>97,5</sub>	1100	0,728
16		Fo <sub>14</sub> Ab <sub>18,5</sub> Di <sub>67,5</sub>	1355	0,614
17		Fo <sub>10</sub> Ab <sub>50</sub> Di <sub>40</sub>	1300	0,636
18		Fo <sub>8</sub> Ab <sub>69</sub> Di <sub>23</sub>	1265	0,650
19		Fo <sub>5</sub> Ab <sub>86</sub> Di <sub>9</sub>	1195	0,681
20	Di-Fo-Pyr	Di <sub>46,5</sub> Fo <sub>5</sub> Pyr <sub>48,5</sub>	1490	0,567
21		Di <sub>44</sub> Fo <sub>10</sub> Pyr <sub>46</sub>	1495	0,566
22		Di <sub>41</sub> Fo <sub>15</sub> Pyr <sub>44</sub>	1515	0,559
23		Di <sub>36</sub> Fo <sub>10</sub> Pyr <sub>54</sub>	1500	0,564
24	Di-Fo	Di <sub>88</sub> Fo <sub>12</sub>	1388	0,602
25		Di <sub>78</sub> Fo <sub>22</sub>	1480	0,570
26		Di <sub>80</sub> Fo <sub>20</sub>	1470	0,574
27	Di-Fo-Qz	Di <sub>60</sub> Fo <sub>25</sub> Qz <sub>15</sub>	1411	0,594
28		Di <sub>78</sub> Fo <sub>12</sub> Qz <sub>10</sub>	1390	0,601
29	Di-Pyr	Di <sub>50</sub> Pyr <sub>50</sub>	1450	0,580
30		Di <sub>80</sub> Pyr <sub>20</sub>	1375	0,607
31	Ne-Di	Ne <sub>62</sub> Di <sub>38</sub>	1200	0,679
32		Ne <sub>32</sub> Di <sub>68</sub>	1250	0,657
33		Ne <sub>20</sub> Di <sub>80</sub>	1295	0,638
34		Ne <sub>60</sub> Di <sub>40</sub>	1185	0,686
35	Ne-Di-Qz	Ne <sub>59</sub> Di <sub>28</sub> Qz <sub>12</sub>	1140	0,708
36	Fo-Cor-Ab	Fo <sub>12</sub> Cor <sub>30</sub> Ab <sub>58</sub>	1300	0,636

в безщелочных расплавах. На основе линейной связи  $\log_{10} X_{Fo}^*$  и  $1/T$  (см.рис.1) по формуле (5) мы рассчитали теплоту плавления  $Fo$ :

$$\Delta H_{Mg_2SiO_4}^0 = 14\,232 \text{ кал/моль.} \quad (7)$$

Уравнение связи  $X_{Mg_2SiO_4}^0$  с обратной температурой имеет вид:

$$\log_{10} X_{Mg_2SiO_4}^0 = 1,299 - 2811/T. \quad (8)$$

$X_{Fo}^*$	$-\lg X_{Fo}^*$	$\gamma_{Fo}^*$	$X_{Na}^*$	$X_{Ne(Ab)}$	$Y$
0,512	0,290	1,0	-	-	0,244
0,467	0,330	1,0	-	-	0,298
0,290	0,538	1,0	-	-	0,133
0,341	0,467	1,0	-	-	0,161
0,621	0,207	1,0	-	-	0,302
0,554	0,256	1,0	-	-	0,268
0,489	0,311	1,0	-	-	0,234
0,448	0,349	1,0	-	-	0,214
0,647	0,189	1,0	-	-	0,498
0,437	0,359	1,0	-	-	0,205
1,000	0	1,0	-	-	0,500
0,899	0,046	1,0	-	-	0,442
0,800	0,097	1,0	-	-	0,386
0,698	0,156	1,0	-	-	0,332
0,025	1,600	0,157	0,075	0,975	0,011
0,378	0,422	1,010	0,15	0,195	0,180
0,237	0,625	0,733	0,040	0,514	0,112
0,157	0,804	0,472	0,054	0,702	0,073
0,086	1,066	0,280	0,066	0,858	0,036
0,471	0,327	1,0	-	-	0,224
0,500	0,301	1,0	-	-	0,239
0,530	0,276	1,0	-	-	0,254
0,514	0,289	1,0	-	-	0,245
0,442	0,355	1,0	-	-	0,207
0,501	0,300	1,0	-	-	0,241
0,487	0,312	1,0	-	-	0,198
0,481	0,318	1,0	-	-	0,220
0,450	0,347	1,0	-	-	0,089
0,449	0,348	1,0	-	-	0,229
0,393	0,405	1,0	-	-	0,202
0,128	0,892	0,554	0,091	0,637	0,062
0,233	0,633	0,822	0,048	0,336	0,112
0,276	0,559	0,861	0,030	0,210	0,133
0,135	0,871	0,584	0,088	0,616	0,065
0,094	1,027	0,461	0,085	0,595	0,045
0,193	0,714	0,595	0,045	0,585	0,134

На диаграмме рис. 1 точки составов систем с  $Na_2O$  лежат правее прямой, которая описывается этим уравнением. Это значит, что при  $X_{Fo}^0 = \text{const}$  значения температуры кристаллизации  $Fo$  из щелочного расплава выше, чем из любой другой магмы, не содержащей щелочь. Такое повышение температуры выделения форстерита на котектиках систем со щелочами обусловлено эффектом кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах сухих силикатных систем [6]. С точки зрения термодинамики таких расплавов, этот эффект может быть объяснен значительными отклонениями их от идеальных растворов и, как след-

Таблица 2  
Пример расчета доли оливинового компонента

Минерал	Вес. %	Мол. вес	Мол. колич., x 1000	Mg
NaAlSiO <sub>4</sub>	59	142,02	415	0
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	28	216,52	129	129
SiO <sub>2</sub>	13	60,06	216	0
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>				129
$X_{Mg_2SiO_4}^{Liq} = 3,5 \text{ Mg}; \sum A_i = 451 : 4843 = 0,093$				

ствие, более высокотемпературной гетерогенизацией. Мёрой этого отклонения, как известно, служит коэффициент активности  $\gamma_i$  компонента  $i$  или его избыточная парциальная молярная свободная энергия Гиббса:

$$G_i^e = RT \ln \gamma_i \quad (9)$$

Из имеющихся экспериментальных данных трудно вычислить непосредственно коэффициент активности Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в сложных системах. Поэтому мы попытались найти эквивалент этой величины – условный коэффициент активности  $F_0$  в расплаве:

$$\gamma_{Mg_2SiO_4}^* = \left[ \frac{X_{Mg_2SiO_4}^0}{X_{Mg_2SiO_4}^*} \right]^{Liq} = \exp \left[ \frac{(G_{F_0}^e)^*}{RT} \right]^{Liq} \quad (10)$$

где  $X_{Mg_2SiO_4}^*$  – молярная доля форстеритового компонента в расплаве, содержащем щелочи, а  $X_{Mg_2SiO_4}^0$  – в расплаве без щелочей, зависимость которой от  $T$  описывается уравнением (8). Если это уравнение преобразовать и подставить в (10), то получим:

$$\gamma_{Mg_2SiO_4}^* = \frac{\exp_{10}(1,299 - 2811/T)}{X_{Mg_2SiO_4}^*} \quad (11)$$

где

$$G_{Mg_2SiO_4}^e = RT \ln \gamma_{Mg_2SiO_4}^* \quad (12)$$

В табл. 1 приведены рассчитанные по уравнению (11) значения условных коэффициентов активности форстеритового компонента в расплавах со щелочами. Они отражают степень отклонения систем от идеальных расплавов при каждой данной температуре. Если эти величины действительно имеют такой физический смысл, то они должны находиться в четкой зависимости от температуры и состава системы.

На диаграммах рис. 2, составленных по данным табл. 1, иллюстрируется эта зависимость. Неожиданным для нас оказалось то, что степень отклонения котектических расплавов от идеальности в альбитсодержащих системах выше, чем в нефелинсодержащих. Однако зависимость величин  $\gamma_{Mg_2SiO_4}^*$  и  $(G_{Mg_2SiO_4}^e)^*$  от содержания в котектических ассоциациях молекул NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> или NaAlSiO<sub>4</sub> ока-

Si	O	Na	Al	Ca	Сумма
415	1660	415	415	0	2905
258	774	0	0	129	1290
216	432	0	0	0	648
64,5	258	-	-	-	4843

залась универсальной, что видно на диаграмме рис. 2. Эта зависимость описывается степенным рядом:

$$\gamma_{Mg_2SiO_4}^* = (1,00051 - 0,1806X - 0,49561X^2 - 3,06639X^3 + 6,08234X^4 - 3,3072X^5) 10^{-1}, \quad (13)$$

где  $X$  — мольная доля  $Ab$  или  $Ne$  в системе.

Рассмотрим данные по плавлению фаялита в простых системах, не содержащих магний. В табл. 3 приведены составы таких систем и значения температуры плавления в них фаялита на котектиках.

На диаграмме рис. 1 показана линейная зависимость логарифма мольной доли фаялитового компонента  $\lg X_{Fe_2SiO_4}^0$  от обратной температуры. Эта зависимость описывается уравнением:

$$\lg X_{Fe_2SiO_4}^0 = 6,054 - 8943/T. \quad (14)$$

Следовательно расплавы, даже щелочные, по своим свойствам близки к идеальным со средней теплотой плавления фаялита:

$$\Delta H_{Fe_2SiO_4}^0 = 29\,670 \text{ кал/моль}. \quad (15)$$

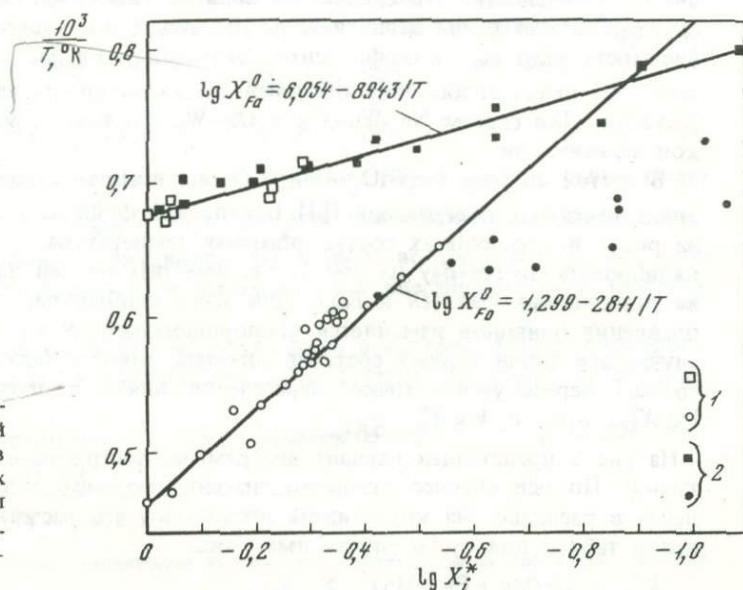


Рис. 1. Зависимость логарифма мольных долей форстерита и фаялита в котектических расплавах от обратной температуры  
1 — системы, не содержащие щелочей; 2 — системы со щелочами

Таблица 3  
Температура начала кристаллизации фаялита

№ пп	Система	Состав, вес. %	10 <sup>3</sup>	
			(t + 273)	t, °C
1	Ab-Fa	Ab <sub>80</sub> Fa <sub>20</sub>	0,744	1070
2		Ab <sub>70</sub> Fa <sub>30</sub>	0,733	1090
3		Ab <sub>60</sub> Fa <sub>40</sub>	0,723	1110
4		Ab <sub>50</sub> Fa <sub>50</sub>	0,717	1120
5		Ab <sub>40</sub> Fa <sub>60</sub>	0,712	1130
6		Ab <sub>30</sub> Fa <sub>70</sub>	0,707	1140
7		Ab <sub>20</sub> Fa <sub>80</sub>	0,695	1165
8		Ab <sub>10</sub> Fa <sub>90</sub>	0,686	1185
9		Ab <sub>4</sub> Fa <sub>96</sub>	0,680	1196
10	Qz-Ne-Wu	Qz <sub>56</sub> Ne <sub>26</sub> Wu <sub>18</sub>	0,728	1100
11		Qz <sub>60</sub> Ne <sub>32</sub> Wu <sub>8</sub>	0,798	980
12		Qz <sub>22</sub> Ne <sub>57</sub> Wu <sub>21</sub>	0,755	1050
13		Qz <sub>25</sub> Ne <sub>36</sub> Wu <sub>39</sub>	0,728	1100
14		Qz <sub>24</sub> Ne <sub>12</sub> Wu <sub>64</sub>	0,702	1150
15		Qz <sub>42</sub> Ne <sub>8</sub> Wu <sub>50</sub>	0,702	1150
16		Qz <sub>43</sub> Ne <sub>45</sub> Wu <sub>12</sub>	0,785	1000
17	Qz <sub>59</sub> Ne <sub>35</sub> Wu <sub>6</sub>	0,798	980	
18	Qz-Wu-Cd	Qz <sub>40</sub> Wu <sub>48</sub> Cd <sub>12</sub>	0,695	1165
19		Qz <sub>26</sub> Wu <sub>66</sub> Cd <sub>8</sub>	0,683	1190
20		Qz <sub>34</sub> Wu <sub>56</sub>	0,678	1200
21	Qz <sub>25</sub> Wu <sub>67</sub> Cd <sub>8</sub>	0,674	1210	
22	Qz-Fa	Qz <sub>38</sub> Fa <sub>62</sub>	0,688	1180
23		Qz <sub>62</sub> Fa <sub>38</sub>	0,677	1205

Эта цифра на ~7,6 ккал больше той (22030 кал), которая приводится в справочнике Р.А. Роби и Д.Р. Валдбаума [47]. При общей линейной зависимости  $\log X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^0$  от  $10^3/T$  в системе Fa-Ab намечается знакопеременное отклонение от идеальности. Это следует из величин условных коэффициентов активности, рассчитанных для этой системы. В табл. 3 и на диаграммах рис. 3 видна зависимость условных коэффициентов активности  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  в расплаве от его состава: она имеет слабый знакопеременный характер отклонения от идеального раствора. Для систем Ne-Wu-Qz и Qz-Wu-Cd нам не удалось найти столь четкой зависимости.

В чистой системе  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  плавление осуществляется в соответствии с известной диаграммой Н.И. Боузна и И.Ф. Шерера, которая представлена на рис. 4 в координатах состав-обратная температура. С ее помощью можно откалибровать диаграмму на рис. 1, т.е. наметить на ней линии постоянного состава равновесных фаз (Ol и Liq). Для этого необходимо допустить, что теплота плавления оливинов изменяется пропорционально их магнезиальности. В этом случае все линии равных составов оливина, равновесного с расплавом данного состава, пересекутся в точке пересечения линий температурных зависимостей  $\log X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^0$  и  $\log X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^0$ .

На рис. 5 представлен вариант диаграммы, построенной при сделанном допущении. По оси абсцисс отложено значение мольной доли оливинового компонента в расплаве (на котектике). Это значит, что расчетная формула, приведенная в табл. 2 для этого случая, имеет вид:

$$X_{\text{Ol}}^* = 3,5(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}) : \sum_i A_i \quad (16)$$

в простых системах по экспериментальным данным [10]

$X_{Fa}^*$	$-\log X_{Fo}^*$	$1/\gamma_{Fa}^*$	$X_{Na}^*$	$X_{Ab(Ne)}^*$	$\frac{Fe}{1/2 O_2}$
0,142	0,8316	0,565	0,0656	0,852	0,069
0,229	0,6409	0,726	0,0593	0,771	0,108
0,310	0,5010	0,816	0,0525	0,678	0,150
0,409	0,3884	0,933	0,0454	0,590	0,195
0,509	0,2932	1,048	0,0376	0,489	0,245
0,617	0,2095	1,146	0,0293	0,381	0,300
0,734	0,1314	1,064	0,0203	0,264	0,360
0,862	0,065	1,038	0,0106	0,137	0,426
0,943	0,025	1,005	0,042	0,056	0,470
0,191	0,418	0,546	0,0399	0,279	0,088
0,081	1,092	0,980	0,046	0,328	0,037
0,227	0,644	1,133	0,091	0,638	0,111
0,462	0,336	1,322	0,061	0,431	0,227
0,872	0,060	1,461	0,023	0,165	0,439
0,634	0,198	1,062	0,014	0,102	0,304
0,124	0,907	1,148	0,067	0,471	0,058
0,060	1,223	0,726	0,050	0,356	0,027
0,595	0,225	0,863	0	0	0,283
0,910	0,041	1,031	0	0	0,455
0,908	0,042	0,928	0	0	0,448
0,588	0,032	0,873	0	0	0,466
0,603	0,220	0,757	0	0	0,245
1,000	0	1,000	0	0	0,500

При  $X_{Ol}^{Liq} > 0,4$  вычисленную величину можно использовать непосредственно для оценки температуры кристаллизации котектической смеси. Для высокомагнезиальных систем при  $X_{Ol}^{Liq} < 0,4$  и наличии в них щелочей следует вводить поправку на условный коэффициент активности. Для этого можно рассчитать нормативный  $Ab^1$  в системе и по формуле (13) вычислить величину  $\gamma_{Mg_2SiO_4}^*$ . Далее необходимо вычислить величину  $\gamma_{(Mg, Fe)_2SiO_4}^*$  и по формуле

$$X_{(Mg, Fe)_2SiO_4}^0 = X_{(Mg, Fe)_2SiO_4}^* \cdot \gamma_{(Mg, Fe)_2SiO_4}^* \quad (17)$$

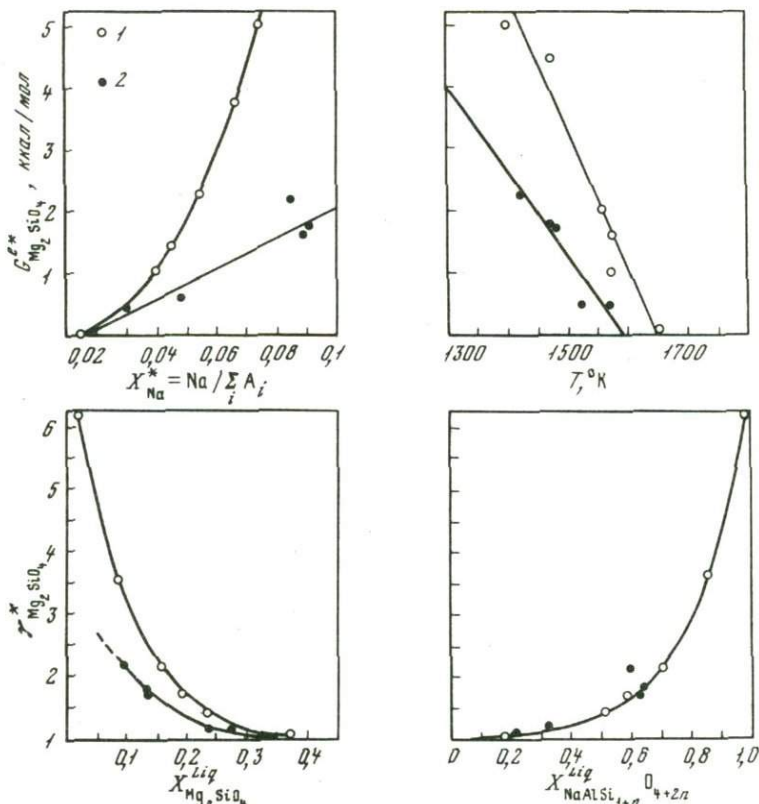
найти значение мольной доли оливина в идеальной смеси. Эти поправки имеет смысл делать для систем с  $X_{Mg}^{Ol} > 0,7$ . При снижении магнезиальности смеси условный валовой коэффициент активности  $Ol$  в расплаве приближается к 1 либо носит знакопеременный характер, и необходимость внесения на него поправок исчезает.

Зная магнезиальность  $Ol$  и его мольную долю в системе, можно определить температуру кристаллизации магмы при атмосферном давлении. Рассмотрим

<sup>1</sup>Расчет мольной доли нормативного  $Ab$  легко провести по формуле:

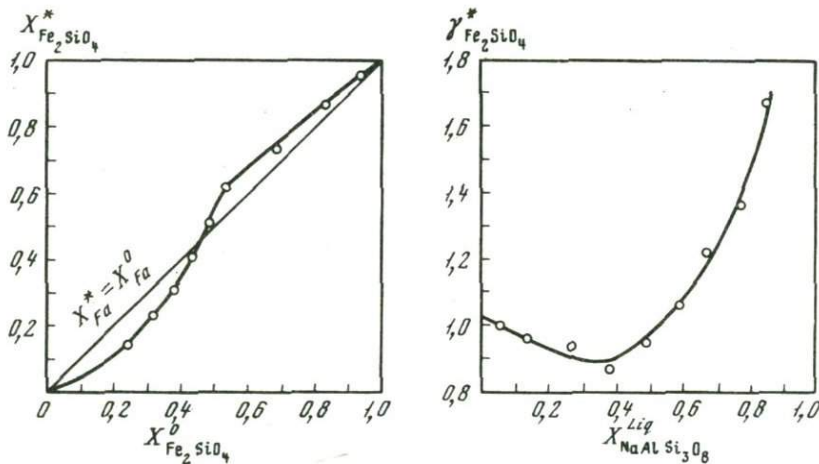
$$X_{Ab} = \frac{Na_2O}{SiO_2 + TiO_2 + Fe_2O_3 - Al_2O_3 - 4Na_2O - 4K_2O},$$

где окислы приведены к молекулярным количествам путем деления вес. % на молекулярный вес.



Р и с. 2. Зависимость величин  $G_{Mg_2SiO_4}^*$  и  $\gamma_{Mg_2SiO_4}^*$  от температуры и состава котектических расплавов

1 — системы с альбитом; 2 — системы с нефелином

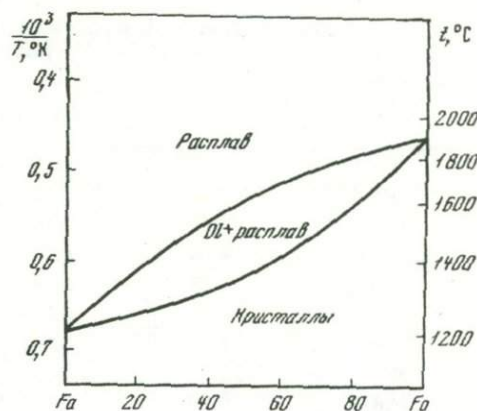


Р и с. 3. Зависимость условных активностей и коэффициента активности  $Fe_2SiO_4$  от состава расплава в системе  $Fa - Ad$  при атмосферном давлении

пример расчета температуры для пироксенового перидотита (обр. 94273) из Новой Зеландии, химический анализ которого и состав оливина приведены в работе Г.А. Челлис [21]. Последовательность этого расчета показана в табл. 4.

Температура  $1306^\circ C$  вполне реальна для кристаллизации перидотитового расплава, содержащего воду. Этот же состав перидотита в пересчете на сухой расплав должен кристаллизоваться при температуре  $1410^\circ C$ .

Р и с. 4. Диаграмма плавкости для системы  
 фаялит – форстерит, построенная по данным  
 Н.Л. Боуэна и Дж. Ф. Шерера



Р и с. 5. Связь логарифма мольной доли оливи-  
 на в котектическом расплаве с магнизиаль-  
 ностью  $Ol$  и обратной температурой при давлени-  
 и 1 атм

1 – стекло; 2 – оливин

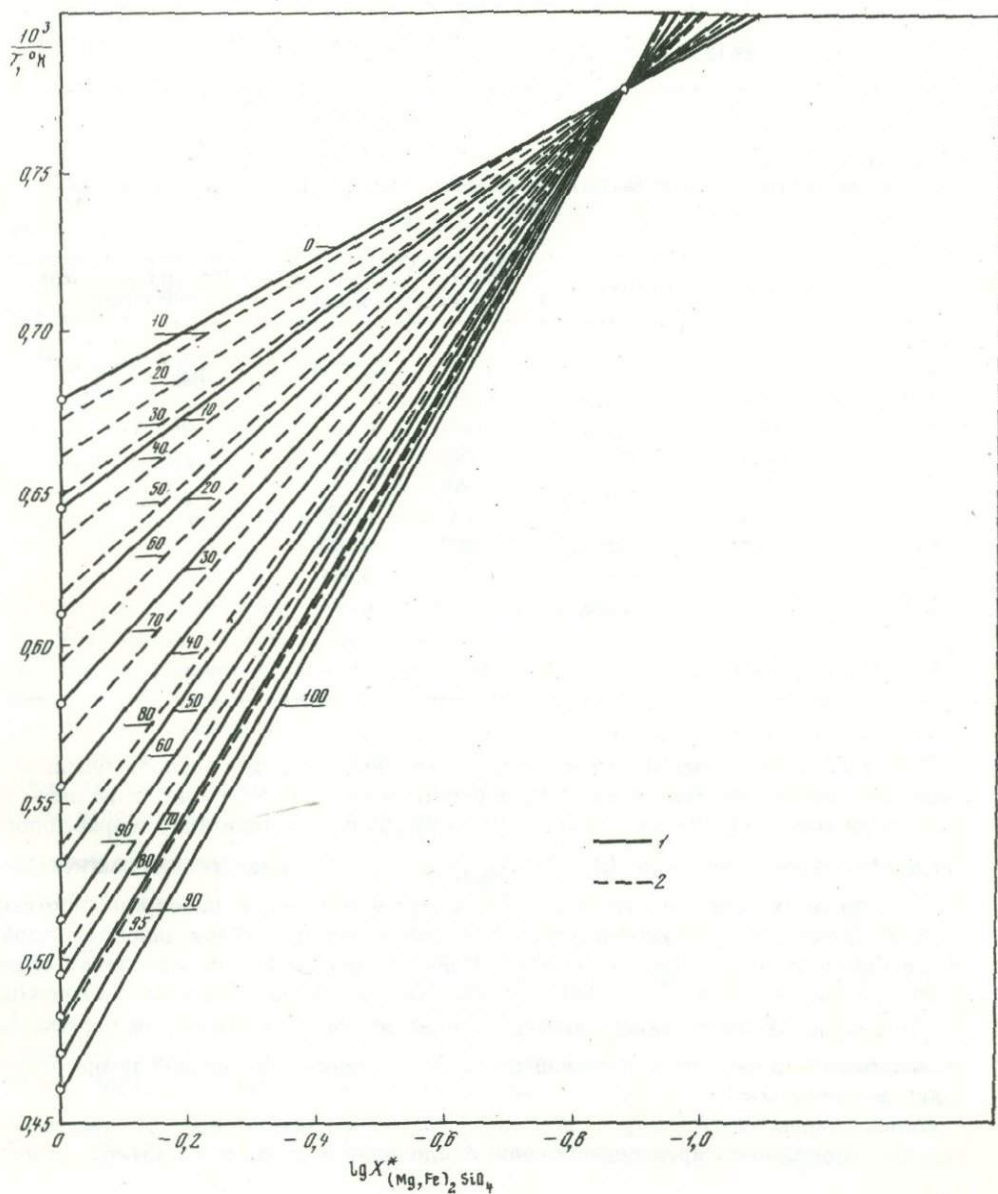


Таблица 4  
 Расчет мольной доли оливина в пироксеновом перидотите из Ред Хиллс,  
 Новая Зеландия

Оксиды	Вес. %	Мол. колич.	Число атомов	Параметры состава и температуры
SiO <sub>2</sub>	45,38	0,756	2,268	$X_{Ol}^* = 0,397$
TiO <sub>2</sub>	0,22	0,003	0,009	$\log X_{Ol}^* = -0,400$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	0,041	0,205	$X_{Mg_2SiO_4}^{Ol} = 0,875$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,78	0,017	0,085	$t_{min} = 1306^\circ C$
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,004	0,020	$t_{max} = 1410^\circ C$
FeO	3,08	0,041	0,082	
MgO	21,63	0,537	1,074	
MnO	0,10	0,001	0,002	
CaO	16,37	0,292	0,584	
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,003	0,009	
H <sub>2</sub> O	4,54	0,256	0,757	
Сумма	99,12	1,951	5,095	

Таблица 5  
 Расчет параметров состава базальта из Колумбия Ривер (США), содержащего оливин  
 с  $X_{Mg}^{Ol} = 0,825$  [48]

Оксиды	Вес. %	Мол. колич.	Число атомов	Число кислородов	Параметры состава и температура
SiO <sub>2</sub>	47,34	0,789	2,367	1,578	$X_{Mg}^{rock} = 0,610$
TiO <sub>2</sub>	0,83	0,013	0,039	0,026	$X_{Ol}^* = 0,291$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,96	0,176	0,880	0,528	$\log X_{Ol}^* = -0,536$
FeO	10,30	0,145	0,290	0,145	$t = 1249^\circ C$
MgO	9,44	0,234	0,468	0,234	
MnO	0,26	0,004	0,008	0,004	
CaO	11,24	0,200	0,400	0,200	
Na <sub>2</sub> O	1,56	0,025	0,075	0,025	
K <sub>2</sub> O	0,19	0,006	0,018	0,006	
Сумма	99,12	—	4,545	2,696	

При построении диаграммы на рис. 5 мы приняли, что теплота плавления оливинов разного состава в многокомпонентной системе постоянна и не зависит от концентрации *Ol* на котектике. Это допущение, по-видимому, справедливо лишь для крайних составов:  $0,15 > X_{Mg}^{Ol} > 0,85$ . В области средних магнезиальностей это допущение может оказаться недостаточным. Для проверки гипотезы воспользуемся экспериментальными данными [48] по плавлению базальтов. Мы выбрали из огромного числа этих данных лишь те, где на котектике определен состав оливина. На основе химических анализов рассчитаны величины  $\lg X_{Ol}^*$  и  $X_{Ab}$ . Пример такого расчета приведен в табл. 5, а результаты пересчетов 26 анализов — в табл. 6, где помещены также значения равновесной температуры и составы оливинов.

Сопоставление температур — экспериментальных и полученных по диаграмме рис. 5 — показывает преимущественное отклонение последних со знаком минус,

т.е. считываемые с диаграммы рис. 5 значения температуры ликвидуса базальтов занижены по сравнению с прямыми экспериментальными данными.

Подобные отклонения свидетельствуют о том, что теплота плавления оливинов разной магнезиальности зависит от состава системы. Если отбросить наибольшие отклонения ( $-\Delta t \geq 190^\circ\text{C}$ ) и рассчитать по методу наименьших квадратов связь  $\log X_{\text{Mg}}^*$  с  $\Delta t$ , то выявляется четкая линейная корреляция между этими параметрами:

$$\Delta t = (t_1 - t_0) = -(60 + 200 \log X_{\text{Ol}}^*) . \quad (18)$$

Эту зависимость можно учесть при использовании диаграммы на рис. 5 для оценки температур ликвидуса базальтов. Для этого необходимо величину  $\Delta t$  прибавить к значению  $t$ ,  $^\circ\text{C}$ , полученному по рис. 5. Например, по данным Д. Грина и А.Е. Рингвуда [29], дифференциация оливинового толеита сопровождается выделением кристаллов оливина при следующих параметрах ( $P = 9$  кбар):

$t$ , $^\circ\text{C}$	$\log X_{(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4}^*$	$X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}$	$t_1 + \Delta t$
1290	-0,513	0,872	1275
1250	-0,541	0,853	1252
1230	-0,604	0,833	1221

Величины  $t_1 + \Delta t$  рассчитаны по диаграмме рис. 5 и по уравнению (18). Очевидно, что сходимости значений расчетной и экспериментальной температур вполне удовлетворительная.

Температуру кристаллизации базальта можно определить аналитически, с помощью полинома. Если известен состав породы и магнезиальность оливина на ликвидусе, то

$$t(^\circ\text{C}) = 10^6 / b_{\text{Sol}} - 333 - 200 \log X_{\text{Ol}}^* , \quad (19)$$

где

$$b = 675,536 - 23,6382 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}} - 114,570764 \log X_{\text{Ol}}^* - 0,018646 (100 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}})^2 - 0,02796 (\log X_{\text{Ol}}^*) (100 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}})^2 + 0,000045 (100 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}})^3 \log X_{\text{Ol}}^* . \quad (20)$$

Известно, что температура плавления кислородных соединений и их смесей тем выше, чем больше величина соотношения металла к кислороду, т.е. чем меньше связей  $\text{Me}-\text{O}$ . Например, чем больше отношение  $\text{Mg} : \text{O}$  в системе, тем выше температура плавления соответствующего соединения. Для простых силикатных систем эти зависимости весьма четки. На рис. 6 по горизонтальной оси отложено соотношение  $\text{Me} : 1/2\text{O}_2$  для систем с *Fa* и *Fo* на котектике. Такая связь соотношения металл : кислород позволяет рассчитать диаграмму для систем с переменным отношением  $\text{Fe} : \text{Mg}$ . Для этого мы использовали диаграмму на рис. 4, по которой определили величины  $X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Liq}}$  и  $X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Sol}}$ , и нанесли их через 10 мол. % на диаграмму рис. 7 при  $\text{Mg} : 1/2\text{O}_2 = 0,5$  в зависимости от температуры. Изолинии составов *Ol* и стекла нанесены в соответствии с полученными на рис. 6 линейными зависимостями величины  $y = (\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}) : 1/2\text{O}_2$  от температуры.

Из табл. 6 видно, что  $t_2 - t_0$  очень малы и имеют разный знак. Средняя ошибка определения температуры по рис. 7 по сравнению с экспериментальными данными П. Редера [48] составляет  $\Delta \bar{t} = 2,077^\circ\text{C}$ , и величина  $t_2 - t_0$  не зависит от состава системы. Поэтому диаграмму рис. 7 можно непосредственно использовать для оценки температур ликвидуса базальтов. Необходимо лишь знать состав породы,

Т а б л и ц а 6

Сравнительные данные по температурам кристаллизации базальтов

№ обр.	$X_{Ab}$	$X_{Ol}$	$-\log X_{Ol}^*$	$X_{Mg}^{rock} \cdot 100$	$X_{Mg}^{Ol} \cdot 100$
Gl-C-71-45	0,049	0,437	0,357	26,2	57,9
Gl-C-71-44	0,018	0,437 <sup>7</sup>	0,360	38,9	70,0
P-340409-43	0,105	0,208	0,681	48,1	76,0
WRAB-39	0,046	0,311	0,507	55,0	(79,5)
WRAB-38	0,050	0,291	0,536	61,0	82,4
CA4-37	0,067	0,254	0,585	55,4	78,8
K30J-36	0,047	0,243	0,615	60,8	82,9
Gl-1868-35	0,015	0,381	0,419	63,1	82,5
4136-34	0,174	0,141	0,850	57,1	(81)
Gl-1050-32	0,032	0,844	0,074	26,4	(53)
Gl-1050-31	0,027	0,400	0,398	32,8	60,2
HAW-30	0,161	0,164	0,763	51,2	77,8
Gl-654-28	0,046	0,395	0,403	30,8	60,4
Gl-654-27	0,030	0,265	0,577	59,9	(82)
Gl-654-26	0,023	0,456	0,341	34,3	62,2
4135-25	0,048	0,329	0,483	60,7	82,2
4135-23	0,027	0,381	0,419	35,5	66,3
K14G-22	0,074	0,202	0,696	55,2	77,8
K14G-21	0,046	0,166	0,779	58,8	82,1
K14G-20	0,041	0,311	0,508	63,4	83,5
CRB4A-18	0,064	0,250	0,601	36,4	63,5
CRB4A-17	0,055	0,251	0,600	40,0	66,4
CRB4A-15	0,067	0,295	0,531	30,8	57,2
CRB4A-14	0,067	0,170	0,768	65,8	85,2
CRB4A-13	0,038	0,245	0,610	44,8	71,9
SY-M,N-8	0,015	0,393	0,406	27,4	54,7

оливина или стекла. Для аналитического определения  $t$  можно использовать следующий полином:

$$t (^{\circ}\text{C}) = 1039,62 + 43,7368X_{Mg}^{Ol} + 353,86y + 0,001182(100X_{Mg}^{Ol})^2 + 0,125186y(100X_{Mg}^{Ol})^2 - 0,000031y(100X_{Mg}^{Ol})^3, \quad (21)$$

где

$$y = (\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn})/0,5\text{O}_2. \quad (22)$$

В тех случаях, когда состав оливина в данной породе не известен, в первом приближении можно использовать нормативное соотношение  $Fo : (Fo + Fa)$ , рассчитанное по методу CIPW. С другой стороны, по данным П. Редера [48], мы нашли связь между магнезиальностями оливина и содержащего его базальта:

$$X_{Mg}^{Ol} = 3,15 X_{Mg}^{rock} / (1 + 2,15 X_{Mg}^{rock}). \quad (23)$$

Однако в опытах Д. Грина и А.Е. Рингвуда [29] магнезиальности базальтов и оливинов из этих базальтов оказались одинаковыми. Практически одинаковы магнезиальности у оливинов и породы во многих перидотитах и, разумеется, в дунитах.

Уравнения (19) и (21) справедливы лишь для оценки ликвидусов пород, не содержащих воду, поскольку их вывод основан на анализе данных по котектическим соотношениям в сухих системах. Введение воды снижает температуру ликвидуса пропорционально содержанию ее в породе. Метод расчета температур ликви-

(составы пород, оливина и  $t_0$  по данным П. Редера [48])

$\frac{Mg + Fe + Mn}{1/2O_2}$	$t, ^\circ C$					
	экспериментальная, $t_0$	$t_1$ , по рис. 5	$t_1 - t_0^*$	$t_1 + t_1^*$	$t_2$ , по рис. 7	$t_2 - t_0$
0,212	1213	1213	0	1224	1230	+17
0,208	1260	1256	-4	1268	1260	0
0,100	1158	1106	-52	1182	1180	+22
0,240	1246	1206	-40	1247	1350	+4
0,142	1249	1205	-44	1252	1255	+6
0,122	1211	1164	-55	1227	1215	+4
0,118	1258	1156	-98	1266	1210	-38
0,180	1303	1168	-269	-	1300	-3
0,070	1153	1034	-119	1144	1160	+7
0,214	1210	1009	-201	-	1215	+5
0,188	1211	1202	-9	1221	1210	-1
0,077	1154	1052	-102	1154	1155	+1
0,190	1210	1012	-198	-	1225	+15
0,151	1251	1176	-75	1231	1253	+2
0,218	1261	1265	+4	1273	1255	-6
0,141	1250	1175	-75	1212	1250	0
0,181	1257	1213	-44	1257	1230	-27
0,100	1210	1104	-106	1183	1185	-25
0,126	1254	1064	-190	-	1255	+1
0,147	1306	1226	-80	1268	1260	-46
0,126	1160	1120	-40	1180	1180	-20
0,119	1160	1140	-20	1200	1180	+26
0,141	1162	1143	-19	1189	1180	+18
0,080	1164	1073	-91	1167	1190	+24
0,115	1163	1140	-23	1203	1180	+17
0,186	1154	1189	-35	1210	1205	+51

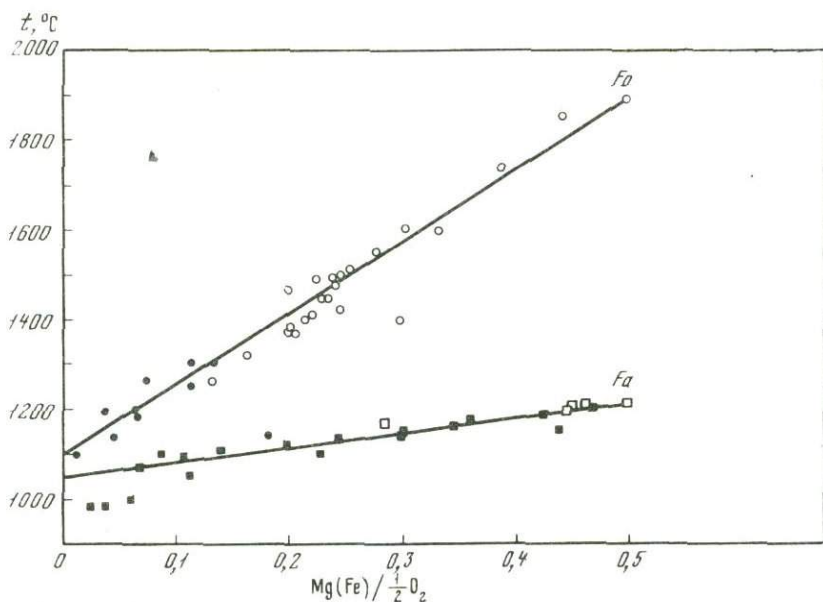
дуса предусматривает возможность оценки  $t, ^\circ C$  с учетом  $H_2O$  (см. табл. 4). Здесь мы можем сопоставить расчетные и экспериментальные данные по плавлению перидотита с содержанием около 5,73 вес. %  $H_2O$  [39]:

$SiO_2$	42,22	$Fe_2O_3$	2,86	$MnO$	0,13	$K_2O$	0,11
$TiO_2$	0,30	$FeO$	4,45	$CaO$	3,92	$H_2O$	5,73
$Al_2O_3$	4,42	$MgO$	34,61	$Na_2O$	0,43	Сумма	99,18

По расчету с помощью уравнений (19) и (21) температура ликвидуса для сухого перидотита, пересчитанного без воды на 100%, составляет  $1640^\circ C$ , а по экспериментальным данным  $t \approx 1650^\circ C$ . С учетом 5,73 вес. % воды расчетная температура равна  $1555 \pm 25^\circ C$ . По экспериментальным данным при  $P = 30$  кбар и  $t = 1500^\circ C$  в расплаве фиксировались отдельные кристаллы оливина.

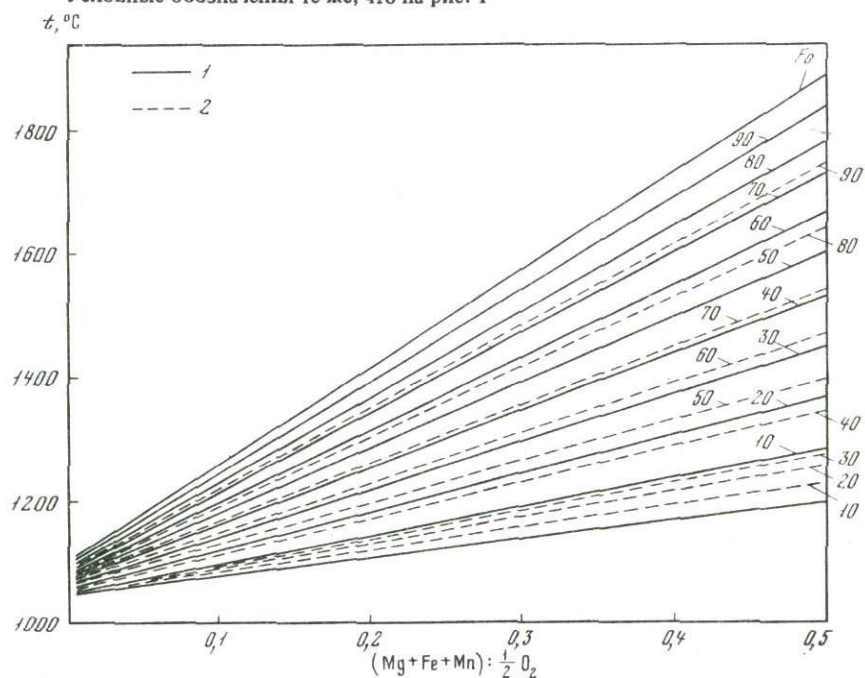
Хорошее согласование расчетных и экспериментальных температур ликвидуса получено для образца роговообманкового милонита, имеющего следующий состав [40]:

$SiO_2$	36,64	$Fe_2O_3$	2,78	$MnO$	0,13	$K_2O$	0,80
$TiO_2$	3,99	$FeO$	8,88	$CaO$	13,30	$H_2O$	3,55
$Al_2O_3$	19,84	$MgO$	6,48	$Na_2O$	3,85	Сумма	100,24



Р и с. 6. Зависимость отношения  $Mg : 1/2 O_2$  и  $Fe : 1/2 O_2$  от температуры в котектических системах с форстеритом и фаялитом (по данным табл. 1 и 3)

Условные обозначения те же, что на рис. 1



Р и с. 7. Линии равных магниальных равновесных оливинов и расплавов на диаграмме  $(Mg + Fe + Mn) : 1/2 O_2$  в зависимости от температуры

1 – расплав; 2 – оливин

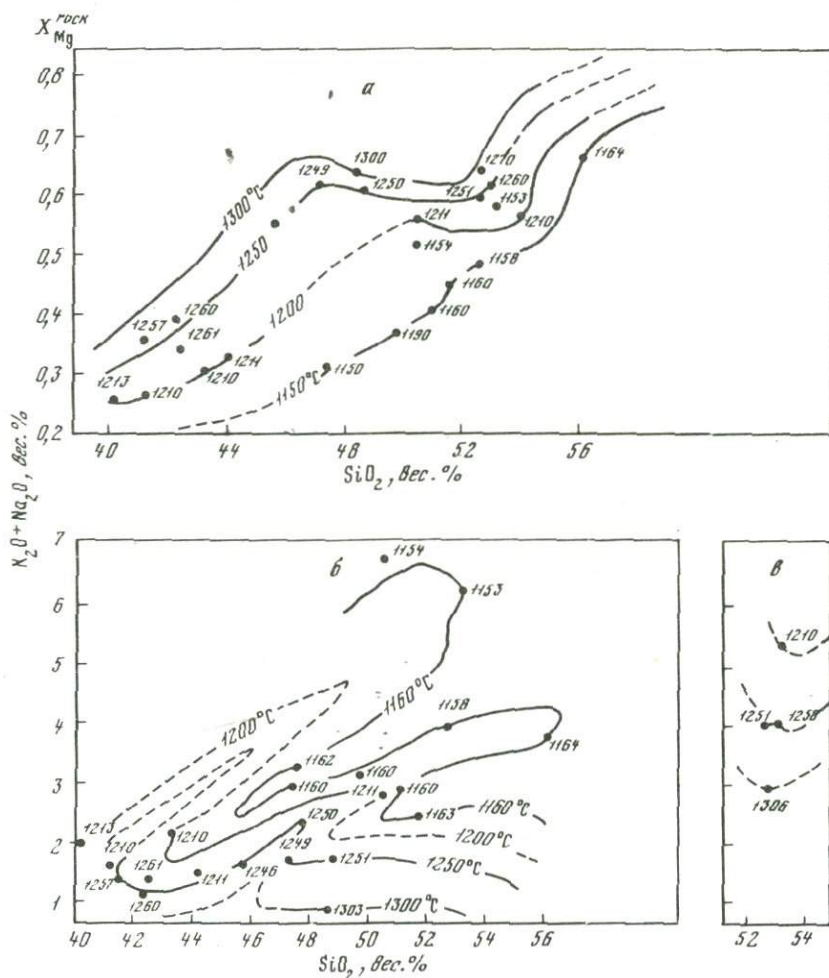
Эксперименты проводили без предварительного обезвоживания образца в запаянных капсулах. Температура ликвидуса  $\sim 1180^\circ C$ . Расчет по уравнению (21) дал очень близкое значение температуры ликвидуса этого образца, содержащего 3,55 вес. % воды:  $t = 1203^\circ C$ .

Образец оливинового толеита NM5 из Сан-Хуана, Нью-Мехико [23, 33, 53] при давлении 1 атм переходит полностью в расплав при  $t \sim 1200^\circ C$ . По уравнениям (19) и (21) мы получили 1193 и  $1191^\circ C$  соответственно (см. табл. 8, № 57). Для среднего океанического оливинового толеита [27], близкого по составу к этому базальту, мы рассчитали температуру  $1216^\circ C$  (см. табл. 8, № 25).

## ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ МАГМ ОСНОВНОГО СОСТАВА

В работах ряда петрологов [7, 19, 26, 35, 41, 51, 52] установлены важные геохимические закономерности формирования магматических серий. Д.С. Коржинский [6] открыл и сформулировал принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов в силикатных расплавах, что позволило объяснить многие из этих закономерностей. Так, например, эффектом кислотно-основного взаимодействия объясняется направление путей дифференциации на диаграмме  $\text{FeO}-\text{MgO}-(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  для базальтовых серий и путей кристаллизации расплавов в системе диопсид — геденбергит — эгирин [11, 12].

Рассмотрим связь между геохимическим и температурным режимами дифференциации базальтоидных магм. Очевидно, что такая связь должна существовать в интервале температуры, равном разности температур ликвидусов ультрабазита и фаялитового гранофира, т.е. дифференциация по существу возможна между 1600 и 1050°C. Ясно, что в области 1600–1300°C должна происходить наиболее интенсивная отсадка оливина и ромбического пироксена с образованием ультраосновных пород и перидотитовых нодулей. Интервал температуры 1300–1050°C определяет кристаллизационную дифференциацию собственно серии базальтов и образование кислого или щелочного остатка.



Р и с. 8. Корреляция температуры ликвидуса базальтов с их составом по экспериментальным данным П. Редера [48].  $X_{\text{Mg}}^{\text{раск}} = \text{Mg} : (\text{MgO} + \text{FeO})$ , т.е. мольная доля MgO в расплаве  
 а — все экспериментально изученные базальты; б — базальты из Колумбия Ривер, Гавайские острова, и неклассифицированные базальты; в — базальты из Шотландии

Таблица 7

Температуры кристаллизации основных пород из зон континентального рифта (Африка), платформенных вулканов и вулканических островов, рассчитанные по уравнениям (19) и (21)

№ пп	$-\log X_{Ol}^*$	$X_{Mg_2SiO_4}^{Ol} \cdot 100$	$y$	$t_0, ^\circ C$ по уравнению		$t_{(21)}^- - t_{(19)}$	$SiO_2$ , вес. %	$(Na_2O + K_2O)$ , вес. %
				(19)	(21)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,677	71,6	0,095	1179	1170	-9	46,96	5,12
2	0,486	87,2	0,156	1284	1287	+3	43,60	1,85
3	0,532	88,0	0,134	1265	1268	+3	45,59	2,89
4	0,334	79,7	0,182	1325	1288	-37	42,47	4,65
5	0,598	80,6	0,119	1218	1219	+1	44,29	3,23
6	0,625	69,2	0,111	1188	1180	-8	46,64	3,17
7	0,642	70,1	0,107	1185	1178	-7	47,42	3,19
8	0,642	73,9	0,118	1191	1199	+8	47,86	4,28
9	0,812	80,2	0,106	1150	1203	+53	44,42	3,12
10	0,790	60,0	0,076	1146	1130	-16	48,50	5,19
11	1,060	6,3	0,034	985	1055	+70	62,70	9,07
12	0,642	85,4	0,070	1212	1175	-39	45,27	3,11
13	0,494	87,4	0,152	1282	1283	+1	46,25	2,53
14	0,481	79,6	0,157	1224	1217	-7	45,00	2,60
15	0,537	83,2	0,122	1248	1230	-18	47,10	4,14
16	0,638	78,6	0,108	1200	1201	+1	50,19	3,05
17	0,970	84,3	0,048	1110	1144	+34	46,39	1,83
18	0,710	86,3	0,091	1189	1201	+12	47,28	1,81
19	0,747	78,0	0,084	1167	1173	+6	48,34	2,64
20	0,490	86,7	0,153	1281	1281	0	44,88	1,94
21	0,273	84,5	0,277	1386	1425	+39	46,65	2,28
22	0,465	83,5	0,163	1281	1281	0	44,87	2,32
23	0,678	77,6	0,111	1187	1202	+15	48,02	2,00
24	0,699	73,4	0,093	1175	1173	-2	47,43	2,15
25	0,587	71,0	0,061	1202	1136	-66	47,34	2,57
26	0,605	73,7	0,116	1202	1197	-5	45,40	2,57
27	0,412	91,2	0,184	1315	1348	+33	42,62	1,46
28	0,352	90,6	0,212	1375	1378	+3	44,40	1,20
29	0,505	81,6	0,148	1256	1256	0	46,15	2,45
30	0,596	78,8	0,119	1215	1214	-1	53,30	4,49
31	0,767	68,7	0,080	1155	1150	-5	41,89	3,16
32	0,618	78,0	0,115	1206	1203	-3	45,08	5,78
33	0,754	73,6	0,083	1161	1163	+2	46,15	4,82
34	0,815	74,7	0,098	1147	1181	+34	46,32	5,58
35	0,364	87,6	0,208	1351	1356	+5	40,66	1,97
36	0,477	84,1	0,159	1278	1279	+1	46,39	3,36
37	0,407	87,0	0,189	1324	1328	+4	39,53	2,62
38	0,508	78,2	0,147	1245	1243	-2	40,52	4,91
39	0,468	85,0	0,164	1285	1288	+3	41,10	4,72
40	0,592	78,0	0,121	1209	1207	-2	41,08	3,82
41	0,576	83,7	0,112	1234	1220	-14	42,78	3,60
42	0,466	84,8	0,163	1285	1287	+2	44,78	3,50
43	0,818	77,1	0,071	1147	1157	+10	44,62	1,86
44	0,657	85,4	0,103	1206	1214	+8	46,76	1,65
45	0,464	84,7	0,164	1285	1287	+2	42,45	3,80
46	0,627	78,1	0,112	1203	1204	+1	44,25	5,73
47	0,580	79,0	0,125	1221	1221	0	44,64	3,81
48	0,576	77,5	0,128	1219	1220	+1	36,38	3,62
49	0,420	99,6	0,183	1382	1381	-1	40,07	1,90
50	0,493	83,0	0,153	1266	1264	-2	41,43	2,53
51	0,434	83,2	0,177	1293	1297	+4	41,72	3,50
52	0,536	77,0	0,138	1231	1230	-1	41,96	3,22
53	0,565	77,8	0,129	1223	1222	-1	42,19	3,71

Таблица 7 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
54	0,488	81,6	0,153	1264	1262	-2	42,37	4,11
55	0,602	74,8	0,118	1205	1202	-3	42,39	3,29
56	0,077	95,5	0,413	1649	1698	+49	42,42	1,17
57	0,421	86,2	0,186	1313	1321	+8	36,16	3,65
58	0,638	77,1	0,109	1198	1198	0	41,60	3,90
59	0,588	79,1	0,095	1218	1188	-30	41,94	3,92
60	0,545	81,4	0,135	1240	1240	0	43,48	3,77
61	0,413	79,0	0,182	1265	1285	+20	39,96	3,80
62	0,826	66,2	0,071	1142	1137	-5	42,24	6,45

\*С учетом формулы (18).

Аналитические данные заимствованы из работы Ю.М. Шейнманна [16]: 1-5 - оливиновые базальты из трапшовой серии, Эфиопия; 6-8 - оливиновые и оливин-авгитовые базальты, плато Сомали; 9-11 - щелочные оливиновые базальты из четвертичных лав эфиопского рифта, Эфиопия; 12-16 - оливиновые базальты с нефелином в основной массе, лавы вблизи озер Рудольфа, Тана и Киву; 17-19 - оливиновое габбро, о-в Малл, северо-западная Шотландия; 20-22 - оливиновые базальты, плато Антрим, Северная Ирландия; 23-30 - оливиновые базальты и океаниты, Фарерские острова; 31-34 - оливиновые трахитобазальты, трахиандезит и трахитовый базанит, острова Ян-Майен; 35-36 - базанит и щелочной оливиновый базальт, Гавайские острова; 37-42 - пикрит, пикритовые и оливиновые базальты, Канарские острова; 43-44 - диорит с оливином и габбро с оливином, Канарские острова; 45-47 - базанитоид с оливином, трахитефрит и базальт с о-ва Тенерифе, Канарские острова; 48 - меланократовое включение в лаве, о-в Ла-Пальма, Канарские острова; 49 - мадейрит, о-в Мадейра; 50-55 - трахидолериты и нефелиновый базанит (54), о-в Мадейра; 56 - перцолитовая бомба, о-в Мадейра; 57-59 - анкартриты, о-в Маю, острова Зеленого мыса; 60 - оливиновый базальт, о-в Тенерифе, Канарские острова; 61-62 - анкартит и базанит; острова Фернандо ди Норонья.

На диаграммах рис. 8 обобщены данные П.Л. Редера [48] по температурам ликвидусов для базальтов разного исходного состава. На верхней диаграмме видна положительная корреляция магнезиальности пород с содержанием в них  $\text{SiO}_2$ . Эта необычайная связь обусловлена исключительно случайным характером подбора образцов и не отражает закономерностей какой-либо дифференциации. Однако температуры ликвидусов закономерно снижаются с возрастанием содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$  в породах. На нижней диаграмме предпринята попытка найти аналогичные связи для щелочей и  $\text{SiO}_2$  методом тренд-анализа. Получен неожиданный результат в виде температурных "трогов" - проекций котектических минимумов. Эти "троги" свидетельствуют о том, что при некотором значении производной  $m_K, \text{Na}/m\text{SiO}_2$ , связанной определенными зависимостями с другими параметрами

состава базальтов, температура ликвидуса резко снижается. Даже для пород, содержащих ~ 41%  $\text{SiO}_2$  и ~ 1% щелочей, она составляет всего 1260-1250°C. Это обусловлено высокой железистостью некоторых базальтов и относительно высоким содержанием в них  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Если подобные температурные "троги" отражают котектический характер кристаллизации базальтовых магм, то становится ясной физико-химическая природа магматических серий, выделенных на подобных диаграммах Х. Куно [35]. Это можно проверить, базируясь на методе оценки температур ликвидусов (с участием  $Ol$ ) по уравнениям (19) и (21) в приложении к большому числу петрохимических данных. Для каждого данного состава исходной магмы (в отношении  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Mn}$ ) положение такого "трога" (котектического минимума) должно быть строго определено. Однако если существуют серии толеитов, высокоглиноземистых и щелочных базальтов, то им должны соответствовать свои котектические линии на диаграмме  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - \text{SiO}_2$ . В табл. 7-9 приведены данные по составам и температурам ликвидусов 159 образцов основных и ультраосновных пород. Подбор этих образцов осуществлялся выборочно (не носил систематического характера). Тем не менее тренд-анализом установлена целая система температурных "трогов" со средним коэффициентом вариации 0,41 (рис. 9). Этот коэффициент достаточно высокий и

Таблица 8

Температуры ликвидуса основных и ультраосновных оливинсодержащих

№ пп	$-\log X_{Ol}^*$	$X_{Ab}^*$	$X_{Mg_2SO_4}^{Ol} \cdot 100$	$y$
1	2	3	4	5
1	0,692	0,108	4	0,091
2	0,847	0,104	5	0,063
3	1,061	0,267	10,5	0,035
4	0,698	0,108	79,4	0,091
5	0,593	0,102	83,5	0,116
6	0,637	0,100	81,9	0,105
7	0,673	0,103	80,5	0,097
8	0,714	0,091	72,1	0,088
9	0,783	0,106	84,0	0,074
10	0,764	0,165	96,4	0,076
11	0,789	0,103	78,7	0,073
12	0,586	0,144	80,6	0,117
13	0,675	0,198	73,6	0,092
14	0,709	0,110	80,2	0,088
15	0,852	0,101	73	0,063
16	0,408	0,045	87	0,183
17	0,521	0,091	84	0,139
18	0,296	0,042	91	0,241
19	0,696	0,150	78	0,090
20	0,768	0,177	73	0,075
21	0,107	0,013	96	0,381
22	0,116	0,006	97	0,371
23	0,080	0,004	98	0,406
24	0,596	0,084	84	0,116
25	0,625	0,088	83	0,108
26	0,623	0,089	83	0,109
27	0,617	0,062	77	0,111
28	0,609	0,067	76	0,113
29	0,701	0,094	73	0,090
30	0,126	0,009	96	0,367
31	0,310	0,009	96	0,281
32	0,153	0,010	94	0,346
33	0,094	0,094	95,3	0,402
34	0,899	0,005	0	0,057
35	0,672	0,055	77,7	0,098
36	0,663	0,053	77,2	0,100
37	0,439	0,436	75,2	0,129
38	0,335	0,035	91,8	0,220
39	0,372	0,042	90	0,201
40	0,574	0,017	80	0,124
41	0,584	0,062	81	0,120
42	0,603	0,069	79	0,115
43	0,588	0,067	79	0,119
44	0,540	0,061	84	0,133
45	0,535	0,063	83	0,135
46	0,500	0,061	85	0,147
47	0,568	0,073	85	0,125
48	0,567	0,099	85	0,124

пород, рассчитанные по данным различных авторов

t, °C по уравнению		t <sub>(21)</sub> - t <sub>(19)</sub>	SiO <sub>2</sub> , вес. %	(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O), вес. %
(19)	(21)			
6	7	8	9	10
1067	1067	0	55,10	4,86
1070	1070	0	60,23	5,86
1060	1064	+4	53,17	6,03
1183	1185	+3	49,7	3,97
1126	1126	0	49,35	3,73
1207	1208	+1	49,15	3,60
1192	1195	+3	49,86	4,10
1170	1165	-5	53,21	4,56
1162	1177	+15	54,38	4,16
1180	1207	-27	49,3	6,24
1156	1163	-7	53,16	4,34
1122	1218	-4	47,63	4,95
1181	1173	-8	48,76	6,08
1180	1184	+4	51,49	3,81
1138	1141	+3	58,44	4,90
1327	1327	0	47,9	4,22
1257	1255	-2	45,78	3,58
1414	1420	+6	43,69	2,18
1182	1181	-1	51,42	5,10
1158	1154	-4	48,74	4,56
1625	1660	+35	45,20	0,70
1630	1657	+27	45,7	0,40
1678	1714	+36	45,0	0,3
1226	1226	0	49,4	2,9
1215	1217	+2	50,1	3,0
1213	1215	+2	50,19	3,15
1205	1202	-3	50,83	3,05
1205	1201	-4	49,22	2,97
1174	1170	-4	52,1	4,4
1614	1646	+32	39,85	1,72
1446	1515	+69	34,73	1,50
1555	1590	+35	35,2	1,30
1629	1683	+54	43,98	1,62
1025	1050	+25	65,03	1,33
1188	1188	0	53,64	3,37
1190	1190	0	53,42	2,57
1261	1216	-45	42,21	6,86
1394	1396	+2	43,26	1,76
1358	1359	+1	44,90	2,32
1227	1226	-1	50,85	1,28
1224	1222	-2	50,04	2,81
1213	1211	-2	50,04	2,99
1218	1215	-3	50,07	2,95
1249	1249	0	49,43	2,74
1247	1246	-1	49,49	2,76
1269	1268	-1	49,16	2,66
1240	1241	+1	48,50	2,33
1241	1241	0	48,27	2,94

1	2	3	4	5
49	0,554	0,088	87	0,129
50	0,447	0,103	84	0,165
51	0,521	0,110	81	0,138
52	0,500	0,099	82	0,146
53	0,642	0,113	69	0,103
54	0,655	0,111	75	0,101
55	0,696	0,124	71	0,091
56	0,512	0,220	4	0,135
57	0,645	0,098	75,5	0,106
58	0,497	0,069	83,1	0,15
59	0,628	0,071	74,3	0,110
60	0,552	0,059	78	0,140
61	0,080	0,004	81	0,388
62	0,087	0,004	90	0,414
63	0,068	0,004	91	0,414
64	0,071	0,005	90,1	0,422
65	0,604	0,100	80,50	0,114
66	0,708	0,087	78,0	0,089
67	0,594	0,064	82,0	0,117
68	0,565	0,106	81	0,125
69	0,601	0,133	86,0	0,115
70	0,707	0,263	75,5	0,082
71	0,611	0,115	87,42	0,112
72	1,290	0,314	43,6	0,020
73	1,311	0,151	12,0	0,211

1-3 - породы из Скергаардской интрузии, Гренландия [19]: 1 - магнетит-плагиоклазовый кумулят с оливином, 2 - оливиновый ферродиорит, 3 - меланогранофир с оливином; 4-20 - по данным химических анализов пород с нормативным оливином из работы Р.Р. Коутса [22]: 4 - базальт, Алеутские острова, 5 - средний состав плиоцен-четвертичных базальтов, Колумбия Ривер, 6 - средний состав высокоглиноземистых базальтов, Орегонское плато и Кэскейд Рэндж, 7 - оливиновый базальт, Эль Салто, Аргентина, 8 - средний андезитовый оливиновый базальт, Аргентина, 9 - оливиновый базальт, кратерное озеро, Национальный парк, Орегон, 10 - трахибазальт, Анжуйский вулкан, Восточная Сибирь, 11 - гиперстен-оливиновый базальт, Суматра, 12 - средний щелочной андезит, 13 - средний гавайит, 14 - богатый оливином базальт, Сьерра Колорадо, Мексика, 15 - оливиновый андезит, высокогорное лечебное озеро, Калифорния, 16 - средний оливиновый толеитовый базальт, 17 - средний щелочной базальт (и долерит), 18 - средний щелочной базальт, богатый оливином, 19-20 - оливиновый базальт, Хитли, Мексика; 21 - пиролит [29]; 22 - лерцолит океанов [2]; 23 - гарцбургит океанов [2]; 24 - средний базальт срединных океанических хребтов [2]; 25 - средний океанический толеит [27]; 26 - средний высокоглиноземистый базальт [35]; 27 - средний толеит [43]; 28 - средний состав траппов древних платформ [7]; 29 - средний состав траппов молодых платформ [7]; 30 - средний кимберлит, безводный, приведенный

свидетельствует об условности проведения изотерм на рис. 9. Это значит, что положение котектических минимумов на диаграмме не однозначно и конфигурация изотерм может существенно варьировать. Этого и следовало ожидать, так как в общем случае смещение котектик не должно вообще давать проекцию минимума. Однако на рис. 9 проявились закономерности эволюции природных магм в различных геоструктурных областях, т.е. наложились какие-то обобщенные условия дифференциации магм на платформах, вулканических островах и на ранних стадиях развития рифтовых структур. В результате общая закономерность котектической кристаллизации дифференциации основных магм проявилась четко, и мы можем на этой основе осуществлять анализ региональных серий магматических пород, содержащих на ликвидусе оливин. К ним относятся три серии, выделенные Х. Куно [36]: толеитовая, высокоглиноземистая и щелочная. Щелочноземельная серия с рядами дифференциации габбро - диорит - гранофир и ба-

	6	7	8	9	10
	1253	1254	+1	47,77	2,67
	1291	1288	-7	46,43	3,70
	1249	1245	-4	46,59	3,97
	1261	1258	-3	46,53	3,69
	1184	1173	-11	48,42	4,59
	1190	1186	-4	47,32	3,87
	1174	1167	-7	49,28	4,73
	1134	1091	+43	39,14	5,18
	1193	1191	-2	50,87	3,53
	1265	1264	-1	45,01	2,80
	1196	1192	-4	50,60	3,05
	1180	1230	+50	45,98	3,01
	1513	1515	+2	38,65	0,70
	1614	1635	+21	45,7	0,23
	1635	1635	0	43,4	0,22
	1632	1650	+18	44,2	0,26
	1216	1214	+2	47,78	4,16
	1179	1181	+2	50,86	3,69
	1224	1224	0	49,15	2,53
	1230	1227	-3	45,83	4,09
	1230	1231	+1	48,66	7,86
	1175	1167	-8	49,20	7,73
	1229	1232	+3	49,45	7,23
	1073	1073	0	61,32	10,69
	1050	1053	+3	70,91	9,51

к 100% [3]; 31 — то же, с учетом воды; 32 — средний базальтовый кимберлит без учета  $H_2O$  и  $CO_2$ ; 33 — то же, приведенный к 100% [25]; 34 — фаялитовый гранофир, Карру, Южная Африка [51]; 35 — закаленный базальт, Карру [51]; 36 — долерит, Карру; 37–39 — пикриты, Декан, Индия [50]; 40–64 — анализы пород из работы Г. Йодера и С. Тилли [53]: 40–46 — оливковые толеиты потока Килауэа, 1921 г., Гавайи, 47–49 — высокоглиноземистые базальты потока Уонер, нагорье Медисин-Лейк, Калифорния, 50–52 — щелочные базальты, Хуала-лаи, Гавайи, 53–55 — окисленный гавайит, Мауна-Кеа, Гавайи, 56 — оливковый нефелинит, Оаху, Гавайи, 57 — оливковый толеит, гора Сан Хуан, Мексика, 58 — щелочной базальт, Хи-ва Оа, Маркизские острова, 59 — базальт из Крайера Килауэа, Гавайи, 60 — оливковый габбро-норит, Приморье, СССР [18], 61 — верлит, Тигровый массив, Приморье, СССР [18], 62 — гранат-перидотитовый нодуль, среднее из трех образцов [31], 63 — средний оливковый нодуль [31], 64 — преобладающий состав ультраосновных пород [31]; 65–68 — средние составы базальтов, по В.А. Кутолину [7]: 65 — из андезитовой формации, 66 — из континентальной оливин-толеитовой формации, 67 — из океанической оливин-толеитовой формации, 68 — щелочной базальт из океанической формации; 69–73 — средние составы основных высокощелочных пород [3]: 69 — шонкинит, 70 — трахидолерит, 71 — минетта, 72 — бостонит, 73 — грорудит.

зальт — андезит — дацит — риолит лишь частично может рассматриваться с помощью диаграммы рис. 9.

Для выявления причин смещения котектических минимумов на диаграмме щелочи — кремнезем необходимо сопоставить между собой различные ряды дифференциации базальтовых магм. Эти сопоставления удобно проводить для региональных серий магматических пород, где единый источник их не вызывает сомнения.

Провинция долеритов Карру. Описанная детально Ф. Уолкером и А. Полдервартом [51], эта провинция состоит из силлов, пластоподобных интрузий и даек долеритов, являющихся продуктами кристаллизации толеитовой магмы. Пикриты и кислые породы составляют незначительную часть всей массы долеритов, однако дифференциация четко доказана авторами на основе полевых наблюдений и с помощью множества химических анализов пород. Некоторые кислые разновидности рассматриваются ими как продукты реоморфизма вмещающих

№ пп	$-\log_{Ol}^*$	$X_{Mg_2SiO_4}^{Ol} \cdot 100$	$y^*$	$t, ^\circ C$ по уравнению		$t(21) - t(19)$	$SiO_2$ , вс. %	$(Na_2O + K_2O)$ , вс. %
				(19)	(21)			
1	0,453	89,6	0,167	1311	1313	+2	48,99	0,71
2	0,461	87,4	0,164	1298	1300	+2	46,76	0,71
3	0,658	83,4	0,105	1202	1212	+10	46,38	4,63
4	0,636	80,0	0,110	1204	1209	+5	46,54	3,45
5	0,765	75,4	0,079	1160	1163	+3	46,62	6,04
6	0,681	81,4	0,100	1191	1200	+9	46,64	4,44
7	0,680	78,7	0,096	1188	1189	+1	48,23	5,32
8	0,799	89,0	0,074	1160	1187	+27	50,18	3,82
9	0,899	58,5	0,045	1131	1105	-26	53,20	8,75
10	1,049	62,1	0,030	1110	1097	-3	56,10	9,88
11	0,968	53,6	0,044	1124	1098	-26	56,14	8,74
12	1,001	69,8	0,035	1111	1110	-1	58,21	9,76
13	1,003	33,0	0,035	1131	1073	-58	59,39	10,86
14	1,226	32,9	0,023	1127	1067	-60	59,88	10,20
15	1,239	29,7	0,022	1130	1064	-66	60,39	9,79
16	1,054	59,1	0,029	1112	1093	-19	60,40	9,16
17	1,114	33,1	0,029	1129	1070	-59	61,03	11,34
18	1,238	44,4	0,016	1114	1071	-43	61,31	11,98

$$* y = \frac{Mg + Fe + Mn}{1/2 O_2}$$

осадочных пород под воздействием зманий толеитовой магмы. Достаточно полная дифференциация долеритов Карру отчетливо видна на диаграммах рис. 10. Треугольная диаграмма заимствована нами из работы Ф. Уолкера и А. Полдерваарта [51]. Позднее Х. Куно [36] долериты Карру положил в основу выделения толеитовых серий базальтовых магм, для чего он использовал диаграмму  $(Na_2O + K_2O) - SiO_2$ . В этих же координатах на рис. 10 представлены точки составов всех магматических пород рассматриваемого региона. Изолинии температур, перенесенные с рис. 9, подчеркивают специфику дифференциации этой толеитовой магмы. На диаграмме точки составов расположены вдоль двух температурных "трогов". Следовательно, дифференциация происходила по двум котектическим линиям — обычной толеитовой и высокоглиноземистой базальтовой [35]. В обеих сериях имеются пикриты и кислые породы, так что они представлены достаточно полными рядами дифференциации. Одна из них отличалась более высокими химическими потенциалами щелочей (K и Na) и более низким температурным темпом дифференциации, т.е. оказалась более дифференцированной. Однако пока нет данных о прямой связи кислых пород с долеритовой магмой [51]. Этот вывод может рассматриваться лишь как предварительный.

Примеры дифференциации высокоглиноземистых магм рассмотрены Х. Куно [35, 36] на аналитическом материале по базальтам центральной Японии, Скергарда, Беавер Бэя и др. Им также рассмотрены закономерности дифференциации толеитовой магмы на примерах базальтов Палисадес, Дилсбурга и Окаты. Все эти региональные серии достаточно хорошо подчиняются правилу котектической кристаллизации, т.е. приурочены к соответствующим проекциям котектических минимумов на диаграмме рис. 8.

Очень близка к высокоглиноземистым базальтам формация муджаритов Сидара в Японии [35, 36]. Ряд дифференциации от оливиновых базальтов до долеритовых пегматитов и микросиенитов отчетливо прослеживается вдоль границы щелочных и высокоглиноземистых базальтов на диаграмме щелочи — кремнезем (см. рис. 10). Этот ряд достаточно подробно рассмотрен в работах Х. Куно [35, 36], и мы не будем здесь на нем останавливаться.

Серия щелочных оливиновых базальтов и продуктов их дифференциации весьма обширна по составу и разнообразна по характеру котектической кристаллизации. Здесь четко выделяются несколько рядов или типов дифференциации, на анализе которых мы остановимся несколько подробнее.

Комплекс щелочных пород р. Мороту, Сахалин. В широко известной работе К. Яги [52] приведено подробное описание этого интрузивного комплекса. Здесь значительно распространены долериты, монцониты и сиениты. Долериты нередко содержат железистый оливин; монцониты и сиениты — безоливиновые породы. Однако можно предположить, что оливин является для них минералом ликвидуса. В этом случае можно рассмотреть дифференциальную серию р. Мороту (см. табл. 9) на диаграмме щелочи — кремнезем с проекциями ликвидусов щелочных оливиновых пород. На диаграмме рис. 11 показан путь кристаллизационной дифференциации щелочно-базальтовой магмы в этом районе. Этот путь достаточно хорошо определяет проекцию котектического минимума на плоскость в выбранных координатах, и дифференциация отличается более высокими температурами ликвидуса (ср. с диаграммой рис. 9).

Щелочная провинция р. Мороту не единственный пример дифференциации щелочных оливиновых базальтов [36]. Наиболее отчетливо смещение котектического минимума в щелочную область проявляется при анализе петрохимического материала по трашам Африки.

Трапповая формация Эфиопии. Эта формация подробно описана П.А. Мором [41]. Здесь выделяются два наиболее четких ряда дифференциации базальтовой магмы повышенной щелочности: 1) пикритовый базальт (толеит) — щелочной оливиновый базальт — трахиандезит — натриевый трахит — щелочной трахит — анортитовый трахит (табл. 10, № 1—26):  $\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \approx 5,5$ ; 2) оливиновый базальт (см. табл. 10, № 2, 5, 6) — трахит — пантелерит — бостонит — риолит — кварцевый бостонит — пэзанит (аляскит; см. табл. 10, № 26—42):  $\text{SiO}_2 / (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \approx 8$ .

В первом случае дифференциация базальта приводит к образованию нефелиновых пород, резко недосыщенных кремнеземом. Этот ряд дифференциации можно назвать *фонолитовым*. Второй ряд — *аляскитовый* — характеризуется образованием пересыщенных кремнеземом пород, сравнительно богатых щелочами.

Для нас представляет наибольший интерес первый ряд дифференциации. По данным табл. 10 точки составов нанесены на диаграмму щелочи — кремнезем (рис. 12). На ней видно, что путь кристаллизации базальтовой магмы достаточно отображается проекцией котектического минимума в базальтовой системе, не содержащей воду (см. рис. 9). Учитывая связь  $\text{SiO}_2$  с суммой щелочей, можно вывести ликвидус этой системы (по данным табл. 10) на диаграмме температуры — щелочи. Эта упрощенная диаграмма представлена на врезке рис. 12. Здесь как будто намечается эвтектика при  $1150^\circ\text{C}$  и  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 13,5$  вес. %.

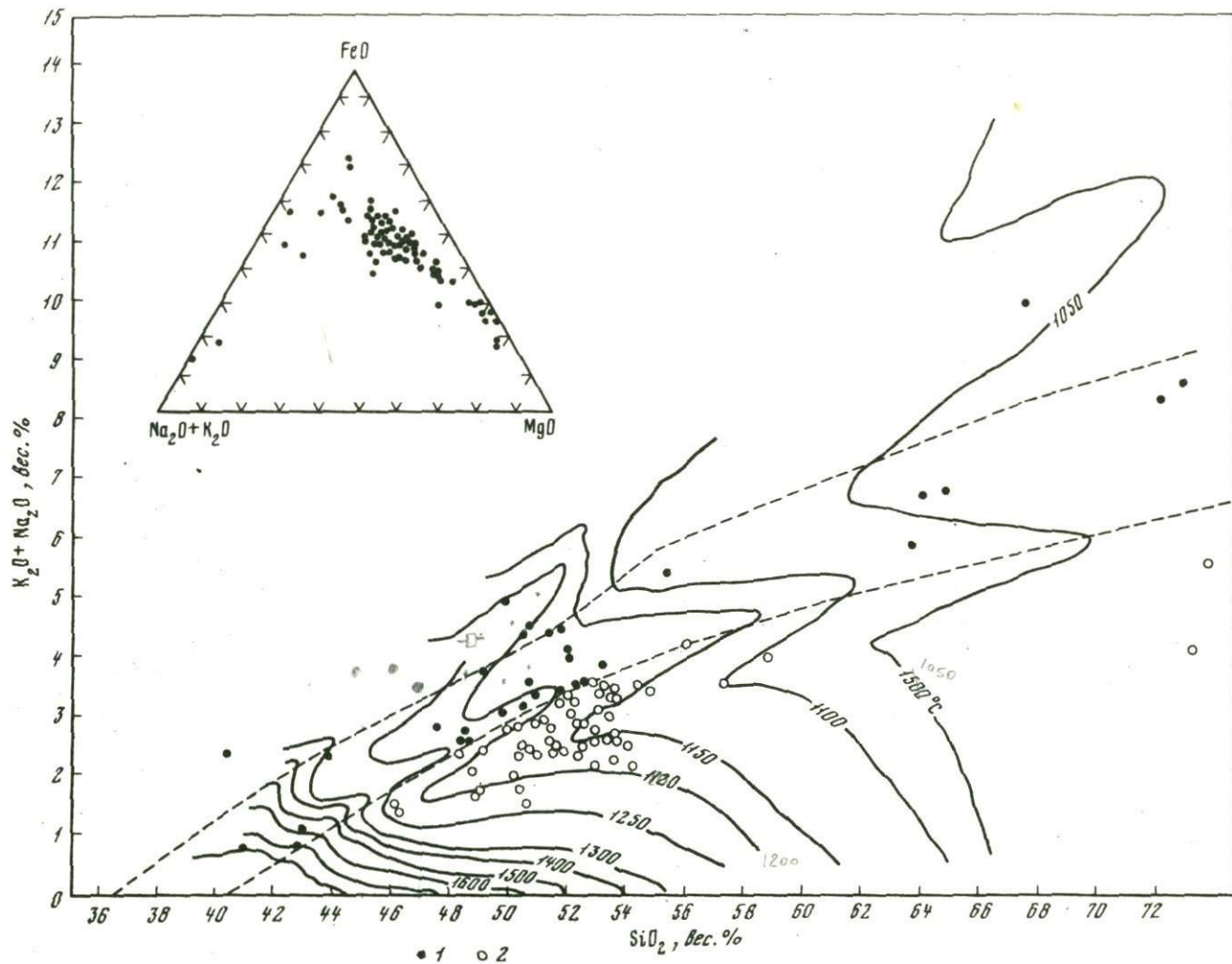
Рассмотренный ряд дифференциации щелочной базальтовой магмы в Эфиопской трапповой формации незначительно отличается от формаций Атуми, Мороту [35]

и др. по величине производной 
$$\left( \frac{\partial \mu (\text{K}, \text{Na})_2\text{O}}{\partial \mu \text{SiO}_2} \right) = \frac{m \text{SiO}_2}{m \text{Na}_2\text{O} + m \text{K}_2\text{O}}$$
. Тем не менее диф-

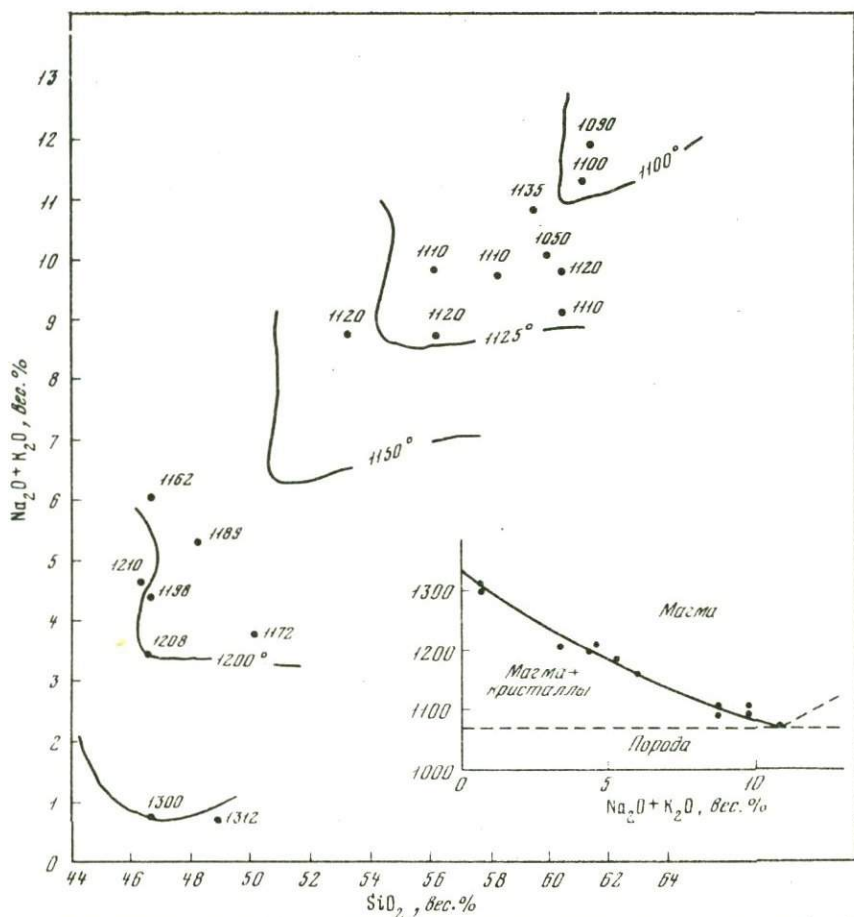
ференциация приводит к образованию более отдифференцированных щелочных пород, вплоть до фонолитов и фонолитовых трахитов.

По-видимому, ряд от пикритов и базанитов до лейцитовых базальтов и лейцитовых фонолитовых трахибазальтов наиболее щелочной. К сожалению, мы не располагаем систематическими данными по петрохимии таких рядов дифференциации. Поэтому ограничимся данными А.Н. Заварицкого [3] и Ю.М. Шейнмана [16] по составам наиболее щелочных базальтов платформенных областей. Эти породы отличаются очень высокими значениями отношений щелочей к кремнезему: от 0,109 до 0,251 (табл. 11). Их можно сравнить с данными для других рядов





Р и с. 10. Дифференцированные вулканические серии высокоглиноземистых (1) и толентовых базальтов (2) долеритового комплекса Карру, Южная Африка. На треугольной диаграмме намечен путь дифференциации пород этого комплекса в координатах  $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) - \text{FeO} - \text{MgO}$  по данным Ф. Уолкера и А. Польдерваарта [51]

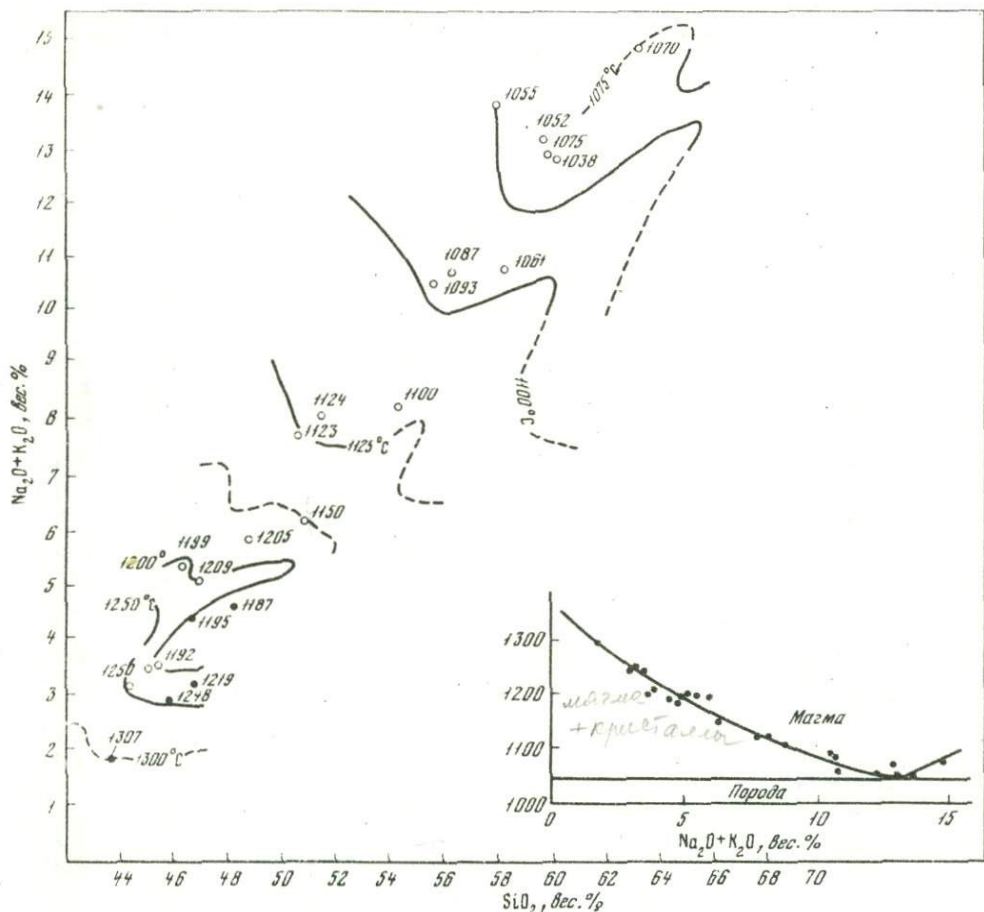


Р и с. 11. Котектическая дифференциация щелочно-базальтовой магмы в районе р. Мороту, Сахалин (по данным табл. 9)

дифференциации, рассмотренных выше. Лучше всего это сделать графически. На рис. 13 сопоставлены пять рядов, или типов, дифференциации, которые являются проекциями котектических минимумов на плоскость щелочи — кремнезем в сложной базальтовой системе. Если экстраполировать все эти проекции в область низких значений  $\text{SiO}_2$  и  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ , то они пересекутся в точке с координатами 42,7 вес. %  $\text{SiO}_2$  и 1,2 вес. %  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ . Это пересечение свидетельствует о том, что ход дифференциации базальтов может быть различным, но они являются продуктами частичного плавления пород мантии с указанным содержанием щелочей и кремнезема. Наиболее близка по составу к такой породе перцолитовая бомба с о-ва Мадейра [16]:

Компоненты	Вес. %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ как FeO	На 100 вес. %	Компоненты	Вес. %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ как FeO	На 100 вес. %
$\text{SiO}_2$	42,42	42,42	43,29	MgO	40,80	40,80	41,63
$\text{TiO}_2$	0,30	0,30	0,30	CaO	1,19	1,19	1,21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,32	1,32	1,35	$\text{Na}_2\text{O}$	0,72	0,72	0,73
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,27	—	—	$\text{K}_2\text{O}$	0,45	0,45	0,46
FeO	6,96	10,80	11,02	Сумма	98,43	98,00	100,00

От известных моделей химического состава мантии [8, 17, 28, 29, 31] эта порода отличается более высокими содержаниями MgO и щелочей и пониженными концентрациями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и CaO.



Р и с. 12. Котектическая дифференциация высокощелочной магмы в трапной формации Эфиопии (см. табл. 10)

О перцолитовом среднем составе мантии однозначно свидетельствует изотопный возраст (3,5 млрд. лет), определенный М. Мариокой и К. Кигоси [38] для включения перцолита в гавайских щелочных базальтах. К сожалению, эти авторы не приводят химический анализ породы.

Рассмотрим возможные причины смещения котектического минимума на диаграмме кремнезем — щелочи. Х. Куно [36] предположил, что возникновение серий магматических пород связано с различными глубинами выплавления и начала дифференциации базальтовой магмы. На основе анализа петрохимии базальтов Японии он показал, что выплавление щелочных оливиновых базальтов, развитых в западной части японской островной дуги, происходит на больших глубинах, чем генерация высокоглиноземистых и толеитовых базальтовых магм. С областями выплавления соответствующих магм коррелируется распределение в зоне Бенюфа эпицентров глубокофокусных землетрясений.

Эта модель Х. Куно в какой-то мере подтверждается и нашими исследованиями. Можно предположить, что смещение котектического минимума обусловлено возрастанием давления — чем выше давление, тем более щелочные магмы выплавляются из мантии Земли. Действительно, толеитовые серии (ряды дифференциации Карру, Сидара и др.) образуются в рифтовых зонах континентов, в срединных океанических хребтах и др. Глубины генерации этих магм небольшие. Каждый последующий тип дифференциации развивается на все более консолидированной коре, вплоть до серий, связанных с трапами и платформенными вулканами. Для них предполагаются максимальные глубины генерации магм [9, 15].

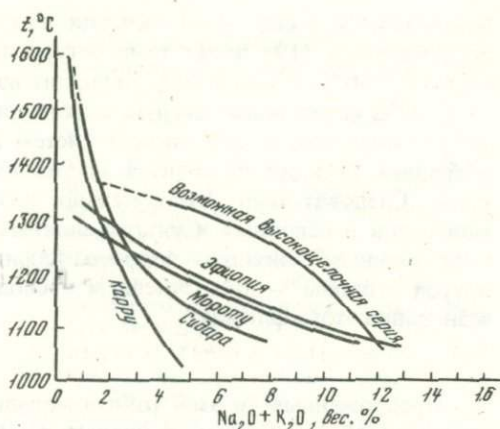
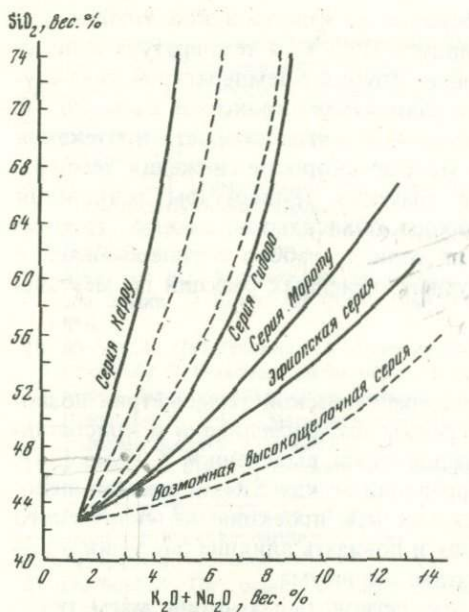
Экспериментальные данные по плавлению и дифференциации базальтов различного состава [23, 29, 53] указывают на возможность выплавления щелоч-

Т а б л и ц а 10  
Составы и температуры ликвидусов пород щелочной трапповой формации Эфиопии  
(по анализам [41])

№ пп	Порода	$X_{Mg}^{Ol} \cdot 100$	$Mg + Mn + Fe$	$t, ^\circ C$ по уравнению (21)	$SiO_2,$ вес. %	$(Na_2O +$ $+ K_2O),$ вес. %
			$1/2 O_2$			
1	Токсит	89	0,164	1307	43,60	1,85
2	Базальт	82	0,140	1248	45,59	2,89
3	"	84	0,134	1250	44,29	3,23
4	"	85	0,129	1245	44,99	3,51
5	"	78	0,100	1192	45,11	3,61
6	"	84	0,109	1219	46,66	3,75
7	"	82	0,093	1195	46,69	4,45
8	"	76	0,098	1187	48,08	4,65
9	Оливиновый базальт	77	0,118	1209	46,96	5,12
10	Базальт	72	0,121	1199	46,18	5,46
11	Камптонит	83	0,099	1205	49,03	5,88
12	Порода Горе	60	0,074	1130	50,74	6,18
13	Порфирит	66	0,055	1123	50,24	7,76
14	Трахиандезит	65	0,058	1124	53,31	8,12
15	"	61	0,049	1110	54,22	8,28
16	Тингуаит	44	0,052	1093	55,38	10,49
17	Фонолит	40	0,049	1087	56,19	10,77
18	Натриевый трахит	15	0,036	1061	58,22	10,85
19	Бостонит	22	0,019	1058	60,08	12,86
20	Щелочной трахит	42	0,026	1075	59,96	12,88
21	Бостонит	11	0,020	1052	59,70	13,18
22	Тингуаит	0	0,015	1055	57,81	13,87
23	Анортитовый трахит	57	0,010	1070	63,17	14,86
24	Риолитовый туф	0	0,003	1041	61,28	5,95
25	Анортоклазовый трахит	0	0,022	1048	61,78	8,66
26	" "	42	0,021	0172	62,68	7,49
27	Трахит	59	0,022	1057	63,13	8,64
28	Риолито-дацит	44	0,034	1082	64,48	8,37
29	Обсидиан	0	0,012	1044	67,03	7,75
30	Пантелерит	18	0,020	1057	71,91	9,01
31	Комендит	24	0,019	1059	71,78	9,07
32	Бостонит	0	0,006	1042	70,36	10,96
33	Пезанит	55	0,008	1073	71,98	9,69
34	Риолит	50	0,009	1071	72,95	8,72
35	Кварцевый бостонит	75	0,006	1086	73,41	9,56
36	" "	59	0,009	1077	74,72	8,21
37	Грорудит	0	0,023	1048	73,46	9,66
38	Пезанит	0	0,004	1071	76,01	9,19

Т а б л и ц а 11  
Составы и температуры ликвидуса пород в предполагаемом ряду наиболее щелочного  
уровня дифференциации

Порода	$X_{Mg}^{Ol} \cdot 100$	$Mg + Fe + Mn$	$t, ^\circ C$ по формуле (21)	$SiO_2,$ вес. %	$(Na_2O +$ $+ K_2O),$ вес. %	$Na_2O + K_2O$
		$1/2 O_2$				$SiO_2$
Миссурит	90,6	0,167	1317	44,27	5,5	0,124
Лейцитовый базальт	86,0	0,120	1239	46,18	8,54	0,198
Фергуссит	85,5	0,077	1182	48,97	9,68	0,198
Лейцитит	82	0,079	1178	46,90	10,37	0,221
Кениит	44	0,016	1060	53,77	12,27	0,228
Фонолитовый трахибазальт	12	0,040	1065	55,62	13,97	0,251



Р и с. 13. Сопоставление путей дифференциации различных базальтовых магм. Пунктирные кривые — границы серий базальтов [36]

ных базальтов на больших глубинах. Это видно из сопоставления сухих ликвидусов трех главных типов базальтов при постоянной температуре. Однако вряд ли только влиянием давления можно объяснить очень резкое смещение котектических минимумов в область дифференциации высокощелочных рядов с образованием феоцитов, лейцитовых феоцитов и др.

В связи с развиваемой моделью химического строения внутренних частей Земли [9, 15] нам представляется, что генерация щелочных магм и смещение котектического минимума на диаграмме щелочи — кремнезем обусловлены не только давлением, но и высокой щелочностью ювенильных флюидов. Было показано [15], что *возрастание давления приводит к разложению твердых соединений щелочных металлов с газами* ( $\text{MeH}$ ,  $\text{MeF}$ ,  $\text{MeCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{S}$  и др.). Возникают щелочные газовые потоки, которые снижают температуры выплавления базальтов из субстрата мантии. Благодаря этим потокам происходит подъем магмы к поверхности Земли по принципу газового бура. По мере подъема кверху газовые струи окисляются, вследствие чего генерируются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и дополнительная энергия, расходующаяся на частичное плавление пород мантии и коры.

Эта гипотеза, по нашему мнению, удовлетворительно согласуется с рассмотренными данными по смещению котектического минимума на диаграмме щелочи — кремнезем.

Предложенный метод расчета температур ликвидуса основных и ультраосновных пород ограничен двумя условиями:  $P = 1$  атм и система не содержит газовой фазы. Вместе с тем выводы, полученные в результате рассмотрения большого материала по составам пород и температурам начала их кристаллизации, действительны и за пределами этих ограничений. Однако здесь нет каких-либо противоречий. Приняв за стандартное состояние температуру плавления породы при давлении 1 атм, мы определили закономерности смещения котектик от этого стандартного состояния. Именно этим обусловлена сложная конфигурация изотерм на диаграмме рис. 9.

Введение в систему газовой фазы изменяет температуру ликвидуса и солидуса базальта или ультрабазита. Информацию о величине этой температуры можно получить на основе данных по равновесному распределению компонентов между сосуществующими минералами. По равновесным пироксенам с  $\bar{X}_{\text{Mg}} \geq 0,65$  были оценены [15] температуры солидусов в основных и ультраосновных породах, которые оказались существенно ниже значений на ликвидусах этих же пород.

Например, лерцолит из включения в кимберлите из Конгаровской трубки [7] по уравнению (19) имеет температуру ликвидуса  $1645^{\circ}\text{C}$ , а температура солидусаравна  $1156^{\circ}\text{C}$  [15, стр. 65]. Лерцолит из той же трубки с температурой ликвидуса  $1656^{\circ}\text{C}$  имеет температуру субсолидусного равновесия пироксенов всего  $965^{\circ}\text{C}$  [15]. Равновесие в субсолидусе систем достигается, когда скорость протекания обменных реакций становится несравнимо меньше скорости снижения температуры. Следовательно, относительно низкие значения температуры равновесий минералов в основных и ультраосновных породах объясняются, с одной стороны, существенным влиянием водного флюида на солидус габбро и гипербазитов, с другой стороны — прекращением субсолидусных обменных реакций по мере исчезновения этого флюида.

Предложенные в этой работе методы минералогической термометрии позволили количественно оценить температурный режим дифференциации и кристаллизации магм основного состава в пределах каждой серии, выделенной Х. Куно [36]. Это дало возможность интерпретировать корреляции между  $\text{SiO}_2$  и суммой щелочей для каждого данного ряда дифференциации как проекцию котектического минимума на плоскость в данных координатах и показать влияние давления и щелочности ювенильных флюидов на смещение этого минимума.

Сопоставление рядов дифференциации для региональных серий магматических пород привело нас к выводу о едином источнике основных и щелочных магм в мантии Земли, соответствующем по составу лерцолитам с 43 вес. %  $\text{SiO}_2$  и 1,2 вес. % щелочей. Следовательно, интрузии гипербазитов, во многих случаях содержащие менее 1 вес. %  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ , являются реститовыми по отношению к первичной мантии (см. рис. 13).

К аналогичному выводу пришли И.Г. Клушин и И.И. Абрамович [5], изучившие эволюцию состава альпинотипных гипербазитов в пределах конкретных регионов. Они обратили внимание на то, что по мере снижения абсолютного возраста этих интрузий в них уменьшается содержание  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$  и щелочей, но возрастает магнезиальность. Отсюда они сделали вывод о реститовом характере альпинотипных гипербазитов и об эволюции их от лерцолитового или гарцбургитового состава к дунитовому.

Таким образом, исследования основных пород различными методами указывают на неразрывность их совместной эволюции и на первичный характер гипербазитовых магм, т.е. продуктов полного расплавления мантии. Использование разных методов минералогической термометрии дает возможность оценить режим температуры от начала кристаллизации вплоть до исчезновения в субсолидусе пород порового флюида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ваганов В.И. Петрология Хадатинского ультрабазитового массива на Полярном Урале. Автореф. докт. дисс. М., МГУ, 1974.
2. Дмитриев Л.В. Геохимия и петрология коренных пород срединных океанических хребтов. Автореф. докт. дисс. М., ГЕОХИ АН СССР, 1973.
3. Заварицкий А.Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, 1960.
4. Зимин С.С. Парагенезисы офиолитов и верхняя мантия. М., "Наука", 1973.
5. Клушин И.Г., Абрамович И.И. Об эволюции состава альпинотипных гипербазитов. — Докл. АН СССР, 1975, 221, № 2.
6. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направлении котектических линий. — Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
7. Кутолин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. Новосибирск, "Наука", 1972.
8. Магницкий В.А. Внутреннее строение и физика Земли. "Недра", 1965.
9. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Основные направления эволюции магматизма в развитии земной коры. — В кн.: Кора и верхняя мантия Земли. Изд-во МГУ, 1975.
10. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Т. 1. Ред. Ф.В. Чухров. М., "Наука", 1974.
11. Перчук Л.Л. Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов в систем эгирин — геденбергит — диопсид. — Докл. АН СССР, 1962, 147, № 6.

12. Перчук Л.Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. "Наука", 1964.
13. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
14. Перчук Л.Л. Сосуществующие минералы. М., "Недра", 1971.
15. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. "Наука", 1973.
16. Шейнманн Ю.М. Очерки глубинной геологии. М., "Недра", 1968.
17. Шербаков Ю.Г. К расчету состава глубинных зон Земли. — Докл. АН СССР, 1968, 183, № 6.
18. Шека С.А., Октябрьский Р.А., Вржосек А.А., Старков Г.Н. Основные закономерности эволюции базит-гипербазитового магматизма в Приморье. — В кн.: Магматические породы Дальнего Востока. Владивосток, 1973.
19. Уэйджер Л., Браун Г. Расслоенные изверженные породы. "Мир", 1970.
20. Boyd F.R. Electron-probe study of diopside inclusions from kimberlite. — Amer. J. Sci., 1969, 267-A.
21. Challis G.A. The origin of New Zealand ultramafic intrusions. — J. Petrol., 1965, 6, N 2.
22. Coats R.R. Basaltic andesites. — In: "Basalts". Ed. H.H. Hess, A. Poldervaart. New York — London — Sidney, Interscience publishers, 1968.
23. Cohen L., Ito K., Kennedy G. Melting and phase relations in an anhydrous basalts to 40 kilobars. — Amer. J. Sci., 1967, N 6.
24. Davis B.T.C., Boyd F.R. The join  $Mg_2Si_2O_6 - CaMgSi_2O_6$  at 30 kb pressure and its application to pyroxenes from kimberlites. — J. Geoph. Res., 1966, 71, N 14.
25. Dawson J.B. A review of the geology of kimberlite. — In: "Ultramafic and related rocks". New York, 1967.
26. Edwards A.B. Differentiation of the dolerites of Tasmania. — J. Geol., 1942, 50.
27. Engel A.E., Engel C.G., Havens R.G. Chemical characteristics of oceanic basalts and the upper mantle. — Bull. Geol. Soc. Am., 1965, 76.
28. Green D.H., Ringwood A.E. Mineral assemblages in a model mantle composition. — J. Geoph. Res., 1963, 68, N 3.
29. Green D.H., Ringwood A.E. The genesis of basaltic magmas. — Contr. Min. Petrol., 1967, 15.
30. Green D.H., Ringwood A.E. Mineralogy of peridotitic compositions under upper mantle conditions. — Phys. Earth Planet. Interiors, 1970, 3.
31. Harris P.G., Reay A., White I.G. Chemical composition of the upper mantle. — J. Geoph. Res., 1967, 72, N 24.
32. Basalts. Ed. H.H. Hess, A. Poldervaart. New York — London — Sydney, Interscience publishers, 1968.
33. Kennedy G.C. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. — Am. J. Sci., 1948, 246.
34. Kretz R. Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages. — J. Geol., 1963, 71, N 4.
35. Kuno H. High-alumina basalt. — J. Petrol., 1960, 1, N 1.
36. Kuno H. Differentiation of basalts magma. — In: "Basalts", Ed. H.H. Hess, A. Poldervaart. New York — London — Sidney, Interscience publishers, 1968.
37. MacGregor I.D. The system  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ : solubility of  $Al_2O_3$  in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions. — Amer. Min., 1974, 59, N 1-2.
38. Marioka M., Kigoshi K. Lead isotopes and age of Hawaiian lherzolite nodules. — Earth. Planet. Sci. Lett., 1975, 25, N 2.
39. Millhollen G.O., Irving A.J., Wyllie P.J. Melting interval of peridotite with 5, 7 per cent water to 30 kilobars. — J. Geol. 1974, 82, N 5.
40. Millhollen G.L., Wyllie P.J. Melting relations of brown-born-blende mylonite from ST. Paul's rocks under watersaturated and water-undersaturated conditions to 30 kilobars. — J. Geol., 1974, 82, N 5.
41. Mohr P.A. The geology of Ethiopia. Adis. Abeba, Univers. college. 1960.
42. Munoz M., Sagredo J. Clinopyroxenes as geobarometric indicators in mafic and ultramafic rocks from Canary Islands. — Contr. Min. Petrol., 1974, 44, N 2.
43. Nockolds S.K. Average chemical compositions of some igneous rocks. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1954, 65.
44. Perchuk L.L. Pyroxene-garnet equilibrium and the depth facies of eclogites. — Intern. Geol. Rev., 1968, 10, N 3.
45. Perchuk L.L. The effect of temperature and pressure on the equilibrium of natural iron-magnesium minerals. — Intern. Geol. Rev., 1969, 11, N 8.
46. Ramberg N., De Vore G. The distribution of  $Fe^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  in coexisting olivines and pyroxenes. — J. Geol., 1951, 59, N 3.
47. Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. — Bull. Geol. Surv. Amer., 1968, N 1259.
48. Roeder P.L. Activity of iron and olivine solubility in basaltic liquids. — Earth Planet. Sci. Lett., 1974, 23, N 3.
49. Roeder P.L., Emslie R.E. Olivine-liquid equilibrium. — Contr. Min. Petrol., 1970, 29.
50. Vebman N.A. Differentiation trends in the Deccan traps. — Proceed. Ind. Sci., 1947, Sec. A, 25, N 2.
51. Walker F., Poldervaart A. Karroo dolerites of the Union of South Africa. — Geol. Bull. Soc. Amer., 1949, 60.
52. Yagi K. Petrochemical studies on the alkalines rocks of the Morotu district Sakhalin. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1953, 64, N 7.
53. Yoder H.S., Tilley C.E. Origin of basalt magmas. — J. Petrol., 1962, 3, N 3.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПЛАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2 - \text{KF}$ ПРИ $P = 1 \text{ АТМ}$

Настоящая работа посвящена изучению процессов плавления в системе  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2 - \text{KF}$ . В задачу исследований входило выяснение вопроса о ходе кристаллизации расплава и о возможности существования двух несмешивающихся жидкостей в системе, обогащенной фтором и калием. Опыты по кристаллизации в этой системе могут в первом приближении моделировать кристаллизацию пегматитового расплава. В данной статье рассмотрены результаты первой серии опытов, проведенных при давлении 1 атм, в которых участвует только один летучий компонент — фтор.

Фтор-силикатные системы во многом моделируют водно-силикатные. Это связано с близостью ионных радиусов  $\text{F}^-$  и  $\text{OH}^-$ , электроотрицательности, равенством их зарядов и ряда других параметров. Присутствие фтора в силикатном расплаве не только понижает температуру плавления и вязкость [8], но и в значительной мере определяет особенности кристаллизации и дифференциации силикатного расплава.

Калий, обладающий большим ионным радиусом (1,33 Å), обеспечивает в соединениях меньшую энергию кристаллической решетки, их большую ионность и растворимость по сравнению с другими щелочными металлами. Низкий ионный потенциал калия (0,75) обуславливает его более высокие щелочные свойства, значительную летучесть его галоидных соединений и склонность к комплекссообразованию.

Систему исследовали при атмосферном давлении в широком диапазоне составов. Работу вели закалочным методом в вертикальных печах с внутренним нагревателем из сплава ОХ-27-Ю5-ТА, выдерживающим температуру до 1400°C. Для опытов использовали синтетический кварц (99,9999%  $\text{SiO}_2$ ), природный лейцит, полученный из Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР, природный микроклин, предварительно очищенный от  $\text{Na}^+$ , и обезвоженный KF марки ч.д.а. После очистки микроклина от  $\text{Na}^+$  путем обменной реакции в расплаве KCl содержание  $\text{K}_2\text{O}$  в микроклине составило 15,96%; из примесей обнаружены  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,10–0,04%) и  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (меньше 0,01%). В природном лейците содержится 20,87%  $\text{K}_2\text{O}$  и обнаружены только следы  $\text{Na}_2\text{O}$ . Показатели преломления кварца:  $N_e = 1,555$ ;  $N_o = 1,545$ ; природного лейцита:  $N_p = 1,508$ ;  $N_m = 1,508$ ;  $N_g = 1,509$ ; микроклина, очищенного от  $\text{Na}^+$ :  $N_p = 1,518$ ;  $N_m = 1,522$ ;  $N_g = 1,525$ .

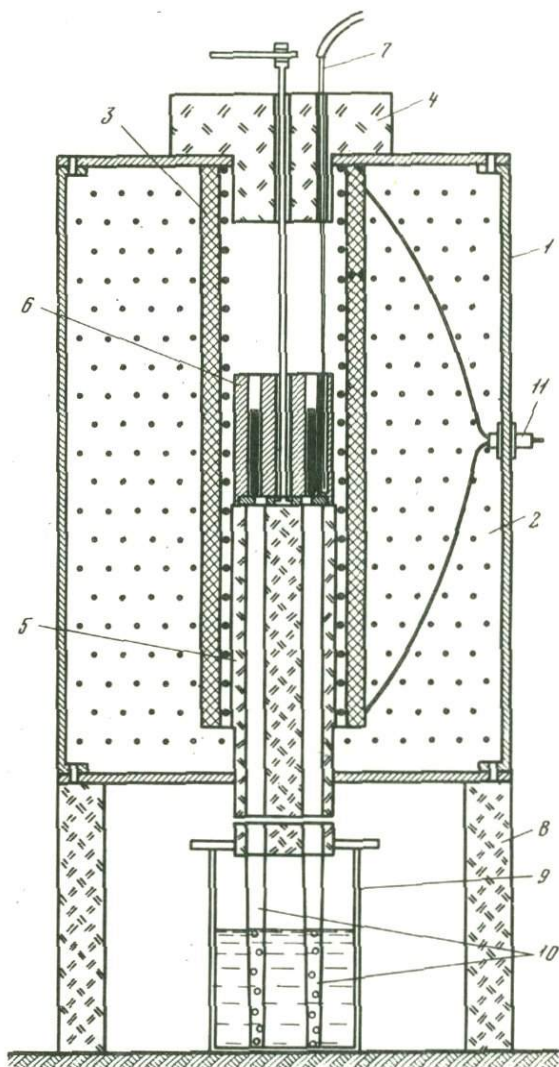
Навески исходных шихт (50–250 мг), имеющие крупность зерна от 10–20 до 50 мкм, помещали в платиновые ампулы. После взвешивания ампулы с навесками заваривали с помощью электродуги и выдерживали при определенной температуре в течение заданного времени. Для проверки достижения равновесия время выдержки изменяли от 4 до 200 час.

Температуру в печи регулировали и измеряли с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Измерение температуры проводили калиброванными платино-платинородиевыми (10% RhO) термопарами, подключенными к потенциометру ПП-63.

Вследствие высокой кристаллизационной способности фторидов разработан оптимальный режим закалки. В специально оборудованной печи (рис. 1) ампулы выбрасывались из контейнера непосредственно в закалочный сосуд и закреплялись в вертикальном положении при помощи особого приспособления в закалочном сосуде. Весь процесс закалки занимал не более 1–2 сек. В качестве закалочной жидкости использовали воду и жидкий азот. После закалки ампулы взвешивали, если ампула теряла в весе более 1% веса шихты, то опыт считали некондиционным и повторяли. Полученные образцы исследовали иммерсионным методом под поляризационным микроскопом и рентгенографически.

Р и с. 1. Схема вертикальной печи с приспособлением для быстрой закалки

1 — корпус печи; 2 — засыпка; 3 — нагреватель; 4 — крышка; 5 — подставка; 6 — контейнер с ампулами; 7 — термопара; 8 — подставка для печи; 9 — закалочный сосуд; 10 — тонкостенные латунные цилиндры; 11 — электроводы



Система  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2\text{—KF}$  ранее полностью не исследовалась ни отечественными, ни зарубежными учеными. Д.Ф. Шерер и Н.Л. Боуэн [5] изучали бинарную систему  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2$ , где обнаружены эвтектические отношения (рис. 2). Калиевый полевой шпат плавится incongruently с образованием лейцитита при температуре  $1150 \pm 20^\circ\text{C}$ . Силикатные стекла в этой системе обладают большой вязкостью, и авторы указывали, что требовались длительные выдержки (от нескольких недель до нескольких месяцев), чтобы достичь полного равновесия. Положение точки эвтектики между точками  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{SiO}_2$  определено лишь приблизительно, потому что для эвтектического состава не хватило даже выдержки в течение пяти лет для достижения равновесия. Авторами отмечено, что соотношение между калиевым полевым шпатом и кремнеземом в эвтектической точке существенно отличается от эвтектики, предполагавшейся в письменных гранитах ( $\sim 25\%$  кварца), а скорее приближается к составу аплитов ( $40\%$  кварца).

Судя по диаграмме (см. рис. 2), стабильны модификации кварца:  $\alpha$ -кристобалит,  $\alpha$ -тридимит,  $\alpha$ -кварц. Переход  $\alpha$ -кристобалита в  $\alpha$ -тридимит (температура перехода  $1470 \pm 5^\circ\text{C}$ ) и  $\alpha$ -тридимита в  $\alpha$ -кварц (температура перехода  $880 \pm 5^\circ\text{C}$ ) осуществляется с полной перестройкой кристаллической структуры и очень медленно. С этим связано сохранение метастабильных кристаллов кристобалита и тридимита ниже температуры фазовых переходов.

По аналогии с двойными системами щелочных металлов типа  $\text{Me}^{\text{I}}\text{F—SiO}_2$  и  $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2\text{—SiO}_2$ , изученными Я.И. Ольшанским и З.П. Ершовой [1], а также по нашим экспериментальным данным (в этой системе проведено более 20 опытов) построена предварительная диаграмма бинарной системы  $\text{KF—SiO}_2$  (рис. 3). Линия солидуса проведена приблизительно при температуре  $770^\circ\text{C}$ ; точка эвтектики соответствует составам:  $\text{SiO}_2$  — 18%,  $\text{KF}$  — 82%.

В системе  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—SiO}_2\text{—KF}$  нами полностью исследованы два  $T\text{—X}$  сечения:  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—KF}$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—KF}$  и изотермический разрез при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм.

При изучении  $T\text{—X}$  разреза  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{—KF}$  проведено более 60 опытов в температурном интервале  $700\text{—}1300^\circ\text{C}$ . На основании результатов этих опытов построен  $T\text{—X}$  разрез (рис. 4), где можно выделить четыре области.



## Рентгенограммы кристаллов KF

№ пп	Обр. VII-10		По данным ASTM (4-726)		№ пп	Обр. VII-10		По данным ASTM (4-726)	
	$d_a/n$	$I$	$d_a/n$	$I$		$d_a/n$	$I$	$d_a/n$	$I$
1	4,43	5,5			10	2,04	2,8		
2	3,21	5,6			11	1,940	4,5		
3	3,09	18,2	3,087	29,0	12	1,887	34,5	1,890	63,0
4	3,02	13,6			13	1,612	6,4	1,612	10,0
5	2,97	8,1			14	1,540	6,4	1,540	17,0
6	2,67	100,0	2,67	100,0	15	1,338	8,3	1,337	8,0
7	2,60	8,0			16			1,227	2,0
8	2,56	5,6			17			1,195	8,0
9	2,13	6,9			18			1,030	3,0

расплава состоял полностью из прозрачного стекла без кристаллов лейцита. Аналогичные явления гравитационной дифференциации во время затвердевания магматических расплавов описал В.Е. Тромсдорф [6]. Расплав при закалке образовывал прозрачное бесцветное стекло. Показатели преломления стекла изменялись от 1,440 до 1,480.

Область II — однофазовое поле единого силикатно-фторидного расплава. При закалке образуется прозрачное бесцветное стекло, показатель преломления которого при увеличении содержания фтора падает от 1,440 до  $< 1,405$ . При больших содержаниях фтора стекло имеет коричневую окраску и шагреньевую поверхность. Это стекло сильно гигроскопично, раскристаллизация его происходит как при закалке, так и после опыта при длительном нахождении на открытом воздухе. Количество закалочного материала в стекле и степень гигроскопичности стекла увеличиваются при повышении содержания фтора.

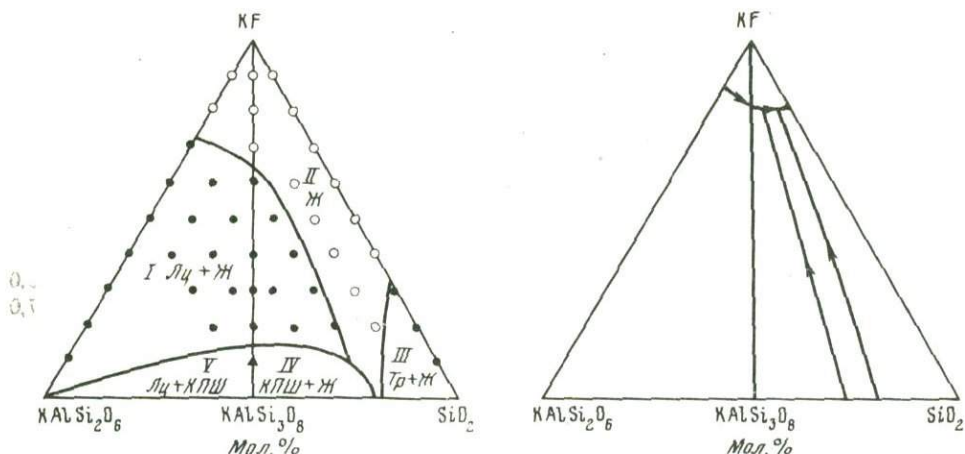
Область III характеризуется сосуществованием расплава и кристаллов фтористого калия. Фтористый калий — бесцветный, изотропный, сильно гигроскопичный минерал с очень низким показателем преломления ( $N < 1,405$ ). Кристаллы фтористого калия имеют неправильную форму, их размеры 5–20 мкм. На рентгенограммах наблюдаются пики, характерные для фтористого калия (см. таблицу). После закалки расплав представляет собой изотропную массу, показатель преломления которой от 1,420 до  $< 1,405$ .

Область IV характеризуется двухфазовым равновесием: кристаллы лейцита и кристаллы фтористого калия. Она отделяется от областей I–III линией солидуса, которая проводится при температуре  $780 \pm 10^\circ\text{C}$ . Точка эвтектики соответствует составу:  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$  — 11%, KF — 89%.

При изучении  $T$ - $X$  разреза  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ -KF проведено около 70 опытов в температурном интервале  $700$ – $1300^\circ\text{C}$ . Результаты этих опытов представлены на диаграмме фазового равновесия (рис. 5), где можно выделить шесть областей.

Область I характеризуется сосуществованием силикатно-фторидного расплава и кристаллов лейцита. Кристаллы лейцита, образующиеся в этой области, аналогичны описанным ранее. Из диаграммы следует, что калиевый полевоый шпат плавится incongruently при температуре  $1150 \pm 20^\circ\text{C}$ , распаваясь на твердую фазу (лейцит) и расплав. Температура incongruentного плавления калиевого полевого шпата резко понижается при добавлении фтора и достигает минимума ( $760^\circ\text{C}$ ) при содержании 16 вес. %F. По-видимому, фтор, благодаря сродству к гидроксильной группе  $\text{OH}^-$ , входит в состав кремнекислородного тетраэдра и разрывает связь  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ; при этом значительно понижается температура плавления и вязкость расплава. Образовавшееся при закалке стекло обогащено кремнекислотой и фтором и содержит небольшие количества калия.

Область II — однофазовое поле единого силикатно-фторидного расплава. При низких содержаниях фтора (до 5 вес. %) расплав при закалке образует прозрачное



Р и с. 6. Изотермический разрез тройной системы  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2 - \text{KF}$  при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм

Области существования: *I* – лейцита и жидкости; *II* – единого силикатно-фторидного расплава; *III* – тридимита и жидкости; *IV* – калиевого полевого шпата и жидкости; *V* – лейцита и калиевого полевого шпата

Р и с. 7. Диаграмма равновесия тройной системы  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2 - \text{KF}$

бесцветное стекло; если содержание фтора значительно выше 5 вес. %, то возникает коричневатая, порошковидная, сильно гигроскопичная масса с очень низкими показателями преломления. Показатели преломления падают от 1,470 до  $< 1,405$ .

Область *III* – двухфазовое равновесие расплав + кристаллы. Твердая фаза представлена кристаллами фтористого калия. Расплав при закалке образует изотропную, сильно гигроскопичную "землистую" массу.

Область *IV* характеризуется трехфазовым равновесием расплав + кристаллы калиевого полевого шпата + кристаллы лейцита, что указывает на псевдобинарный тип данной диаграммы. При низких температурах и низких содержаниях фтора равновесие в некоторых опытах не было достигнуто даже при выдержке в течение 200 час. Под микроскопом наблюдались слабо измененные кристаллы калиевого полевого шпата, и только отдельные спекы содержали кристаллы лейцита и калиевого полевого шпата в прозрачном бесцветном стекле.

Область *V* экспериментально не обнаружена, так как размер ее мал и находится за пределами точности измерения и регулировки температуры. Однако, исходя из теоретического построения вертикальных разрезов тройных диаграмм [2], можно считать, что такая область должна присутствовать и представлять трехфазовое равновесие: кристаллы лейцита + кристаллы фтористого калия + расплав.

Линия солидуса, отделяющая область двухфазового равновесия *VI* (твердые фазы представлены кристаллами калиевого полевого шпата и фтористого калия), проводится при температуре  $750 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Для выяснения фазовых взаимоотношений исследован изотермический разрез тройной системы  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2 - \text{KF}$  при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм (рис. 6). Всего проведено около 100 опытов, результаты которых представлены на изотермическом разрезе, где можно выделить пять областей.

Область *I* – двухфазовое равновесие расплав + кристаллы лейцита. При небольших содержаниях фтора равновесие в некоторых опытах не было достигнуто, т.е. не наблюдалось образование отдельных кристаллов лейцита округлой и овальной формы. Под микроскопом видна стекловатая масса, имеющая решетчатую структуру, но рентгенографический анализ этого вещества выявил характерные пики лейцита. Очевидно, при длительных выдержках (более 200 час) в результате таких опытов образуются правильно ограниченные кристаллы лейцита и достигается равновесие.

Область *II* характеризуется существованием единого силикатно-фторидного расплава, который полностью аналогичен ранее описанным.

Область III — двухфазовое равновесие расплав + кристаллы. Твердая фаза представлена кристаллами тридимита, имеющими бесцветную окраску, удлинненную форму; размеры кристаллов 5–20 мкм. Показатели их преломления:  $N_p = 1,476$ ;  $N_m = 1,476$ ;  $N_g = 1,480$ . Кристаллы тридимита погружены в коричневую, порошкообразную, сильно раскристаллизованную массу, которая возникает при закалке силикатно-фторидного расплава.

Области V и VI детально не исследованы, а представлены в основном с помощью теоретического построения, исходя из данных Д.Ф. Шерера и Н.Л. Боуэна [5]. Область V характеризуется двухфазовым равновесием расплав + кристаллы калиевого полевого шпата; область VI — двухфазовым равновесием кристаллы лейцита + кристаллы калиевого полевого шпата.

Полученная информация позволяет построить на диаграмме равновесия тройной системы  $KAlSi_2O_6-SiO_2-KF$  линии трехфазового равновесия и нанести тройные эвтектические точки (рис. 7). Калиевый полевой шпат плавится инконгруэнтно с образованием лейцита, причем эта инконгруэнтность постоянно сохраняется внутри треугольника концентраций данных составов. Как было показано выше,  $T-X$  разрез  $KAlSi_3O_8-KF$  не является двухкомпонентной системой, так как здесь может выделяться твердая фаза  $KAlSi_2O_6$ , состав которой не изображается в плоскости данного разреза. Температурный минимум находится, по нашему мнению, в тройной эвтектической точке у стороны треугольника  $KF-SiO_2$  и равен  $740 \pm 10^\circ C$ .

При исследовании явлений плавления в системе  $KAlSi_2O_6-SiO_2-KF$  мы не обнаружили область образования двух несмешивающихся расплавов, хотя при больших содержаниях фтора после заделки под микроскопом наблюдалось прозрачное стекло с неровной шагреновой поверхностью. Аналогичное "помутнение" расплава наблюдал В.К. Каржавин [3] при исследовании в системах альбитовое стекло — фторид натрия и альбитовое стекло — фторид калия. Основной причиной отсутствия расслоения является, по-видимому, высокий потенциал  $K_2O$  вследствие введения фтора в состав реактива  $KF$  и относительно низкий потенциал фтора (максимальное содержание фтора в навесках достигает 8–10 вес. % при содержании до 35 вес. %  $K_2O$ ).

#### ВЫВОДЫ

1. При экспериментальном исследовании в тройной системе  $KAlSi_2O_6-SiO_2-KF$  установлены простые эвтектические отношения, выделены области кристаллизации калиевого полевого шпата, лейцита и обширная область единого силикатно-фторидного расплава.

2. Температура плавления и вязкость силикатного расплава в значительной мере понижаются при введении в него фтора. Присутствие фтора в силикатном расплаве значительно уменьшает время выдержки опытов для достижения полного равновесия

3. Экспериментально воспроизведено явление гравитационной дифференциации кристаллов лейцита в силикатном расплаве.

4. Разработана методика проведения экспериментов с сильно гигроскопичным веществом  $KF$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ершова З.П., Ольшанский Я.И. Равновесие двух жидкостей в системах типа  $MeF-MeO-SiO_2$ . Геохимия, 1957, № 3.
2. Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М., Гостеолтехиздат, 1961.
3. Каржавин В.К. Исследование взаимодействий в системах альбитовое стекло — фторид натрия и альбитовое стекло — фторид калия. — Докл. АН СССР, 1969, 186, № 5.
4. Ольшанский Я.И. Равновесие двух жидких фаз в простейших фтор-силикатных системах. — Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6.
5. Schairer J.F., Bowen N.L. The system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . — Amer. J. Sci., 1955, 253.
6. Trommsdorff W.E. "Fahrströmungen" in Eruptivmagmen". — Die Naturwissenschaften, 1934, 22.
7. Wyart J. These de doctorat. Univ. Paris, 1933.
8. Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Pt. III. — Amer. J. Sci., 1964, 262, N 7.

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИЛЛИТА ИЗ ГАЛЕНИТА И ГЕРЦЕНБЕРГИТА В РАСТВОРАХ HCl ПРИ $t = 400^{\circ}\text{C}$ И $P = 1000$ атм

В более ранней работе [6] были экспериментально выявлены наиболее благоприятные условия гидротермального синтеза тиллита: для получения мономинеральной фракции стехиометрического состава  $\text{PbSnS}_2$  в кислых растворах необходимо поддерживать в системе сравнительно низкие температуры ( $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ), а также восстановительные условия, чтобы наряду с тиллитом не образовывался касситерит. Там же было показано, что при моделировании касситерит-сульфидных месторождений (таких, как в Боливии и СССР) необходимо учитывать, что формирование тиллита в этих условиях идет многоступенчато, через предварительное образование простых сульфидов олова.

Целью настоящей работы было более детальное исследование механизма гидротермального синтеза тиллита из простых сульфидов, галенита и герценбергита в кислых хлоридных растворах как одной из стадий преобразования сульфидов на касситерит-сульфидных месторождениях. Кроме того, изучение растворимости сульфидов в хлоридных гидротермальных системах помогает решить вопросы о формах переноса металлов, играющих большую роль в последовательности отложения минералов в полиметаллических месторождениях. Некоторые исследователи [1, 11] решающую роль в переносе металлов в растворах, содержащих сероводород, отводят гидросульфидным и тиосульфатным комплексам. В то же время Г. Хельгесон и другие исследователи [9, 12] отдают предпочтение хлоридным комплексам.

В настоящей работе для более обоснованного суждения о промежуточных стадиях процесса и формах переноса олова и свинца параллельно с экспериментами по исследованию кинетики синтеза тиллита проводили опыты по растворимости в тех же условиях мономинеральных фракций галенита и герценбергита. Опыты проводили в 1 н. HCl при  $P = 1000$  атм и температуре  $400^{\circ}\text{C}$ , при мольных соотношениях  $\text{PbS} : \text{SnS} = 53 : 47$ , когда конечным продуктом реакции является тиллит, близкий к стехиометрическому составу  $\text{PbSnS}_2$ , а касситерит не образуется.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проводили в титановых автоклавах (сплав ВТ-8). Давление оценивали по  $P - V - T$  соотношениям воды (по коэффициенту заполнения). Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой и поддерживали с помощью регистрирующего и регулирующего потенциометра КСП-4 с точностью  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Синтезированные сухим путем  $\text{PbS}$  и  $\text{SnS}$ , а также их смесь в соотношении (35:47 мол. %) загружали в три автоклава в среду 1 н. HCl (10,2 мл) и после герметизации помещали в предварительно нагретую печь (до  $430\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ). Выход в заданный режим ( $400^{\circ}\text{C}$ ) осуществлялся в результате этого сравнительно быстро (5–10 мин). Время вывода в режим засекали и опыт проводили в течение определенно-го промежутка времени (от 30 мин. до 40 суток).

После опыта автоклавы закачивали холодной водой в течение 1–2 мин. Маточные растворы быстро отфильтровывали через плотные фильтры и анализировали на содержание Pb и Sn в жидкой фазе. Состав твердых фаз идентифицировали методом рентгенофазового анализа с приблизительной оценкой их соотношения и просматривали под микроскопом МИН-9. Для точной идентификации соединения съемку рентгенограмм проводили с внутренним стандартом по кремнию. Олово

определяли в растворе объемным иодометрическим методом или колориметрическим методом с фенолфлуороном с предварительным отделением мешающих примесных компонентов. Свинец определяли полярографически на фоне 1 н. NaOH (после окисления олова до четырехвалентного, которое уже не мешает определению свинца на этом фоне).

Результаты опытов представлены на рисунках в виде кинетических кривых растворимости галенита, герценбергита и тиллита и в таблицах, отражающих состав твердых фаз в зависимости от времени выдержки минералов при повышенных параметрах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

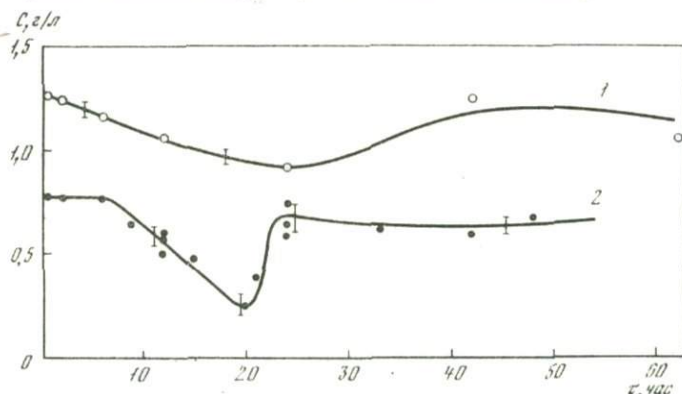
Кинетика растворения герценбергита SnS в 1 н. HCl представлена на рис. 1 (кривая 1), а галенита в условиях опыта — на рис. 1 (кривая 2) и в табл. 1. Кривая растворимости герценбергита показывает, что в первые часы опыта несколько колеблется растворимость SnS, средняя величина которой при 400°C и 1000 атм —  $10^{-2}$  моль/л. Интересно, что межплоскостное расстояние герценбергита (отражение 200), синтезированного сухим путем, равно 2,793 Å, а после гидротермального опыта у того же герценбергита  $d = 2,826$  Å, что свидетельствует о перекристаллизации, идущей при контакте SnS с раствором соляной кислоты.

Особого рассмотрения заслуживает поведение галенита в растворе 1 н. HCl при повышенных параметрах (см. рис. 1, кривая 2). Растворимость PbS в первые часы опыта равна 770 мг/л ( $3,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л), что по порядку величин близко к данным [10] для хлоридных растворов NaCl + CaCl<sub>2</sub> при 400°C и 100 атм. Далее через 20–22 час концентрация свинца падает до минимума (250 мг/л), затем снова повышается. Рентгенофазовый анализ показывает наличие в составе твердых фаз кристаллов желто-зеленого и красного цветов в проходящем свете, а на рентгенограммах появляются дополнительные пики интенсивности, отличные от рефлексов PbS и PbCl<sub>2</sub>. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния для желто-зеленой X-фазы и красной Y-фазы, полученные путем вычитания из рентгенограмм смеси твердых фаз рефлексов PbS и PbCl<sub>2</sub>. Относительная интенсивность их определена при сравнении с интенсивностью максимального пика, принятого за 100%.

Более крупные и устойчивые на воздухе кристаллы X-фазы (рис. 2) проанализированы с помощью рентгеновского микроанализатора "Comebax". Молекулярные соотношения компонентов в пределах ошибок определения соответствуют соединению  $3PbCl_2 \cdot PbS$

По предварительным данным, красная Y-фаза — соединение с большим содержанием серы, аналогичное существующему при нормальных условиях  $3PbS \cdot PbCl_2$  — красного цвета.

Данные табл. 3 более подробно характеризуют условия образования X- и Y-фаз. При уменьшении концентрации HCl до 0,5 М при прочих равных условиях резко понижается растворимость галенита, и в составе твердых фаз отсутствуют как PbCl<sub>2</sub>, так и соответственно X-, Y-фазы. По-видимому, Y-фаза обладает меньшей раство-



Р и с. 1. Изменение концентраций олова над герценбергитом (1) и свинца над галенитом (2) в жидкой фазе в 1 н. HCl при 400°C и 1000 атм в зависимости от времени опыта

Т а б л и ц а 1  
Растворимость PbS в 1 н. HCl при  $P = 1000$  атм и  $t = 400^{\circ}\text{C}$

Длительность опыта, час	Концентрация свинца в растворе, мг/л	Состав твердых фаз по данным рентгенофазового анализа	Приблизительные соотношения твердых фаз, объемн. %
0,5	774	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	36; 59; сл.; 5
2	770		
6	764	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	17; 82; 1; сл.
9,5	647	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	25; 25; 50; сл.
12	580		41; 48; 11; сл.
	608	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	36; 43; 21; сл.
15	478	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	
20,5	254	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	
21	416	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	
24	752	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	25; 69; 6; сл.
33	641	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X, Y	
42	614	PbS, PbCl <sub>2</sub> , X	38; 61; 1
61,5	439	PbS, PbCl <sub>2</sub>	

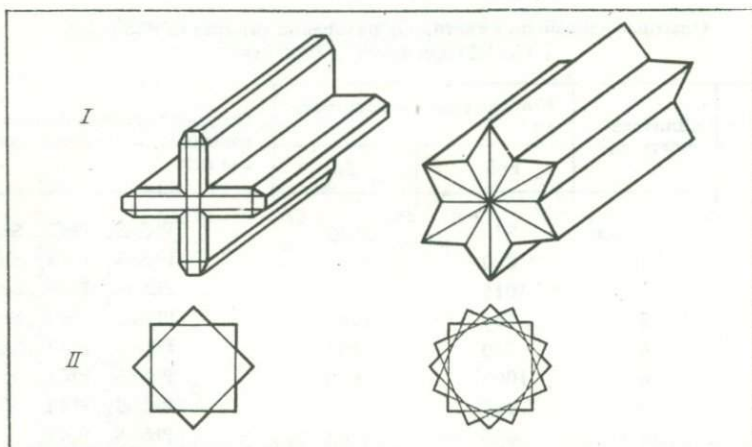
Т а б л и ц а 2  
Межплоскостные расстояния для неизвестных фаз

№ пп	X-фаза желто-зеленая*		Y-фаза красная		№ пп	X-фаза желто-зеленая*		Y-фаза красная	
	$d, \text{Å}$	$I/I_{\text{max}}$	$d, \text{Å}$	$I/I_{\text{max}}$		$d, \text{Å}$	$I/I_{\text{max}}$	$d, \text{Å}$	$I/I_{\text{max}}$
1	4,29	5	4,22	4	7	2,34	13	2,40	34
2	3,847	100	3,65	100	8	2,22	10	2,21	5
3	3,241	12	3,33	27	9	1,92	12	2,00	21
4	2,84	16	3,19	5	10	1,85	5	1,76	10
5	2,64	11	2,83	74	11	1,55	3	1,67	4
6	2,41	7	2,64	5					

\* X-фаза в отраженном свете – желтого, в проходящем – ярко-зеленого цвета.

Т а б л и ц а 3  
Условия образования X- и Y-фаз при растворении галенита в HCl при  $P = 1000$  атм

№ опыта	Время опыта, час	$t, ^{\circ}\text{C}$	Навеска PbS, мг	Концентрация, мг/л		Приблизительные соотношения в составе твердых фаз под микроскопом, объемн. %			
				HCl	Pb в растворе	PbS	PbCl <sub>2</sub>	X	Y
19	240	400	321	1	466	30	60	7	3
28	303	400	321	0,5	192	100	–	–	–
29	305	300	306	1	775	40	50	10	–
30	305	300	306	0,5	115	100	–	–	–
27	16	400	101	1	278	10	40	Сл.	50
26	16	400	200	1	416	40	30	”	30
8	15	400	321	1	478	40	50	10	–
24	240	400	501	1	414	60	30	10	–
25	240	400	1000	1	357	75	20	5	–

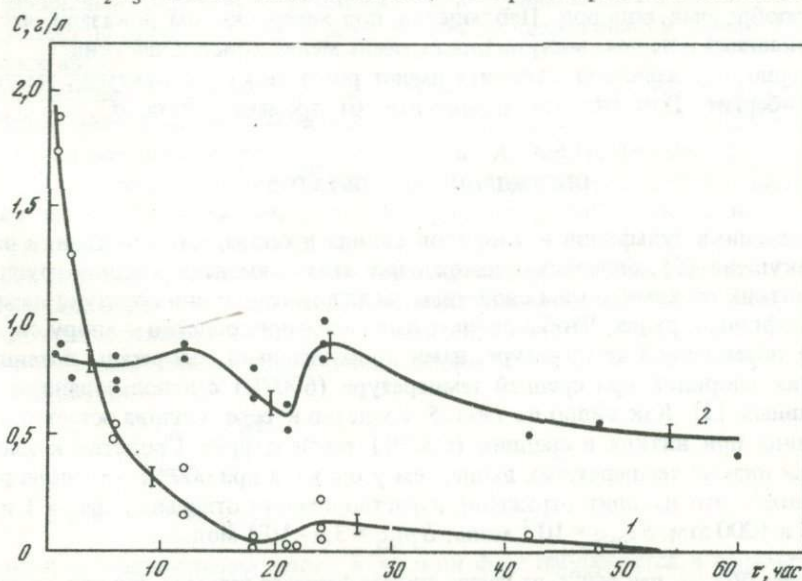


Р и с. 2. Схематический вид кристаллов зеленой X-фазы (I) и красной Y-фазы (II)

римостью, чем X-фаза, так как ее максимальный выход однозначно связан с меньшей концентрацией свинца в растворе. При большем общем исходном количестве галенита увеличивается его содержание в твердой фазе, но не изменяются условия кристаллизации новых фаз, которые определяются достижением равновесных концентраций  $H_2S$  и свинца во флюиде.

Кинетические кривые растворимости тиллита показаны на рис. 3. Сравнивая концентрационные зависимости на рис. 3 и 1, можно отметить, что характер изменения содержания свинца в растворе в ходе образования тиллита (см. рис. 3) существенно не меняется, повторяя (но менее резко) колебания содержания свинца в растворе над галенитом. Минимум концентрации также приходится на 21 час. С первых же минут опыта в твердой фазе отмечается образование  $PbCl_2$ .

Изменения концентрации олова в растворе над образующимся тиллитом резко отличны от аналогичной зависимости для герценбергита. В первые минуты опыта концентрация олова в жидкой фазе резко возрастает (примерно в 2 раза), затем она по параболическому закону уменьшается почти до нуля к 20–21 час. В твердой фазе, как видно из табл. 4, в первые часы опыта наблюдается существование оттеманита  $Sn_2S_3$ . Также было отмечено, что при открывании автоклавов выде-



Р и с. 3. Изменение концентрации олова (1) и свинца (2) в жидкой фазе в процессе образования тиллита в 1 н.  $HCl$  при  $400^\circ C$  и 1000 атм

Т а б л и ц а 4  
Опытные данные по кинетике образования тиллита из PbS и SnS  
в 1 н. HCl при 400°C и 1000 атм

№ опыта	Длительность, час	Концентрация в растворе, мг/л		Сосуществующие фазы, по данным микроскопии и рентгенфазового анализа
		PbS	Sn	
1	40 мин	820	2040	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
2	1	890	1897	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
3	1	1015	1742	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
4	2	754	1283	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
5	6	720	492	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
6	6	1000	550	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
7	12	965	135	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
8	18	656	63	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
9	18	800	20	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
10	21	638	2	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
11	21	513	32	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
12	24	613	103	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
13	24	898	240	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
14	24	830	673	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
15	24	1043	58	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
16	30	578	5	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
17	42	505	73	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
18	84	395	151	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
19	156	376	142	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
20	240	633	493	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
21	480	941	522	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
22	711	1200	600	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
23	805	792	45	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
24	955	725	160	PbSnS <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>

Примечание. В оп. 1 — сл. PbS; в оп. 6 — Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — слезы.

ляется газообразный водород. Наблюдения под микроскопом показали, что тиллит, возникающий в первые минуты опыта, очень мелкокристаллический.

Характерно, что кристаллы тиллита имеют ромбическую структуру, такую же, как герценбергит. Для тиллита, независимо от времени опыта,  $d_{200} = 2,857 \pm \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамика сульфидов и хлоридов свинца и олова, как показано в работе А.А. Маракушева [5], определяет нахождение этих элементов в одной группе металлов, близких по химическим свойствам, вследствие чего они образуют парагенезисы в сульфидных рудах. Чтобы оценить относительное сродство к хлору свинца и олова при повышенной температуре, нами дополнительно рассчитаны потенциалы образования хлоридов при средней температуре (600°K) с использованием справочных данных [3]. Как видно из табл. 5, сродство к сере у олова остается выше, чем у свинца при низких и средних (600°K) температурах. Сродство к хлору у свинца при низких температурах выше, чем у олова, а при 600°K — у олова выше, чем у свинца<sup>1</sup>. Это находит отражение в растворимости отдельных фаз в 1 н. HCl при 400°C и 1000 атм:  $S_{\text{SnS}} = 10^{-2}$  моль;  $S_{\text{PbS}} = 3,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

<sup>1</sup> При расчете  $\Delta G_{\text{SnCl}_2}$  при 600°K не учтена теплота фазового перехода, так как, по-видимому, при повышенных давлениях температура фазового перехода сдвинута.

Т а б л и ц а 5  
Термодинамические потенциалы реакций образования  
сульфидов и хлоридов олова и свинца

Реакция	$\Delta G_{298^\circ\text{K}}$ , ккал/моль	$\Delta G_{600^\circ\text{K}}$ , ккал/моль	Реакция	$\Delta G_{298^\circ\text{K}}$ , ккал/моль	$\Delta G_{600^\circ\text{K}}$ , ккал/моль
$2\text{Sn} + \text{S}_2 = 2\text{SnS}$ [5]	-69,118	-55,968	$\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$ [3]	-75,05	-64,61
$2\text{Pb} + \text{S}_2 = 2\text{PbS}$ [5]	-65,04	-52,772	$2\text{SnS} + 2\text{PbCl}_2 = 2\text{SnCl}_2 +$	+5,778	+2,396
$\text{Sn} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_2$ [3]	-74,20	-65,108	$+ 2\text{PbS}$ [3]		

Равновесие реакции



смещено в сторону образования SnS и PbCl<sub>2</sub> при нормальной и повышенной температурах (600°K), так как термодинамические потенциалы этой реакции положительны.

Таким образом, то, что возникающий в равновесных условиях тиллит имеет структуру герценбергита, объясняется течением этой реакции влево.

Предпринятое в данной работе изучение кинетических закономерностей позволяет более определенно судить о механизме образования тиллита в системе PbS—SnS—HCl.

Не вызывает сомнения то, что первой стадией кристаллизации тиллита из простых сульфидов будет растворение сульфидов с образованием хлоридов. Однако для смеси сульфидов, контактирующих с HCl, должно приниматься во внимание возникновение микрогальванических пар из электронно-проводящих сульфидов [8], как и при изучении растворимости смесей сульфидов в обычных условиях [7]. В такой микрогальванической паре протекают следующие процессы:

1) на электроотрицательном сульфиде идет окисление:



2) на более электроположительном идет восстановление:



Нами специально определены стационарные потенциалы SnS и PbS в 1 н. HCl в атмосфере аргона над раствором, через который предварительно в течение 3 час барботировался аргон.

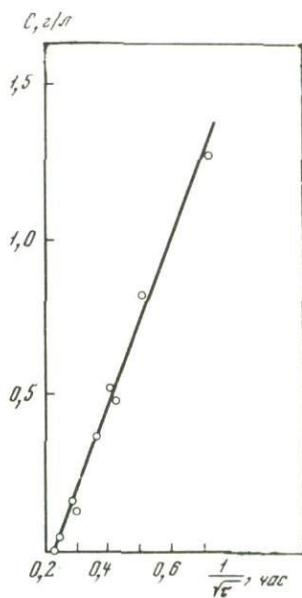
Стационарные потенциалы порошкообразных сульфидов измеряли на так называемом минерально-пастовом электроде [2]. Первоначальный потенциал SnS более электроотрицательный:  $\varphi_{\text{SnS}} = -0,42$  в (Ag/AgCl), чем PbS:  $\varphi_{\text{PbS}} = +0,13$  в (Ag/AgCl). Однако потенциал SnS-электрода быстро смещался в положительную сторону за счет большей, чем у PbS, растворимости SnS и накопления Sn<sup>2+</sup> в растворе при нормальных условиях.

В соответствии с этим в первые минуты контакта смеси твердых сульфидов с HCl сульфид олова как более электроотрицательный должен окисляться, а галенит как более электроположительный — восстанавливаться.

Схематически, без учета комплексобразования во флюиде, реакции можно представить так:



Повышенная концентрация олова в жидкой фазе наблюдается в первые минуты и часы опыта (рис. 4). Появление во флюиде окисленной серы позволяет объяснить существование в первые часы опыта оттеманита (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Является ли последний



Р и с. 4. Изменение концентрации олова в жидкой фазе в процессе образования тиллита, представленное в координатах  $C - 1/\sqrt{t}$

промежуточным или побочным продуктом реакции, на основании данных экспериментов объяснить затруднительно.

С помощью схемы реакций (2) – (4) удается объяснить появление молекулярного водорода, который зафиксирован после открывания автоклавов, находящихся при повышенных параметрах в течение 30 мин и 1 час. Как показано выше, мелкие зародыши тиллита образуются в первые часы опыта, как только во флюиде будет достигнута необходимая концентрация ионов олова, свинца и сероводорода. По-видимому, рост кристаллов, сопровождающийся исчезновением из жидкой фазы олова, происходит в условиях нестационарной диффузии. Это следует из рис. 4, где скорость реакции определяется по формуле:

$$V = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

Подобного типа процессы характерны для диффузии иона из одной кристаллической решетки в другую, для диффузии кислорода в металлы при окалинообразовании, для растворения кристалла без перемешивания [4].

Таким образом, процесс в целом нам представляется состоящим из трех стадий. Первая стадия заключается в накоплении во флюиде комплексных хлоридов свинца и олова, что упрощенно можно записать в виде суммарной реакции, отражающей электрохимические необратимые процессы в микрогальванической паре сульфидов:



Наблюдающиеся в первые часы опыта газообразный водород и оттеманит  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , получающийся по реакции



подтверждают такой ход реакции.

Приблизительное постоянство содержания свинца в закалочном маточном растворе, небольшой минимум концентрации при том же времени, что и в кинетических опытах по растворимости галенита, а также неперемешанное наличие  $\text{PbCl}_2$  в составе твердых фаз позволяют считать, что параллельно с реакцией (5) постоянно идет реакция



При этом характерно, что в опытах по кинетике синтеза тиллита, по данным рентгенофазового анализа, исходный галенит с его характерными рефлексами кубической решетки исчезает полностью уже после выдержки системы в течение 1 час при повышенных параметрах. В системе  $\text{PbS} - \text{HCl}$  при таких же условиях  $\text{PbS}$  сохраняется в течение всего интервала времени.

Это позволяет предположить, что абсолютная величина растворимости  $\text{PbS}$  при повышенных параметрах в системе, где есть  $\text{SnS}$ , на самом деле больше, чем наблюдается в закалочном состоянии. Вероятно, поэтому свинец из галенита уже в течение первых 60 мин. опыта полностью переходит в хлорид и тиллит. По-видимому, в закалочных маточных растворах в случае как чистого галенита, так и тиллита мы имеем дело не с растворимостью сульфида свинца, а с растворимостью хлорида свинца, образующегося в 1 н.  $\text{HCl}$  при высоких параметрах.

Таким образом, по этим предположениям, абсолютное содержание сероводорода в системе эквивалентно на начальной стадии количеству галенита [по реакции (7)], а его концентрация ( $\text{H}_2\text{S}$ ) определяется объемом автоклава. Мелкие зародыши

дыши тиллита формируются из флюидной фазы хлоридов свинца и олова, насыщенной  $H_2S$ , на основе решетки герценбергита, как показывает течение реакции (1).

Вторая стадия, протекающая в условиях нестационарной диффузии в гетерогенной системе и сопровождающаяся исчезновением олова из раствора, состоит, очевидно, в росте кристаллов тиллита в условиях неперемешиваемого раствора. При исследовании под микроскопом в кристаллах тиллита после 24 час опыта видны хорошо выраженные, крупные грани.

Третья стадия, наименее изученная, характеризуется некоторым повышением растворимости (см. рис. 4). Вероятно, она связана с процессами перекристаллизации и упорядочения кристаллов, сопровождающимися возникновением других форм растворимых комплексов. По данным Г. Хельгесона [9], для свинца это может быть  $(PbCl_4)^{2-}$ , образование которого более вероятно после того, как все олово из хлоридного раствора перейдет в фазу тиллита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барнс Х.Л., Чаманский Г.К. Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., "Мир", 1970.
2. Бариков В.Г., Рождественская З.Б., Сонгина О.А. Вольтамперометрия с минерально-угольным пастовым электродом. — Завод. лаб., 1969, 35, № 7.
3. Верягин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Атомиздат, 1965.
4. Захарьевский М.С. Кинетика химических реакций. Л., Изд-во ЛГУ, 1969.
5. Маракушев А.А. Термодинамическая основа образования парагенезисов химических элементов в процессах глубинного минералообразования. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V, М., "Наука", 1975.
6. Некрасов И.Я., Рядчиков А.Л. Условия синтеза тиллита и фазовые соотношения в системе  $PbS-SnS-HCl$  (при 300–400°C). — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V, М., "Наука", 1975.
7. Оспанов Х.К., Куфельд Г.Р. Влияние пирита на скорость окисления галенита и халькозина. — Химия и химическая технология, 1972, № 13.
8. Свешиников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., Изд-во ЛГУ, 1967.
9. Хельгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., "Мир", 1967.
10. Хитаров Н.И., Москалюк А.А. Экспериментальные данные к вопросам генезиса свинцового оруденения. — Сов. геология, 1955, 43.
11. Anderson J.M. The solubility of  $PbS$  in  $H_2S$  — water solution. — Econ. Geol., 1962, 51.
12. Nriagu J.O. Experimental investigation of a portion of the system  $PbS - NaCl - HCl - H_2O$  at elevated temperatures. — Am. J. Sci., 1971, 271, N 2.

## КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА И ПРОГРАММА РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЙ С МИНЕРАЛАМИ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Большое петрологическое значение систем с минералами переменного состава не соответствует степени их экспериментальной изученности по сравнению с системами, включающими только минералы постоянного состава. Это объясняется методическими трудностями исследования таких систем. Поэтому расчетные методы имеют здесь важное значение, позволяя интерполировать и экстраполировать результаты экспериментов в область неизученных и труднодоступных для исследования параметров и равновесий с точностью, близкой к точности эксперимента.

Особенности систем с минералами переменного состава, заключающиеся, с одной стороны, в зависимости состава сосуществующих фаз от интенсивных параметров равновесия, а с другой – в неидеальном поведении минералов – твердых растворов, предъявляют особые требования как к экспериментальным данным, так и к проводимым на их основе расчетам.

В результате экспериментального исследования таких систем должны быть получены не только традиционные данные по границам устойчивости различных минеральных ассоциаций, но и по составу сосуществующих минералов и, самое главное, по оценке степени неидеальности твердых растворов, зависимостям состав – активность в достаточно широком интервале температур, давлений и составов. Расчеты равновесий, включающих минералы переменного состава, также не ограничиваются определением положения моновариантных линий в координатах интенсивных параметров. Полное описание системы связано со значительно большим объемом расчетных работ и во многих случаях со значительно большей сложностью их, требующей использования ЭВМ. Поэтому в предлагаемой статье мы преследовали две основные цели: 1) описание наиболее рациональной методики расчета равновесий с минералами переменного состава с привлечением самого необходимого минимума термодинамических данных (преимущественно полученных в результате экспериментальных исследований); 2) составление комплексной программы расчета минеральных равновесий с минералами переменного состава.

В настоящей статье мы ограничились системами с двумя изоморфными компонентами. В такой системе, согласно правилу фаз, различаются:

нонвариантные равновесия с числом фаз  $\Phi = K + 2$ , для которых составы минералов и величины интенсивных параметров строго фиксированы;

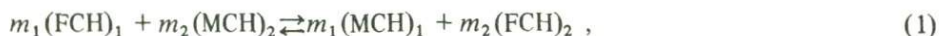
моновариантные равновесия с  $\Phi = K + 1$ , для которых возможно произвольное изменение только одного из интенсивных параметров;

дивариантные равновесия (смещенного типа) с  $\Phi = K$ , для которых это соотношение сохраняется при любых произвольных (в пределах поля устойчивости ассоциации) значениях интенсивных параметров, но при этом составы фаз – твердых растворов меняются строго в соответствии с изменением этих параметров;

обменные равновесия между двумя фазами переменного состава, для которых при произвольных значениях интенсивных параметров возможны также произвольные изменения состава одной из фаз [3].

При расчете равновесий подобного типа основной задачей является определение соответствия состава сосуществующих минералов различным значениям интенсивных параметров ( $P_{\text{общ}}, T, f_{\text{fl}}$ ). Для ее решения можно использовать ограниченное число зависимостей, комбинация и совместное решение которых позволяет пол-

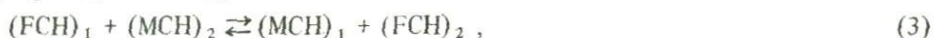
ностью охарактеризовать систему с минералами переменного состава. В основе этих зависимостей лежит закон равенства химических потенциалов компонентов в равновесной системе. Это позволяет представить ассоциации минералов в виде минимальных смещенных или обменных реакций и вывести для них уравнения связи всех интенсивных и экстенсивных параметров в соответствии с законом действующих масс. Наиболее детально в литературе рассмотрена задача обмена двумя изоморфными компонентами между двумя сосуществующими фазами — обменные реакции [7, 17–19]. В этом случае минимальная реакция может быть записана в виде:



где 1 и 2 — различные фазы переменного состава, содержащие изоморфные компоненты F и M, катионы C и летучие компоненты H;  $m_1$ ,  $m_2$  — стехиометрические коэффициенты реакции. Константа равновесия при  $T, P = \text{const}$  равна:

$$K_{T,P}^e = \frac{(a_1^{\text{M}})^{m_1} (a_2^{\text{F}})^{m_2}}{(a_1^{\text{F}})^{m_1} (a_2^{\text{M}})^{m_2}}, \quad (2)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$  — активности минералов соответствующих фаз обменной реакции. Проблема выбора минералов при расчетах реакций с минералами переменного состава интенсивно обсуждается в литературе [4, 5, 8, 15]. Не вдаваясь в подробности этой дискуссии, отметим только, что вслед за многими исследователями [7, 8, 13] свои построения мы основывали на минералах, приведенных к 1 моль изоморфного компонента. Например, для оливинов такие минералы соответствуют  $\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2$ ,  $\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2$ , для ортопироксенов —  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{MgSiO}_3$ , для куммингтонитов и антофиллитов —  $\text{FeSi}_{8/17}\text{O}_{22/17}(\text{OH})_{2/17}$ ,  $\text{MgSi}_{8/17}\text{O}_{22/17}(\text{OH})_{2/17}$ , для эпидотов —  $\text{Ca}_{2/3}\text{AlSiO}_4(\text{OH})_{1/3}$ ,  $\text{Ca}_{2/3}\text{FeSiO}_4(\text{OH})_{1/3}$ . Вне связи с существом рассматриваемой проблемы такой подход является одним из методов стандартизации термодинамических величин и, что особенно важно, не вносит ошибки при окончательных расчетах интересующих нас зависимостей состава сосуществующих минералов от интенсивных параметров системы. С учетом сделанного допущения уравнения (1) и (2) приводятся к виду:



$$K_{T,P}^e = \frac{a_1^{\text{M}} \cdot a_2^{\text{F}}}{a_1^{\text{F}} \cdot a_2^{\text{M}}} \quad (4)$$

или при условии

$$x_1^{\text{F}} + x_1^{\text{M}} = 1 \text{ и } x_2^{\text{F}} + x_2^{\text{M}} = 1 \quad (4')$$

$$K_{T,P}^e = \frac{(1-x_1^{\text{F}})x_2^{\text{F}}}{x_1^{\text{F}}(1-x_2^{\text{F}})} \cdot \frac{\gamma_1^{\text{M}}\gamma_2^{\text{F}}}{\gamma_1^{\text{F}}\gamma_2^{\text{M}}}, \quad (5)$$

где  $\gamma_{1,2}$  — коэффициенты активности соответствующих минералов в твердых растворах;  $x_{1,2}$  — их мольная доля. С учетом зависимости

$$\ln K_{T,P}^e = \ln K_{T,P=1}^e - \frac{\Delta V^{\text{SP}}}{RT} \quad (6)$$

выражение (5) может быть преобразовано к виду:

$$\ln K_{T,P=1}^e = \ln \frac{x_2^{\text{F}}}{1-x_2^{\text{F}}} - \ln \frac{x_1^{\text{F}}}{1-x_1^{\text{F}}} + \ln \frac{\gamma_2^{\text{F}}}{\gamma_2^{\text{M}}} - \ln \frac{\gamma_1^{\text{F}}}{\gamma_1^{\text{M}}} + \frac{\Delta V^{\text{SP}}}{RT}. \quad (7)$$

Дивариантные равновесия с числом фаз, равным числу компонентов ( $\Phi = K$ ), в общем случае могут быть представлены следующими минальными реакциями:

$$m_1 (\text{FCH})_1 + m_2 (\text{FCH})_2 \dots m_l (\text{FCH})_l + \sum_{1\dots b} c_b C + \sum_{1\dots r} q_r \cdot H = 0, \quad (8)$$

$$m_1 (\text{MCH})_1 + m_2 (\text{MCH})_2 \dots m_l (\text{MCH})_l + \sum_{1\dots b} c_b C + \sum_{1\dots r} q_r \cdot H = 0, \quad (9)$$

где  $(\text{FCH})_{1\dots l}$ ,  $(\text{MCH})_{1\dots l}$  – крайние члены (миналы) фаз переменного состава;  $C$  – фазы постоянного состава;  $H$  – флюидные фазы со своими стехиометрическими коэффициентами  $m$ ,  $r$ ,  $q$ . Константа равновесия реакции (8) равна:

$$(K_{T,P}^e) = (a_1^F)^{m_1} \cdot (a_2^F)^{m_2} \dots (a_l^F)^{m_l} \cdot \frac{1}{P} \cdot \prod (f_H)^{q_r} \quad (10)$$

или в логарифмическом виде, с учетом поправки на давление, а также зависимости  $x^F + x^M = 1$ :

$$\begin{aligned} \ln(K_{T,P=1}^e)^F = & m_1 \ln x_1^F + m_2 \ln x_2^F + \dots + m_l \ln x_l^F + m_1 \ln \gamma_1^F + \\ & + m_2 \ln \gamma_2^F + \dots + m_l \ln \gamma_l^F + \sum_{1\dots r} q_r \cdot \ln f_H + \frac{(\Delta V^s)^F \cdot P}{RT}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $f_H$  – фугитивности летучих компонентов.

Аналогично для реакции (9):

$$\begin{aligned} \ln(K_{T,P=1}^e)^M = & m_1 \ln (1 - x_1^F) + m_2 \ln (1 - x_2^F) + \dots + m_l \ln (1 - x_l^F) + \\ & + m_1 \ln \gamma_1^M + m_2 \ln \gamma_2^M + \dots + m_l \ln \gamma_l^M + \sum_{1\dots r} q_r \cdot \ln f_H + \frac{(\Delta V^s)^M \cdot P}{RT}. \end{aligned} \quad (12)$$

В выражениях (7), (11), (12) коэффициенты активности миналов при  $T, P = \text{const}$  зависят от состава фаз и могут быть заменены соответствующей функцией. Существует целый ряд моделей для такой функциональной зависимости. Нами использована зависимость, предложенная Е. Гуггенхеймом [14], которая записывается в виде рядов:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_l^F = & \frac{(1 - x_l^F)^2}{RT} \left\{ A_{0l} + \sum_{1\dots n} A_{nl} [(2n+1) x_l^F - \right. \\ & \left. - (1 - x_l^F)] (2x_l^F - 1)^{n-1} \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\ln \gamma_l^M = \frac{(x_l^F)^2}{RT} \left\{ A_{0l} + \sum_{1\dots n} A_{nl} [x_l^F - (2n+1)(1 - x_l^F)] \cdot (2x_l^F - 1)^{n-1} \right\} \quad (14)$$

Коэффициенты  $A_{0l}$ ,  $A_{nl}$  – постоянны для каждой фазы  $l$ . В случаях  $A_1, A_2, \dots, A_n = 0$  эти уравнения описывают модель регулярных твердых растворов [при  $A_0 \neq F(T)$ ] или нерегулярных симметричных твердых растворов [при  $A_0 = F(T)$ ]. В случае  $A_1, A_2, \dots, A_n \neq 0$  этими уравнениями моделируются нерегулярные асимметричные твердые растворы с различной степенью приближения в зависимости от  $n$ . Зависимость постоянных  $A_0, \dots, A_n$  от температуры может быть выражена в виде полинома  $K$ -ой степени от  $1/T$ . Величина  $\Delta V^s$  в выражениях (7), (11), (12)

представляет собой полный объемный эффект реакции, который равен:

$$\Delta V^S = \Delta V^0 + \Delta V^{ex}, \quad (15)$$

где  $\Delta V^0$ ,  $\Delta V^{ex}$  – алгебраическая сумма стандартных и избыточных объемов всех твердых фаз, участвующих в минальных реакциях (3), (8), (9). Для обменной реакции (3)  $\Delta V^{ex}$  равен:

$$\Delta V^{ex} = [(V_1^M)^{ex} - (V_1^F)^{ex}] - [(V_2^M)^{ex} - (V_2^F)^{ex}]; \quad (16)$$

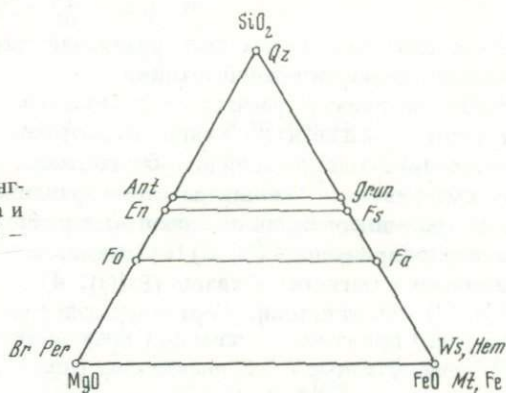
для реакций типа (8), (9) соответственно:

$$(\Delta V^{ex})^F = m_1(V_1^F)^{ex} + m_2(V_2^F)^{ex} + \dots + m_l(V_l^F)^{ex}, \quad (17)$$

$$(\Delta V^{ex})^M = m_1(V_1^M)^{ex} + m_2(V_2^M)^{ex} + \dots + m_l(V_l^M)^{ex}. \quad (18)$$

Величины избыточных парциальных молярных объемов миналов фаз, участвующих в реакциях –  $(V_l^F)^{ex}$  и  $(V_l^M)^{ex}$ , зависят от состава фаз и могут быть определе-

Р и с. 1. Составы оливина, куммингтонита, ортопироксена, магнетита и кварца на диаграмме MgO – FeO – SiO<sub>2</sub>



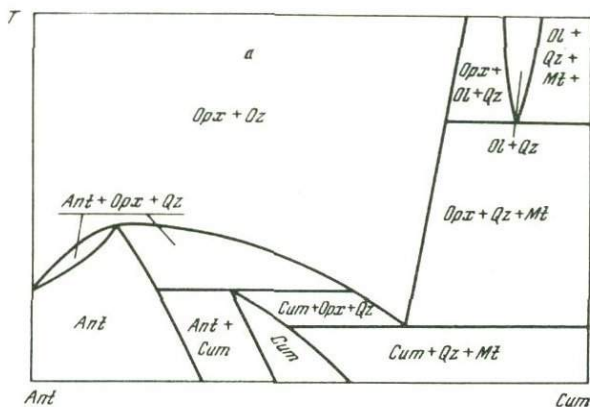
ны рентгенографически или непосредственным измерением плотностей минералов – твердых растворов. Во многих случаях их значения невелики и не оказывают существенного влияния на расчеты. В других может быть принята модель регулярных растворов, для которых

$$(V_l^F)^{ex} = a(1 - x_l^F)^2, \quad (19)$$

$$(V_l^M)^{ex} = a(x_l^F)^2. \quad (20)$$

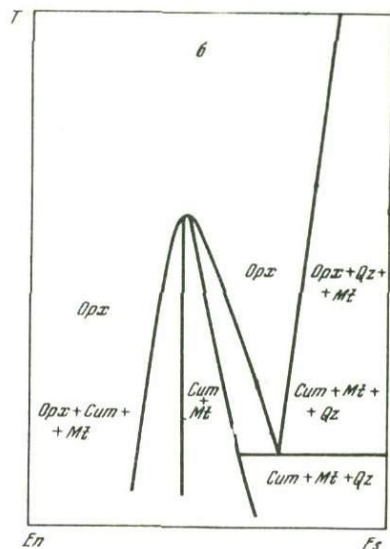
Например, для серии твердых растворов куммингтонит-грюнеритового ряда [16]:  $(V^{Fe}_{Cum})^{ex} = 0,0066 \cdot (1 - x^{Fe}_{Cum})^2$ , а для серии твердых растворов энстатит-ферросилитового ряда величины  $(V^{Fe}_{Opx})^{ex}$  и  $(V^{Mg}_{Opx})^{ex}$  близки к 0 [20].

В общем же случае необходимо знать вид функции  $V^{ex} = F(x)$  и использовать ее при решении уравнений (7), (11), (12). Приведенные выше зависимости (7), (11), (12) с учетом уравнений (13) – (18) позволяют провести полный расчет систем с твердыми растворами – определить составы сосуществующих фаз при различных значениях интенсивных параметров  $P$ ,  $T$ ,  $f_{fl}$  или, наоборот, по известным составам минералов найти величины  $P$ ,  $T$ ,  $f_{fl}$ . С их помощью и с привлечением некоторых дополнительных условий, о которых будет сказано ниже, могут быть рассчитаны любые дивариантные, обменные, моновариантные, а также экстремальные равновесия. В зависимости от поставленной задачи может быть использовано только одно из уравнений типа (7), (11), (12). В других случаях требуется



Р и с. 2. Схематическая  $T - X$  диаграмма части системы  $MgO - FeO - SiO_2$

$a$  - сечение антофиллит - куммингтонит;  $b$  - сечение энстатит - ферросилит



решение сложных систем этих уравнений, возможное только при использовании электронно-вычислительной техники.

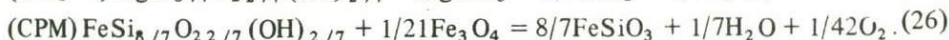
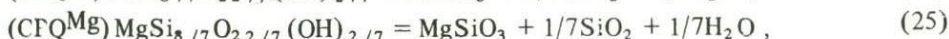
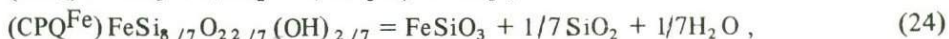
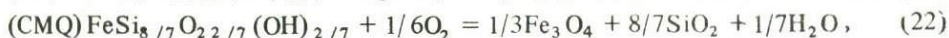
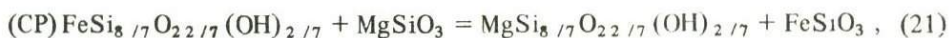
Разберем пример расчета моновариантной ассоциации ортопироксен - куммингтонит - магнетит - кварц, из которого будут ясны принципы и методика расчета и других ассоциаций подобного типа.

Рассматриваемое моновариантное равновесие (обозначим РСМQ) включает четыре трехминеральных дивариантных равновесия и одно обменное: 1) куммингтонит+ортопироксен (СР); 2) куммингтонит + магнетит + кварц (СМQ); 3) ортопироксен + магнетит + кварц (РМQ); 4) куммингтонит + ортопироксен + кварц (СРQ); 5) куммингтонит + ортопироксен + магнетит (СРМ).

На рис. 1 показаны составы фаз, сосуществующих в равновесии РСМQ, а на рис. 2 ( $a, b$ ) - схематические  $T - X$  диаграммы (при  $P, f_{H_2O} = \text{const}$ ) по сечениям купферит - грюнерит (см. рис. 2а) и энстатит - ферросилит (см. рис. 2, б) с возможным вариантом экспериментальных соотношений составов  $Cum$  и  $Orp$  для  $MgO/SiO_2$  (боковой экстремум). Как видно из рис. 2 ( $a, b$ ), поставленная задача расчета равновесий в ассоциации РСМQ сводится к определению границ трехфазовых полей СМQ, РМQ, СРQ, СРМ и положения точки РСМQ при различных значениях  $P$  и  $f_{H_2O}$ .

Кроме того, требуется вывести изотермы распределения Fe и Mg между  $Cum$  и  $Orp$  (реакция СР) при разных давлениях. Для данного конкретного случая примем  $P = P_{\text{общ}} = P_{H_2O}$ , хотя задача может быть решена и при условии  $P_{\text{общ}} \neq P_{H_2O}$ .

Каждое из названных выше равновесий может быть представлено в виде следующих минеральных реакций:



Для расчета обменной реакции (СР) используется уравнение (7). Если принять трехпараметрическую модель нерегулярных твердых растворов с постоянными  $A_0, A_1$  и  $A_2$ , модель зависимости (19) - (20) для избыточных объемов,

с учетом уравнений (13) – (14) выражение (7) преобразуется к следующему виду<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \ln(K_{T, P=1}^e)_{CP} = & \ln \frac{x_{Opx}^{Fe}}{1 - x_{Opx}^{Fe}} + \frac{1}{RT} \left\{ A_{0_{Opx}} (1 - 2x_{Opx}^{Fe}) - \right. \\ & - A_{1_{Opx}} [6(x_{Opx}^{Fe})^2 - 6x_{Opx}^{Fe} + 1] + A_{2_{Opx}} (1 - 2x_{Opx}^{Fe}) [8(x_{Opx}^{Fe})^2 - \\ & - 8x_{Opx}^{Fe} + 1] \left. \right\} - \ln \frac{x_{Cum}^{Fe}}{1 - x_{Cum}^{Fe}} - \frac{1}{RT} \left\{ A_{0_{Cum}} (1 - 2x_{Cum}^{Fe}) - \right. \\ & - A_{1_{Cum}} [6(x_{Cum}^{Fe})^2 - 6x_{Cum}^{Fe} + 1] + A_{2_{Cum}} (1 - 2x_{Cum}^{Fe}) \cdot [8(x_{Cum}^{Fe})^2 - \\ & - 8x_{Cum}^{Fe} + 1] \left. \right\} + \frac{[\Delta V_{CP}^0 + 0,0066(2x_{Cum}^{Fe} - 1)] \cdot P}{RT}. \end{aligned} \quad (27)$$

Если известны значения<sup>2</sup>  $\Delta V_{CP}^0$ , а также  $(K_{T, P=1}^e)_{CP}$  и параметры  $A_0$ ,  $A_1$  и  $A_2$  при различных температурах, то решение этого уравнения при составлении не сложной программы может быть выполнено даже на малых ЭВМ.

Состав фаз в трехминеральных равновесиях с одной фазой переменного состава (СМQ и РМQ) может быть найден по уравнению (11). Для равновесия СМQ это выражение преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \ln(K_{T, P=1}^e)_{CMQ} = & -\ln x_{Cum}^{Fe} - \frac{(1 - x_{Cum}^{Fe})^2}{RT} [A_{0_{Cum}} + A_{1_{Cum}} \cdot (4x_{Cum}^{Fe} - 1) + \\ & + A_{2_{Cum}} (2x_{Cum}^{Fe} - 1)(6x_{Cum}^{Fe} - 1)] + \frac{[\Delta V_{CMQ}^0 - 0,0066(1 - x_{Cum}^{Fe})^2] \cdot P}{RT} + \\ & + 1/7 \ln f_{H_2O} - 1/6 \ln f_{O_2}. \end{aligned} \quad (28)$$

Аналогичное выражение получается и для реакции РМQ:

$$\begin{aligned} \ln(K_{T, P=1}^e)_{PMQ} = & -\ln x_{Opx}^{Fe} - \frac{(1 - x_{Opx}^{Fe})^2}{RT} [A_{0_{Opx}} + A_{1_{Opx}} (4x_{Opx}^{Fe} - 1) + \\ & + A_{2_{Opx}} (2x_{Opx}^{Fe} - 1)(6x_{Opx}^{Fe} - 1)] + \frac{\Delta V_{PMQ}^0 \cdot P}{RT} - 1/6 \ln f_{O_2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Как видно из этого выражения, состав ортопироксена в рассматриваемой ассоциации в отличие от СМQ не зависит от фугитивности воды.

<sup>1</sup> Аналогичные условия мы допускаем во всех нижеследующих примерах расчета дивариантных равновесий.

<sup>2</sup> Возможности получения этих данных при экспериментальном изучении систем с минералами переменного состава мы рассмотрим ниже.

В случае трехминеральной дивариантной ассоциации с двумя минералами переменного состава для определения состава фаз при фиксированных значениях интенсивных параметров требуется решение системы из двух уравнений. Расчет реакции CPQ может быть проведен решением системы уравнений (11) и (12), приведенных в данном конкретном случае к виду:

$$\begin{aligned} \ln(K_{T, P=1}^e)_{CPQ}^{Fe} = & \ln \frac{x_{Opx}^{Fe}}{x_{Cum}^{Fe}} + \frac{(1-x_{Opx}^{Fe})^2}{RT} [A_{0,Opx} + A_{1,Opx} (4x_{Opx}^{Fe} - 1) + \\ & + A_{2,Opx} (2x_{Opx}^{Fe} - 1)(6x_{Opx}^{Fe} - 1)] - \frac{(1-x_{Cum}^{Fe})^2}{RT} [A_{0,Cum} + A_{1,Cum} \\ & \cdot (4x_{Cum}^{Fe} - 1) + A_{2,Cum} (2x_{Cum}^{Fe} - 1)(6x_{Cum}^{Fe} - 1)] + \\ & + \frac{[(\Delta V_{CPQ}^0)^{Fe} - 0,0066(1-x_{Cum}^{Fe})^2] \cdot P}{RT} + 1/7 \ln f_{H_2O}; \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \ln(K_{T, P=1}^e)_{CPQ}^{Mg} = & \ln \frac{1-x_{Opx}^{Fe}}{1-x_{Cum}^{Fe}} + \frac{(x_{Opx}^{Fe})^2}{RT} [A_{0,Opx} + A_{1,Opx} (4x_{Opx}^{Fe} - 3) + \\ & + A_{2,Opx} (2x_{Opx}^{Fe} - 1)(6x_{Opx}^{Fe} - 5)] - \frac{(x_{Cum}^{Fe})^2}{RT} [A_{0,Cum} + A_{1,Cum} (4x_{Cum}^{Fe} - 3) + \\ & + A_{2,Cum} (2x_{Cum}^{Fe} - 1)(6x_{Cum}^{Fe} - 5)] + \frac{[(\Delta V_{CPQ}^0)^{Mg} - 0,0066(x_{Cum}^{Fe})^2] \cdot P}{RT} + \\ & + 1/7 \ln f_{H_2O}. \end{aligned} \quad (31)$$

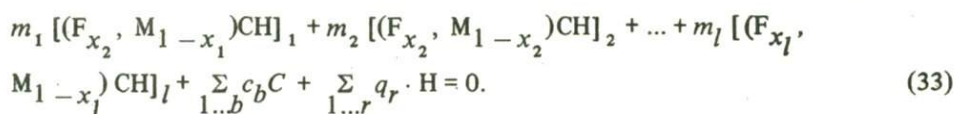
Если неизвестны данные  $(K_{T, P=1}^e; \Delta V_{CPQ}^0)$  для какой-либо одной из минеральных реакций —  $(CPQ)^{Fe}$  или  $(CPQ)^{Mg}$ , то любое из уравнений (30) и (31) может быть заменено выражением (27) для обменной реакции CP.

Для ассоциации CPM может быть записана только одна минеральная реакция, поэтому для расчета условий ее равновесия составляется система двух уравнений, из которых одно отвечает обменной реакции (27), другое — минеральной реакции CPM в виде:

$$\begin{aligned} \ln(K_{T, P=1}^e)_{CPM} = & 8/7 \ln x_{Opx}^{Fe} - \ln x_{Cum}^{Fe} + \frac{8(1-x_{Opx}^{Fe})^2}{7RT} [A_{0,Opx} + A_{1,Opx} \\ & \cdot (4x_{Opx}^{Fe} - 1) + A_{2,Opx} (2x_{Opx}^{Fe} - 1)(6x_{Opx}^{Fe} - 1)] - \frac{(1-x_{Cum}^{Fe})^2}{RT} [A_{0,Cum} + \\ & + A_{1,Cum} (4x_{Cum}^{Fe} - 1) + A_{2,Cum} (2x_{Cum}^{Fe} - 1)(6x_{Cum}^{Fe} - 1)] + \\ & + \frac{[\Delta V_{CPM}^0 - 0,0066(1-x_{Cum}^{Fe})] \cdot P}{RT} + 1/7 \ln f_{H_2O} + 1/42 \ln f_{O_2}. \end{aligned} \quad (32)$$

Приведенные примеры показывают, что для расчета дивариантных реакций с тремя минералами переменного состава требуется решение системы уже из трех уравнений. При этом одно из них должно непременно отвечать одной из двух возможных минеральных реакций [(уравнение (11) или (12)], а два других — любому сочетанию по два из четырех оставшихся уравнений, соответствующих другой минеральной реакции или трем возможным обменным реакциям [уравнение (7)]. Совершенно очевидно, что такой принцип можно распространить и на дивариантные реакции с любым числом минералов переменного состава.

При расчете дивариантных реакций с двумя, тремя и  $l$  минералами переменного состава (типа CPQ и CPM) возможны два решения, т.е. могут быть найдены по два различных, но соответствующих друг другу состава фаз. Это указывает на наличие экстремальных соотношений в составах минералов: основного экстремума в первом случае и бокового — во втором (см. рис. 2, б). Поскольку при экстремальных соотношениях составы сосуществующих фаз попадают в линейную зависимость [4], то между этими фазами может быть записана следующая реакция:



Отсюда для составов фаз в экстремальных условиях должны выдерживаться следующие соотношения:

$$m_1 x_1^E + m_2 x_2^E + \dots + m_l x_l^E + \sum_{1..b} N^F = 0, \quad (34)$$

$$m_1 x_1^M + m_2 x_2^M + \dots + m_l x_l^M + \sum_{1..b} N^M = 0, \quad (35)$$

где  $N^F$  и  $N^M$  — соответственно количество молей компонентов F и M в фазах постоянного состава;  $m_1, m_2, \dots, m_l$  — стехиометрические коэффициенты реакции, соответствующие по величине стехиометрическим коэффициентам минеральных реакций (8)–(9).

Например, для реакции CPQ эти соотношения приводят к равенствам:

$$x_{Cum}^{Fe} = x_{Opx}^{Fe} \quad \text{и} \quad x_{Cum}^{Mg} = x_{Opx}^{Mg}, \quad (36)$$

указывающим на возможность основного экстремума в этой ассоциации. Для реакции CPM находят тождественные выражения:

$$x_{Cum}^{Fe} + 1/7 = 8/7 x_{Opx}^{Fe} \quad \text{и} \quad x_{Cum}^{Mg} = 8/7 x_{Opx}^{Mg}, \quad (37)$$

определяющие соотношения составов куммингтонита и ортопироксена в случае бокового экстремума.

При расчете экстремальных реакций требуется определить составы сосуществующих в экстремальных условиях фаз при различных значениях интенсивных параметров. Для расчета может быть составлена система уравнений, с одной стороны, описывающих дивариантную ассоциацию с числом фаз переменного состава, большим 1, с другой стороны, эта система должна включать уравнения типа (34) или (35). Например, при расчете экстремальных соотношений в ассоциации CPMQ может быть решена система трех уравнений: (27), (32) и (37), а также (30), (31) и (36). В обоих случаях при фиксированных, но различных температурах определяются составы сосуществующих куммингтонита и ортопироксена и давление, при котором возможны экстремальные соотношения фаз ( $f_{H_2O}$  и  $f_{O_2}$ , как и ранее, являются функциями  $T, P$  или могут задаваться независимо). Решение первой системы уравнений дает условия существования бокового экстремума с равными отношениями  $MgO/SiO_2$  в обеих фазах; решение второй — условия существования основного экстремума с равным отношением  $FeO/MgO$ .

Расчеты моновариантных равновесий наиболее целесообразно проводить по изотермическим сечениям, определяя при этом составы сосуществующих фаз, давление и фугитивности летучих. Следовательно, для решения этой задачи при  $l$  фазах переменного состава требуется решение уже системы из  $l + B$  уравнений, где  $B$  — число определяемых интенсивных параметров ( $P, f_{fl}$ ). Решение такой системы возможно только в том случае, если она отражает условие равенства химических потенциалов компонентов  $F$  и  $M$  во всех сосуществующих фазах:

$$\mu_1^F = \mu_2^F = \dots = \mu_l^F, \quad (38)$$

$$\mu_1^M = \mu_2^M = \dots = \mu_l^M. \quad (39)$$

При этом в число уравнений, составляющих систему, непременно должны входить зависимости для обоих миналов моновариантной ассоциации [уравнения типа (11) и (12)] или уравнение обменной реакции (7).

Как следствие из этого положения можно сформулировать следующее правило: для расчета моновариантной реакции необходимо и достаточно решить систему из  $l + B$  линейно независимых уравнений. Поясним это на примере ассоциации РСМQ. В этой ассоциации присутствуют четыре дивариантных трехфазовых и одно двухфазовое равновесия, для которых можно записать шесть минальных реакций и соответственно шесть уравнений связи параметров типа (7), (11), (12). Всего можно составить  $C_6^3 = 20$  сочетаний из этих уравнений по три. Однако некоторые из них связаны между собой функциональными зависимостями:

$$\ln(K_{T,P}^e)_{CP} = \ln(K_{T,P}^e)_{CPQ}^{Fe} - \ln(K_{T,P}^e)_{CPQ}^{Mg}, \quad (40)$$

$$\ln(K_{T,P}^e)_{CPM} = \ln(K_{T,P}^e)_{CMQ} - 8/7 \ln(K_{T,P}^e)_{PMQ}, \quad (41)$$

$$\ln(K_{T,P}^e)_{CPQ}^{Fe} = \ln(K_{T,P}^e)_{CMQ} - \ln(K_{T,P}^e)_{PMQ}, \quad (42)$$

$$\ln(K_{T,P}^e)_{CPM} = \ln(K_{T,P}^e)_{CPQ}^{Fe} - 1/7 \ln(K_{T,P}^e)_{PMQ}, \quad (43)$$

$$\ln(K_{T,P}^e)_{CPM} = 8/7 \ln(K_{T,P}^e)_{CPQ}^{Fe} - 1/7 \ln(K_{T,P}^e)_{CMQ}. \quad (44)$$

Всего таких выражений будет  $C_4^3 + 1 = 5$ , а оставшееся число систем из трех независимых уравнений равно 15.

На диаграмме  $T - P$  [при  $f_{fl} = F(T, P)$ ] каждая точка моновариантной линии будет, таким образом, соответствовать совместному существованию дивариантных ассоциаций, составы равновесных фаз в которых связаны общими закономерностями. В табл. 1 представлены все возможные варианты определения линии моновариантного равновесия в  $T - P$  координатах.

Решение всех 15 систем уравнений должно давать совершенно аналогичные результаты, и выбор той или иной из них может зависеть только от наличия термодинамических или экспериментальных данных. В общем случае решением подобного типа систем уравнений могут быть определены не только  $T - P$  параметры равновесия при известных величинах фугитивности летучих компонентов, но и сами эти значения. При этом соответственно увеличивается и число уравнений в каждой из решаемых систем.

Из приведенного разбора ясно, что любую систему с минералами переменного состава можно решать достаточно полно при наличии определенного числа термодинамических параметров. К таким параметрам относятся: константы равновесия реакций, константы, связывающие коэффициенты активности минералов с их составом; парциальные мольные объемы минералов (стандартные и избыточные). Для первых двух типов констант необходимо знать, кроме того, их зависимость

Таблица 1  
Возможные варианты расчета реакции СРМ<sub>Q</sub>

Варианты	СР	СРQ <sup>M</sup>	СРQ <sup>F</sup>	СРМ	СМQ	РМQ
1		+	+	+		
2	+		+	+		
3	+	+		+		
4		+	+			+
5	+		+			+
6	+	+				+
7		+	+		+	
8	+		+		+	
9	+	+			+	
10	+			+	+	
11	+			+		+
12	+				+	+
13		+			+	+
14		+		+	+	
15		+		+		+

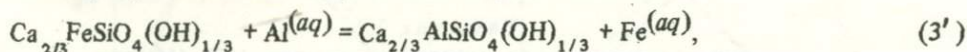
от температуры. Константа равновесия любой реакции при  $P = 1$  кг/см<sup>2</sup> ( $K_{T,P=1}^e$ ) может быть определена из термодинамических данных, поскольку

$$\ln K_{T,P=1}^e = - \frac{\Delta G_{T,P=1}^0 (\text{реак.})}{RT}, \quad (45)$$

где  $\Delta G_{T,P=1}^0$  (реак.) — стандартный изобарный потенциал реакции при  $P = 1$ . Величина его может быть найдена из имеющихся справочных термодинамических данных для отдельных фаз или получена из экспериментальных данных по изучению краевых систем или систем с твердыми растворами. Для этого используются как обменные, так и смещенные равновесия. В первом случае находят изотермы распределения изоморфных компонентов между двумя сосуществующими фазами в достаточно широком интервале составов, температур и давлений. Расчет проводится по уравнению (7) с учетом зависимостей (13) и (14) для каждой фазы. Кроме того, необходимо знать зависимости избыточных объемов фаз от состава. Если эти величины незначительны или они получены другими методами, для решения уравнения (7) в отношении  $K_{T,P=1}^e$  и хотя бы трех параметров в уравнениях (13) и (14) для каждой фазы необходимо использовать не менее семи точек на изотерме распределения, достаточно далеко отстоящих друг от друга по составу. При допущении модели регулярных или простых симметричных растворов достаточно решить систему трех независимых уравнений. Для повышения точности расчетов желательно использовать большое количество экспериментальных точек для статистической обработки данных по методу наименьших квадратов [6].

В качестве примера приведем расчет активностей  $C_{zo}$  и  $P_s$  в твердом растворе эпидота по экспериментальным данным о распределении Al и Fe<sup>3+</sup> между эпидотом и водным раствором хлоридов Ca, Al и Fe [1, 2].

Обменную реакцию в этом случае можно представить так:



$$\ln K_{T,P}^{e(3')} = \ln \frac{x_{aq}^{\text{Fe}} (1 - x_{Ep}^{\text{Fe}})}{(1 - x_{aq}^{\text{Fe}}) x_{Ep}^{\text{Fe}}} + \ln \frac{\gamma_{aq}^{\text{Fe}} \gamma_{Ep}^{Czo}}{\gamma_{aq}^{\text{Al}} \gamma_{Ep}^{Ps}}, \quad (5')$$

где,  $x_{\text{Fe}} = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Al}}$ ;  $aq$  — водный раствор.

В настоящей работе расчет активностей выполнен с помощью уравнений (13), (14), ограниченных тремя первыми членами разложения ( $A_0, A_1, A_2$ ).

Чтобы повысить точность для вычисления семи неизвестных параметров (коэффициенты  $A_0, A_1, A_2$ ) для обеих фаз и  $\ln K_{T,P}^{e(3)}$ ), использовали по 30 точек, снятых с изотерм распределения во всем изученном диапазоне составов ( $0 \leq x_{Fe}^{Er} \leq 0,35$ ).

Найденные величины ( $A_0, A_1, A_2$ ) для эпидота и водного раствора, а также  $\ln K_{T,P}^{e(3)}$  представлены в табл. 2.

На диаграмме (рис. 3) показаны концентрационные зависимости активностей Al и Fe в эпидоте и водном растворе при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  кбар. Следует отметить, что водный раствор весьма близок к идеальному, и поэтому полученные значения активности миналов твердого раствора эпидота мало отличаются от вычисленных ранее [2].

Аналогичная информация по зависимости состав – активность минералов – твердых растворов может быть получена при изучении полей устойчивости дивариантных ассоциаций с  $\Phi = K$ . Смысл задачи сводится к экспериментальному определению составов сосуществующих фаз в ряде изотермических сечений при различных давлениях или (и) фугитивностях летучих компонентов. В зависимости от экспериментальных данных решается система уравнений типа (11), (12) с учетом (13), (14) при известных значениях  $\Delta V^s$ . В результате могут быть получены константы равновесия всех реакций при  $P = 1$  кбар ( $K_{T,P=1}^e$ ) и коэффициенты в уравнениях (13), (14) для каждой фазы. Например, нами ранее были изучены составы куммингтонитов в ассоциации с магнетитом и кварцем в температурном интервале 600–800°C, при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  и 5000 кг/см<sup>2</sup> и летучести кислорода, соответствующей буферу NNO [9]. Полученные данные для каждой температуры с шагом 20°C позволили составить систему из двух уравнений:

$$\ln (K_{T,P=1}^e)_{\text{CMQ}} = - \ln (x_{\text{Cum}}^{\text{Fe}})_{P_1} - \frac{[1 - (x_{\text{Cum}}^{\text{Fe}})_{P_1}]^2 A_0 \text{Cum}}{RT} +$$

$$+ 1/7 \ln (f_{\text{H}_2\text{O}})_{P_1} - 1/6 \ln (f_{\text{O}_2})_{P_1} + \frac{\Delta V_{\text{CMQ}}^{\text{O}} \cdot P_1}{RT}, \quad (46)$$

$$\ln (K_{T,P=1}^e)_{\text{CMQ}} = - \ln (x_{\text{Cum}}^{\text{Fe}})_{P_2} - \frac{[1 - (x_{\text{Cum}}^{\text{Fe}})_{P_2}]^2 \cdot A_0 \text{Cum}}{RT} +$$

$$+ 1/7 \ln (f_{\text{H}_2\text{O}})_{P_2} - 1/6 \ln (f_{\text{O}_2})_{P_2} + \frac{\Delta V_{\text{CMQ}}^{\text{O}} \cdot P_2}{RT}. \quad (47)$$

Здесь  $P_1 = 1000, P_2 = 5000$  кг/см<sup>2</sup>,  $\Delta V_{\text{CMQ}}^{\text{O}} \approx 0$ .

Решение этой системы позволило определить значение  $K_{T,P=1}^e$  и  $A_0 \text{Cum}$  в изученном температурном интервале 600–800°C, составить полиномиальные зависимости  $\ln K_{T,P=1}^e = F(1/T)$  и  $A_0 \text{Cum} = F(1/T)$ , построить диаграмму состав – активность и определить все избыточные функции куммингтонитового твердого раствора. Полученные нами данные при двух различных давлениях позволили рассчитать модель только простых симметричных растворов с  $A_1 = A_2 = \dots = A_n = 0$ . В общем

Т а б л и ц а 2  
Значения коэффициентов (в кал/моль) в уравнениях (13), (14) для эпидота и водного раствора при  $T = 500^\circ\text{C}, P = 1$  кбар

A	Эпидот	Водный раствор	A	Эпидот	Водный раствор
$A_0$	+1300	-875	$A_2$	-625	+662
$A_1$	+550	+663	$\ln K_{T,P}^e$	+1,100	

случае в зависимости от имеющихся экспериментальных данных при разных давлениях и фугитивностях летучих компонентов, от количества и типа изученных реакций твердые растворы даже нескольких сосуществующих минералов могут быть охарактеризованы достаточно точно. Обозначим через  $B$  общее число искомым параметров (константы равновесия всех реакций, используемых при расчетах, и коэффициенты  $A_0, A_1, \dots, A_n$  для каждой фазы);  $U$  — число уравнений связи типа (40) — (44);  $J$  — число минеральных реакций типа (8), (9);  $P_n$  — число независимых интенсивных параметров ( $P_{\text{общ}}, f_{fl}$ ), для которых имеются экспериментальные данные;  $A$  — число параметров в уравнениях (13), (14). Тогда выводятся следующие зависимости:

$$B = U + \sum_{1 \dots n} J P_n, \quad (48)$$

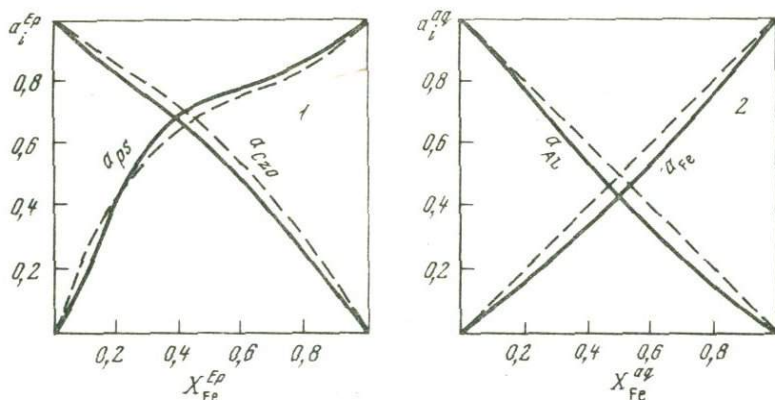
$$A = U + \sum_{1 \dots n} J (P - 1), \quad (49)$$

из которых можно установить оптимальное число интенсивных параметров. Для них необходимо знать составы сосуществующих фаз для того или иного типа реакций, чтобы получить число термодинамических данных, которые можно использовать при дальнейших расчетах. Например, если реакции  $CMQ, CPQ$  и  $CPM$  исследованы при двух различных давлениях ( $P_{\text{общ}} = P_{H_2O}$ ) и летучести кислорода, соответствующей буферу  $NNO$ , то  $B = 9, A = 5$  ( $\ln K_T^e, P = 1$ )  $CMQ, \ln(K_T^e, P=1) CPQ, \ln(K_T^e, P = 1) CPQM, \ln(K_T^e, P = 1) CPM, A_0_{Cum}, A_0_{OpX}, A_1_{Cum}, A_1_{OpX}, A_2_{Cum}$  или  $A_2_{OpX}$ . Следует отметить, что в ряде случаев целесообразнее ограничиться

меньшим числом искомым параметров, проведя для них статистическую обработку по методу наименьших квадратов.

Кроме описанной выше методики определения зависимостей состав — активность минералов переменного состава из экспериментальных данных по изучению равновесий, некоторые исследователи использовали метод оценки этих зависимостей по распределению изоморфных компонентов между подрешетками минералов. Следует отметить, что вследствие ряда трудностей и допущений этот метод не нашел еще широкого применения, а полученные с его помощью данные требуют в настоящее время проверки другими независимыми способами.

Таким образом, полное и наиболее рациональное исследование систем с минералами переменного состава требует предварительного тщательного анализа их особенностей. Проверяется выбор оптимального числа равновесий для экспериментального изучения, с одной стороны, наименее трудоемких с методической точки зрения и, с другой — наиболее информативных с точки зрения получения необходимых констант для описания свойств минералов — твердых растворов, дальнейшей интерполяции и экстраполяции полученных экспериментальных данных в области не



Р и с. 3. Концентрационные зависимости активностей клиноцоизита ( $Czo$ ) и пистацита ( $Ps$ ) в твердом растворе эпидота (1) и активностей  $Al$  и  $Fe$  в  $0,5 M$  хлоридном растворе (2) при  $500^\circ C$  и 1 кбар. Пунктир — данные Л.Я. Арановича [2]

изученных  $T-P-f_{fl} - X$  и расчета других равновесий. Такие расчеты могут быть сделаны с точностью, близкой к точности эксперимента, но, как показано выше, вследствие сложности и трудоемкости они требуют применения электронно-вычислительной техники. Для этого нами составлена программа комплексного расчета равновесий с минералами переменного состава. Мы стремились сделать ее максимально универсальной для расчета всех возможных равновесий с минералами переменного состава при двух изоморфных компонентах независимо от числа фаз, состава флюида, степени отклонения от идеальности минералов — твердых растворов. Кроме того, программа предусматривает как обработку экспериментальных (или природных) данных для получения необходимых термодинамических констант, так и расчеты минеральных равновесий с этими, а также полученными любым другим способом константами. Обе эти задачи сводятся в общем к решению систем нелинейных уравнений, которое может быть осуществлено одним из итерационных способов: уравнения реакций типа (7), (11), (12) записываются при некоторых значениях фиксированных параметров (например, температура, давление, фугитивности компонентов, составы сосуществующих фаз) и при некоторых начальных значениях искомых параметров (например, константы в уравнениях Гугенхейма (13), (14) и константы равновесия реакций). Варьированием последних добивались выполнения условия равенства 0 каждого уравнения, входящего в решающую систему, т.е. решалась фактически задача минимизации функции  $\sum |\Delta G_i| = 0$ , где  $i$  — число минальных реакций;  $\Delta G$  — их полная свободная энергия Гиббса. При выполнении этой задачи использовали один из методов прямого поиска — метод конфигурации.

Вся задача в целом реализована в виде двух программ, написанных на языке АЛГОЛ, для транслятора ЭВМ. Первая программа решает задачу определения коэффициентов в уравнениях Гугенхейма ( $A_0, A_n$ ) для всех фаз переменного состава и констант равновесия ( $K_T, p=1$ ) отдельных минальных реакций; вторая — задачу расчета различных видов равновесий (обменных, смещенных, моновариантных и экстремальных). В обеих задачах использовали следующие автономно компилируемые процедуры и подпрограммы.

*Процедура КОНФИ* — поиск минимума нескольких переменных; *подпрограмма*  $GH_2O$  — расчет  $G_p^T - G_{p=1}^T H_2O$ ; *подпрограмма*  $GCO_2$  — расчет  $G_p^T - G_{p=1}^T CO_2$ .

*Процедура АКИ* — расчет величин и вклад парциального избыточного объема одного из миналов фазы переменного состава.

*Процедура*  $GO_2$  — расчет величины вклада химического потенциала кислорода в  $\Delta G_i$  реакций.

*Процедура*  $GOBL$  — расчет величины вклада в  $\Delta G_i$  реакций потенциалов флюидных фаз и члена  $P\Delta V_i^s$  реакций.

*Процедура*  $DELTA G$  — расчет  $\Delta G_i$  реакций данного типа при заданных  $T$  и  $P$ .

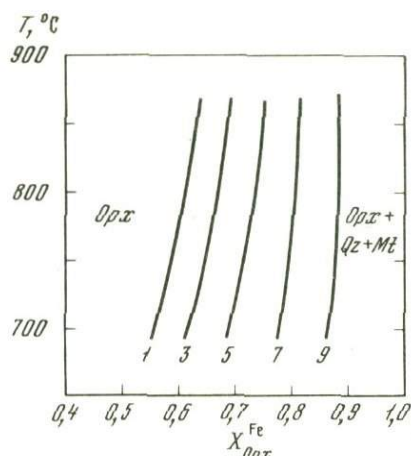
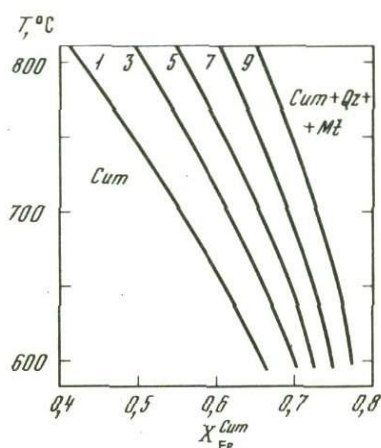
*Процедура*  $LUPOLI$  — подбор наилучшего аппроксимирующего полинома для одной переменной.

*Процедура*  $ULGRA$  — построение графиков с помощью комплекса  $ГРАФОР$ .

Базовой процедурой первой программы является  $GUG$ , насчитывающая минимизируемую функцию  $\Sigma(\Delta G_i)$ .

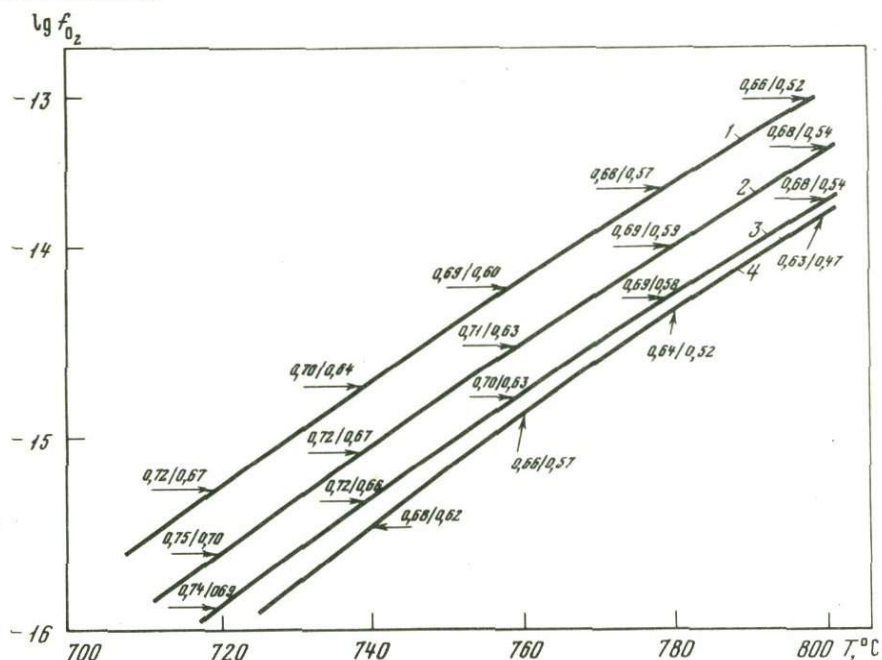
*Процедура*  $GUG$  используется при обращении к процедуре  $КОНФИ$ , решающей основную задачу — поиск оптимальных значений  $K_T^e, p=1$  и констант в уравнениях связи коэффициентов активностей фаз с составом при отдельных заданных  $T$ .

Вычисленные таким образом при каждой  $T$  константы обрабатываются с помощью процедуры  $LUPOLI$ , подбирающей оптимальные полиномиальные зависимости  $A = A(1/T), \ln K^e = K(1/T)$ . В качестве исходной информации к первой программе используются: а) информация о типах реакций (обменная, минальные дивариантные); б) стехиометрические коэффициенты при фазах изучаемых реакций; в) равновесные составы сосуществующих фаз в мольных долях (железистость, магнизиальность и др.); г) значение  $T, P, f_{fl}$ , для которых получены составы фаз; летучесть кислорода может быть задана уравнением буферной реакции; д) величины  $\ln K_T, p=1$  реакций, если таковые имеются и не требуется их определять в ходе



Р и с. 4. Изобары изменения состава кумингтонита в ассоциации с магнетитом и кварцем в зависимости от температуры при  $f_{O_2}$ , соответствующей NNO буферу (цифры у кривых – общее давление, кбар)

Р и с. 5. Изобары изменения состава ортопироксена в ассоциации с магнетитом и кварцем в зависимости от температуры при  $f_{O_2}$ , соответствующей NNO буферу (цифры у кривых – общее давление, кбар)



Р и с. 6. Расчетное положение линий моновариантного равновесия  $Cum + Mt + O_2 \rightleftharpoons Opx$  в координатах  $lg f_{O_2} - T$

Давление (в кг/см<sup>2</sup>): 1 – 9000; 2 – 7000; 3 – 5000; 4 – 3000. В числителе – железистость  $Opx$ , в знаменателе – железистость  $Cum$ . Точность расчета составов минералов  $\pm (0,02 - 0,04)$ ;  $f_{O_2} \pm (10^{-0,1} - 10^{-0,2})$  бар

решения задачи; е) зависимость  $V^e = F(x)$  для отдельных фаз; ж) информация об уравнениях связи  $\ln K_{T, P=1}^e$  для отдельных реакций типа (40) – (44); з) информация о числе и виде определяемых параметров.

Например, требуется определить  $\ln(K_{T, P=1}^e)_{CPQ}$ ,  $\ln(K_{T, P=1}^e)_{CPQ}^{A_0 Cum}$ ,  $A_0 Opx$ ,  $A_1 Cum$ ,  $A_1 Opx$ ,  $A_2 Cum$ . Если исходные данные позволяют использовать

большее число уравнений, чем число определяемых параметров выражения (48) — (49), то для последних будет проведена статистическая обработка по методу наименьших квадратов.

Вторая программа по своей организации в общем близка к первой. В качестве исходной информации используются следующие данные: а) количество, тип (обменные, дивариантные минеральные) и вид уравнений, составляющих систему для расчета соответственно обменных, дивариантных, моновариантных и экстремальных реакций; вид уравнений задается стехиометрическими коэффициентами всех фаз, участвующих в реакции; б) зависимости  $A = F(1/T)$ ,  $\ln K_T^e$ ,  $P=1 = F(1/T)$  и  $V^e = F(x)$  для отдельных фаз и реакций; в) вид фиксированных и искомых параметров ( $P$ ,  $T$ ,  $f_{fl}$ ,  $x_1, \dots, x_l$ ); например, для обменной реакции CP при  $P = 1000$ , 5000 и 10 000 кг/см<sup>2</sup>,  $T = 600-800^\circ\text{C}$  (с шагом 20<sup>o</sup>C) и  $x_{Opx}^{Fe} = 0-1$  (с шагом 0,005) необходимо определить  $x_{Cum}^{Fe}$ ; г) вид графиков, которые требуется получить с помощью комплекса ГРАФОР; д) если это необходимо, то информация об уравнениях связи типа (40) — (44).

В зависимости от исходных данных программа позволяет в широких пределах варьировать тип расчета, меняя вид и число фиксированных и искомых параметров. Например, дивариантную реакцию с участием двух фаз переменного состава можно рассчитать, находя составы обеих фаз при фиксированных и различных  $T$ ,  $P$ ,  $f_{fl}$  или состав одной из фаз и давление при известных значениях  $T$ ,  $f_{fl}$ , или  $P$  и  $f_{fl}$  при определенных температурах и составах сосуществующих фаз. Аналогичные расчеты по предлагаемой программе могут быть сделаны и для обменных, моновариантных и экстремальных реакций.

Примеры расчетов, выполненных с помощью описанной программы для различных реакций, представлены на диаграммах (рис. 3—6). Исходными данными для этих расчетов служили экспериментальные результаты, полученные в работах [2, 10, 11].

#### ЛИТЕРАТУРА

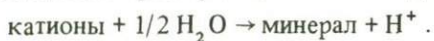
1. Аранович Л.Я. Экспериментальное изучение обменных равновесий в системе эпидот — гранат — водный раствор хлоридов Са, Al и Fe при температуре 500 и 580<sup>o</sup>C и давлении 1 и 2 кбар. — Докл. АН СССР, 1975, 220, № 2.
2. Аранович Л.Я. Фазовое соответствие в системе эпидот — гранат (по экспериментальным данным). — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М., "Наука", 1977.
3. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
4. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., "Наука", 1973.
5. Курепин В.А. Расчет термодинамических величин по распределению компонентов между оливином и пироксеном. — Геохимия, 1970, № 7.
6. Перчук Л.Л., Андрианова З.С. Термодинамика равновесия щелочного полевого шпата (K, Na) AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с водным раствором (K, Na)Cl при 500—700<sup>o</sup>C и давлении 2000—10000 бар. — В кн.: Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий. М., "Наука", 1968.
7. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
8. Саксена С.К. Термодинамика твердых растворов пороодообразующих минералов. М., "Мир", 1975.
9. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Экспериментальное изучение ассоциации куммингтонит + магнетит + кварц при  $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  кг/см<sup>2</sup> и буфере NNO. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М., "Наука", 1977.
10. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Экспериментальное изучение стабильности ассоциации ромбический пироксен + магнетит + кварц. — Геохимия, 1976, № 10.
11. Фонарев В.И., Корольков Г.Я. Равновесие ассоциации ортопироксен, куммингтонит, магнетит, кварц в интервале давлений 1000—5000 кг/см<sup>2</sup> и NNO буфере. — Докл. АН СССР, 1976, 228, № 6.
12. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Стабильность ассоциации куммингтонит + магнетит + кварц. Оценка степени неидеальности куммингтонита. — Геохимия, 1976, № 9.
13. Ghent E.D., De Vries C.D.S. Plagioclase-garnet epidote equilibria in hornblende-plagioclase bearing rocks from the Explanade Range, British Columbia. — Can. J. Earth Sci., 1972, 9, N 6.
14. Guggenheim E.A. Theoretical basis of Rault's law. — Trans. Faraday Soc., 1937, 33.

15. *Kerrick D.M., Darken L.S.* Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase. — *Geochim. et Cosmoch. Acta*, 1975, 39, N 10.
16. *Klein C., Waldbaum D.R.* X-ray crystallographic properties of the cummingtonite-grunerite series. — *J. Geol.*, 1967, 75, N 4.
17. *Ramberg H.* The origin of metamorphic and metasomatic rocks. Univ. Chicago Press, 1952.
18. *Saxena S.K., Ghose S.*  $Mg^{2+}$  -  $Fe^{2+}$  order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. — *Amer. Min.*, 1971, 56.
19. *Saxena S.K.* Retrieval of thermodynamic data from a study of intercrystalline and intracrystalline ion exchange equilibrium. — *Amer. Min.*, 1972, 57, N 11-12.
20. *Turnock A.C., Lindsley D.H., Grover I.E.* Synthesis and unit-cell parameters of Ca-Mg-Fe pyroxenes. — *Amer. Min.*, 1973, 58, N 1.

## ВОЗМОЖНОСТЬ ОЦЕНКИ ОСНОВНОСТИ МИНЕРАЛОВ ПО РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫМ СПЕКТРАМ КИСЛОРОДА

Оценка сравнительной кислотности-основности минералов — актуальная задача геохимии. Этому вопросу посвящены работы многих авторов [12, 4, 2, 8, 6]. Предлагались различные способы оценки кислотности минералов. В простейшем случае используются отношения "кислых" и "основных" компонентов ( $R_2O/SiO_2$ ,  $(R_2O + RO)/(R_2O_3 + RO_2)$  и др.). В.А. Жариков [2] предложил в качестве меры основности брать условный потенциал ионизации соединений, вычисленный исходя из предположения о диссоциации соединения на катионы определенного вида. В работе Л.Л. Перчука и В.В. Федькина [8] за критерий основности принята энергия смещения окислов и рассматриваются корреляции этой величины с электроотрицательностью катионов, со степенью ионности связи и др. Сделан вывод, что понятие "сравнительная кислотность-основность" может быть применено лишь к соединениям одного класса, а единую шкалу минералов на основе энергий смещения окислов создать невозможно.

А.А. Маракушев [6] предложил ввести общие показатели кислотности-щелочности на термодинамической основе. Он использовал в качестве меры кислотно-основных свойств химическое сродство к протону, определяемое как приращение свободной энергии реакций такого вида:



Таким образом, предлагаются различные критерии определения кислотности минералов. Все способы являются расчетными, использующими термодинамические данные. Способов измерения кислотности минерала нет.

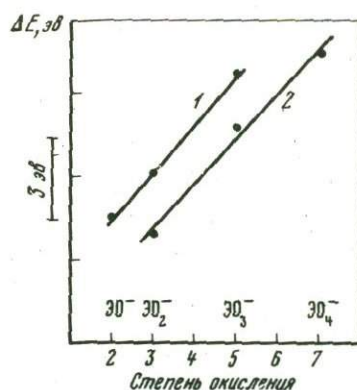
Следует заметить, что кислотность вещества может быть охарактеризована способностью как отщеплять протоны, так и присоединять ионы кислорода. Концентрация, а точнее, активность ионов кислорода может служить показателем основности растворов и расплавов, что принято в физико-химической и геохимической литературе [14, 5, 10, 11]. Поэтому основность минералов может быть охарактеризована и способностью отдавать ионы  $O^{2-}$ , т.е. энергией связи ионов кислорода.

В минералах ионы кислорода испытывают сложное воздействие со стороны как катионов щелочных и щелочноземельных металлов, так и катионов, образующих комплексные анионы ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ). Можно полагать, что в общем валентное состояние кислорода, его средний заряд, может характеризовать кислотность минерала в целом. При формальном рассмотрении кислотно-основное взаимодействие может быть сведено в общем случае к отрыву или присоединению электрона. Именно такое наиболее широкое понимание кислотно-основных реакций соответствует представлениям Усановича, который считал окислительно-восстановительные процессы частным случаем кислотно-основного взаимодействия. Однако так как именно атомы кислорода связывают в минерале все остальные атомы, то их валентное состояние характеризует свойства минералов в целом. Способность минерала отдавать или присоединить электрон практически обусловлена способностью к этому его ионов кислорода, т.е. их валентным состоянием.

Определенную информацию о валентном состоянии кислорода в соединениях дает метод рентгеноэлектронной спектроскопии (ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа). В связи с этим целесообразно проверить возможность применения этого метода для количественной оценки основности минералов.

Метод ЭСХА позволяет измерять величину энергии связи внутренних электронов различных элементов в соединении. Эта величина является функцией перераспределения заряда во внешних оболочках при образовании химической связи. Сдвиг энергии связи электронов по сравнению с незаряженным элементом (простым веществом) хорошо коррелирует с зарядом ионов. При изменении заряда на 1 энергия связи электронов изменяется примерно на 1,5 эв. Это хорошо иллюстрируется данными по S, Cl, N [3, 7] (рис. 1).

Р и с. 1. Зависимость сдвига линий 1s азота (1) и 2p хлора (2) от степени окисления элемента



Относительно кислорода можно (в рамках ионной теории) утверждать, что химический сдвиг O 1s-электронов характеризует изменение эффективного заряда кислорода. Последний, очевидно, может отражать способность соединения отдавать ионы O<sup>2-</sup> (или электроны).

В связи с этим рассмотрим данные по энергии связи O 1s-электронов в соединениях типа MeOR [7]. В ряду двухвалентных металлов ионность связи Me—O растёт от Be к Ва. Можно утверждать, что основность соединений в рядах с одним и тем же радикалом также должна возрастать от Be к Ва. Таблица, заимствованная из работы В.И. Нефедова [7], показывает закономерное изменение энергии связи O 1s-электронов (см. таблицу).

В нашей ранней работе [1] приведены данные, указывающие на систематическое изменение Si 2p- и O 1s-уровней в ряду магнезиальных минералов, где последовательно усложняется комплексный анион (Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)<sup>z-</sup> и, следовательно, растёт кислотность минералов, т.е. в этих рядах явно существует корреляция между изменением основности веществ и энергией связи электронов кислорода.

Ниже мы рассмотрим накопленный нами материал по ЭСХА-спектрам минералов и стекол, чтобы подтвердить существование корреляции между спектральной характеристикой 1s-электрона кислорода и относительной кислотностью и оценить возможность применения метода ЭСХА для экспериментального определения основности минералов.

В минералах и силикатных и алюмосиликатных стеклах различают неэквивалентные ионы кислорода, например участвующие в связях Si—O—Si, Si—O—Na; Si—O—Ca; Si—O—Al и др. Такие ионы должны иметь различные электронные спектры. Действительно, в работе Вин Лу и др. [5] показано, что O 1s-линия в пироксенах, хотя она практически не разрешается, состоит из двух компонентов: один из них относится к мостиковому, другой — к немостиковому кислороду. В наших экспериментах с различными минералами и стеклами эта линия также не разрешается. Полуширина ее достигает 2,5 эв, что может указывать на ее сложность. По-видимому, такой спектр показывает средний эффективный заряд атома кислорода, так как в спектре находят отражение и характер связи, и число различных атомов кислорода. При разрешении, вероятно, следовало бы среднюю E<sub>CB</sub> определять по положению центра тяжести спектра.

Имеющиеся данные по энергии связи 1s-электронов кислорода [1] показывают, что диапазон химических сдвигов кислорода в различных силикатных материалах около 2 эв, т.е. изменение эффективного заряда кислорода, по-видимому, может превышать 1.

Изменение энергии связи  $1s$ -электронов кислорода в соединениях типа  $MeOR$  (в эв)

Металл	Лиганды			Металл	Лиганды		
	$OCH_3$	$OOSH$	$OOCCH_3$		$OCH_3$	$OOSH$	$OOCCH_3$
Ba	531,5	532,0	531,8	Mg	532,1	532,8	532,7
Sr	531,7	532,3	532,0	Be	532,9	533,1	532,8
Ca	531,9	532,5	532,4				

Приводимые ниже спектры получены на спектрометре JEE фирмы "Varian" (Al-анод, Al-фильтр, вакуум  $2-3 \cdot 10^{-7}$  торр, напряжение на анализаторе 50–80 в). В качестве внешнего стандарта использована линия Cls (284 эв) от слоя углеводородов на образце. Энергия связи определена относительно уровня Ферми материала спектрометра с точностью  $\pm 0,3$  эв. В то же время воспроизводимость результатов – в пределах  $\pm 0,15$  эв. Очевидно, относительная точность измерений близких по диэлектрическим свойствам веществ довольно велика, и это позволяет провести известную градацию минералов по основности.

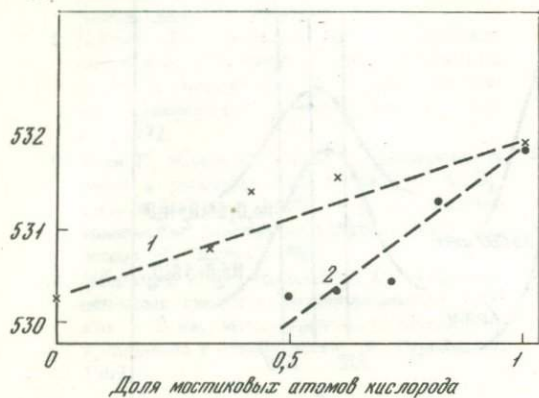
Рассмотрим спектры ряда объектов, основность которых изменяется в заведомо известном направлении. На рис. 2 представлена зависимость энергии связи  $O 1s$ -электронов от доли мостиковых кислорода в силикатах. Кривая 1 относится к серии магнезиальных силикатов (оливин, энстатит, антофиллит, тальк), а кривая 2 – к серии натрий-силикатных стекол. Конечным членом, содержащим только мостиковые атомы кислорода для обоих рядов, является кварц (кварцевое стекло). Несмотря на значительный разброс точек, нетрудно видеть, что при повышении числа мостиковых кислорода (росте кислотности) систематически увеличивается значение  $E_{CB} O 1s$ -уровня.

Рис. 2 показателен и для сравнения магнезиальных и натриевых силикатов. По основности (по  $E_{CB} O 1s$ ) метасиликат натрия близок к ортосиликату магния, а силикаты с одинаковым количеством мостиковых кислорода, т.е. с равным отношением  $R_2O(RO) : SiO_2$ , существенно отличаются по основности. В связи с изложенным интересно сопоставить основность расплавов силикатов щелочных и щелочноземельных металлов. Об их относительной основности позволяет судить о растворимости воды в расплавах  $Na_2O - SiO_2$  [13] и  $CaO - SiO_2$  [9]. Так, минимум растворимости воды в первом расплаве фиксируется при  $\sim 25$ , а во втором – при 50 мол. % соответственно  $Na_2O$  и  $CaO$ . Минимум соответствует точке, в которой кислотности расплава и воды равны. Таким образом, выявленное выше по  $E_{CB} O 1s$  соотношение в минералах согласуется с таким же соотношением в расплавах.

Сравним  $E_{CB} O 1s$ -электронов альбита и нефелина. Нефелин более щелочной минерал, и спектры (рис. 3, а) это подтверждают. На рис. 3, б представлены спектры  $1s$ -электронов кислорода трех стекол системы  $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ . Химический сдвиг качественно соответствует изменению основности стекол: замена  $Na_2O$  на  $Al_2O_3$  делает стекло кислее, а уменьшение  $SiO_2$  при сохранении отношения  $Na_2O : Al_2O_3$  увеличивает его основность.

Приведенные примеры, по нашему мнению, позволяют утверждать, что существует корреляционная связь между энергией  $1s$ -электронов кислорода в силикатных материалах и их относительной кислотностью и, следовательно, возможно использование  $E_{CB} O 1s$ -электрона в качестве меры кислотности.

Сравним эту характеристику кислотности с предложенными ранее: условным потенциалом, по В.А. Жарикову, и свободной энергией реакции, по А.А. Маракушеву. На рис. 4 и 5 представлены графики, где в координатах  $E_{CB} O 1s$  – условный потенциал ионизации и  $E_{CB} O 1s - \Delta Z_{2,9,8}$  размещены точки, соответствующие различным минералам. Данные заимствованы из работ В.А. Жарикова [2], А.А. Маракушева [6], В.Г. Алешина и др. [1]. Эти графики показывают определенную корреляционную связь между рассматриваемыми величинами. Таким образом, предлагаемая характеристика, очевидно, также достаточно объективно указывает на

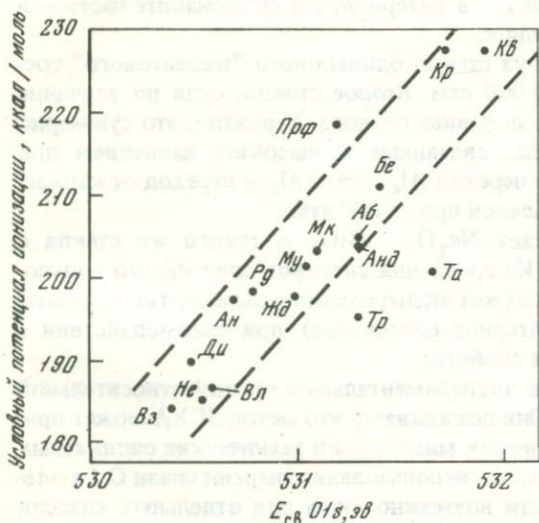
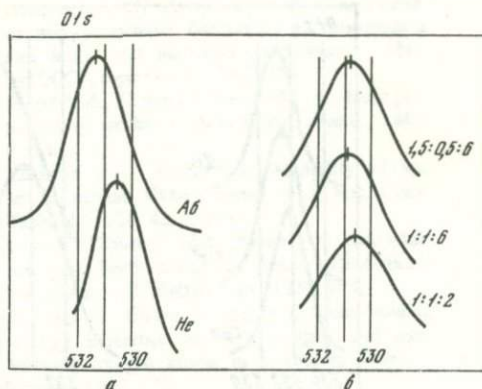
$E_{св} \text{ O } 1s, \text{ эВ}$ 

Р и с. 2. Изменение энергии связи  $1s$ -электронов кислорода в зависимости от доли мостиковых атомов кислорода в силикате

1 – серия магнезиальных силикатов; 2 – серия стекол системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Р и с. 3. Линии  $\text{O } 1s$

а – альбит (Аб) и нефелин (Не); б – натрий-алюмосиликатные стекла. Числа – мольное отношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$

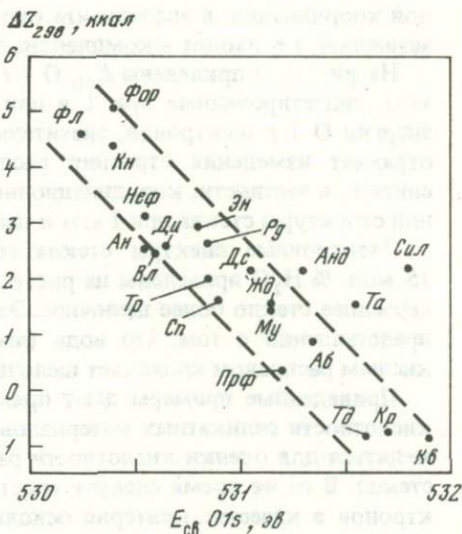


Р и с. 4. Корреляционная связь между  $E_{св} \text{ O } 1s$  и условным потенциалом ионизации различных минералов

Прф – пирофиллит; Кр – кристобалит; Кв – кварц; Бе – берилл; Мк – микроклин; Аб – альбит; Анд – андалузит; Та – тальк; Тр – тремолит; Му – мусковит; Жд – жадеит; Рд – родонит; Ан – анортит; Ди – диоксид; Вл – волластонит; Не – нефелин; Вэ – везувиан; Эн – энстатит; Сил – силлиманит; Тд – тридимит; Сп – сподумен; Дс – дистен; Фо – форстерит; Фл – флогопит; Кн – корунд

Р и с. 5. Корреляционная связь между  $E_{св} \text{ O } 1s$  и показателем кислотности  $\Delta Z_{2,89}$  различных минералов

основность минералов. Однако, в отличие от других  $E_{св} \text{ O } 1s$  является экспериментально определенной величиной. Приведенные примеры показали применимость предложенного критерия и метода ЭСХА для оценки относительной кислотности-основности силикатных материалов. Приведем новые экспериментальные материалы, иллюстрирующие, как нам кажется, некоторые возможности и преимущества метода. На рис. 6, а представлены спектры  $\text{O } 1s$ -электронов трех модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (дистен, андалузит, силлиманит). Дистен основнее андалузита, а послед-



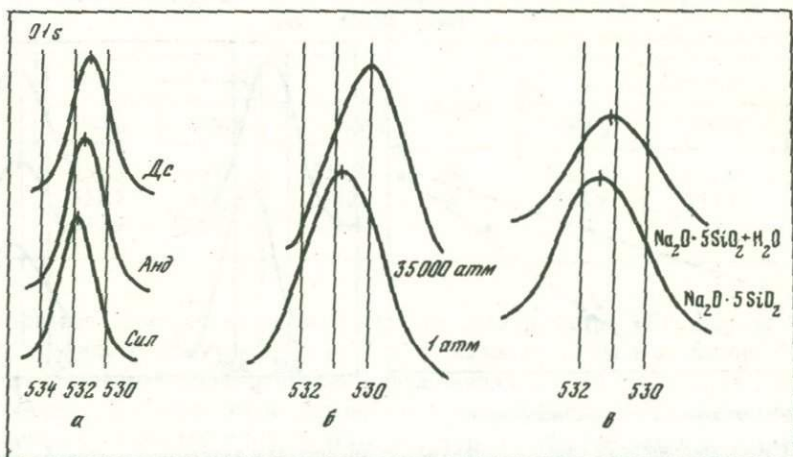


Рис. 6. Линии O 1s

а — различные модификации  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ; б — "жадеитовые" стекла, полученные при давлениях 35 000 и 1 атм; в — водусодержащее и "сухое" стекло  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$

ний — силлиманита. Это естественно, так как в дистене весь Al находится в шестерной координации, в анадалузите часть его — в пятерной, а в силлиманите часть — в четверной, т.е. входит в комплексный анион.

На рис. 6, б приведены  $E_{\text{CB}}$  O 1s двух стекол одинакового "жадеитового" состава, синтезированные при 1 и при 35 000 атм. Второе стекло, судя по величине энергии O 1s-электронов, значительно основнее первого. Вероятно, это суммарно отражает изменения строения расплава, связанные с высоким давлением при синтезе, в частности, координационный переход  $\text{Al}_4 \rightarrow \text{Al}_6$  и переход от каркасной структуры стекла при 1 атм к цепочечной при 35 000 атм.

Электронные спектры стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$  и такого же стекла с 15 мол. %  $\text{H}_2\text{O}$  приведены на рис. 6, в. Из сравнения спектров следует, что водусодержащее стекло более щелочное. Это служит экспериментальным подтверждением представлений о том, что вода (амфотерное соединение) при взаимодействии с кислым расплавом проявляет щелочные свойства.

Приведенные примеры дают прямую экспериментальную оценку относительной кислотности силикатных материалов. Они показывают, что метод ЭСХА может применяться для оценки кислотности различных минералов и технических силикатных стекол. В то же время следует заметить, что использование энергии связи O 1s-электронов в качестве критерия основности возможно лишь для отдельных классов кислородных соединений (в рассмотренном случае — для силикатов и алюмосиликатов). Наши дополнительные опыты показали, что нет общей шкалы по  $E_{\text{CB}}$  O 1s для различных классов кислородных соединений — окислов, силикатов, карбонатов, сульфатов и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин В.Г., Диков Ю.П., Немошкалеко В.В. и др. Некоторые результаты рентгеноэлектронного исследования силикатов. — В кн.: Металлофизика. Вып. 60. Киев, "Наукова думка", 1975.
2. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
3. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М., "Мир", 1971.
4. Киреев В.А. О кислотно-основных свойствах окислов. — Физ. хим., 1964, 38, вып. 8.
5. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. — Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
6. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты. — Вестн МГУ, геология, 1973, № 5.
7. Нефедов В.И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. — Итоги науки и

- техники, серия "Строение молекул и химическая связь". М., ВИНТИ, 1973.
8. Перчук Л.Л., Федькин В.В. К проблеме кислотности-основности и химической связи в минералах. — В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. Л., "Наука", 1972.
  9. Фува Т., Игуши Ю., Бан-Я С. Растворимость воды в расплавах  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{FeO}$  при  $1550^\circ\text{C}$ . — В кн.: Физико-химические основы металлургических процессов. М., "Наука", 1969.
  10. Шварцман Л.А., Томилиа И.А., Кислотностно-основные свойства металлургических шлаков. — В кн.: Металлургические шлаки и их применение в строительстве. М., Стройиздат, 1962.
  11. Эпельбаум М.Б. Изменение основности силикатных расплавов благодаря растворению в них воды при высоких давлениях. — Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 8.
  12. Flood H.A., Forland J. The acidic and basic properties of oxides. — Acta Chem. Scand., 1947, 6, N 6.
  13. Kurkjian C.R., Russel L.E. Solubility of water in molten alkali silicates. — J. Soc. Glass Technol., 1958, 42, N 206.
  14. Lux H. "Sauern" und "Basen" im Schmelzfuss: die Bestimmung der Sauerstoffionenkonzentration. — Z. Elektrochem., 1939, N 5.
  15. Vin Lo J., Ghose S., Adler J. Core binding energy difference between bridging and non-bridging oxygen atoms in a silicates chain. — Science, 1971, 173.

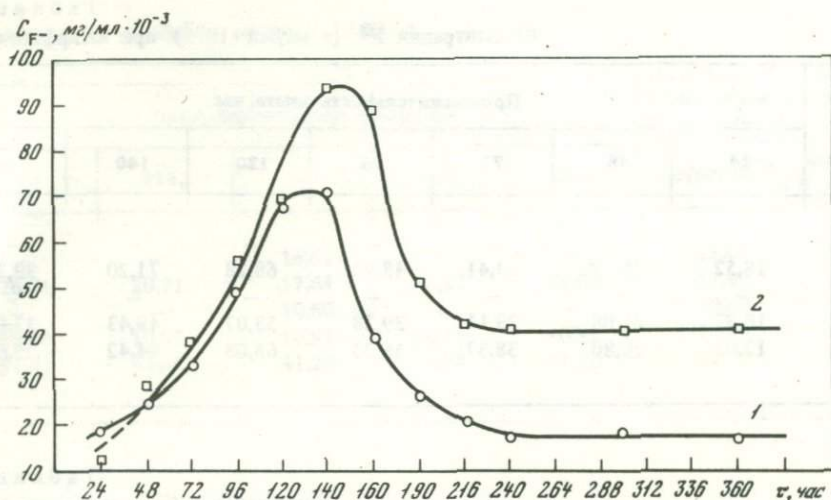
## РАСТВОРИМОСТЬ ФЛЮОРИТА В ВОДЕ И РАСТВОРАХ NaCl при 150–500°C

Для понимания механизма переноса фтора в гидротермальных растворах и отложения его соединений в эндогенных месторождениях важное значение имеют экспериментальные данные о растворимости флюорита как одного из наиболее широко развитых в природе минералов. Поэтому не удивительно, что изучению растворимости  $\text{CaF}_2$  в воде и водных растворах электролитов посвящено значительное число исследований советских и зарубежных авторов [1, 2, 4, 5, 8, 11, 13]. Однако в большинстве работ приведены сведения о растворимости флюорита в чистой  $\text{H}_2\text{O}$  при стандартных условиях. Так как величина растворимости  $\text{CaF}_2$  при 1 атм и 25°C в воде невелика (0,009–0,02 мг/мл), то естественно несоответствие данных различных исследователей, иногда на порядок. Растворимость  $\text{CaF}_2$  в электролитах сильно возрастает даже при стандартных условиях. Так, по данным Л.М. Михеевой и др. [5], растворимость  $\text{CaF}_2$  в 3,65%-ной HCl при 25°C составила 0,284 мг/мл.

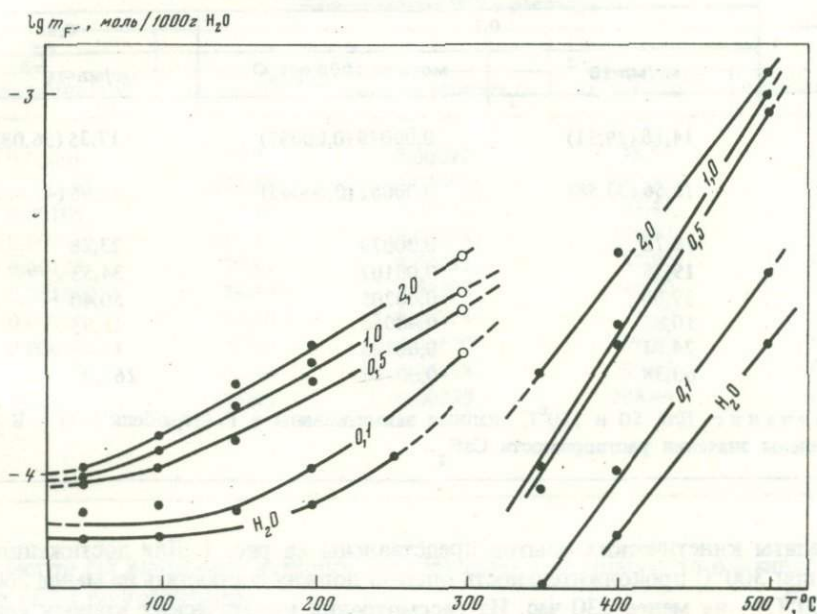
Особенно заметно растворимость  $\text{CaF}_2$  увеличивается в электролитах при повышенной температуре. В ранней работе Х.С. Бута и Р.М. Бидуэлла [9] показано, что эта величина возрастает от  $22 \cdot 10^{-3}$  при 179°C до  $62 \cdot 10^{-3}$  мг/мл при 360°C, а затем в области критической температуры (380°C) резко снижается до  $9 \cdot 10^{-3}$  мг/мл. Параллельные определения растворимости  $\text{CaF}_2$ , полученные этими авторами, характеризуются большой разбросанностью. Это обусловлено отсутствием равновесия в системе, так как длительность опытов не превышала 2 час.

Более надежными нам представляются данные Г. Штрюбеля [13] по растворимости  $\text{CaF}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные при 100–374°C в изохорических условиях. Он показал, что растворимость  $\text{CaF}_2$  в воде закономерно возрастает вплоть до критической температуры. Еще сильнее она увеличилась в электролитах [4]. В качестве электролитов различные исследователи использовали LiCl,  $\text{CaCl}_2$  [1],  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др. [2] и HCl [4, 5]. Нам представляется более правильным в качестве электролита использовать NaCl, поскольку гидротермальные растворы, из которых отлагался флюорит, преимущественно хлоридно-натриевые. Этот вывод основан на изучении нами состава газово-жидких включений во флюоритах из 13 типовых месторождений Забайкалья, Украины, Урала и Казахстана. Средний химический состав этих растворов следующий (в экв. %):  $\text{Na}^+$  – 34,39;  $\text{K}^+$  – 2,84;  $\text{Ca}^{2+}$  – 7,71;  $\text{Mg}^{2+}$  – 5,50;  $\text{Cl}^-$  – 44,55;  $\text{F}^-$  – 1,10;  $\text{HCO}_3^-$  – 3,03;  $\text{SO}_4^{2-}$  – 0,8. Исходя из этих соображений, в качестве электролита мы выбрали 0,1–2,0 н. растворы NaCl.

Исходным материалом служили кристаллы  $\text{CaF}_2$ , синтезированные гидротермальным путем [3, 12]. Перед опытом их истирали в порошок, выдерживали в HCl (1 : 1), многократно промывали бидистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  и высушивали при 110°C в сушильном шкафу. Взвешивали  $\text{CaF}_2$  на весах АДВ-200 м с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г. Затем навеску флюорита помещали в титановые контейнеры, которые подвешивали к обтюраторам титановых автоклавов (из сплава ВТ-8). Автоклавы не футеровали Au или Pt, так как их стенки практически не реагировали с NaCl (в растворе 2 н. NaCl обнаружены Ti и Fe в количестве, не превышающем  $n \cdot 10^{-4}$  %). Объем автоклавов 20 см<sup>3</sup>, а объем раствора 13,9 мл, т.е. мы работали при постоянном коэффициенте их заполнения, равном 0,7. Следовательно, до температуры порядка 310°C растворимость  $\text{CaF}_2$  определяли в насыщенном водяном паре, а выше – в жидкой  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом давление  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  изменялось от первых единиц до 2000 атм. Вследствие небольшого объемного



Р и с. 1. Кинетические кривые растворения  $\text{CaF}_2$  в воде при 300 (1) и 500°C (2). Точки — концентрации  $\text{F}^-$  в растворах при определенной экспозиции опыта



Р и с. 2. Температурная зависимость концентрации фтора в воде и равновесных растворах  $\text{NaCl}$ . Концентрация  $\text{F}^-$  — в моль на 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ ; концентрация  $\text{NaCl}$  от 0,1 до 2,0  $N$

эффекта реакции растворения  $\text{CaF}_2$  ( $\Delta V_T \approx 8 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) влиянием давления на величину растворимости флюорита можно пренебречь.

Все опыты проводили в безградиентных условиях. Температуру контролировали двумя хромель-алюмелевыми термопарами, закрепленными в карманах нижней и верхней частей автоклавов. Показания термопар непрерывно фиксировали потенциометрами ПСИ-10. Регулирование температуры осуществляли регуляторами ВРТ-3 с точностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . После опытов автоклавы закачивали холодной водой за 1–2 мин. Растворы после вскрытия автоклавов анализировали на  $\text{F}^-$  по стандартной методике. Результаты, полученные путем химического анализа растворов на  $\text{F}^-$ , контролировали по потере веса флюорита. Их сходимость удовлетворительная ( $\pm 12$  отн. %). Прежде чем приступить к изучению растворимости  $\text{CaF}_2$  в воде и  $\text{NaCl}$ , мы определили время, необходимое для достижения равновесия при 300 и 500°C.

Т а б л и ц а 1  
Концентрация  $F^-$  (в  $mg/ml \cdot 10^{-3}$ ) при коэффициенте

$t, ^\circ C$	Продолжительность опыта, час						
	24	48	72	96	120	140	160
200	—	—	—	—	—	—	—
300	18,52	25,19	33,41	48,92	68,28	71,20	39,34
350	—	—	—	—	—	—	—
400	10,92	21,08	29,11	39,28	53,07	49,43	32,00
500	12,03	28,80	38,37	56,23	68,08	94,42	89,68

Т а б л и ц а 2  
Концентрация  $F^-$  в растворах  $NaCl$ ,

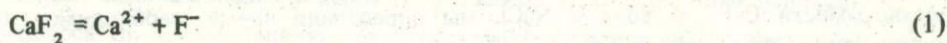
$t, ^\circ C$	Концентрация $HCl$ в растворе, н.		
	0,1		0,5
	$mg/ml \cdot 10^{-3}$	моль на 1000 г $H_2O$	$mg/ml \cdot 10^{-3}$
50	14,18 (29,51)	0,00079 (0,00037)	17,35 (36,08)
100	15,66 (33,58)	0,00082 (0,00043)	19,96 (42,48)
150	14,72	0,00079	23,28
200	19,36	0,00102	34,53
300	39,00	0,00205	50,40
350	10,85	0,00058	18,95
400	24,01	0,00123	43,46
500	63,38	0,00333	167,07

Примечание. Для 50 и 100 $^\circ C$  данные заимствованы у Г. Штрюбеля [13]. В скобках приведены значения растворимости  $CaF_2$ .

Результаты кинетических опытов представлены на рис. 1. Для достижения равновесия при 300 $^\circ C$  продолжительность опытов должна составлять не менее 260 час, а при 500 $^\circ C$  — не менее 230 час. Из рассмотрения кинетических кривых следует также, что в процессе растворения  $CaF_2$  формы растворимых соединений, несомненно, меняются.

Сначала концентрация  $F^-$  в растворах возрастает вследствие разложения  $CaF_2$  на ионы  $Ca^{2+}$  и  $F^-$ . Затем часть их гидролизуется, вероятнее всего, с образованием промежуточного фторида кальция типа  $CaFOH^0$ . Он является метастабильным соединением и после достижения равновесия в системе распадается на  $Ca(OH)_2$  и  $CaF^+$ . Вследствие этого гидроксид кальция (портландит) в виде белого налета осаждается на стенках автоклавов и контейнеров, а  $CaF_2$  диссоциирует затем на ионы, и величина рН обычно снижается на 1,5–2 ед. по сравнению с исходной.

В первой серии опытов изучена растворимость  $CaF_2$  в  $H_2O$  при 200–500 $^\circ C$ . Результаты опытов приведены в табл. 1, данные которой нанесены на рис. 2. Если бы растворение  $CaF_2$  в  $H_2O$  происходило с образованием простых ионных форм ( $Ca^{2+}$  и  $F^-$ ), то на основании реакции:



заполнения 0,7 и объеме раствора 13,89 мл

Продолжительность опыта, час					Равновесная концентрация F <sup>-</sup> в растворе	
190	216	240	200	360	мг/мл · 10 <sup>-3</sup>	моль на 1000 г H <sub>2</sub> O
—	—	16,61	—	—	15,61	0,00082
26,71	20,71	17,69	18,52	17,69	17,97	0,00095
—	—	10,60	—	—	10,60	0,00055
18,96	10,92	10,92	10,16	10,92	10,73	0,00056
51,31	42,65	41,20	40,74	41,20	41,45	0,00219

равновесных с флюоритом

Концентрация HCl в растворе, н.				
0,5		1,0		2,0
моль на 1000г H <sub>2</sub> O	мг/мл · 10 <sup>-3</sup>	моль на 1000г H <sub>2</sub> O	мг/мл · 10 <sup>-3</sup>	моль на 1000г H <sub>2</sub> O
0,00091	17,87	0,00092	18,59	0,00098
(0,00041)	(37,17)	(0,00043)	(38,66)	(0,00049)
0,00105	21,76	0,00115	23,46	0,00123
(0,00054)	(46,31)	(0,00059)	(49,93)	(0,00064)
0,00123	29,12	0,00153	32,80	0,00176
0,00182	38,40	0,00202	40,10	0,00211
0,00272	51,70	0,00274	71,20	0,00375
0,00095	22,80	0,00120	39,00	0,00205
0,00229	60,49	0,00318	89,95	0,00473
0,00879	176,62	0,00929	208,44	0,01097

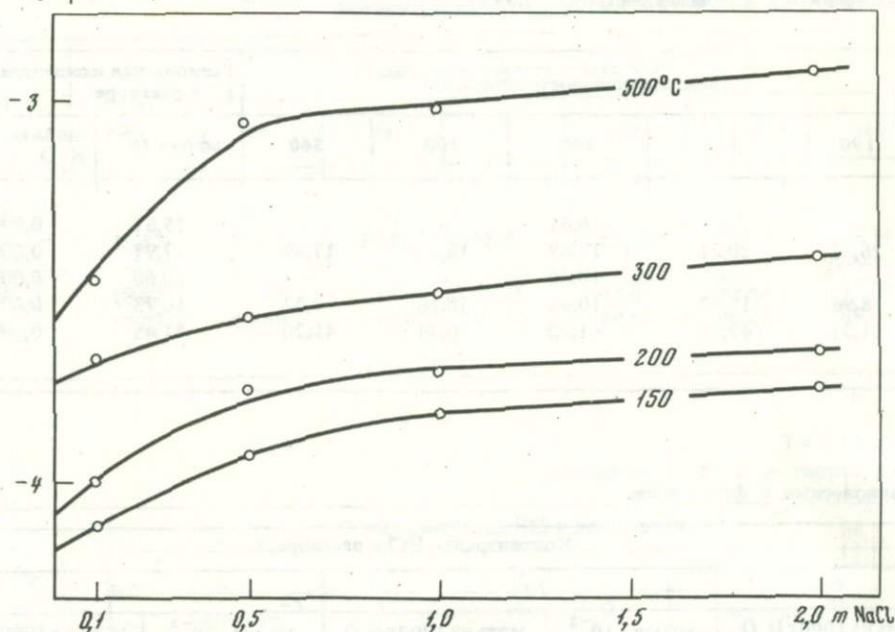
мы могли бы вычислить истинное произведение растворимости (активности флюорита ( $L_p^0$ )) по уравнению:

$$L_{CaF_2}^0 = \frac{a [Ca^{2+}] \cdot a [F^-]^2}{a [CaF_2]}, \quad (2)$$

где активности Ca<sup>2+</sup> и F<sup>-</sup> можно приравнять к экспериментально определенным концентрациям, а активность CaF<sub>2</sub> как твердой фазы — к 1. Исходя из данных табл. 1, мы попытались вычислить произведение растворимости флюорита ( $L_{CaF_2}^0$ ) для 200, 400 и 500°C и сравнить с литературными данными. Оказалось, что  $L_{CaF_2}^0$ , рассчитанное из экспериментальных данных для 200°C и известное из литературы [6], близки между собой ( $10^{-11,3}$  и  $10^{-11,8}$  соответственно).

При повышении температуры до 400 и 500°C эта величина ( $L_{CaF_2}^0$ ) существенно возросла —  $10^{-10,02}$  и  $10^{-8,3}$  соответственно, в то время как, судя по литературным данным, она должна была снизиться (при 350°C до  $10^{-14,3}$ ). Отсутствие отчетливой линейной зависимости в изменении произведения растворимости (активности) CaF<sub>2</sub> в воде при температуре выше 200°C мы склонны объяснять образованием, кроме ионных форм Ca<sup>2+</sup> и F<sup>-</sup>, еще и гидролизных соединений типа Ca(OH)<sub>2</sub>. Общеизвестно, что водные растворы солей слабых оснований и средних

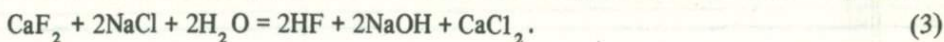
$\lg m_{F^-}$ , моль/1000г  $H_2O$



Р и с. 3. Изотермы растворимости флюорита в растворах NaCl

кислот в результате гидролиза должны обнаруживать кислые свойства. В нашем случае это проявляется в подкислении растворов (рН уменьшается в среднем на 2 ед.). Степень гидролиза (количество растворенного  $CaF_2$  (в %), взаимодействующего с  $H_2O$  с образованием  $Ca(OH)_2$  и HF) для стандартных условий невелика (около 2–3%), но с ростом температуры увеличивается и при 400–500°C может достигать 7–10%. В результате мы имеем при этих параметрах искаженные величины растворимости  $CaF_2$ .

Иной механизм растворения  $CaF_2$  в хлористом натрии, который в гидротермальных растворах диссоциирует практически целиком. При этом группа  $OH^-$  не соединяется с Ca, а освободившийся  $F^-$  связывается целиком в HF согласно реакции:



Промежуточное соединение  $CaCl_2$  при этом также не образуется, ибо легко диссоциирует на  $Ca^{2+}$  и  $Cl^-$ . Итак, в ходе реакции (3) как бы осуществляется простой обмен  $F^-$  на  $Cl^-$  без возникновения гидролизных форм типа  $CaFOH$  или  $Ca(OH)_2$ . Поэтому между концентрациями  $F^-$  и NaCl выявляется практически линейная зависимость (см. рис. 2). Эта же тенденция видна и на изотермах растворимости  $CaF_2$  (рис. 3). Отсутствие гидролизных форм при растворении  $CaF_2$  в растворах хлоридов позволяет оценить произведение растворимости флюорита. Однако эти расчеты осложняются из-за отсутствия данных о коэффициентах активности NaCl и ионов  $Ca^{2+}$  и  $Cl^-$  при высоких давлениях и температурах.

Выполненные нами исследования (табл. 2) показывают, что растворимость  $CaF_2$  в общем случае невелика не только в воде, но и в довольно сильных электролитах (2 н. NaCl), даже при относительно высокой температуре, сопоставимой с температурой образования флюоритовых месторождений (150–300°C). Поэтому нам представляется, что отложение больших количеств  $CaF_2$  в эндогенных условиях происходит не непосредственно из растворов, а иным путем, в частности при взаимодействии фторсодержащих растворов с карбонатными породами. Последние являются своего рода осадителями фтора, подобно тому как лантаноиды представляют собой осадители бора, фтора и других летучих элементов из растворов. Не случайно поэтому большинство флюоритовых месторождений приурочено к карбонатным толщам пород и сформировано в процессе метасоматоза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аникин И.Н., Шушканов А.Д. Определение растворимости флюорита в водных растворах электролитов. — Кристаллография, 1963, 8, № 1.
2. Ворошилов Ю.И. Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна. М., "Недра", 1972.
3. Кунц А.Ф. Некоторые особенности кристаллизации флюорита в гидротермальных растворах. — Тезисы VI Коми республиканской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 1974.
4. Малинин С.Д. Растворимость плавикового шпата ( $\text{CaF}_2$ ) в растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{HCl}$  при гидротермальных условиях. — Геохимия, 1976, № 2.
5. Михеева Л.М., Новоселова А.В., Виктиримов Г.А. Определение растворимости фтористого калия и фторбериллата кальция в воде и водных растворах соляной кислоты методом меченых атомов. — Ж. неорг. хим., 1956, 1.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
7. Синицын Б.В., Уварова Т.В. Фториды щелочноземельных элементов. М., ОНТИ ГИРЕДМЕТ, 1973.
8. Смышляев С.И., Эделева Н.П. Определение растворимости минералов. Определение произведения растворимости флюорита. — Изв. высш. учебн. завед., химия и технология, 1962, 5, № 6.
9. Booth H.S., Bidwell R.M. Solubility of salts in water at high temperatures. — J. Amer. Soc., 1952, 72, N 6.
10. Ellis A.J., Mahon W.A.I. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water-rock interactions. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, 28, N 10.
11. Kohlrausch F. Über gesättigte wässrige Lösung schwer-löslicher Salze. — Z. Phys. Chem., 1909, N 64.
12. Kuntz A.F. Morphological peculiarities of solution and crystallization of fluorite in hydrothermal conditions. — Fourth Intern. Confer. on Crystal Growth. Collected abstracts. Tokyo, 1974.
13. Strübel G. Quantitative Untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit von Flußspat ( $\text{CaF}_2$ ). — Neues Jahrb. Min. Monatsh., 1965, N 3.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<i>Аксюк А.М.</i> Физико-химические условия выветривания серпентинитов Кiemбаевского месторождения . . . . .	5
<i>Бокша С.С., Жуков А.Н., Николаев Р.К.</i> Отжиг серебра под высоким давлением . . . . .	11
<i>Граменицкий Е.Н., Зиновьева Н.Г., Кононов О.В., Нестеров И.В.</i> Основные черты минералогии и зональности послескарновых продуктивных метасоматитов Тырнауза . . . . .	13
<i>Закиров И.В.</i> Экспериментальная установка и методика измерения сжимаемости $\text{CO}_2$ до 2500 бар и 1100°К . . . . .	28
<i>Капустин Н.В., Банных О.А., Ковнеристый Ю.К., Гребцова Т.М.</i> Термообработка и свойства никелевых сплавов для сосудов высокого давления . . . . .	34
<i>Маракушев А.А.</i> Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов . . . . .	41
<i>Маракушев А.А., Безмен Н.И., Бокша С.С., Чесноков В.И.</i> К проблеме генезиса мономинеральных магм . . . . .	83
<i>Некрасов И.Я., Горбачев Н.С.</i> Физико-химические условия формирования дифференцированных интрузий и медно-никелевых руд норильского типа . . . . .	92
<i>Некрасова Р.А.</i> Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 700°С и 1000 атм . . . . .	124
<i>Перчук Л.Л., Ваганов В.И.</i> Температурный режим кристаллизации и дифференциации основных и ультраосновных магм . . . . .	142
<i>Римкевич В.С.</i> Экспериментальное изучение явлений плавления в системе $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2\text{-KF}$ при $P = 1$ атм . . . . .	216
<i>Тихомирова В.И., Рядчиков А.П.</i> Особенности кинетики образования тиллита из галенита и герценбергита в растворах $\text{HCl}$ при $t = 400^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ атм . . . . .	180
<i>Фонарев В.И., Аранович Л.Я., Суриков В.В., Копылов П.Н.</i> Комплексная методика и программа расчета равновесий с минералами переменного состава . . . . .	188
<i>Эпельбаум М.Б., Чичагов А.В., Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., Моисеенко Е.П.</i> Возможность оценки основности минералов по рентгеноэлектронным спектрам кислорода . . . . .	204
<i>Некрасов И.Я., Кунц А.Ф., Маркова В.В.</i> Растворимость флюорита в воде и растворах $\text{NaCl}$ при 150–500°С . . . . .	210

**Физико-химические условия выветривания серпентинитов Киембаевского месторождения.** А к с ю к А.М. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

На основе парагенетического анализа и расчетов при условии  $25^{\circ}\text{C}$  и 1 атм оценены pH,  $P_{\text{CO}_2}$  и активности ионов магния и кремния в водных растворах при формировании нижнетриасовой коры выветривания на Киембаевском массиве серпентинизированных гипербазитов. Рассмотрены особенности условий образования карбонатного и силицифицированного профилей выветривания. Показано, что основные закономерности природного процесса выветривания могут описываться методами равновесной термодинамики. Табл. 1. Библ. 11 назв. Илл. 1.

УДК 669.35 : 669 — 153.3

**Отжиг серебра под высоким давлением.** Б о к ш а С.С., Ж у к о в А.Н., Н и к о л а е в Р.К. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Приведены предварительные результаты отжига моно- и поликристаллических образцов металлического серебра высокой чистоты в смеси 80% аргона и 20% азота при давлении  $\sim 12$  кбар и температуре  $760^{\circ}\text{C}$ . Обнаружено увеличение отношения электросопротивлений отожженных образцов в 1,5–4 раза, которое объясняется рафинированием серебра за счет окисления или азотирования примесей. Максимальная величина отношения электросопротивлений  $\epsilon_{4,2^{\circ}\text{K}} = \frac{P_{298^{\circ}\text{K}}}{P_{4,2^{\circ}\text{K}}}$  составила 12 800. Библ. 2 назв.

УДК 553.24

**Основные черты минералогии и зональности послескарновых продуктивных метасоматитов Тырныауза.** — Г р а м е н и ц к и й Е.Н., З и н о в ь е в а Н.Г., К о н о н о в О.В., Н е с т е р о в И.В. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

На основе изучения минерального состава, зональности, проведенного анализа парагенезисов минералов выделена формация послескарновых метасоматитов Тырныауза, доказываются отнесение ее к стадии кислотного выщелачивания. Показана ее близость к кварц-полевошпатовой формации. Рассмотрены типоморфные особенности главнейших породообразующих и рудных минералов метасоматитов; фашиальность метасоматитов в зависимости от состава вмещающих пород. По мраморам и экзоскарнам развиты везувиан-волластонитовые метасоматиты, по скарнам и частично околоскарновым породам — пироксен-плаггиоклазовые, по околоскарновым породам и частично биотитовым роговикам — кварц-амфибол-плаггиоклазовые и кварц-биотитовые, по лейкократовым гранитам — существенно кварц-плаггиоклазовые. Намечены закономерности изменения состава молибдошеелита в зависимости от минерального состава метасоматитов, а также в метасоматической зональности. Этим доказываются непосредственная генетическая связь и одновременность оруденения и метасоматитов. Табл. 1. Библ. 10 назв. Илл. 3.

УДК 531.758

**Экспериментальная установка и методика измерения сжимаемости  $\text{CO}_2$  до 2500 бар и  $1100^{\circ}\text{K}$ .** З а к и р о в И.В. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Описаны установки для измерения сжимаемости газов и методика определения сжимаемости  $\text{CO}_2$ . Пьезометр выполнен безбалластным, для измерения давления применены полупроводниковые датчики, количество газа определяется взвешиванием. Для устранения ошибок за счет изменения объема использован метод "вытеснения". Расчетная погрешность 0,055%. Библ. 2 назв. Илл. 4.

УДК 669.14.018.44

**Термообработка и свойства никелевых сплавов для сосудов высокого давления.** К а п у с т и н Н.В., Б а н н ы х О.А., К о в н е р и с т ы й Ю.К., Г р е б ц о в а Т.М. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Приведены результаты исследований сплавов на никелевой основе для применения их в сосудах высокого давления, работающих при высоких температурах. Оценивается влияние структуры в зависимости от режимов термообработки. Показана большая роль пластичности при оценке работоспособности сосудов. Табл. 2. Библ. 16 назв. Илл. 3.

УДК 550.360 : 549.3 : 549.51

**Термодинамический расчет показателей основности химических элементов и простых окислов.** М а р а к у ш е в А.А. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Рассмотрены потенциалы ионизации и сродство элементов к протону и периодическая зависимость их изменения, позволяющая приблизительно оценивать недостающие величины. Выводится общее электросродство элементов, позволяющее оценивать степень ионности химических связей в соединениях. Электросродство отражает кислотно-щелочные свойства химических

элементов. Дана оценка свободной энергии образования простых катионов элементов в водных растворах, включая метастабильные высокозаряженные катионы металлов, и проведена приближительная экстраполяция их до  $1200^{\circ}\text{K}$ . На этой основе в единой системе химического сродства к протону рассчитываются кислотно-щелочные характеристики (показатели основности) простых окислов химических элементов (ангидридов кислот и оснований). Кратко рассмотрены геохимические приложения и следствия. Табл. 10. Библ. 26 назв. Илл. 26.

УДК 542.58; 550.360

**К проблеме генезиса мономинеральных магм.** М а р а к у ш е в А.А., Б е з м е н Н.И., Б о к ш а С.С., Ч е с н о к о в В.И. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Обобщены данные по плавлению минералов под давлением газов различного состава. Сделан вывод о смещении под давлением газов эвтектик силикатных расплавов в сторону мономинеральных составов. Описана методика проведения эксперимента в условиях сверхвысокого газового давления. Приведены экспериментальные результаты по изучению диаграммы состояния форстерит — вода в присутствии добавок хрома в сечении  $900^{\circ}\text{C}$  при 16 кбар. Табл. 1. Библ. 4 назв. Илл. 8.

УДК 550.83 + 552.31 + 553.48

**Физико-химические условия формирования дифференцированных интрузий и медно-никелевых руд норильского типа.** Н е к р а с о в И.Я., Г о р б а ч е в Н.С. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Рассчитаны активности компонентов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) в исходном расплаве толентового состава и на различных стадиях его кристаллизации. Показан ход кристаллизационной дифференциации магмы на модельной системе  $An-Ab-For-Di-Q$ . Оценена  $f_{\text{O}_2}$  на разных стадиях кристаллизации исходной магмы и показана роль буферного сульфидного расплава, регулирующего  $f_{\text{O}_2}$ ,  $f_{\text{S}_2}$  и  $a_{\text{FeO}}$ .

Рассмотрены причины ликвации рудоносной магмы на сульфидный и силикатный расплавы. Проанализирован порядок кристаллизации сульфидов систем  $\text{Cu-Fe-S}$  и  $\text{Ni-Fe-S}$  в зависимости от  $t$ ,  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  и  $f_{\text{O}_2}$ . Акцентировано внимание на поведении платиноидов в процессе кристаллизации сульфидного расплава. Сделан вывод о возможности использования пар сосуществующих минералов (магнетит—пирротин, борнит—халькопирит) или отдельных минералов (платиноидов) в качестве индикаторов для количественной оценки  $t$ ,  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  и  $f_{\text{O}_2}$ . Определены пределы их изменения при кристаллизации различных парагенезисов медно-никелевых руд ( $f_{\text{O}_2} = 10^{-37} - 10^{-12}$  атм при  $t = 900 - 1300^{\circ}$  и  $f_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-16} - 10^{-3}$  атм соответственно). Табл. 10. Библ. 39 назв. Илл. 14.

УДК 550.89 + 541.123.6

**Фазовые равновесия в системе  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $700^{\circ}\text{C}$  и 1000 атм.** Н е к р а с о в А.А. — В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Приведен экспериментальный материал по изучению системы  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $700^{\circ}$  и 1000 атм в двух частных сечениях тетраэдра составов, взятых вдоль оси  $\text{H}_2\text{O}$  при отношениях массы воды к массе окислов 79,5 ( $\kappa'$ ) и 11,4 ( $\kappa''$ ). Охарактеризованы техника и методика эксперимента, проводится новый вариант беспрокладочного затвора для сосудов высокого давления. Результаты опытов изображены на диаграммах состав системы — состав твердых фаз. Подробно рассмотрены особенности диаграмм этого типа. Составы равновесных растворов представлены на диаграммах в виде изоконцентрат, рассчитанных по приведенным формулам.  $\text{La}_2\text{O}_3$  является нерастворимым компонентом,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в зависимости от содержания  $\text{La}_2\text{O}_3$  или нерастворимы, или удерживаются в растворе до насыщенных концентраций. Табл. 4. Библ. 19 назв. Илл. 3.

УДК 552.3

**Температурный режим кристаллизации и дифференциации основных и ультраосновных магм.** П е р ч у к Л.Л., В а г а н о в В.И. — кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

На основе закона Ван Лаара термодинамически обработаны многочисленные экспериментальные данные для сухих систем разного состава, содержащих на котектиках оливин — форстерит или фаялит. В системах без  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  выдерживается линейная связь  $\ln X_{\text{Ol}}$  и  $1/T$ . Это дало возможность рассчитать энтальпий плавления этих минералов и вывести температурную зависимость мольной доли потенциального оливина в породе при заданном его составе:  $t, ^{\circ}\text{C} = 10^6 / [675,536 - 23,6382 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}} - 114,570764 \log X_{\text{Ol}}^* - 0,018646 (100 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}})^2 - 0,02796 \log X_{\text{Ol}}^* (100 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}})^2 + 0,000045 \log X_{\text{Ol}}^* \cdot (100 X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}})^3] - 333 - 200 \log X_{\text{Ol}}^*$ , где  $X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}}$  — мольная доля форстерита в оливине,  $X_{\text{Ol}}^*$  — мольная доля потенциального оливина в породе. Намечены котектические минимумы на диаграммах щелочи — кремнезем в пределах магматических серий. На примере нескольких вулканических и плутонических формаций показано смещение котектического минимума базальтов под воздействием давления. Пересечение проекций ликвидуса на плоскости щелочи — кремнезем

в одной точке свидетельствует об едином источнике базальтовых серий: ультраосновная мантия лерцолитового состава, содержащая 42–44 вес %  $\text{SiO}_2$  и около 1,2 вес. %  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ . Альпийские гипербазиты и многие меймечиты, кимберлиты и перидотиты содержат меньше щелочей. Это может свидетельствовать о релитовом их характере. Табл. 11. Библ. 53 назв. Илл. 13.

УДК 552.4; 550.4; 541.123

Экспериментальное изучение явлений плавления в системе  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{--SiO}_2\text{--KF}$  при  $P = 1$  атм. Р и м к е в и ч В.С. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Изложены экспериментальные результаты изучения плавления в системе  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{--SiO}_2\text{--KF}$  при  $P = 1$  атм. В этой системе определены кривые солидуса и ликвидуса в  $T\text{--}X$  сечениях  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{--KF}$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--KF}$ ,  $\text{KF--SiO}_2$ , а также исследованы фазовые взаимоотношения в изотермическом разрезе при  $1000^\circ\text{C}$ . В тройной системе  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{--SiO}_2\text{--KF}$  установлены эвтектические отношения. Калиевый полевоый шпат плавится инконгруэнтно с образованием лейцита, причем эта инконгруэнтность сохраняется внутри треугольника концентраций данных составов. Температурный минимум находится в тройной эвтектической точке у стороны треугольника  $\text{KF--SiO}_2$  и отвечает  $740^\circ\text{C}$ . В этой системе выделены области кристаллизации калиевого полевого шпата, лейцита и обширная область единого силикатно-фторидного расплава. Установлено, что присутствие фтора в силикатном расплаве значительно понижает температуру плавления и вязкость расплава. Экспериментально воспроизведено явление гравитационной дифференциации кристаллов лейцита в силикатном расплаве. Табл. 1. Библ. 8 назв. Илл. 7.

УДК 549.121

Особенности кинетики образования тиллита из галенита и герценбергита в растворах  $\text{HCl}$  при  $t = 400^\circ\text{C}$  и  $P = 1000$  атм. Тихомирова В.И., Рядчиков А.П. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Исследована кинетика образования тиллита в системе  $\text{PbS--SnS--HCl}$  методом снятия кинетических кривых растворимости как минералов галенита, герценбергита, так и смесей их в отношении 53 : 47 мол. % соответственно. При изучении кинетики растворения галенита обнаружено образование в определенных условиях фаз типа двойной соли  $x\text{PbS} \cdot y\text{PbCl}_2$ . Путем сопоставления данных рентгенофазового анализа твердых фаз с кривыми растворимости показано, что первой стадией синтеза тиллита является электрохимическое растворение исходных фаз с образованием хлоридов. Побочным продуктом реакции является хлорид свинца. В соответствии с термодинамическими свойствами хлоридов и сульфидов олова и свинца образование тиллита идет на основе кристаллической структуры герценбергита. Рост кристаллов тиллита в данной гетерогенной системе происходит в условиях нестационарной диффузии частиц к зародышам тиллита. Табл. 5. Библ. 12 назв. Илл. 4.

УДК 541.12.017; 541.121/123

Комплексная методика и программа расчета равновесий с минералами переменного состава. Фонарев В.И., Аранович Л.Я., Суриков В.В., Копылов П.Н. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977 г.

Рассмотрены методы расчета с участием фаз переменного состава, основанные на законе равенства химических потенциалов компонентов в минералах равновесной системы. Исходными для расчетов могут служить экспериментальные данные по равновесиям минералов – твердых растворов либо их термодинамические константы. Для описания систем использованы два типа уравнений: обменные и смешенные. Приведены соотношения для определения общего числа линейно независимых уравнений обоих типов, необходимых для расчета различных равновесий (дивариантных, моновариантных, экстремальных). Описана комплексная программа расчета, составленная для ЭВМ на языке АЛГОЛ, а также данные, необходимые для обращения к ней. Приведены  $T\text{--}X$ ,  $T\text{--}P$  и  $T\text{--}\lg f_{\text{O}_2}$  диаграммы, рассчитанные по этой программе для равновесий куммингтонит – магнетит – кварц, ортопироксен – магнетит – кварц, эпидот – гранат – клинопироксен – анортит – магнетит. Табл. 2. Библ. 20 назв. Илл. 6.

УДК 548.3:552.1

Возможность оценки основности минералов по рентгеноэлектронным спектрам кислорода. Эпельбаум М.Б., Чичагов А.В., Немошкленко В.В., Алешин В.Г., Моисеенко Е.П. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Изложены результаты определения  $E_{\text{св}} 1s$ -электронов кислорода различных минералов, проведенного на спектрометре "Varian". Показано, что эта величина закономерно изменяется в рядах объектов, где в заведомо определенном направлении меняется основность. Сравнение величин  $E_{\text{св}} 1s$  и характеристик основности минералов, предложенных ранее (условные потенциалы ионизации, сродство к протону), показывает их хорошую корреляцию. Сделан вывод о возможности использования энергии связи  $1s$ -электронов кислорода в качестве критерия основности силикатов и алюмосиликатов (в кристаллическом и стекловидном состоянии) и применения метода ЭСХА для экспериментального определения основности минералов. Табл. 1. Библ. 15 назв. Илл. 6.

Растворимость флюорита в воде и растворах NaCl при 150–500°C. Некрасов И.Я., Кунц А.Ф., Маркова В.В. – В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Вып. VII. М., "Наука", 1977.

Методами потери веса и химического анализа  $F^-$  в растворах, равновесных с  $CaF_2$ , определена растворимость флюорита в воде и 0,1–2 н. растворах NaCl. Растворимость  $CaF_2$  в  $H_2O$  изменяется от  $15,6 \cdot 10^{-3}$  при 200°C до  $41,45 \cdot 10^{-3}$  мг/мл при 500°C, а в NaCl от  $14,72 \cdot 10^{-3}$  при 150°C и концентрации 0,1 н. до  $208,44 \cdot 10^{-3}$  мг/мл при 500°C и концентрации 2,0 н. Вычислены произведения (активности) растворимости  $CaF_2$  в воде при 200, 400 и 500°C, равные соответственно  $10^{-11,3}$ ,  $10^{-10,02}$  и  $10^{-8,3}$ . Эта величина при 200°C сопоставима с известными литературными данными, а при более высокой температуре искажена вследствие образования гидролизных соединений типа  $Ca(OH)_2$  и  $HF^0$  в растворах наряду с ионными формами. На основе полученных данных обсуждаются вопросы генезиса флюоритовых месторождений. Сделан вывод об их формировании путем воздействия фторсодержащих растворов на карбонатные породы, которые являются хорошими осадителями F. Табл. 2. Библ. 13 назв. Илл. 3.

2 р. 40 к.

18455