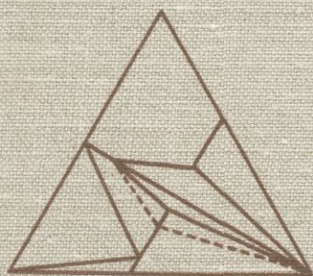

**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск IX

18452
25481



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1980



В сборнике приводятся новые данные об экспериментальных исследованиях в области минералогии, геохимии, эндогенного рудообразования, физико-химических свойств магматических расплавов и гидротермальных растворов, освещаются вопросы теории и эксперимента минеральных равновесий метаморфических комплексов, фазового соответствия в системах с минералами переменного состава.

Ответственные редакторы

В.А. ЖАРИКОВ, В.В. ФЕДЬКИН

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вниманию читателей сборник трудов сотрудников Института экспериментальной минералогии АН СССР обобщает некоторые результаты экспериментальных, теоретических и петрологических исследований, полученные в ИЭМ АН СССР в 1977–1978 гг. Разноплановость статей сборника отражает широкий круг вопросов физико-химической петрологии и экспериментальной минералогии, по которым в институте проводятся систематические исследования.

Несколько статей посвящено изучению физико-химических условий синтеза и стабильности минералов, имеющих большое значение для выявления термодинамических параметров глубинного минералообразования. В статье Г.Г. Лихойдова на основе экспериментальных данных по разложению акмита на гематит и кварц в широком диапазоне температур и давления выполнены термодинамические расчеты и дана характеристика равновесного флюида в отношении активностей в нем Na^+ и H^+ .

Вопросам гидротермального синтеза ферроаксинита посвящена статья Л.Д. Куршаковой. Автором намечена область температур и концентраций борной кислоты в водном растворе, в которой устойчиво синтезируется Fe-аксинит.

В статьях А.Ф. Редькина и Л.И. Ходоровской с К.И. Шмуловичем приводятся новые данные по равновесиям между минералами. А.Ф. Редькиным изучена реакция гидролиза между альбитом и калиевым полевым шпатом, с одной стороны, и кварцем и мусковитом — с другой, в присутствии сложного солянокислого флюида. Автором применена новая методика определения равновесного состояния реакции по изменению концентрации HCl в растворе (pH-индикация) и по соотношению щелочей в растворе после опыта (K-Na-индикация). Во второй статье определены условия карбонатизации пироксенов диопсид-геденбергитового ряда в водно-углекислотном флюиде при $P_{\text{общ}} = 2$ кбар и $X_{\text{CO}_2} = 0,4-0,5$ в широком диапазоне температур. Эти данные имеют большое значение для изучения условий формирования минеральных ассоциаций известковых скарнов.

Новые данные об условиях синтеза и свойствах станнопалладинитов в системе Pd-Sn-Cu-HCl получены Т.Л. Естигнеевой и И.Я. Некрасовым. В этой системе и в псевдобинарном разрезе Pd₃Sn-Cu₃Sn синтезированы твердые растворы на основе палладия — соединения, являющиеся аналогами малоизученных природных минералов медно-никелевых месторождений. Приводятся сведения о их составе, строении и физических свойствах.

Обстоятельные исследования минеральных ассоциаций серебро-сурьмяных месторождений выполнено И.Я. Некрасовым и В.Ю. Чевычеловым. Авторы собрали и обобщили многочисленные данные о всех известных в природе парагенезисах минералов серебра. Выполнены детальные экспериментальные исследования в системе Ag-Sb-S как в сухих, так и в гидротермальных условиях. На фоне сопоставления природных и экспериментальных данных в статье обсуждается широкий круг проблем генезиса различных сурьмяно-серебряных руд.

Ряд статей сборника посвящен проблеме транспортных свойств магматических расплавов и влияния температуры на кислотную агрессивность флюида. В работе Э.С. Персикова и М.Б. Эпельбаума впервые приводятся экспериментальные данные по вязкости водно-альбитового расплава, полученные в широком диапазоне температур (1000–1250°C) и давлений (до 4000 атм) при содержании воды до 20 мол. %.

Транспортные характеристики главнейших петрогенных окислов в габбро-норитовом расплаве изучены Э.Г. Конниковым, М.Б. Эпельбаумом, А.С. Чехмиром и В.С. Лютовым. Экспериментальное определение коэффициентов диффузии химических компонентов в магме и данные о формах их миграции имеют большое значение для решения ряда проблем: магматического взаимодействия магм с вмещающими породами, с флюидом, проблемы эволюции магм и др.

Проблемам фильтрационного эффекта, выводу уравнений массопереноса в пористых средах и экспериментальному доказательству диффузионной природы разделения при фильтрации посвящена статья Ю.В. Алехина, А.Г. Вакуленко и Л.З. Лакштанова.

Экспериментальной оценке гипотезы Д.С. Коржинского об изменении кислотной агрессивности трансмагматических флюидов при их охлаждении и подъеме посвящена работа Т.П. Саловой, М.Б. Эпельбаума, В.И. Тихомировой, В.С. Лютова и Г.А. Ахмеджановой. Закономерность, выявленная Д.С. Коржинским на основе природных наблюдений, получила экспериментальное подтверждение.

К числу традиционных работ физико-химического анализа природных ассоциаций следует отнести статьи И.Я. Некрасова и Л.Л. Перчука с соавторами. В первой из них рассмотрены физико-химические условия образования редкометалльных пегматитов, олово-вольфрам-молибденовых, колчеданно-полиметаллических, золото-сурьмяных и ртутных месторождений на фоне эволюции состава и свойств рудоносных флюидов и растворов. Вторая статья посвящена оценке термодинамических параметров метаморфизма Ханкайского комплекса.

Исследования методического плана нашли отражение в статьях М.А. Коржинского и В.И. Виноградова с соавторами. В первой работе приводятся результаты экспериментов, позволивших уточнить активность HCl^0 в водном растворе и расширить интервал действия комбинированного AgCl -буфера в область низких значений pH_2 . Во второй статье описана установка для фторирования силикатов.

Таким образом, материалы сборника охватывают широкий круг проблем экспериментальной и генетической минералогии, начиная от методических особенностей и тонкостей эксперимента и кончая геологической интерпретацией полученных данных и теоретическими обобщениями.

В.А. Жариков, В.В. Федькин

Ю.В. АЛЕХИН, А.Г. ВАКУЛЕНКО, Л.З. ЛАКШТАНОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Основными задачами этого сообщения являются обзор транспортных явлений при изотермической фильтрации, а также анализ причин возникновения, характера проявлений и связей фильтрационного эффекта с другими явлениями, возникающими при движении растворов электролитов через пористые среды. Для анализа общих закономерностей и их экспериментального подтверждения наиболее удобен аппарат необратимой термодинамики. Поэтому важно также введение элементов термодинамического формализма, которые позволяют описывать процессы изотермического переноса в пористых средах уравнениями, дающими замкнутое решение.

Большинство случаев фильтрации в природе удобно рассматривать как движение компонентов флюида в непрерывных системах, представленных поровым раствором, в котором значения интенсивных параметров (давления, температуры, электрохимических потенциалов) — непрерывные функции времени и пространственных координат. Такое рассмотрение, конечно, не исключает неоднородностей на границах сред, и это наиболее адекватно отвечает условиям фильтрации в природе. Необходимо упомянуть, что континуальный подход традиционен для теории поля, но попытки его систематического использования в необратимой термодинамике единичны [7]. Во всех случаях использования такого формализма, выходящих за узкие рамки обсуждающихся здесь проблем изотермической фильтрации, мы отсылаем читателя к работам И. Дьярмати [7], а также П. Гленсдорфа, И. Пригожина [2]. Кроме того, исходя из основной задачи, стоящей перед нами, мы будем предполагать известными основные постулаты линейной необратимой термодинамики [3, 4, 7, 17].

Пористый каркас при модельных построениях нами из системы исключается, т.е. рассматривается в качестве внешней среды. В простых модельных построениях это достигается тем, что эта часть поверхности раздела внешняя среда — система предполагается непроницаемой для вещества (например, фильтры из SiO_2 , Al_2O_3 и растворы галогенидов щелочей в порах). В экспериментальном плане это означает учет и последующее исключение из рассмотрения как растворимости фильтров, так и адсорбционного обмена, так как во всех случаях модельных экспериментов фильтрация проводится через сорбционно насыщенные среды. В экспериментах поверхностью, через которую осуществляется вещественный обмен порового раствора со средой, является поверхность контакта порового раствора со свободными растворами до и после фильтра, т.е. экспериментально осуществима лишь модель прерывной системы. Именно поэтому в подавляющем большинстве экспериментальных исследований (например, [19, 18]) используется формализм прерывных систем как непосредственно отвечающий условиям опытов с фильтрами конечной толщины, разделяющими два свободных раствора, что соответствует и технологическим задачам.

Эта ситуация в природе, конечно, не является распространенной. Поэтому для нас важна такая формулировка основных закономерностей, наблюдающихся в фильтрах конечной протяженности, которая предполагала бы возможность анализа закономерностей геологических процессов разделения при фильтрации в протяженных пористых средах. В экспериментальном плане это предполагает изучение процессов разделения непосредственно в поровом пространстве, а в теоретическом плане это требует иной формулировки уравнений переноса. Анализ явлений переноса должен проводиться в локальной форме, предпочтительно с раздельным анализом конвекции и диффузии, и должно быть показано, что наблюдающиеся закономерности эволюции диктуются не только граничными условиями, но и общими для прерывных и непрерывных систем тенденциями к стационарному состоянию.

Чтобы подчеркнуть разницу в подходах при описании транспорта в двух типах систем, введем следующие обозначения. Пусть I_i^A (моль/см²·с) — средняя плотность потока i -го компонента через локальное сечение нашей системы. Эта плотность потока может быть представлена как сумма плотностей потоков i -го компонента диффузионной и конвективной природы:

$$I_i^A = I_i^D + I_i^K. \quad (1)$$

Такое разбиение позволяет описывать процессы диффузии в поровом растворе, отвлекаясь от фильтрационного переноса всего раствора относительно фильтра. В самом деле, так как I_i (моль/см²·с) = c_i (моль/см³) × v_i (см/с), можно записать (1) в виде суммы двух произведений концентрации i -го компонента на соответствующие части полного вектора скорости:

$$c_i v_i^A = c_i v_i^D + c_i v_i^K = c_i (v_i^D + v_i^K). \quad (2)$$

Из (2) следует, что полный вектор скорости перемещения i -го компонента относительно фильтра складывается из вектора скорости диффузии относительно выбранного сечения порового раствора v_i^D и скорости конвективного перемещения этого сечения в пористой среде v_i^K .

Под конвекцией понимается макроскопическое движение элемента объема, в нашем случае сечения порового раствора относительно фильтра. В отсутствие наложения процессов диффузии вынужденная конвекция представляла бы при фильтрации единственный процесс массопереноса, происходящий как движение любого микрообъема порового раствора "как целого", без разделения химических компонентов, с некоторой характеристической скоростью v^K . Конечно, определение конвекции как движения физически представительного микрообъема или сечения системы без химической дифференциации внешне довольно наглядно, но количественно неоднозначно для систем, где концентрационное разделение — реальный факт.

В этом случае особое значение приобретает выбор характеристической скорости. Характеристическую систему, базирующуюся на средней объемной скорости, обычно называют системой Фика. Она удобна тем, что отсутствие конвекции ($v^K = 0$) для экспериментатора означает практическое отсутствие объемного потока в лабораторной системе отчета, в нашем случае отсутствие объемного потока относительно неподвижного фильтра. Для разбавленных растворов средняя объемная скорость практически совпадает со скоростью центра масс.

В любой характеристической системе плотность потока диффузии определится через относительную скорость:

$$I_i^D = c_i (v_i^A - v^K) = c_i v_i^D, \quad (3)$$

т.е. диффузионный поток инвариантен относительно выбора величины скорости конвективного перемещения. В связи с этим заметим, что в формализме экспериментально изучаемых прерывных систем всегда оперируют полными потоками I_i^A , хотя массоперенос при таких явлениях, как фильтрация, осмос и электроосмос [17, с. 226], в общем случае (при наличии градиентов электрохимических

потенциалов компонентов) является процессом, где сочетаются конвекция и диффузия. Во избежание недоразумений подчеркнем, что в соответствии с общеупотребительной в необратимой термодинамике терминологией диффузия в широком смысле слова — это процесс относительного перемещения компонента под действием любой силы (термодиффузии ∇T , бародиффузии ∇p , концентрационной диффузии ∇c , электромиграции $\nabla \varphi$ и т.д.). В качестве обобщенных термодинамических сил при потоках обобщенной диффузии компонентов в непрерывных системах обычно рассматриваются градиенты их электрохимических потенциалов:

$$\nabla \bar{\mu}_i = \nabla \mu_i + z_i \mathcal{F} \nabla \varphi = - \bar{S}_i \nabla T + \bar{V}_i \nabla p + \frac{RT \nabla a_i}{a_i} + z_i \mathcal{F} \nabla \varphi, \quad (4)$$

где μ_i — химический потенциал; z_i — электрический заряд компонента; F — число Фарадея; φ — электрический потенциал; \bar{S}_i , \bar{V}_i — парциальные энтропия и объем; a_i — активность компонента, градиент которой в неидеальных системах представляет движущую силу концентрационной диффузии; $\nabla \equiv \text{grad}$.

При таком формализме мы с неизбежностью приходим к выводу, что если основная идея концепции фильтрационного эффекта сводится к концентрационной дифференциации при фильтрации, то фильтрационный эффект — это наложение диффузионного разделения на конвективный перенос первоначально однородного по составу раствора, так как конвекция, по определению, есть движение без разделения. Таким образом, процесс разделения обязательно носит диффузионный характер (в широком смысле слова) и должен быть связан с возникновением при фильтрации $\nabla \bar{\mu}_i$. При изотермической фильтрации первоначально однородного по составу порового раствора силами, вызывающими диффузионное разделение (фильтрационный эффект), могут быть лишь ∇p и $\nabla \varphi$. Появление при фильтрации градиентов давления и электрического потенциала общеизвестно и связано с тем, что при конвективном переносе порового раствора преодолеваются силы внутреннего трения (силы вязкости). Явление возникновения $\nabla \varphi$ относится к разряду электрокинетических и, как известно, носит название "потенциал течения" [17]. Схема общей последовательности явлений при изотермической фильтрации растворов электролитов выглядит следующим образом. Под действием некоторой внешней механической силы (например, контактной нагрузки) или поля (типа поля силы тяжести) поровый раствор приходит в движение "как целое". Конвективное движение вязкой жидкости приводит к появлению в ней градиента давления, а наличие в движущейся жидкости избыточных зарядов диффузной части ДЭС — к появлению потенциала течения, т.е. градиента электрического потенциала. Под действием этих градиентов отдельные компоненты раствора перемещаются в общем случае с неодинаковой скоростью (бародиффузия и электромиграция), что и является сущностью фильтрационного эффекта. Таким образом, градиенты концентрации возникают вследствие разделения при бародиффузии и электромиграции. Не приводя пока подробных выкладок, дадим выражение для плотности потока i -го компонента через сечение заряженной пористой среды:

$$-I_i^A = c N_i \frac{K}{\eta w} \left(\nabla \bar{p} - \omega X \mathcal{F} \nabla \varphi + \frac{\Phi R T}{\bar{V}_{H_2O} N_{H_2O}} \nabla N_{H_2O} \right) + c N_i D_i \left(\frac{\bar{V}_i}{R T} \nabla \bar{p} + \frac{z_i \mathcal{F}}{R T} \nabla \varphi + \nabla \ln N_i + \nabla \ln f_i \right), \quad (5)$$

где $c = \sum c_i$ — общая молярная концентрация раствора; N_i , N_{H_2O} — мольные доли; K — константа Дарси; η — коэффициент сдвиговой вязкости; \bar{p} — гидростатическое давление; ω — знак заряда поверхности; X — концентрация фиксированных зарядов; \mathcal{F} — константа Фарадея; φ — электрический потенциал; Φ — осмотический коэффициент; D_i — коэффициент диффузии в приближении независимой диффузии; \bar{V}_i — парциальный молярный объем; f_i — коэффициент активности; w — пористость.

В (5) первые три члена представляют соответственно бароконвекцию, электроосмотическую и осмотическую конвекцию, четыре последних учитывают бародиф-

фузию, электромиграцию и концентрационную диффузию, причем с помощью последнего учитывается неидеальность.

Отметим, что элементы такого подхода при феноменологическом рассмотрении процессов переноса в пористых средах довольно распространены в работах [1, 21, 22], где совместно анализируются конвекция и диффузия. Однако его последовательное применение с учетом всех действующих сил и вывод уравнения с помощью аппарата необратимой термодинамики осуществлены, очевидно, впервые.

Вывод может быть проведен несколькими способами, различающимися глубиной анализа уравнений движения и возможных ограничений. Выберем наиболее формальный путь. Исходя из существа процессов, происходящих в системе, возьмем за основу обычное уравнение для локального производства энтропии в изотермической системе с диффузией компонентов и вязким взаимодействием, но без химических реакций [4], справедливое в системе отсчета характеристической скорости v^K :

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_i I_i^D \cdot (\nabla \tilde{\mu}_i - F_i) - \frac{1}{T} P : \nabla v^K, \quad (6)$$

где I_i^D — поток обобщенной диффузии; $\tilde{\mu}_i$ — химический потенциал; P — тензор вязкого давления, соответствующий кондуктивному потоку импульса; ∇v^K — скоростной напор, соответствующий силе при потоке импульса. Сила F_i соответствует той части произвольной внешней силы F , которая действует на 1 моль компонента i , так что $\sum_i c_i F_i = cF$. Как мы видим, в уравнении содержатся лишь кондуктивные (диффузионные) члены, представленные произведениями величин разного тензорного ранга: члены первой суммы представляют внутренние произведения векторов, последний член — скалярное произведение двух тензоров второго ранга.

В рамках данной статьи мы оставляем без рассмотрения возможные случаи феноменологических связей между потоками и силами различного тензорного ранга в анизотропных средах. В простейшем случае изотропных при равновесии систем теорема Кюри [7] накладывает жесткие ограничения на возможность таких связей, так что производство энтропии σ может быть представлено суммой независимых вкладов, связанных с потоками массы σ_m и потоком импульса σ_p :

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_p. \quad (7)$$

Дополним наше рассмотрение введением конвективных потоков, используя прием, близкий к развитому в [2, с. 122].

Исходя из классического соотношения Гиббса — Дюгема:

$$\bar{S}dT - \bar{V}dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0, \quad (8)$$

мы вправе записать для произвольного локального сечения изотермической системы:

$$dp - \sum_i c_i d\mu_i = 0. \quad (9)$$

Преобразуем скалярное уравнение (9) в три векторных, трижды умножая его члены на единичные векторы e_x , e_y , e_z и дифференцируя его члены по соответствующим пространственным координатам. После сложения полученных уравнений будем иметь:

$$\frac{\partial p}{\partial x} e_x + \frac{\partial p}{\partial y} e_y + \frac{\partial p}{\partial z} e_z - \sum_i c_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} e_x + \frac{\partial \mu_i}{\partial y} e_y + \frac{\partial \mu_i}{\partial z} e_z \right) = 0.$$

Или в более короткой записи:

$$\nabla p - \sum_i c_i \nabla \mu_i = 0. \quad (10)$$

Умножая члены уравнения (10) на v^K/T , где v^K — вектор скорости конвекции, получим

$$\frac{1}{T} v^K \cdot \nabla p - \frac{1}{T} \sum_i c_i v^K \cdot \nabla \mu_i = 0. \quad (11)$$

Нетрудно убедиться, что ∇p и $\sum_i c_i v^K \cdot \nabla \mu_i$ — термодинамические силы, а v^K и произведения типа $c_i v^K$ — соответствующие им плотность объемного потока и плотности конвективных потоков массы, причем члены уравнения (11) обладают размерностью производства энтропии.

Суммируя последнее уравнение с уравнением для производства энтропии (6) и попарно объединяя члены, связанные с потоками массы и потоком импульса, мы тем самым осуществляем переход к уравнению производства энтропии в лабораторной системе отсчета:

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_p = -\frac{1}{T} \left\{ \sum_i I_i^D \cdot (\nabla \tilde{\mu}_i - F_i) + \sum_i I_i^K \cdot \nabla \mu_i \right\} + \frac{1}{T} v^K \cdot \nabla p - \frac{1}{T} P : \nabla v^K. \quad (12)$$

Как пишут П. Гленсдорф и И. Пригожин [2, с. 122]: "Здесь мы имеем пример неэквивалентного описания..., т.е. новые потоки и силы имеют совершенно другой физический смысл... в рассматриваемом описании не существует простых феноменологических соотношений между потоками I_a и силами X_a ". В самом деле, мы видим, что полный поток массы $I_a^D = I_a^D + I_a^K$ не имеет простой связи (т.е. через единые кинетические коэффициенты) с силами, его вызывающими.

Главной причиной сделанного нами выбора системы отсчета является следующее. Только рассматривая явления переноса в пористой среде относительно сечений самой пористой среды (т.е. в лабораторной системе отсчета), мы максимально просто можем осуществить затем переход к описанию гетерогенных процессов химического взаимодействия поровых растворов и пористого каркаса. Только раздельно рассматривая процессы диффузии и конвекции, нам удастся наиболее логично формализовать основные закономерности фильтрационного эффекта. Немаловажна также, как мы увидим, экспериментальная доступность измерения всех параметров, входящих в уравнение (5).

Главное, нами соблюдено основное требование термодинамики необратимых процессов — инвариантность преобразования потоков и сил относительно величины локального производства энтропии:

$$\sigma = \sum_a I_a X_a = \sum_a I'_a X'_a \geq 0, \quad (13)$$

хотя нетрудно показать, что разбиение $\sigma = \sigma_m + \sigma_p$ претерпело изменения, так что $\sigma_m \neq \sigma'_m$, $\sigma_p \neq \sigma'_p$, но $\delta \sigma_m = -\delta \sigma_p$. Именно эта ситуация позволила в более ранних работах рассматривать взаимное влияние потоков массы и импульса, описываемое А. Ставерманом [23] как феноменологическая связь между потоками массы и объемным потоком, а Р.Г. Мокадамом [11, 12] — между потоками диффузии и потоком центра масс.

Не рассматривая больше потоки импульса, вернемся к выводу развернутого уравнения для плотности потока массы. Обратимся к выводу конкретного вида кинетических коэффициентов при силах раздельно для диффузионных и конвективных процессов массопереноса.

Прежде учтем, что $\nabla \mu_i - F_i = \nabla \tilde{\mu}_i$, т.е. $F_i = -z_i \bar{F} \nabla \varphi$ в пренебрежении влиянием внешних консервативных полей типа поля тяготения. Кроме того, предположим, что характерный размер пор a сопоставим с толщиной двойного электрического слоя δ ($\delta/a \approx 1$). Это ведет к практическому постоянству электрического потенциала, а также концентрации компонентов в поперечном сечении поры. Из равенства нулю радиальной составляющей конвективной скорости тогда следует также условие $p(r) = 0$. В такой модели можно не рассматривать непринципиальные для вывода особенности распределения компонентов в сечениях, нормальных к направлению (x) фильтрации, т.е. локальные плотности потоков массы будут равны их средним значениям, так как $\partial_x = (I_x^A)/\partial r = 0$.

Тогда

$$\sigma_m^D = -\frac{1}{T} \sum I_i^D \cdot \nabla_i \tilde{\mu}_i. \quad (14)$$

Учитывая (14), можно было бы развить аппарат, аналогичный [17] обычно используемому для прерывных систем, так как с учетом уравнения (14) уравнение (12) позволяет формально использовать при силах, вызывающих полные потоки массы, единые кинетические коэффициенты без отдельного анализа конвекции и диффузии. Подчеркнем, что такая возможность остается всегда, т.е. наблюдающиеся закономерности эволюции являются общими как для прерывных, так и для непрерывных систем.

Однако анализ закономерностей фильтрационного эффекта и достигаемых стационарных состояний легче осуществляется при отдельном рассмотрении диффузии и конвекции. В соответствии с (14) вывод для диффузионных потоков осуществляется стандартно.

Применяя линейные законы Онзагера и уравнение (3), получим

$$I_i^D = c_i (v_i^A - v^K) = -\sum_k L_{ik} \nabla_k \tilde{\mu}_k, \quad (15)$$

где L_{ik} — кинетические коэффициенты в канонической записи.

Определим диффузионную подвижность i -го компонента как скорость, приобретаемую под действием единичной силы:

$$u_i = \frac{v_i^A - v^K}{\sum_k \nabla_k \tilde{\mu}_k} = \frac{\sum_k L_{ik} \nabla_k \tilde{\mu}_k}{c_i \sum_k \nabla_k \tilde{\mu}_k}. \quad (16)$$

В разбавленных растворах $L_{ik} = 0$ для всех $i \neq k$, $k = \text{H}_2\text{O}$. Отсюда $I_i^D = -L_i \nabla_i \tilde{\mu}_i$.

Поскольку $L_i = c_i \mu_i$, то, применяя соотношение Нернста — Эйнштейна для коэффициентов диффузии, получим $L_i = D_i c_i / RT$, где D_i — коэффициент диффузии в приближении независимой диффузии [16].

Так как $(\nabla_i \tilde{\mu}_i)_T = \bar{V}_i \nabla p + z_i \mathcal{F} \nabla \varphi + RT \nabla \ln a_i$, то

$$I_i^D = -D_i \left(\frac{c_i \bar{V}_i}{RT} \nabla p + \frac{z_i \mathcal{F}}{RT} c_i \nabla \varphi + \nabla c_i + \frac{c_i}{f_i} \nabla f_i \right).$$

Или, выражая концентрации в мольных долях:

$$I_i^D = -c N_i D_i \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} \nabla p + \frac{z_i \mathcal{F}}{RT} \nabla \varphi + \nabla \ln N_i + \nabla \ln f_i \right). \quad (17)$$

Таким образом, кроме обычно измеряемых в экспериментах ∇p , $\nabla \varphi$, ∇c , необходимо определение n коэффициентов диффузии, что является вполне разрешимой задачей.

При этом весьма ценно то, что в отсутствие стерических ограничений и специфической адсорбции ряды коэффициентов диффузии компонентов должны быть аналогичны рядам коэффициентов диффузии в свободных растворах (конечно, при других абсолютных значениях).

Распространение аналогичного подхода на конвективный массоперенос представлялось малоудобным, так как конвекция по определению — перенос без разделения. Не удовлетворял нас и путь, которым обычно идут при термодинамическом рассмотрении прерывных систем [17] с электрокинетическими явлениями и фильтрацией, так как в этом варианте также получают различные коэффициенты при потоках фильтрации, электроосмотической и осмотической фильтрации. Нам представлялось очевидным, что ситуация должна быть аналогична случаю диффузионного массопереноса, когда подвижности отдельных компонентов под действием единичной силы и коэффициенты диффузии в данном растворе не зависят от природы

частных действующих сил [см. уравнения (16), (17)]. Сам факт нормировки скорости конвекции как одинаковой скорости всех компонентов означает, что величина этой скорости определяется не столько природой частных действующих сил — ∇p , $\nabla \varphi$, ∇c , сколько вязкостью раствора и проницаемостью среды.

Строгое обоснование этих положений и вывод могут быть осуществлены при анализе уравнений движения жидкости при механическом равновесии или при механическом стационарном состоянии, однако мы воспользуемся формальным способом доказательства.

Предположим, что выражение для плотности полного конвективного потока массы:

$$I^K = \sum_i I_i^K = \sum_i c_i v^K = v^K \sum_i c_i = v^K c$$

может быть представлено для локального сечения как

$$-I^K = u^K \sum_i c_i \nabla_i \tilde{\mu}_i, \quad (18)$$

где u^K — конвективная подвижность, одинаковая для всех компонентов, а члены суммы представляют вклад отдельных компонентов в общую силу, вызывающую конвекцию (это равносильно утверждению, что конвективные скорости всех компонентов под действием единичной силы произвольной природы, т.е. конвективные подвижности u^K , в данной среде одинаковы, что для конвекции, естественно, справедливо). Но $\sum_i c_i \nabla_i \tilde{\mu}_i = \nabla p$, т.е. при $\sum_i z_i \mathcal{F} c_i \nabla \varphi = 0$

$$-I^K = u^K \nabla p = -v^K c.$$

Заменяя v^K с помощью уравнения Дарси $v^K = -\frac{K}{\eta w} \nabla p$, где K — константа Дарси; η — коэффициент вязкости сдвига; w — пористость, получим

$$u^K = c \frac{K}{\eta w}. \quad (19)$$

Таким образом, из уравнений (4), (18) и (19) следует:

$$-I^K = c \frac{K}{\eta w} \sum_i c_i \nabla_i \tilde{\mu}_i = c \frac{K}{\eta w} \sum_i c_i \left(\bar{V}_i \nabla p + z_i \mathcal{F} \nabla \varphi + \frac{RT \nabla_i a_i}{a_i} \right). \quad (20)$$

Учитывая, что $\sum_i c_i \bar{V}_i \nabla p = \nabla p$ и

$$\sum_i z_i c_i = -\omega \chi, \quad (21)$$

уравнение (20) может быть упрощено:

$$-I^K = c \frac{K}{\eta w} (\nabla p - \omega \chi \mathcal{F} \nabla \varphi + \sum_i c_i RT \nabla \ln a_i). \quad (22)$$

Условие (21) следует из локальной электронейтральности пористой среды. Здесь ω — знак заряда поверхности пористого каркаса, χ — концентрация фиксированных зарядов (количество зарядов на поверхности неподвижной фазы, отнесенное к единичному поровому объему). Эта замена удобна по двум соображениям: а) не всегда ясны реальные формы нахождения компонентов в поровом растворе, и расчеты $\sum_i z_i c_i$ для сложных растворов могут быть не точны; б) χ — величина, обычно надежно определяемая из экспериментальных данных по емкости обмена в зависимости от pH и концентрации электролитов [14]. Наибольшие сложности возникают при преобразовании последнего члена разложения, так как конечная задача сводится к иллюстрации того, что и эта сила, подобно ∇p , — $\omega \chi \mathcal{F} \nabla \varphi$, одинакова для всех компонентов, что при рассмотрении конвекции естественно.

Таким образом, конечная задача заключается в преобразовании уравнения (20) к виду:

$$-I^K = c \frac{K}{\eta_w} (\nabla_i \bar{p} + \nabla_i \pi_{\text{эл.-осм.}} + \nabla_i \pi_{\text{осм.}}),$$

где $\nabla_i \pi_{\text{эл.-осм.}}$, $\nabla_i \pi_{\text{осм.}}$ — соответственно градиенты электроосмотического и осмотического давления, причем $\nabla_i \pi_{\text{эл.-осм.}} = -\omega \chi F \nabla_i \varphi$. Для этого член $\nabla_i \pi_{\text{осм.}}$ должен содержать только величины, относящиеся к воде и всему раствору.

Естественно, что $\sum_i c_i R T \nabla_i \ln a_i = 0$. Учтем, что для заряженного порового раствора уравнение (10) более удобно использовать в записи через электрохимические потенциалы

$$\nabla p + \sum_i z_i c_i F \nabla \varphi = \sum_i c_i \nabla \mu_i, \quad (23)$$

так как $\sum_i c_i \nabla \mu_i$ — полная сила, действующая на локальный объем порового раствора.

Условие $\sum_i c_i R T \nabla_i \ln a_i = 0$ означает, что в уравнении (22) в явной форме не учтены лишь осмотические силы. Однако такая форма уравнения (22) малоудобна для практического использования, так как экспериментально определим не локальный градиент давления ∇p , а $\nabla \bar{p} = \frac{p_1 - p_2}{l}$, т.е. разность давлений на границах системы. Переход от $\nabla \bar{p}$ к ∇p может быть осуществлен введением в (23) члена, связанного с осмотическим давлением.

Для этого исключим из $\sum_i c_i \nabla \mu_i$ член $c_{\text{H}_2\text{O}} R T \nabla \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$. Тогда

$$\nabla p + \sum_i z_i c_i F \nabla \varphi - c_{\text{H}_2\text{O}} R T \nabla \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \sum_i c_i \nabla \mu_i - c_{\text{H}_2\text{O}} R T \nabla \ln a_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $\nabla p = \nabla \bar{p} + \nabla \pi_{\text{осм.}} = \nabla \bar{p} + c_{\text{H}_2\text{O}} R T \nabla \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$.

Повторение операций и рассуждений, использованных при записи уравнения (11), в данном случае предполагает включение в рассмотрение сил, вызывающих конвекцию, не только внешне заданного $\nabla \bar{p}$, но также сил электроосмотической и осмотической природы. Выражение $c_{\text{H}_2\text{O}} R T \nabla \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$ легко теперь приводится к

$$\text{виду } \frac{\Phi R T \nabla N_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}}} \quad [19, \text{ур. 2.17}].$$

При такой записи становится очевидным обычно небольшой вклад осмотической конвекции в перенос, поскольку $\nabla N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0$. Таким образом, уравнение для плотности конвективного потока i -го компонента можно записать так:

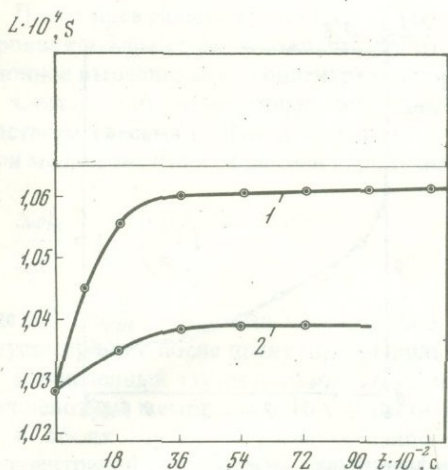
$$-I_i^K = c N_i \frac{K}{\eta_w} \left(\nabla_i \bar{p} - \omega \chi F \nabla_i \varphi + \frac{\Phi R T \nabla N_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (24)$$

откуда очевидна одинаковость сил, вызывающих конвекцию различных компонентов.

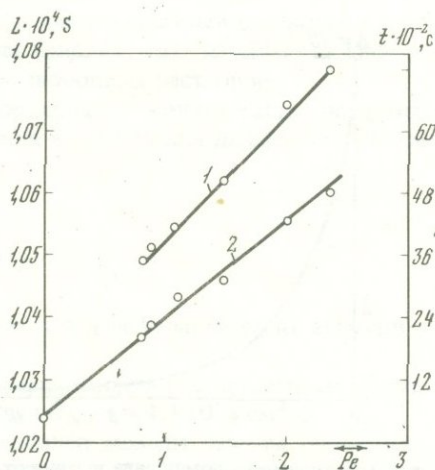
Суммируя уравнения (24) и (17), мы получаем полное выражение (5) для локальной плотности потока массы любого i -го компонента.

Еще до экспериментов расчеты по уравнению (5) показывали, что в плотных водных растворах роль бародиффузии в разделении будет невелика из-за неконтрастности в мольных объемах растворенных компонентов и скромного вклада члена $\bar{V}_i \nabla p$ в $\nabla_i \mu_i$ ($\sim 1\%$ при 20°C). Те же расчеты позволяют ожидать существенных эффектов бародиффузионного разделения в гидротермальных условиях при уменьшении роли электромиграционных из-за ассоциации ионов в ионные пары.

В соответствии с проблемой выяснения особенностей дифференциации компонентов порового раствора при фильтрации главная задача в экспериментальном плане состояла в обнаружении и количественном определении концентрационного разделения, причем именно в пределах порового пространства, а также в доказатель-



Р и с. 1. Зависимость проводимости порового раствора от времени фильтрации
 1 - $\overrightarrow{Pe} = 2,3$; 2 - $\overrightarrow{Pe} = 0,7$



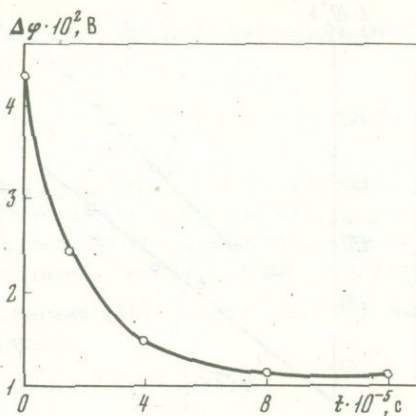
Р и с. 2. Время достижения стационарного состояния (1) и стационарная проводимость порового раствора (2) в зависимости от продольного критерия Пекле \overrightarrow{Pe}

стве диффузионного характера этого разделения. В последние годы для решения этой задача был проведен ряд экспериментов с использованием разнообразных методик, как широко известных, так и предложенных авторами. Прежде всего следует упомянуть опубликованные ранее [8] результаты опытов по резкому выдавливанию порового раствора Δp , значительно превосходящему Δp фильтрации, или какой-либо несмешивающейся с водным раствором жидкостью (обычно CCl_4). Во всех случаях оказывалось, что средняя концентрация раствора электролита, выдавленного из пор, выше исходной. Так, при фильтрации растворов с исходной концентрацией электролитов типа 1:1 и 2:1 порядка $10^{-3} M$ средняя концентрация порового раствора на порядок и более превосходила исходную, причем увеличение концентрации порового раствора наблюдалось лишь в процессе фильтрации.

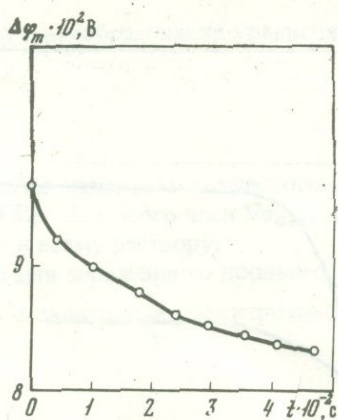
Нами были проведены эксперименты по измерению омической проводимости фильтров в процессе фильтрации. Опыты проводили в ячейке, в которой пористый фильтр (в данном случае искусственный фильтр из SiO_2 -керамики - керсил, со средним эффективным радиусом пор $r \approx 1000 \text{ \AA}$ и пористостью $w \approx 20\%$) толщиной 0,5 см разделял два объема свободного раствора ($7,3 \times 10^{-4} M$ KCl). Вплотную к фильтру были подведены два перфорированных хлорсеребряных электрода. Ячейку помещали в воздушный термостат с температурой $25 \pm 0,2^\circ C$. Проводимость измеряли мостом емкостей Е8-2. Результаты экспериментов (рис. 1) показывают, что в процессе фильтрации проводимость фильтра (следовательно, и концентрация порового раствора) увеличивается, достигая через некоторое время стационарного значения. После прекращения фильтрации проводимость медленно уменьшается, что указывает на выравнивание концентраций порового и свободных растворов.

При этом было обращено внимание на то, что как кривая роста L (проводимости) при фильтрации, так и кривая ее спада после сбрасывания Δp фильтрации в координатах $L-t$ приобретают вид зависимостей, обычных для процессов диффузии.

В то же время опыты по измерению проводимости фильтров позволили обнаружить следующие любопытные факты. Оказалось, что время достижения стационарного состояния, а также значения стационарной проводимости обнаруживает линейную зависимость от продольного критерия Пекле $\overrightarrow{Pe} = \nu K l / D$, где νK - линейная скорость фильтрации; l - толщина фильтра; D - коэффициент диффузии электролита, определенный из данных о спаде проводимости после прекращения фильтрации или из других данных. В изученном интервале чисел $\overrightarrow{Pe} = 0,7-2,3$, соответствующем сопоставимым масштабам конвективного и диффузионного массопереноса, увеличение скорости фильтрации приводит к линейному возрастанию проводимости (рис. 2).



Р и с. 3. Зависимость потенциала течения от времени фильтрации



Р и с. 4. Зависимость мембранного потенциала от времени после прекращения фильтрации ($\Delta p = 0$)

Отличие от традиционного рассмотрения заключается в том, что наши измерения проводимости при фильтрации показывают практическую невозможность поддержания электропроводности порового раствора на исходном уровне вследствие эффектов концентрирования электролита в поровом пространстве под влиянием электромиграции ($\Delta\varphi$) и бародиффузии (Δp). При фильтрации более концентрированных растворов эффекты разделения (и концентрирования) должны уменьшаться вследствие уменьшения $\Delta\varphi$ при падении ζ -потенциалов [14] и увеличения исходной удельной электропроводности κ .

Полученные результаты показали, что при медленной фильтрации разбавленных растворов потенциал течения должен меняться (уменьшаться во времени симбатно с изменением проводимости фильтра из-за увеличения концентрации). Нами были поставлены эксперименты по измерению разности электрических потенциалов в процессе фильтрации. Так же как и изменение проводимости, изменение разности фильтрационных потенциалов отражает динамику формирования концентрационных градиентов. Разность потенциалов измеряли в установке УФЗ-100М (описание приводится ниже) с помощью двух хлорсеребряных электродов, помещенных в растворы по обеим сторонам фильтра. Измеряемая разность потенциалов подавалась на компенсационный самописец ГИВ (ГДР) с входным сопротивлением 10^9 Ом.

В различные моменты времени от начала фильтрации разность давлений сбрасывалась и по быстрому спаду потенциала измерялся потенциал течения. Зависимость величины потенциала течения от времени при фильтрации $10^{-3}M$ раствора NaCl через фильтр из 20 плотно сжатых ацетатцеллюлозных мембран показана на рис. 3. Если верны наши предположения о том, что изменение потенциала течения и проводимости отражают динамику изменения концентрации порового раствора, и верно предположение о диффузионном характере этого процесса, то можно воспользоваться временной зависимостью потенциала течения для оценки коэффициента диффузии D_i растворенного электролита.

Процесс изменения концентрации порового раствора можно рассматривать как диффузию из объема в слой (толщина фильтра из 20 мембран $l = 0,15$ см). Этому случаю для малых значений времени t отвечает уравнение [16]:

$$\frac{\Delta\varphi^t}{\Delta\varphi^0} = 1 - \frac{a}{3} t^{3/2} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2},$$

где $a = \frac{D\pi^2 t}{l^2}$. Здесь $\Delta\varphi^0$, $\Delta\varphi^t$ — значения потенциала течения в начальный момент времени и по истечении времени t от начала фильтрации. Коэффициент диффузии, вычисленный таким образом для раствора NaCl: $D_{NaCl} = 3,1 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

После прекращения фильтрации ($\Delta p = 0$) полный мембранный потенциал также проявляет характерную зависимость от времени (рис. 4), что указывает на диффузионное выравнивание концентраций порового и свободных растворов.

Считая, что мембранный потенциал пропорционален концентрации порового раствора (весьма грубое допущение), и применяя формулу для диффузии в объем при малых значениях времени t , получим [16]:

$$\frac{\Delta\varphi_m^t}{\Delta\varphi_m^0} = 1 - \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2},$$

где $\Delta\varphi_m^0, \Delta\varphi_m^t$ — значения мембранного потенциала в начальный момент времени и спустя время t после прекращения фильтрации.

Вычисленный таким образом коэффициент диффузии для той же системы ацетатцеллюлозные мембраны — $10^{-3}M$ раствор NaCl дал $D_{\text{NaCl}} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

В обоих случаях в расчетах наиболее произволен момент замены отношения концентраций отношением электрических потенциалов, т.е. принятие условия, что $\Delta c^t / \Delta c^0 = \Delta\varphi^t / \Delta\varphi^0$, хотя в отношении концентрационной зависимости потенциала течения можно утверждать, что при изменении концентрации в пределах 1–1,5 порядков от 10^{-3} до $n \cdot 10^{-2}$ можно ожидать неплохого выполнения этого соотношения.

Тем не менее представлялось необходимым прямое сравнение вычисленных значений коэффициентов диффузии NaCl в поровом пространстве с результатами непосредственных экспериментальных определений. Ячейка для определения коэффициентов диффузии представляла собой две фторопластовые камеры, разделенные фильтром. Одна камера заполнялась раствором NaCl, меченым ^{22}Na , вторая — бидистиллированной водой. Через определенные промежутки времени из камер отбирали пробы для определения концентрации. Коэффициент диффузии D вычислялся по формуле

$$D = \frac{V_1 V_2 \theta l}{(V_1 + V_2) S w t} \ln \frac{c_1^0 - c_2^0}{c_1^t - c_2^t},$$

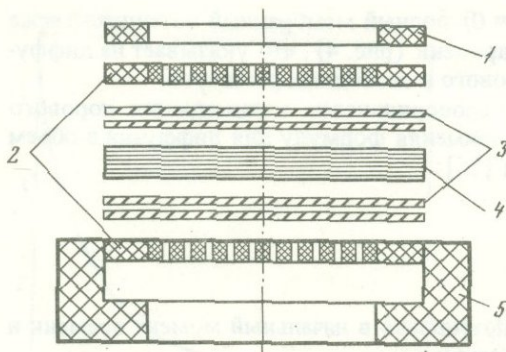
где $c_1^0, c_2^0, c_1^t, c_2^t$ — концентрации раствора в начальный момент времени и через время t в 1 и 2 камерах соответственно; V_1, V_2 — объемы растворов в камерах; S — площадь фильтра; l — его толщина; w — эффективная пористость; θ — коэффициент извилистости, причем при 75% пористости ацетатцеллюлозных мембран коэффициент извилистости был принят во всех случаях равным 1,667 [5].

В этом эксперименте было получено значение $D_{\text{NaCl}} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Во всех трех случаях определения коэффициентов диффузии $t = 20^\circ\text{C}$. Хорошее совпадение значений коэффициентов диффузии, полученных различными, по существу независимыми методами, свидетельствует о достаточной надежности "косвенных" доказательств диффузионной природы разделения компонентов порового раствора при фильтрации.

Подобная и не менее интересная информация об особенностях процессов дифференциации в поровых растворах получается при анализе зависимостей величин объемного потока от времени фильтрации, которые мы здесь не рассматриваем.

Несмотря на убедительность приведенных доказательств диффузионной природы разделения при фильтрационном эффекте, оставался все же не доказанным градиентный характер предполагавшихся концентрационных профилей. Кроме того, оставалась (по крайней мере прямо не опровергалась) версия о том, что все разделение связано с накоплением электролита в нернстовской пленке перед фильтром, т.е. с явлением режекции электролита на границе свободного раствора [1], хотя величины коэффициентов диффузии делали такое предположение весьма сомнительным.

Для установления характера концентрационного профиля непосредственно в пористой среде была проведена серия экспериментов по фильтрации $10^{-3}M$ раство-



Р и с. 5. Схема уплотнения фильтра

1 — прижимное кольцо; 2 — перфорированные диски; 3 — шелковые прокладки; 4 — фильтр; 5 — фторопластовая обойма

ра NaCl через фильтр из 20 ацетатцеллюлозных мембран. Ацетатцеллюлозные мембраны были выбраны в качестве модельного объекта из-за отсутствия химического взаимодействия и специфической адсорбции компонентов фильтрующегося раствора, что весьма существенно при определении концент-

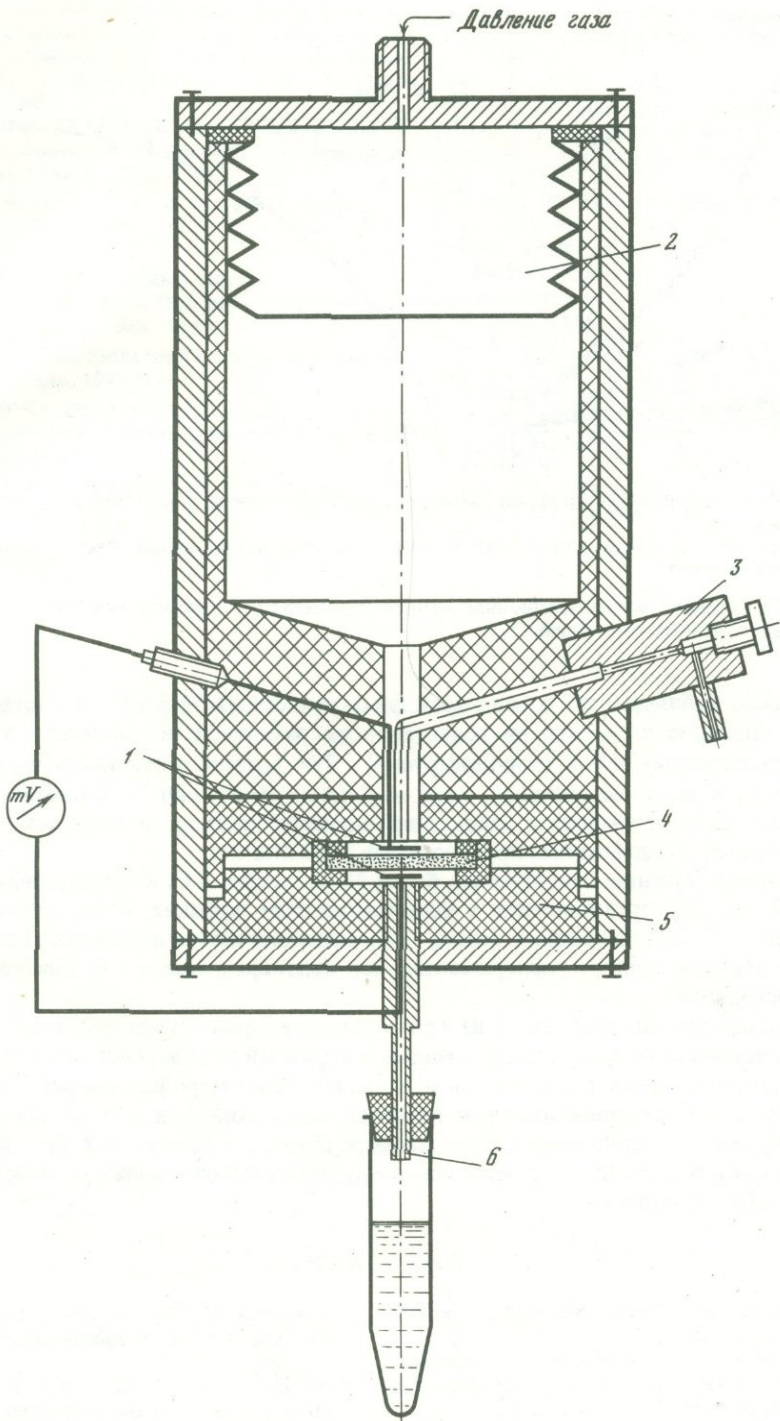
рации непосредственно в поровом объеме методом радиоактивных индикаторов. Кроме того, невысокая электрохимическая активность мембран

и отрицательный заряд поверхности $\left(\frac{\Delta\varphi^0}{\Delta p} \approx -0,6 \text{ мВ/атм}\right)$ позволяют расс-

сматривать их как хороший аналог природных пористых минеральных сред. Мембраны диаметром 3 см, предварительно выдержанные в воде, а затем в исходном растворе, собирали в пакет и сжимали в фторопластовой обойме между двумя перфорированными фторопластовыми дисками (рис. 5). Эффективная фильтрация осуществлялась в диске диаметром 1,5 см и толщиной 0,15 см. Обойму с фильтром уплотняли в установке УФЭ-100М, футерованной капроном (рис. 6). Установку заполняли исходным раствором NaCl (10^{-3} M), меченым ^{22}Na ($\sim 10^{-5} \text{ M}$). Фильтрация осуществлялась при $\Delta p = 5 \text{ МН/м}^2$ (49 атм). Во время проведения опытов контролировали температуру ($\sim 20^\circ\text{C}$), разность давлений, измеряли объемный поток и концентрации растворов в фильтранте (на "входе") и фильтрате (на "выходе"). Запись разности фильтрационных потенциалов, измеряемых с помощью двух хлорсеребряных электродов, осуществлялась компенсационным самописцем Г1В1.

В различные моменты от начала фильтрации сбрасывали разность давлений, обойму с мембранами быстро извлекали из установки и пакет разбирали на отдельные мембраны. Концентрацию натрия в каждой мембране определяли по радиоактивному изотопу ^{22}Na обычными радиохимическими методами. Относительная точность регистрации концентрации $\pm 2\%$. На рис. 7 представлены графики изменения концентрации натрия в пределах фильтра для различных моментов времени. Верхний профиль соответствует стационарному увеличению концентрации для данных условий фильтрации. Все профили свидетельствуют в пользу ранее предполагавшегося отличного от нуля градиента концентрации с увеличением ее в тыловых зонах фильтра более чем на 1 порядок в стационарном состоянии по сравнению с исходным. Флуктуации в изменении концентрации натрия в первых (тыловых) мембранах объясняются, по-видимому, тем, что здесь существует зона, в которой поток не сформирован в диффузионном отношении. Длина этой зоны, зависящая от соотношения диффузии и конвекции, была оценена с помощью продольного критерия Pe и закона Левека [16]; расчет совпадает с экспериментально наблюдаемой величиной. Изменение концентрации натрия в профильтровавшемся растворе (рис. 8) также свидетельствует о динамике разделения и накопления электролита в пределах фильтра в достационарный этап. Горизонтальный участок кривой соответствует стационарному дефициту электролита вследствие гетерофазной режекции. Для опытов большой длительности был подсчитан материальный баланс: общий дефицит натрия в профильтровавшемся растворе, за вычетом натрия, задержанного по механизму гетерофазной режекции, с точностью $\pm 10\%$ равен избытку его в мембранах.

Таким образом, эффекты концентрационного разделения при фильтрации имеют достаточно комплексный характер. На границе сред с различной электрохимической активностью наблюдается "гетерогенный фильтрационный эффект", который широко используется при обессоливании растворов и связан с хорошо изученным явлением режекции на фазовой границе (доннановская эксклюзия). В пределах порово-



18456

Р и с. 6. Принципиальная схема фильтрационной установки

1 — электроды; 2 — разделитель сред; 3 — верхний пробоотборник; 4 — фильтр; 5 — узел уплотнения фильтра; 6 — нижний пробоотборник



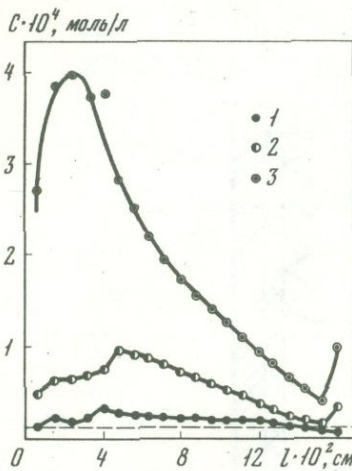


Рис. 7. Концентрационные профили натрия в фильтре в различные моменты времени от начала фильтрации

1 — через 2 ч; 2 — через 8 ч; 3 — через 300 ч (стационарный профиль). Направление фильтрации — слева направо

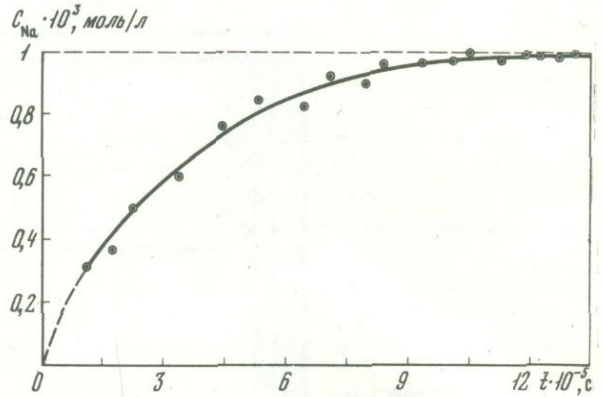


Рис. 8. "Выходная" концентрационная кривая для натрия. Горизонтальный участок соответствует стационарному состоянию

го раствора наблюдается "гомогенный фильтрационный эффект", представляющий дифференциацию компонентов вследствие их различной подвижности в поле $\nabla \varphi$ (электромиграция) и ∇p (бародиффузия). Эти потоки обуславливают процессы разделения в поровом растворе, хотя появление самих сил, вызывающих потоки диффузии, связано именно с конвекцией вязкого раствора в пористой среде, т.е. с фильтрацией под действием произвольных внешних сил.

По нашему мнению, выдвинутые более 30 лет назад Д.С. Коржинским и Р. Маккеем [9, 10, 20] представления о фильтрационном эффекте, которые были затем положены Д.С. Коржинским в основу его концепции кислотно-основной дифференциации, находят строгое экспериментальное подтверждение и хорошее теоретическое обоснование.

Мы предполагали дать ответ на центральный вопрос: существуют ли в динамической системе поровый раствор — твердый пористый каркас, системе, находившейся в состоянии покоя в сорбционном и химическом гетерофазном равновесии, какие-либо процессы, приводящие к разделению компонентов в пределах порового раствора при его фильтрации. Развиваемый подход и полученные результаты, по мнению авторов, достаточно убедительно свидетельствуют в пользу положительного решения этого вопроса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
2. Глендсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
3. Де Гроот С.Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Гостехиздат, 1956. 280 с.
4. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
5. Деминерализация методом электродиализа/ Под ред. Дж.Р. Вилсона. М.: Госатомиздат, 1963. 350 с.
6. Дерягин Б.В. О влиянии диффузии на потенциал течения. — Коллоид. журн., 1960, 22, с. 148.
7. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 301 с.
8. Жариков В.А., Алехин Ю.В. Экспериментальное исследование фильтрационного эффекта. Сообщение IV. — В кн.: Экспериментальное исследование минералообразования. М.: Наука, 1971, с. 25–35.
9. Коржинский Д.С. Понятие о геохимической подвижности элементов. — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1942, 71, № 3–4, с. 160–167.
10. Коржинский Д.С. Фильтрационный эффект и его значение в геологии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1947, № 2, с. 35–48.

11. *Мокадам Р.Г.* Применение термодинамики необратимых процессов к течению многокомпонентной жидкости через пористые среды. — Инж.-физ. журн., 1963, 6, № 6, с. 20–30.
12. *Мокадам Р.Г.* Термодинамический анализ коэффициентов диффузии. — Инж.-физ. журн., 1966, 11, № 2, с. 193–201.
13. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 646 с.
14. Руководство к практическим работам по коллоидной химии/Под ред. О.Н. Григорова. Л.: Химия, 1964. 332 с.
15. Физика электролитов/Под ред. Дж. Хладика. М.: Мир, 1978. 555 с.
16. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
17. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
18. *Cleland R.L.* Binary liquid flow in micropores. — Trans. Faraday Soc., 1966, 62, p. 336–354.
19. *Kedem O., Katchalsky A.* Permeability of composite membranes. Pt 1. Electric current, volume flow and flow of solute through membranes. — Trans. Faraday Soc., 1963, 59, p. 1918–1930.
20. *Mackey R.* The control of impounding structures of the ore deposition. — Econ. Geol., 1946, 41, N 1, p. 13–46.
21. *Mehta G.D., Morse T.F.* Flow through charged membranes. — J. Chem. Phys., 1975, 63, N 5, p. 1878–1889.
22. *Mehta G.D., Morse T.F., Mason E.A., Daneshpajooch M.H.* Generalized Nernst-Planck and Stephan-Maxwell equation for membrane transport. — J. Chem. Phys., 1976, 64, N 10, p. 3917–3923.
23. *Staverman A.J.* Non-equilibrium thermodynamic of membrane processes. — Trans. Faraday Soc., 1952, 48, N 2, p. 176.

Т.Л. ЕВСТИГНЕЕВА, И.Я. НЕКРАСОВ

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ФАЗ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ $Pd_3 Sn - Cu_3 Sn$ и $Pd - Sn - Cu - HCl$

В последнее десятилетие увеличилось количество исследований "металлических" систем, содержащих платиноиды, для получения различных соединений с определенными свойствами, а также количественных физико-химических данных об условиях их образования. В конечном счете экспериментальные данные о фазовых соотношениях в системах, содержащих Pd, Pt и другие элементы, используются в промышленности при разработке технологических схем извлечения металлов группы платины из сложных медно-никелевых, хромитовых и титаномагнетитовых руд.

Именно в этих рудах (особенно в медно-никелевых) обнаружено наибольшее число минералов, в состав которых входят два-три металла (не считая металлов платиновой группы). Минералы на основе Pt или Pd содержат чаще всего Sn, Cu, Pb, Bi, Sb, As. К числу олово-палладиевых и медь-олово-палладиевых минералов, образующихся в медно-никелевых месторождениях СССР, Канады, Австралии и ЮАР, относятся паоловит $Pd_2 Sn$ [4], атоцит $Pd_3 Sn$, станнопалладинит [7], таймырит [1, 2] а также тетрагональный и ромбический, еще не имеющий названия минерал с эмпирической формулой $(Pd, Cu)_{3+x} Sn$ [9, 11]. Имеющиеся в литературе сведения об этих минералах весьма противоречивы. Это связано с трудностью определения их состава, а также со сложностью рентгенограмм, обладающих некоторым сходством. Расшифровка рентгенограмм этих минералов затрудняется и недостаточной хорошими их качеством (широкие расплывчатые линии), что вызвано повышенной пластичностью рассматриваемых фаз. До настоящего времени не известно даже число фаз, которые могут быть стабильны в тройной системе Pd-Sn-Cu. Достаточно четко выделяются лишь три природные фазы¹: $Pd_6 Sn_3 Cu$, $Pd_5 Sn_2 Cu$, $Pd_2 SnCu$.

Анализ составов природных фаз на основе Pd-Sn-Cu позволяет сделать заключение о том, что такие элементы, как палладий и платина, взаимосвязаны в них (чем больше палладия, тем меньше платины, и наоборот). Аналогичный вывод получается и по группе Sn, Pb, Bi, Sb. Это однозначно свидетельствует об изоморфизме Pd-Pt и Sn-Pb, Bi, Sb в рассматриваемых минералах. Что касается меди, то имеющиеся аналитические и кристаллохимические данные могут подтвердить скорее ее независимое положение в минералах системы Pd-Sn-Cu, чем изоморфную связь с каким-либо элементом [5]. Этот вывод не относится к минералам с небольшим содержанием меди (до 6 вес. %): твердым растворам Sn и Cu в Pb и медьсодержащему атокиту.

Если нанести все имеющиеся в литературе данные о составе палладий-олово-медных минералов на треугольную диаграмму (рис. 1) и не рассматривать особенности Pd-Sn минералов, то привлекает внимание определенная группировка точек составов вблизи так называемых идеальных составов (со стехиометрическими соотношениями компонентов): $Pd_6 Sn_3 Cu_1$, $Pd_2 Sn_1 Cu_1$ и т.д. Почти все точки идеальных составов расположены вдоль двух псевдобинарных сечений тройной системы Pd-Sn-Cu: $A_3 B_2$ ($Pd_3 Sn_2 - Pd_3 Cu_2$) и $A_3 B$ ($Pd_3 Sn - Cu_3 Sn$) — наиболее интересных с точки зрения существования тройных фаз с различным содержанием меди.

¹ $Pd_6 Sn_3 Cu_1$ наиболее близок к станнопалладиниту, $Pd_5 Sn_2 Cu_1$ первоначально был описан как $Pd_2(Sn, Cu)$ [3], а $Pd_2 SnCu$, вероятно, соответствует таймыриту [1, 2].

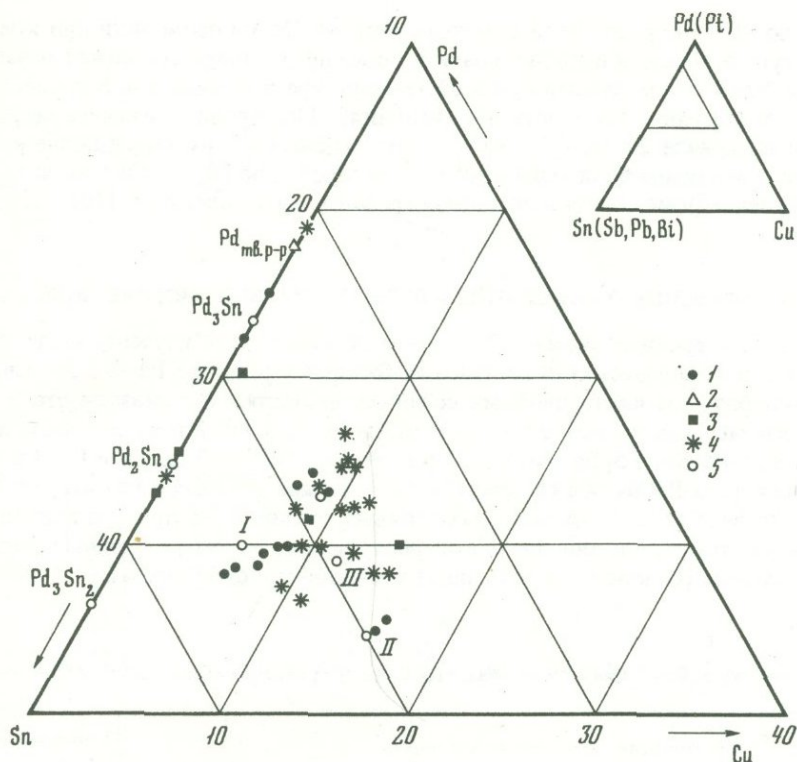


Рис. 1. Состав минералов системы Pd—Sn—Cu

I — данные авторов; 2 — по данным [11]; 3 — по данным [9]; 4 — по данным [1]; 5 — синтетические фазы (I — Pd₆Sn₃Cu₁; II — Pd₂Sn₁Cu₁; III — Pd₅Sn₂Cu₁)

Так как в целом тройная система Pd—Sn—Cu до сих пор не изучена, мы считали на данном этапе наиболее целесообразным с точки зрения существования тройных фаз с различным содержанием Cu (аналогов природных соединений) исследовать сечение А₃В. Кроме того, нами предпринята попытка методом гидротермального синтеза в изотермо-изобарических условиях (300, 400, 600°С, P_{H₂O} = 1 кбар) изучить центральную часть тройной системы Pd—Sn—Cu—HCl.

Изучение псевдобинарной системы Pd₃Sn—Cu₃Sn проведено методом дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализов. ДТА выполнен на дериватографе системы Паулик и Эрден с точностью регистрации температуры ±3°С. Смеси готовили из порошков Pd, Cu, Sn марки ос.ч., помещали в вакуумированные ампулы (сосуды Степанова), проплавливали в них при 1200°С и только после этого проводили ДТА. Гидротермальный синтез фаз системы Pd—Sn—Cu—HCl осуществляли в автоклавах из сплава ВТ-8 методом подвешенной шихты [8]. Исходными компонентами служили хлориды Pd и Sn (PdCl₂·2H₂O, SnCl₂·2H₂O), оксалат Cu (CuC₂O₄·0,5H₂O) и в одной серии опытов — металлическая медь (порошок). Продукты опытов, полученные после ДТА или гидротермального синтеза, изучали с помощью оптического, рентгеновского и рентгеноспектрального методов анализа. Рентгеноспектральный анализ фаз проводили на электронных микроанализаторах "Самебах" и MAP-2. Эталонами при определении состава фаз служили синтетические соединения стехиометрического состава Pd₂Sn, Pd₂SnCu, а также металлическая Cu. Составы рассчитывали по программе SARAT на ЭВМ. Рентгенометрические исследования выполнены на УРС-1,0 в камерах РКД-57,3 мм по методу образец — резиновый шарик (d = 0,1–0,2 мм) и в камере Гандольфи (d = 57,3 мм). Температурные превращения в полученных фазах устанавливали с помощью метода высокотемпературной рентгенографии (ВРТ-1500, ДРОН-1, лFe). Методика работы обычная. Образец в виде измельченного порошка помещали в камеру, вакуумиро-

ванную до 10^{-5} мм рт.ст. Запись полных рентгенограмм проводили при комнатной температуре в начале и в конце опыта, а также при температуре ниже t начала плавления на 100°C после отжига при этой температуре в течение 1 ч. В процессе нагревания и охлаждения (скорость 10 град/мин) фиксировали изменения рентгенограмм в интервале 2θ (λFe) = $35-42^{\circ}$. Все закалочные растворы после вскрытия автоклавов анализировали (аналитик Г.Е. Белоусов) на Pd, Sn, Cu (также на примеси Ti, Fe) спектрометрически по методу графитового коллектора [10].

ФАЗЫ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ПСЕВДОБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Pb}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$

Поскольку тройная система Pd-Sn-Cu до сих пор не изучена, число фаз, стабильных в ней, неизвестно. В ее крайних бинарных разрезах Pd-Sn, Pd-Cu, Sn-Cu устойчиво большое число двойных соединений. Достаточно сказать, что в разрезе Pd-Sn, кроме ограниченного твердого раствора Sn в Pd, устойчивы шесть двойных соединений: Pd_3Sn , Pd_2Sn , Pd_3Sn_2 , PdSn , PdSn_2 , PdSn_4 . В системе Pd-Cu стабильна двойная фаза PdCu_3 , а в системе Cu-Sn — четыре двойных фазы латуни: Cu_6Sn_5 , Cu_4Sn , Cu_3Sn , CuSn . Из упомянутых двойных соединений в природе наиболее часто встречается атоцит, в ассоциации с которым иногда развиты и тройные соединения, состав которых расположен вдоль линии псевдобинарного разреза.

Т а б л и ц а 1

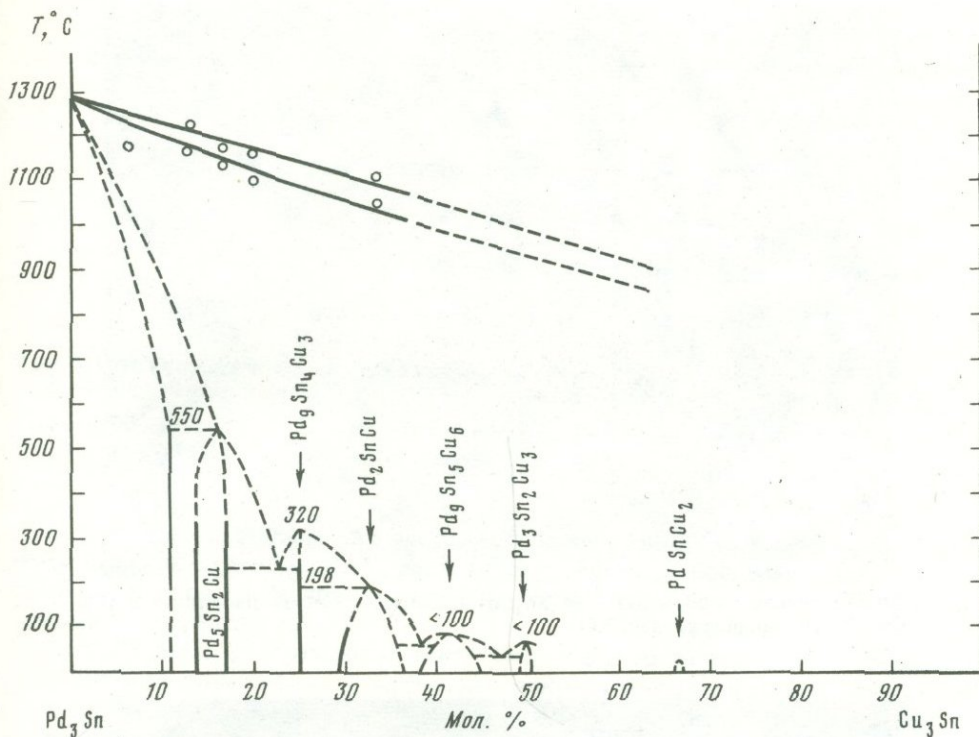
Тепловые эффекты, зарегистрированные ДТА при нагревании смесей системы $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$

Соотношение компонентов в шихте						Cu ₃ Sn, мол.%	Термические эффекты, °C	
Pd		Sn		Cu			I	II
ат.%	вес.%	ат.%	вес.%	ат.%	вес.%			
70	69,22	25	27,58	5	2,96	6,2	1170	—
65	65,74	25	28,71	10	6,05	13,3	1170	1225
62,5	63,87	25	28,50	12,5	7,36	16,7	1140	1165
60	62,0	25	28,80	15	9,25	20	1090	1160
50	53,87	25	30,04	25	16,09	33,3	1050	1120

Т а б л и ц а 2

Составы тройных фаз, полученных в системе $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$

Содержание компонентов							сумма, вес. %	Формула
Pd		Sn		Cu				
вес.%	ат. колич.	вес.%	ат. колич.	вес.%	ат. колич.			
70,26	0,660	25,00	0,219	1,35	0,021	97,61	$(\text{Pd}_{3,0}\text{Cu}_{0,09})_3,09\text{Sn}_{1,0}$	
64,06	0,602	27,82	0,234	7,77	0,122	99,64	$\text{Pd}_{5,48}\text{Sn}_2\text{Cu}_{1,09}$	
61,74	0,580	29,15	0,246	8,76	0,138	99,66	$\text{Pd}_{4,64}\text{Sn}_2\text{Cu}_{1,12}$	
57,89	0,544	28,53	0,240	12,25	0,193	98,67	$\text{Pd}_9\text{Sn}_4\text{Cu}_{3,16}$	
57,16	0,537	28,71	0,242	13,83	0,218	99,69	$\text{Pd}_{2,25}\text{Sn}_1\text{Cu}_{0,91}$	
52,47	0,489	30,11	0,254	17,28	0,272	99,44	$\text{Pd}_{1,96}\text{Sn}_1\text{Cu}_{1,08}$	
49,25	0,463	29,67	0,250	19,80	0,312	98,72	$\text{Pd}_{9,2}\text{Sn}_5\text{Cu}_{6,2}$	
41,40	0,389	30,81	0,260	25,54	0,402	97,75	$\text{Pd}_3\text{Sn}_2\text{Cu}_{3,07}$	
30,91	0,291	33,51	0,282	35,11	0,553	99,53	$\text{Pd}_{1,03}\text{Sn}_1\text{Cu}_{1,96}$	



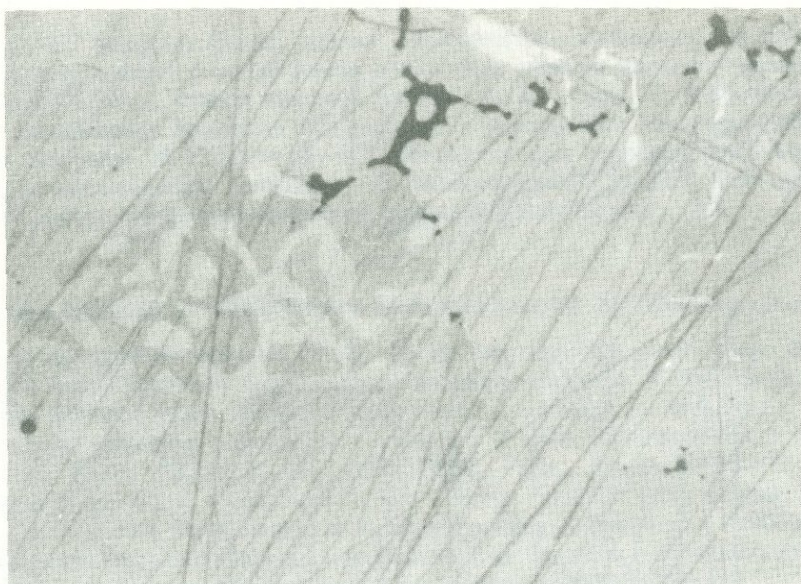
Р и с. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$

Результаты изучения сечения $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$ методом дифференциально-термического анализа представлены в табл. 1, на основании которой отстроена $T-X$ диаграмма состояния системы (рис. 2). Из табл. 1 видно, что на термограммах смесей $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$ проявлено всего лишь два эффекта, Первый вызван началом плавления соединений, а второй фиксирует границу ликвидуса. В субсолидусной части системы $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$, кроме твердого раствора на основе атокита, методом ДТА никакие фазы не установлены¹. Диаграмма состояния системы $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$, построенная по этим данным в изученном интервале, представляет собой простую диаграмму ряда твердых растворов, аналогичную, например, широко известной диаграмме полевошпатового ряда альбит — анортит.

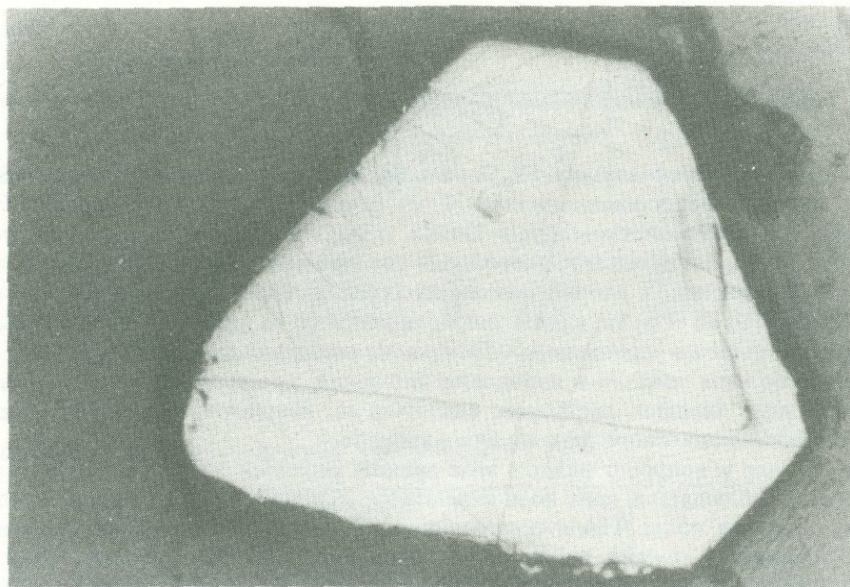
Казалось, что и вопрос о фазах в этой системе решается просто: во всем интервале должна наблюдаться одна фаза переменного состава — $(\text{Pd}, \text{Cu})_3\text{Sn}$. Однако изучение образцов после ДТА в отраженном свете (микроскоп OPTON) показало, что в большинстве случаев наблюдаются срастания двух фаз (рис. 3). Если же образец представляется гомогенным (рис. 4), то его оптические свойства (сильное двуотражение, анизотропия) однозначно свидетельствуют о понижении симметрии структуры по сравнению с кубической Pd_3Sn . Состав фаз, выделенных при микроскопическом изучении, приведен в табл. 2. Четко выделяются следующие соединения: твердый раствор Cu в Pd_3Sn , $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}_1$, $\text{Pd}_9\text{Sn}_4\text{Cu}_3$, Pd_2SnCu , $\text{Pd}_9\text{Sn}_5\text{Cu}_6$, $\text{Pd}_3\text{Sn}_2\text{Cu}_3$, PdSnCu_2 . Характеристика некоторых из них помещена ниже.

Твердый раствор на основе Pd_3Sn под микроскопом представляет собой фазу белого цвета со слабым желтоватым оттенком. Эта фаза изотропная, с кубической гранецентрированной ячейкой ($a_0 = 3,88\text{\AA}$). Содержание меди в твердом растворе Pd_3Sn , по данным микрорентгеноспектрального анализа, от 0,2 до 1,5 вес. %.

¹ На некоторых термограммах появляются незначительные эффекты, но точно зафиксировать их не удалось.



Р и с. 3. Срастание двух фаз – $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}_1$ (полисинтетические двойники) и $(\text{Pd}, \text{Cu})_3\text{Sn}$. Полир. шлиф, увел. 200



Р и с. 4. Кристалл $(\text{Pd}, \text{Cu})_3\text{Sn}$. Полир. шлиф, увел. 160

Фаза $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}_1$ в отраженном свете ярко-розовая, с характерными двойниками и отчетливым двуотражением (см. рис. 3). В скрещенных николях она сильно анизотропна и плеохроирует от розовато-коричневого до золотисто-палевого цвета. Рентгенограмма соединения сложная (табл. 3) и в отдельных чертах сходная с рентгенограммой фазы Pd_3Sn . Как видно из табл. 2, состав этой фазы непостоянен, существует некоторое поле составов. В образцах, где наблюдается срастание $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}_1$ с твердым раствором на основе Pd_3Sn , содержание Pd больше, а Cu меньше, чем в случае срастания $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}_1$ с $\text{Pd}_9\text{Sn}_4\text{Cu}_3$.

Фаза $\text{Pd}_9\text{Sn}_4\text{Cu}_3$ в полированных шлифах имеет розовый цвет, сильное двуотражение и анизотропию. В скрещенных николях цвет анизотропии изменяется от розового до голубовато-серого. Фаза кристаллизуется в виде крупных изометрич-

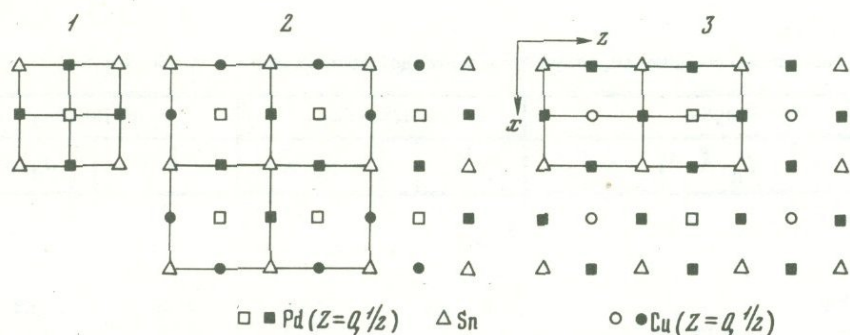


Рис. 5. Схема упорядочения твердых растворов на основе Pd_3Sn
 1 — исходная структура A_3B , $Pm\bar{3}m$, $a'_0 = 3,98 \text{ \AA}$, $Z = 1$, $\text{Pd} - 3\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, $\text{Sn} - 1(000)$; 2 — Pd_2SnCu , $\text{Pd}_3\text{Sn} + 1\text{Cu} - 1\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}_2\text{SnCu}$, $P 4/mmm$, $a = b = 2a'_0$, $c = a'_0$, $Z = 4$; 3 — $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}$, $2\text{Pd}_3\text{Sn} + 1\text{Cu} - 1\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}$, $Pmm2$, $a = b = a'_0$, $c = 2a'_0$, $Z = 1$

ных агрегатов, состоящих из сросшихся разноориентированных мелких зерен. Из-за высокой пластичности соединения качество рентгенограммы (см. табл. 3) довольно плохое (большинство линий на ней широкие и размытые). Состав соединения представлен в табл. 2.

Фаза Pd_2SnCu в отраженном свете ярко-розового цвета, со слабо заметным на воздухе двуотражением. В скрещенных николях хорошо выражено "лоскутное" строение соединения. Анизотропия фазы сильная, цвет анизотропии изменяется от ярко-розового до золотистого. Состав колеблется (см. табл. 2) от более палладистой разновидности (в ассоциации с $\text{Pd}_9\text{Sn}_4\text{Cu}_3$) до более медистой (в ассоциации с $\text{Pd}_9\text{Sn}_5\text{Cu}_6$).

Остальные фазы по оптическим свойствам достаточно близки к описанным.

Образование подобных соединений происходит, судя по всему, в субсолидусной части системы, а возможный механизм образования — упорядочение в твердом состоянии. Это подтверждается также сопоставлением рентгенограмм тройных Pd-Sn-Cu фаз и Pd_3Sn (см. табл. 3). Все они имеют общие линии и могут быть выведены из рентгенограммы Pd_3Sn путем разделения позиций, занимаемых атомами Pd в ячейке, между Pd и Cu при изменении ребра элементарной ячейки в 2, 3, 5 и т.д. раз (если это необходимо) (рис. 5).

Чтобы непосредственно наблюдать изменение структуры Pd-Sn-Cu фаз в процессе температурного упорядочения, нами был использован метод высокотемпературной рентгенографии. Исследование проводили на нескольких образцах, отвечающих следующему составу (Cu_3Sn , мол.%): 16,7; 25,0; 33,3; 40,0; 50,0 соответственно. Рентгенограммы всех образцов при t , близкой к t начала плавления ($\sim 1004^\circ\text{C}$), оказались однотипными, соответствующими кубической фазе — твердому раствору Cu в Pd_3Sn (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Параметр элементарной кубической ячейки¹ высокотемпературной фазы меняется в зависимости от содержания в ней меди (табл. 4).

При охлаждении и нагревании отмечается изменение рентгенограмм: при охлаждении — расщепление пика (111) кубической фазы A_3B , а при нагревании — образование одного из двух или трех пиков низкотемпературной фазы. Температура этого изменения рентгенограммы является температурой превращения в твердом состоянии. Для всех изученных образцов в табл. 4 приведена температура таких превращений. Вследствие общего характера диаграммы состояния системы $\text{Pd}_3\text{Sn-Cu}_3\text{Sn}$ превращения в твердом состоянии могут быть только переходами типа порядок-беспорядок.

¹ Рентгенограммы сняты с образцов при $t = 1004^\circ\text{C}$. Вычисленный параметр также соответствует нагретому состоянию.

Т а б л и ц а 3

Рентгенограммы соединений, полученных в псевдобинарной системе Pd₃Sn—Cu₃Sn

Pd ₃ Sn			Pd ₅ Sn ₂ Cu ₁		Pd ₉ Sn ₄ Cu ₃	
<i>I</i>	<i>d</i> _α , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _α , Å	<i>I</i>	<i>d</i> _α , Å
10	2,29	111	0,5	2,61	1	2,64
			3	2,32	10	2,27
			2	2,25	1	2,23
			10	2,17	10	2,17
			0,5	2,08		
			0,5	2,04		
8	1,985	200	2	1,917	1	1,955
			1	1,854	0,5	1,843
			0,5	1,810		
1	1,778	210	3	1,767		
			2	1,717		
2	1,621	211			1ш	1,628
			1	1,542		
			1ш	1,482		
			5	1,446	1ш	1,458
8	1,403	220			1	1,393
		221	3	1,350	6ш	1,345
2	1,325	300	3	1,308		
					6ш	1,291
1	1,256	310	0,5	1,277	1ш	1,273
			3	1,246		
			4	1,228	7ш	1,229
			3	1,216		
10	1,198	311	0,5	1,186		
			2	1,177	2ш	1,170
			0,5	1,153		
6	1,146	222			6ш	1,140
					3ш	1,131
4	1,100	320	2ш	1,098		
			5	1,084	6ш	1,084
4	1,060	321	1	1,069		
			1ш	1,034		
				1,023		
			4ш			
				1,018		
				1,010		
			2ш	1,006		
6	0,994	400				

Условия съемки: УРС-50ИМ, АFe, камера Гандольфи, *d* = 57,3 мм.

Методом ДТА установить подобный переход в фазах такого типа довольно трудно при большой скорости упорядочения и близости энергетических характеристик упорядоченных и разупорядоченных фаз. Именно поэтому в системе Pd₃Sn—Cu₃Sn упорядоченные фазы обнаружены с помощью других методов (рентгенографического и микрорентгеноспектрального). Непосредственные наблюдения превращений типа порядок-беспорядок в подобных фазах с помощью других методов

Pd ₂ SnCu		Pd ₉ Sn ₅ Cu ₆		Pd ₃ Sn ₂ Cu ₃	
<i>I</i>	<i>d</i> _α , Å	<i>I</i>	<i>d</i> _α , Å	<i>I</i>	<i>d</i> _α , Å
		0,5	3,56	0,5	3,59
		1	3,33		
		1	2,64		
0,5	2,59			0,5	2,49
2	2,28			0,5	2,29
		2	2,25	2	2,24
10	2,19	10	2,19	10	2,19
0,5	1,923				
0,5	1,828				
0,5	1,781	3	1,767		
		0,5	1,680		
2	1,617	1	1,600		
		1	1,560		
1	1,481	0,5ш	1,470		
				0,5	1,455
1	1,424			0,5	1,431
		0,5	1,370		
3	1,345	1	1,340	4ш	1,349
0,5	1,301	0,5	1,323		
		3	1,289	1ш	1,290
6	1,264	9	1,270	9ш	1,270
8	1,242	3ш	1,237		
		1	1,217	5ш	1,219
				1ш	1,191
		1ш	1,177		
0,5	1,164	1	1,160		
2	1,150	4	1,150		
3	1,137			1ш	1,147
		0,5	1,132	1ш	1,126
		0,5	1,120		
		2	1,102	1ш	1,102
8	1,091	2	1,084		
1	1,073	1ш	1,064		
0,5	1,040	1ш	1,039		
1	1,027	1ш	1,027		
0,5	1,018				
0,5	1,011			1ш	1,012
					1,001
				3ш	0,986

затруднены высокой пластичностью Pb-Sn-Cu фаз и большой их плотностью.

Таким образом, в исследованной части псевдобинарного разреза Pd₃Sn-Cu₃Sn тройной системы Pd-Sn-Cu методами ДТА, высокотемпературной рентгенографии и микрорентгеноспектрального анализа установлено: 1) существование поля твердых растворов на основе Pd₃Sn во всем интервале составов; 2) выделение в субсо-

Таблица 4

Результаты исследования соединений системы Pd–Sn–Cu методом высокотемпературной рентгенографии

Содержание Cu в шихте, вес. %	$t, ^\circ\text{C}$		a_0 (Å) высокотемпературной кубической фазы (тв. р-р на основе Pd ₃ Sn)	Фаза
	нагрева	превращения		
6	1040	–	3,98	(Pd, Cu) ₃ Sn
8	1004	550	3,94	Pd ₅ Sn ₂ Cu ₁
13	1000	320	3,90	Pd ₉ Sn ₄ Cu ₃
16	1000	200	3,88	Pd ₂ SnCu
20	890	100	3,85	Pd ₉ Sn ₅ Cu ₆

лидусной области в результате упорядочения твердого раствора (Pd, Cu)₃Sn фаз Pd₅Sn₂Cu₁, Pd₉Sn₄Cu₃, Pd₂Sn₁Cu₁, Pd₉Sn₅Cu₆, Pd₃Sn₂Cu₃, Pd₁Sn₁Cu₂.

На основании полученных данных была построена часть диаграммы состояния системы Pd₃Sn–Cu₃Sn (см. рис. 2).

СИСТЕМА Pd–Sn–Cu–HCl ПРИ 300–400°C, P_{H₂O} = 1 КБАР

Особенностью данной системы является резко различная растворимость компонентов (металлов) в хлоридных растворах. Поэтому фазовые соотношения в ней существенно отличаются от таковых в сухой системе Pd–Sn–Cu. Палладий принадлежит к числу компонентов, весьма слабо растворимых в HCl, а Sn, Cu характеризуются относительно высокой растворимостью в HCl (до 0,5–1 г/л при 400°C). Вследствие этого поля синтеза олово-палладиевых и олово-медно-палладиевых фаз сильно смещены от их фигуративных точек в сторону более растворимых компонентов, что следует учитывать при синтезе этих соединений и выращивании индивидуальных кристаллов.

Система Pd–Sn–Cu–HCl изучалась нами в той части, которая обогащена палладием и где было наиболее вероятным обнаружение фаз, идентичных по составу и структуре бинарным и тройным природным соединениям. При заданных параметрах в системе оказались устойчивыми: твердый раствор Sn и Cu в Pd, атоцит или его медистая разновидность (Pd, Cu)₃Sn, паоловит или его медистая разновидность (Pd, Cu)₂Sn, Pd₅Sn₄Cu₁, Pd₂SnCu. Получена также фаза состава Pd₆Sn₂Cu₁, которая может являться еще более медистой разновидностью атоцита. Кроме того, была синтезирована фаза Pd₂SnCu₇, которая, вероятнее всего, метастабильна. При 700°C в системе Pd–Sn–Cu–HCl была получена также фаза Pd₃Sn с тетрагональной структурой.

Твердый раствор на основе палладия был синтезирован в системе Pd–Sn–Cu–HCl при 300, 400, 700°C. Условия синтеза твердых растворов Sn и Cu в Pd и их состав приведены в табл. 5, из которой видно, что растворимость Sn в нем достигает 12, а Cu – 10,7 вес.%. Синтезированная фаза представляет собой тонкозернистый агрегат. В полированных шлифах для нее характерна белая окраска с розоватым оттенком. Фаза изотропная. Ее рентгенограмма отвечает гранцентрированной кубической структуре палладия. Параметр a_0 элементарной ячейки фазы изменяется от 3,88 до 4,01 Å в зависимости от ее состава (от чистого Pd до раствора, содержащего 12 и 10,7% Sn и Cu соответственно).

В парагенезисе с твердым раствором на основе палладия чаще всего выделяются фазы Pd₆Sn₂Cu, Pd₅Sn₄Cu₁, реже паоловит и медистый атоцит. Содержание Pd, Sn, Cu в растворах, равновесных с твердым раствором палладия, колеблется в широких пределах (см. табл. 5). В целом растворимость твердого раствора в HCl

Таблица 5

Условия синтеза и состав твердых растворов Sn и Cu в Pd

Атомное отношение Pd:Sn:Cu в шихте	t, °C	Состав твердого раствора, вес. %		Содержание в растворе, γ/л			Ассоциирующая фаза
		Sn	Cu	Pd	Sn	Cu	
50:25:25	300	2,4	4,6	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Pd ₆ Sn ₂ Cu
52:18:30	300	8,9	10,7	2200	70000	400000	Pd ₆ Sn ₂ Cu
57:13:30	400	4-2	1-2	8	10000	82000	Pd ₅ Sn ₄ Cu ₁
60:20:20	300	12	6,9	4000	240000	400000	Pd ₂ Sn
68:22:10	400	2,3	0,6	12,5	50000	130000	-
72:18:10	300	14,2	1,6	4500	100000	Не опр.	-
80:10:10	400	3,5	3,0	9,0	Не опр.	85000	-

Примечание. В существенно палладиистых фазах содержание Pd не определялось при условии, что примеси других элементов, кроме Sn, Cu, отсутствуют.

Таблица 6

Условия синтеза и состав атокита и медистого атокита

Атомное отношение Pd:Sn:Cu в шихте	t, °C	Состав атокита, вес. %		Содержание в растворе, γ/л		
		Sn	Cu	Pd	Sn	Cu
72:18:10	400	21		12,5	16 500	100 000
70:10:20	300	20	3,6	160	5 000	400 000
70:10:20	400	22	1,5	9,5	500	82 500
68:22:10	400	25,9	1,9	15,0	50 000	83 500
64:16:20	300	25,0	1,1	550	80 000	Не опр.
64:16:20	400	22,4	1,6	400	240 000	400 000
60:20:20	400	23,1	1	400	12 000	60 000
57:13:30	300	21,4	1,6	250	100 000	Не опр.
50:25:25	400	27,0	1,0	160	100 000	150 000
49:11:40*	400	22,0	1,4	30,0	8 000	100 000
40:13:47	300	22,0		150	80 000	Не опр.
33:33:33	300	20,0	4,6	400	100 000	"
33:33:33	400	22,0		60	100 000	150 000
30:20:50	300	25,0	1,0	400	200 000	160 000
30:30:40	300	21,0		550	100 000	Не опр.
30:30:40**	400	18,0	2,5	75	100 000	150 000
20:40:40	400	27,0	1,2	75	100 000	150 000

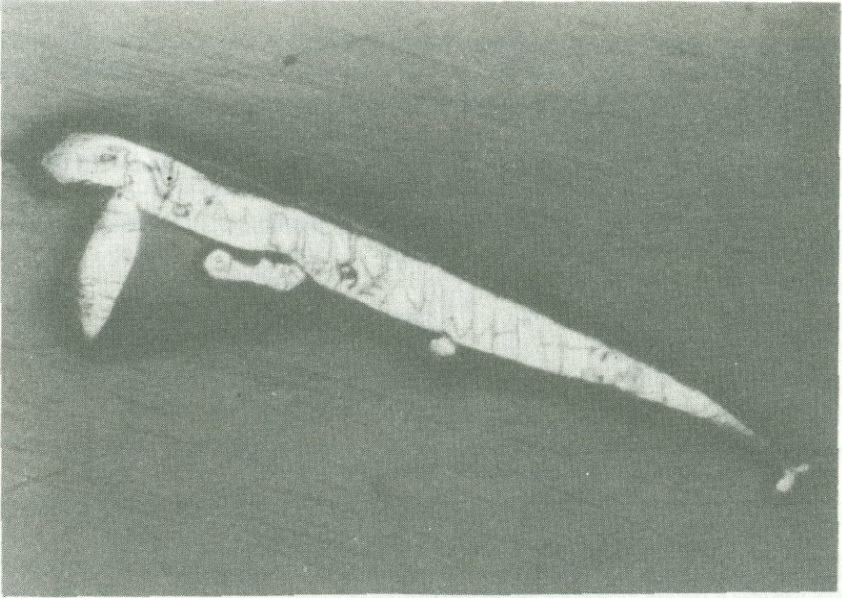
* Дополнительная фаза Pd₆Sn₂Cu.

** Дополнительная фаза Pd₆Sn₂Cu.

Примечание. В существенно палладиистых фазах содержание Pd не определялось.

(0,1 н.) возрастает по мере увеличения в Pd содержания Cu, Sn. Из табл. 5 видно, что при 300°C она на 2-2,5 порядка выше, чем при 400°C.

Атокит и медистый атокит (Pd, Cu)₃Sn аналогично твердым растворам Sn и Cu в Pd образуют тонкозернистые, а иногда скорлуповатые агрегаты. Более редко он кристаллизуется в виде игловидных кристаллов (рис. 6) длиной до 1,5 мм. В отраженном свете эта фаза розовая, изотропная. Атокит хорошо полируется. Условия синтеза и состав атокита и медистого атокита приведены в табл. 6, из которой видно, что в отличие от твердых растворов Sn и Cu в Pd в атокит входит не более 4,6% меди. Ограниченное вхождение Cu в атокит связано, вероятно, со



Р и с. 6. Игольчатые кристаллы Pd₃Sn (400°C). Полир. шлиф, увел. 120



Р и с. 7. Кристаллическое зерно платинистого атокита (Pd, Pt)₃Sn (белое) обрастает каймой палловита Pd₂Sn (серое), на которую нарастает самородное серебро (ярко-белое). Полир. шлиф, увел. 165

спецификой структуры соединения. Для Pd₃Sn характерна упорядоченная структура *Pm3m* в отличие от гранецентрированной *Fm3m* структуры твердого раствора Sn и Cu в Pd. Рентгенограммы атокита и медистого атокита сходны с рентгенограммой твердого раствора Sn и Cu в Pd, но отличаются от нее присутствием линий с нечетной суммой индексов *hkl*, что характерно для примитивной кубической

Таблица 7

Результаты расчета рентгенограмм соединений, полученных в системе Pd-Sn-Cu-HCl

№ пп	Pd ₃ Sn			Pd ₃ Sn (тетр.)			(Pd, Cu) ₂ Sn		PdCu	
	I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl	I	d, Å	I	d, Å
									3	7,14
									1	4,94
									2ш	4,23
									0,5	3,84
									2	3,56
									10	3,05
										3,02
									0,5ш	2,79
							1	2,63	—	
							1	2,45	3	2,47
							4	2,38	1	2,39
6	2,28	111		10	2,27	111	10ш	2,30	—	
							6	2,17	—	
4	1,976	200					2	1,961	—	
				2	1,864	002			3	1,914
									2	1,872
1	1,755	210					0,5	1,753		
							1	1,591	1	1,606
									2	1,524
									1	1,485
				2	1,438	220	2	1,456	2	1,446
6	1,401	220		4	1,375	202	1	1,403	1	1,383
									0,5	1,363
							3	1,321		
							2	1,277	2ш	1,304
									1	1,250
10	1,197	311		8	1,215					
							3ш	1,177	1	1,173
6	1,147	222		10	1,143	113,222			1	1,173
	—						4ш	1,127	6	1,154
	—									
	—						2ш	1,084		
	—								4ш	1,046
4	1,006	321		1	1,019	400				
8	0,995	400								
3	0,992									
4	0,981	420								

Условия съемки: УРС-1,0, λFe, РКД, d = 57,3 мм.

Т а б л и ц а 8

Условия синтеза паоловита и медистого паоловита

Атомное отношение Pd:Sn:Cu в шихте	t, °C	Состав паоловита, вес. %			Содержание в растворе, г/л			Ассоци- ирующая фаза
		Pd	Sn	Cu	Pd	Sn	Cu	
75:25	400	He опр.	He опр.	—	160	80 000	—	—
60:20:20	300	65,5	30,0	2,3	4000	240 000	400 000	Pd _{тв.} p-p
50:40:10	300	67,0	30,0	3,4	400	100 000	He опр.	—
50:33:17	400	67,0	32,0	—	He опр.	He опр.	"	Pd ₂ SnCu

ячейки, т.е. структуры с упорядоченным расположением Pd и Sn. В зависимости от содержания Cu параметр элементарной ячейки a_0 изменяется от 3,90 до 3,87 Å.

В равновесии с атоцитом при 400°C образуется одна тройная фаза — Pd₆Sn₂Cu. Содержание компонентов (Pd, Sn, Cu) в растворах, равновесных с атоцитом и медистым атоцитом, изменяется в широких пределах в зависимости от их соотношения в исходной шихте. Так, содержание Pd варьирует в пределах 12,5–600 г/л, Sn — от 600 до 200 000 г/л, Cu — от 4000 до 400 000 г/л (см. табл. 6).

При 700°C вместо кубического атоцита был синтезирован Pd₃Sn с тетрагональной структурой. Эта фаза представлена тонкозернистой массой серебристого цвета. В отраженном свете она розовая. В скрещенных николях фаза сильно анизотропна. Ее цвета анизотропии изменяются от красновато-коричневых до сероватых. Тетрагональная фаза Pd₃Sn синтезирована из шихты, в которой соотношение Pd:Sn:Cu = 33:33:33 мол.дол. Состав синтетической фазы соответствует формуле Pd_{3+x}Sn. В ней содержится 71 вес. % Pd и 26,5 вес. % Sn. Рентгенограмма соединения, приведенная в табл. 7, может быть проиндцирована в тетрагональной ячейке с параметрами $a_0 = 4,07$ Å, $c_0 = 3,72$ Å.

Паоловит и медистый паоловит (Pd, Cu)₂Sn образуют мелкие (≈ 1 мм) игловидные кристаллы или каемки, обрастающие атоцит (рис. 7). В отраженном свете они имеют розовый цвет, в скрещенных николях — анизотропны, с характерными золотисто-коричневыми тонами анизотропии. Условия синтеза паоловита и медистого паоловита и их состав приведены в табл. 7, из которой видно, что содержание Cu в синтетическом паоловите может достигать 3,4 вес. %. В парагенезисе с паоловитом образуются как твердый раствор Sn (до 12 вес. %) и Cu (до 6,9 вес. %) в Pd, так и фаза Pd₂SnCu. Рентгенограмма медистого паоловита (с 3,4% Cu) приведена в табл. 8. Она близка эталонной рентгенограмме паоловита.

Т а б л и ц а 9

Оптимальные условия синтеза тройных фаз, стабильных в системе Pd–Sn–Cu–HCl

Атомное отношение Pd:Sn:Cu в шихте	t, °C	Состав основной фазы, вес. %		
		Pd	Sn	Cu
30:20:50	300	He опр.	He опр.	He опр.
50:25:25	300	"	"	"
49:11:40	400	51,08	41,25	5,8
30:30:40	400	50,1	41,8	6,8
57:13:30	400			
52:18:40	300	70	12,8	9,5
20:40:40	300	53,3	28,3	15,6
50:33:17	400	53,4	28,8	16,3

Фаза PdSn была синтезирована при 400°C из шихты, в которой соотношение Pd:Sn:Cu = 80:10:10. Кроме Pd (49,5%) и Sn (50%), в ней обнаружено 0,6 вес.% Cu. Кроме того, фаза PdCu была синтезирована как из шихты, состоящей только из Pd и Cu (33:67), так и из шихты с соотношением Pd:Sn:Cu = 50:15:35. В этом случае в PdSn растворено 1,2%Sn, т.е. по сути дела она представляет собой ограниченный твердый раствор. Рентгенограмма соединения этого состава приведена в табл. 7. Условия синтеза и состав тройных соединений Pd₆Sn₂Cu, Pd₂SnCu, Pd₅Sn₄Cu₁, стабильных в системе Pd-Sn-Cu-HCl при 300 и 400°C, P_{H₂O} = 1 кбар, представлены в табл. 9.

Фаза Pd₅Sn₄Cu₁ по внешнему виду весьма похожа на описанные выше двойные соединения Pd и Sn. Это мелкие кристаллики или тонкозернистые агрегаты. Цвет — тускло-серебристый, со слабым бронзовым оттенком. В отраженном свете она розовая, в скрещенных николях сильно анизотропная, цвета анизотропии — розово-серые.

Фаза Pd₆Sn₂Cu₁ довольно близка по составу к предыдущему соединению. Она образуется в виде очень мелкозернистых коркообразных агрегатов тускло-серебристого, слегка желтоватого цвета. Под микроскопом фаза тускло-розовая, неважно зернистого строения. В скрещенных николях она слабо анизотропная, с цветами анизотропии в коричневых тонах. Некоторая оптическая неоднородность соединения связана, по-видимому, с неоднородностью его состава.

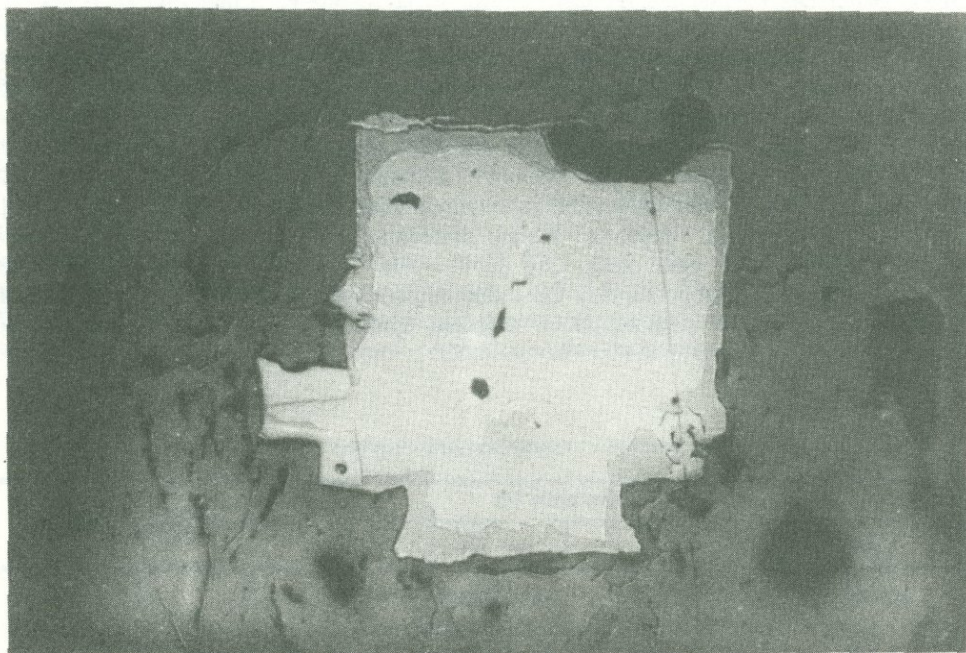
Фаза Pd₂SnCu представляет собой скорлуповатые тонкозернистые агрегаты и мелкие кристаллы серебристо-серого цвета со слабо заметным бронзовым оттенком. Под микроскопом она розовая, в скрещенных николях анизотропная. Цвета анизотропии — золотисто-серые. Рентгенограмма соединения также весьма сложная (см. табл. 3).

Таким образом, в системе Pd-Sn-Cu-HCl и псевдобинарном разрезе Pd₃Sn-Cu₃Sn были синтезированы твердые растворы на основе Pd и ряда двойных фаз — атокита, паоловита и PdCu, а также тройные соединения, являющиеся аналогами сложных и слабо изученных минералов медно-никелевых месторождений. Полученные результаты и данные нашей более ранней работы [6] свидетельствуют о том, что при заданных параметрах (300–400°C, P_{H₂O} = 1 кбар) в системе Pd-Sn-Cu-HCl наиболее устойчивы фазы, богатые Pd, а среди них — атокит. Любопытно, что все Pd-Sn фазы системы Pd-Sn-Cu могут содержать наибольшее количество Cu. Содержание меди в олово-палладиевых соединениях, синтезированных при 300°C, оказывалось во всех случаях более высоким, чем в тех же фазах, полученных при 400°C (см. табл. 5, 6, 8). Это связано, вероятнее всего, с более высокой растворимостью Cu в хлоридных растворах при 400°C, чем при 300°C, что приводит к изменению баланса этого компонента в равновесных твердых фазах.

	Содержание в растворе, %/л			Синтезированная фаза
	Pd	Sn	Cu	
200	100 000	He опр.	Pd ₅ Sn ₄ Cu ₁	
120	240 000	400 000	Pd ₅ Sn ₄ Cu ₁ + Pd(2,4%Sn, 4,6%Cu)	
30	8 000	100 000	Pd ₅ Sn ₄ Cu ₁ + Pd ₃ Sn	
75	100 000	150 000	Pd ₅ Sn ₄ Cu ₁ + Pd ₃ Sn	
8	10 000	82 000	Pd ₅ Sn ₂ Cu ₁ + Pd	
2200	7 000	400 000	Pd ₆ Sn ₂ Cu ₂ + Pd(9%Sn, 6%Cu)	
200	100 000	He опр.	Pd ₂ SnCu	
He опр.	He опр.	"	Pd ₂ SnCu + Pd ₅ Sn ₄ Cu ₁	



Р и с. 8. Срастание станнопаладинита $Pd_6Sn_3Cu_1$ (1), платинистого атокита $(Pd, Pt)_3Sn$ (2) и ферроплатины (3) среди кубанита (4) и пентландита (5). Полир. шлиф, увел. 90



Р и с. 9. Зерно паоловита (белое) обрастает каймой $Pd_5Sn_2Cu_1$ (серое). Полир. шлиф, увел. 165

Экспериментальные данные удовлетворительно согласуются и с наблюдениями взаимоотношений минералов платиновых металлов в рудах. Так, например, часто можно наблюдать сростки минералов платиновых металлов, в которых центральная часть представлена Pd—Sn фазой с высоким содержанием Pd — обычно атокитом (рис. 7,8), а краевая зона Pd—Sn минералом, содержащим меньше Pd, — паоловитом

(см. рис. 7), либо фазой $\text{Pd}_6\text{Sn}_3\text{Cu}_1$ (см. рис. 8). Встречаются также сростания паоловита в центре с $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}$ в виде каймы вокруг него (рис. 9). Подобные взаимоотношения олово-палладиевых и медь-олово-палладиевых минералов можно объяснить как с позиции одновременной кристаллизации фаз, так и с позиции диффузии Cu в Pd-Sn минералы из окружающих медно-никелевых руд. Последней точки зрения придерживается А.Д. Генкин (устное сообщение). В случае диффузии Cu в богатые олово-палладиевые минералы обязательно сохранилась бы общая ориентация кристаллов, сложенных как Pd и Sn, так и Pd, Sn и Cu. Неизбежным было бы в этом случае и неравномерное распределение Cu в зоне, сложенной Pd-Sn-Cu минералом. Поэтому более правомочным представляется первое положение: одновременное образование богатых Pd олово-палладиевых фаз в центре и содержащих Cu минералов в краевых зонах. Причиной смены богатых Pd олово-палладиевых минералов (атокиита и паоловита) тройными медьсодержащими фазами является, на наш взгляд, увеличение содержания Cu в системе по мере снижения температуры, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бегизов В.Д.* Минералы благородных металлов в рудах Талнахского месторождения: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГРИ, 1977.
2. *Бегизов В.Д., Служеникин С.Ф.* О составе некоторых Pt-минералов из СЗ-и С-участков Талнахского рудного узла. — Тр. ЦНИГРИ, 1976, вып. 122.
3. *Генкин А.Д., Гладышев Г.Д., Дистлер В.В.* и др. Закономерности распределения и формы нахождения элементов группы платины в рудах норильских месторождений. — В кн.: Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1971 г. М.: ИГЕМ АН СССР, 1972.
4. *Генкин А.Д., Евстигнеева Т.Л., Вальсов Л.Н.* и др. Паоловит — Pd_2Sn — новый минерал из медно-никелевых сульфидных руд. — Геол. рудн. месторожд., 1974, 14, № 1.
5. *Евстигнеева Т.Л.* Природные и синтетические соединения в системе Pd-Sn-Cu. — В кн.: Труды XI конгресса Международной минералогической ассоциации. Новосибирск, 1978 г. М.: Наука, 1980.
6. *Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я., Белоусов Г.Е.* Условия синтеза фаз и минеральные равновесия в системе Pd-Sn-HCl при 300–400°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, вып. VIII.
7. *Масленицкий И.Н., Фалеев П.В., Искюль Е.В.* Оловосодержащие минералы платиновой группы в сульфидных медно-никелевых рудах. — Докл. АН СССР, 1977, 58, № 6.
8. *Некрасова Р.А., Каширица Г.А.* Влияние относительного количества воды на фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. V.
9. *Рагин Л.В., Бегизов В.Д., Мещанкина В.И.* Материалы к минералогии платиновых металлов Талнахского месторождения. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и генезиса никелевых и платиновых месторождений. М.: Недра, 1976.
10. *Хитров В.Г., Белоусов Г.Е.* Высококочувствительный спектральный анализ вод по методу графитового коллектора. — Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по анализу природных и сточных вод. М.: ИГЕМ АН СССР, 1977.
11. *Юшко-Захарова О.Е., Авдонин А.С., Быков В.П.* и др. О составе платиновых минералов в медно-никелевых рудах Талнахского и Норильского месторождений. — В кн.: Минералогические исследования. М.: Наука, 1972, вып. 2.

Э.Г. КОННИКОВ, М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ, А.С. ЧЕХМИР, В.С. ЛЮТОВ

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛАВНЫХ ПЕТРОГЕННЫХ ОКИСЛОВ В РАСПЛАВЕ ГАББРО-НОРИТА

Лимитирующей стадией большинства массообменных процессов является молекулярная диффузия. Ею контролируются растворение ксенолитов в магматическом расплаве, взаимодействие магмы с вмещающими породами, флюидной фазой и др., поэтому понятен интерес к ней многих исследователей.

Вслед за первыми работами по определению коэффициентов диффузии H_2O в расплавах обсидиана [10], альбита [1] и кварца [2] начались систематические исследования процессов диффузии главных петрогенных окислов в различных по составу расплавах. В этом плане следует упомянуть работы Дж. Мэдфорда [8], определившего коэффициенты диффузии CaO в расплаве муджиерита, и А. Хофмана [6, 7], получившего коэффициенты диффузии щелочных и щелочноземельных окислов в расплавах базальта и обсидиана.

Ранее нами [3, 4] были начаты систематические исследования диффузионного распределения компонентов при растворении различных минералов в водно-альбитовом расплаве при $P=500$ бар в температурном интервале $1000-1100^\circ C$. Содержание H_2O в расплаве порядка 1,7 вес. %. Водно-альбитовый расплав был выбран в качестве модели гранитной магмы, что позволяет использовать полученные данные в приложениях к природным процессам, протекающим в кислых магмах. Что же касается магм основного состава, например базальта, то для ориентировочных расчетов нами использованы зависимости коэффициентов диффузии от вязкости расплава, но подобные расчеты, естественно, не отличаются большой точностью. Здесь сказывается и разница в химических составах расплавов, т.е. проявляется зависимость коэффициентов диффузии от концентрации, и структурные различия диффузионных матриц.

Для получения более надежных значений коэффициентов диффузии главных петрогенных окислов в основных расплавах нами проведена серия экспериментов по растворению некоторых минералов в расплаве габбро-норита Чинейского габбро-норитового массива (Северное Забайкалье, Каларо-Удоканская структурно-формационная зона). Химический состав его (в вес. %) следующий:

SiO_2	44,90	CaO	10,76
Al_2O_3	14,76	MgO	4,18
Fe_2O_3	7,94	K_2O	0,67
FeO	10,15	Na_2O	2,56
MnO	0,17	П. п. п.	1,11
P_2O_5	0,12	Влага	0,20
TiO_2	1,78		

Эксперименты проводили по методике, разработанной нами ранее [3] и в принципе заключающейся в моделировании процесса диффузии в полубесконечное пространство с постоянной концентрацией диффундирующего компонента на границе расплав-контактный минерал, что достигалось постоянным контактом минерала — источника диффундирующего компонента с расплавом.

Практически опыт сводился к следующему. Предварительно наплавленное в Pt ампулах при $P-T$ условиях эксперимента стекло габбро-норита приводили в контакт с минералом, диффузия компонентов которого изучалась. Снаряженную таким образом ампулу выводили на нужную температуру. Продолжительность эксперимента фиксировалась от момента выхода на нужную температуру и до закалки. Подъем температуры от $T_{пл}$ до $T_{оп}$ занимал 10–15 мин, и, учитывая, что продолжительность опытов 3–24 ч, этим временем в расчетах пренебрегали.

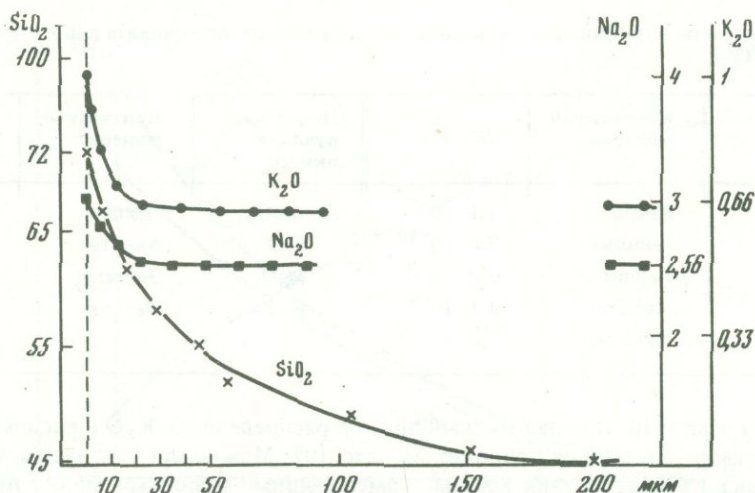


Рис. 1. Кривая диффузионного распределения SiO_2 (в вес. %) в расплаве габбро-норита при $P=1$ атм, $T=1300^\circ\text{C}$ и концентрирование (в вес. %) K_2O и Na_2O в приконтактной зоне

Для расчета использовали формулу, приведенную в работе [5]:

$$Q = 2 \Delta c \sqrt{\frac{D t}{\pi}},$$

где Q — количество продиффундировавшего вещества; t — продолжительность эксперимента; Δc — разность концентраций диффундирующего вещества на границе раздела и в расплаве; D — коэффициент диффузии.

Если в случае мономинеральной матрицы (альбитовый расплав) граничную концентрацию определяли из диаграмм состояния альбит—контактный минерал при P — T условиях проведения экспериментов, то при использовании в качестве диффузионной матрицы горной породы это стало невозможно, и граничные условия определяли только прямыми микросондовыми измерениями.

Эксперименты проводили в силитовой печи при температуре 1300°C и $P=1$ атм. Для выяснения влияния давления флюида сложного состава на подвижность окислов, по сравнению с таковой в сухом расплаве, проведена серия экспериментов по растворению кварца в расплаве габбро-норита при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 2$ кбар с использованием в качестве флюидов H_2O , 5 н. водного раствора HF и 3 н. водного раствора HCl . Эксперименты проводили на установке высокого газового давления в запаянных Pt ампулах при температуре 1200°C .

Так как ранее [4] были установлены различные формы растворения минералов: дифференциация по подвижностям окислов, составляющих минералы — силикаты щелочноземельных окислов (воластонит, энстатит, фаялит), и отсутствие дифференциации по подвижностям при растворении алюмосиликатов (анортит, нефелин), то было бы крайне интересно проследить за формами растворения тех же минералов в расплаве сложного состава. Поэтому в качестве контактных нами применялись минералы, использованные в экспериментах в водно-альбитовом расплаве.

Результаты экспериментов. На рис. 1 представлены кривые распределения SiO_2 , Na_2O , K_2O в приконтактной зоне при растворении кварца. В работе [4] было показано, что при растворении воластонита и энстатита в приконтактной зоне концентрируется SiO_2 расплава, и было высказано предположение, что в данном случае имеет место проявление кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава. Эксперименты, проведенные в расплаве габбро-норита, по нашему мнению, подтверждают это предположение. Здесь картина совершенно аналогичная: растворение кислого компонента (SiO_2) в основном расплаве приводит к понижению коэффициентов активностей основных компонентов, в данном случае K_2O , Na_2O . В расплаве возникает градиент химического потенциала этих окислов, приводящий к перераспределению их в расплаве и концентрированию в приконтактной зоне.

Коэффициенты диффузии различных окислов в расплаве габбро-норита при $P = 1$ атм, $T = 1300^\circ\text{C}$

Диффундирующий окисел	Контактный минерал	$D, \text{см}^2/\text{с}$	Диффундирующий окисел	Контактный минерал	$D, \text{см}^2/\text{с}$
SiO_2	Кварц	$1,1 \cdot 10^{-9}$	Al_2O_3	Лейцит	$5,0 \cdot 10^{-9}$
SiO_2	Анортит	$7,0 \cdot 10^{-10}$	CaO	Анортит	$7,0 \cdot 10^{-10}$
SiO_2	Лейцит	$5,0 \cdot 10^{-9}$	MgO	Энстатит	$3,6 \cdot 10^{-8}$
SiO_2	Энстатит	$4,1 \cdot 10^{-9}$	K_2O	Лейцит	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Al_2O_3	Анортит	$7,0 \cdot 10^{-10}$			

Следует заметить, что аналогичный пример распределения K_2O в расплаве базальта при растворении кварца приводит Х. Сато [9]. Можно предположить, что подобный эффект взаимодействия магмы с вмещающими породами может привести к концентрированию в приконтактных областях рудных компонентов, таких, как Fe_2O_3 , Cu_2O .

Значения коэффициентов диффузии SiO_2 , рассчитанные из кривых его распределения в диффузионной зоне, представлены в таблице.

На рис. 2 представлены кривые распределения в диффузионной зоне компонентов анортита. При растворении анортита мощность диффузионной зоны по всем компонентам одинакова, что свидетельствует о сохранении в расплаве стехиометрического соотношения между ними. Это объясняется, вероятно, проявлением гетеровалентного изоморфизма между растворяющимся минералом и плагиоклазом, входящим в состав габбро-норита. Аналогичная картина растворения наблюдается и при использовании в качестве контактного минерала нефелина.

При растворении лейцита, диффузия компонентов которого ранее нами не изучалась, стехиометрическое соотношение между его компонентами нарушается (рис. 3). Диффузионная зона SiO_2 и Al_2O_3 составляет 500 мкм, тогда как для K_2O она равна 3000 мкм, а их коэффициенты диффузии различаются почти на 3 порядка.

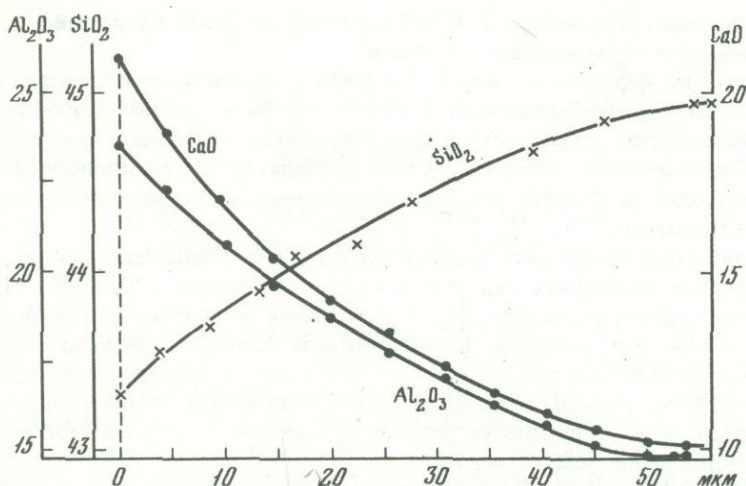
При растворении энстатита (рис. 4) происходит дифференциация его компонентов по подвижностям. Обе кривые распределения носят типичный диффузионный характер, а коэффициенты диффузии различаются на порядок (см. таблицу).

Эксперименты при $P_{\text{фл}} = 2$ кбар. Все результаты, полученные при $P = 1$ атм, т.е. в расплаве, не содержащем летучих компонентов, очень интересны, но не дают точного представления о подвижностях компонентов в природных условиях. Природные расплавы, содержащие летучие компоненты, характеризуются меньшими значениями вязкости и, следовательно, большей диффузионной подвижностью компонентов.

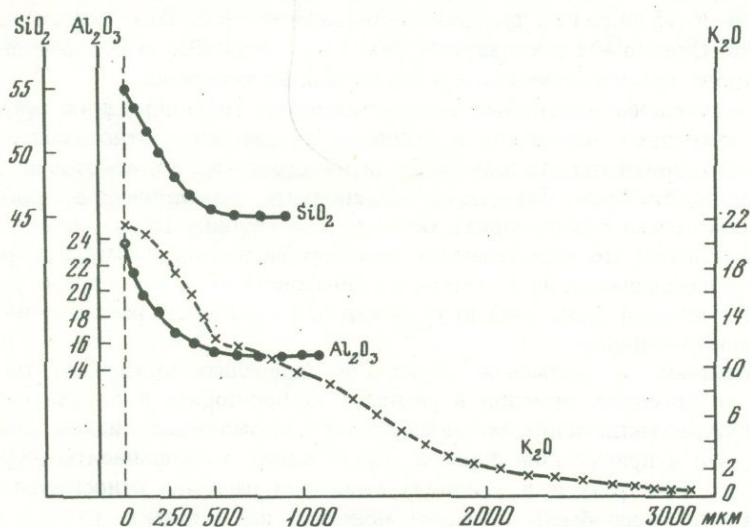
Нами проведена серия экспериментов для выяснения влияния давления флюида различного состава (H_2O , 5 н. водный раствор HF и 3 н. водный раствор HCl) на диффузионную подвижность при использовании кварца в качестве контактного минерала. Значения коэффициентов диффузии SiO_2 при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 2$ кбар, $T = 1200^\circ\text{C}$ в расплаве габбро-норита:

Состав флюида	$D, \text{см}^2/\text{с}$
H_2O	$4,1 \cdot 10^{-9}$
5 н. р-р HF	$4,7 \cdot 10^{-9}$
3 н. р-р HCl	$3,8 \cdot 10^{-9}$

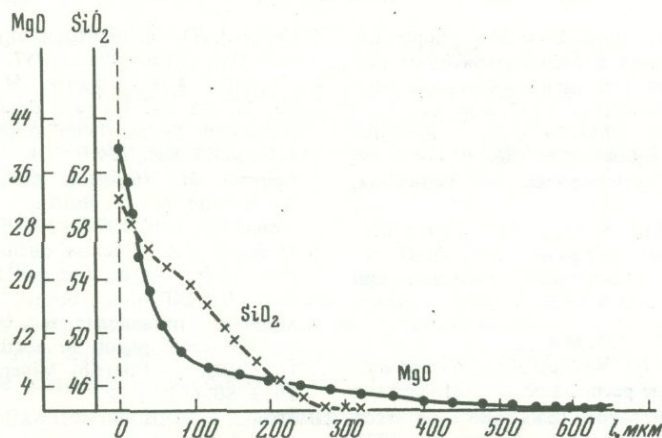
Интересно сравнить полученные экспериментальные значения D_{SiO_2} с коэффициентами диффузии кремнезема в том же расплаве при $P = 1$ атм. Летучие, как известно, сильно снижают вязкость расплавов, и именно этим, несмотря на более низкую температуру расплава (1200 против 1300°C в экспериментах при $P = 1$ атм),



Р и с. 2. Распределение компонентов анортита (в вес. %) вдоль диффузионной зоны в расплаве габбро-норита при $P = 1$ атм, $T = 1300^\circ C$



Р и с. 3. Распределение компонентов лейцита (в вес. %) вдоль диффузионной зоны в расплаве габбро-норита при $P = 1$ атм, $T = 1300^\circ C$



Р и с. 4. Распределение диффундирующих компонентов (в вес. %) на контакте расплава габбро-норита с энстатитом, $P = 1$ атм, $T = 1300^\circ C$

в силу известного соотношения $D = kT/6\pi\eta$ объясняется возрастание диффузионной подвижности кремнезема в 3,5–4 раза.

Разница в коэффициентах диффузии SiO_2 в зависимости от состава флюида не превышает 15% средней величины. В работе [4] было показано, что при определении коэффициентов диффузии по описанной выше методике ошибка составляет $\pm 30\%$. Следовательно, влияние состава флюида на диффузионную подвижность SiO_2 не выходит за пределы точности определения, и разницу полученных значений обсуждать не следует.

Все описанные выше эксперименты проводили в расплаве габбро-норита при незначительных перегревах над температурой ликвидуса ($20\text{--}30^\circ\text{C}$). При работе с водно-альбитовым расплавом [4] P – T условия экспериментов выбирали таким образом, чтобы его вязкость соответствовала вязкости гранитных расплавов в окололиквидусной области. Это делает возможным сравнение результатов и их приложение к природным процессам. Результаты наших экспериментов показали, что диффузионная подвижность различных окислов в расплаве габбро-норита на 1–1,5 порядка выше, чем в гранитном.

Растворение минералов в динамическом режиме. Все описанные выше эксперименты проводили в статических условиях, т.е. расплав и контактный минерал были неподвижны относительно друг друга. В этом и только в этом случае можно определить коэффициенты диффузии компонентов расплава, формы растворения минералов. Однако нет достоверных данных о масштабах массообменных процессов в природе, где имеет место и конвективный массоперенос.

Нами проведены поисковые эксперименты по моделированию процесса растворения некоторых минералов в условиях их движения относительно расплава.

Хотя эксперименты носили поисковый характер, но некоторые результаты достаточно достоверны. Так, таблетка анортита, составляющая приблизительно 10% объема стекла габбро-норита, опускаясь на глубину 10 мм, полностью растворяется. Учитывая, что в статических условиях за время опыта фронт растворения кристалла перемещается на 3–4 мкм, а в динамических за то же время растворяется таблетка толщиной 2 мм, можно утверждать, что скорость растворения возрастает примерно на 3 порядка.

Проведенные эксперименты позволили определить коэффициенты диффузии главных петрогенных окислов в расплаве габбро-норита и показать, что они на 1–1,5 порядка выше таковых, характерных для расплавов кислого состава; установлено, что в присутствии флюида ($P_{\text{фл}} = 2$ кабр) коэффициенты диффузии возрастают в 3,5–4 раза и в условиях движения расплава относительно минерала интенсивность массообмена возрастает примерно на 3 порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б. Диффузия воды и щелочей в водно-альбитовом расплаве. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI.
2. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Венецианов Е.В., Дорфман А.М. Диффузия воды в расплаве кремнезема. – *Геохимия*, 1975, № 8.
3. Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С., Лютов В.С. Коэффициенты диффузии SiO_2 , MgO и CaO в водноальбитовом расплаве при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500$ атм и $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. – Докл. АН СССР, 1976, 231, № 4.
4. Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С., Лютов В.С. Диффузионное распределение компонентов в водноальбитовом расплаве при ассимиляции минералов. – *Геохимия*, 1978, № 2.
5. Crank J. The mathematics of diffusion. London: Oxford Univ. Press, 1957.
6. Hofmann A.W., Magaritz M. Diffusion of Ca, Sr, Ba and Co in a Basalt melt: Implications for the geochemistry of the mantle. – *J. Geophys. Res.*, 1977, 82, p. 33.
7. Magaritz M., Hofmann A.W. Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian. – *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, 42, p. 6.
8. Medford G.A. Calcium diffusion in a magnurite melt. – *Can. J. Earth Sci.*, 1973, 10.
9. Sato H. Diffusion coronas around quartz xenocrysts in andezite and basalt from tertiary volcanic region in northeastern Shikoku, Japan. – *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1975, 50, p. 1.
10. Shaw H.R. Diffusion of H_2O in granitic liquids in geochemical transport and kinetics. Wash.: Carnegie Institution, 1974.

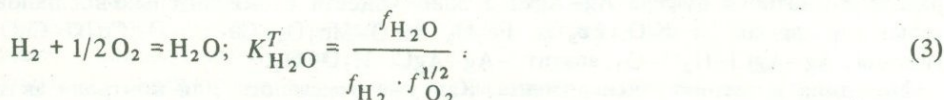
М.А. КОРЖИНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ БУФЕРА Ag–AgCl В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ЗНАЧЕНИЙ μ_{H_2}

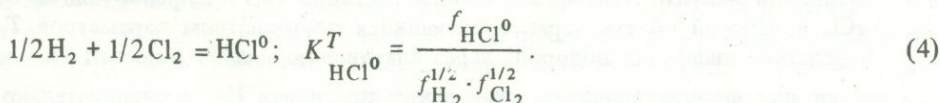
В последнее время в литературе рядом исследователей [1, 4, 5] неоднократно подчеркивалась роль хлора в природном процессе рудо- и минералообразования. В связи с этим для экспериментального изучения минеральных реакций с участием хлоридов в гидротермальном растворе впервые Ж.Д. Францем и Х.П. Эйгстером [10] была разработана и опробована методика буферирования активности недиссоциированной HCl^0 , которая позволяет поддерживать постоянным значение HCl^0 в эксперименте при заданных T и P . Буферирование активности (фугитивности) HCl^0 в гидротермальном растворе достигалось фиксацией активности ее составляющих: хлора — Cl_2 и водорода — H_2 . Постоянство активности хлора в процессе эксперимента осуществлялось с помощью пары Ag–AgCl, согласно уравнению



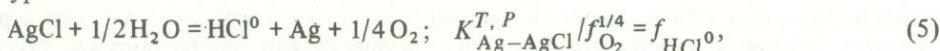
Активность водорода контролировалась стандартной водородной методикой [9, 13] с применением окислительно-восстановительных пар типа Ni–NiO:



Из выполнения условий (1)–(3) следует постоянство активности HCl^0 при заданных T и P :



Из уравнения

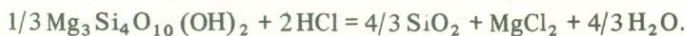


полученного подстановкой равенств (1) и (3) в уравнение (4), следует обратно пропорциональная зависимость между активностью кислорода (O_2) и активностью HCl^0 (активности металлического серебра, расплавленного AgCl и воды принимаются равными единице). Величина a_{HCl^0} оценивалась авторами данной методики согласно уравнению

$$a_{HCl^0}^{T,P} = m_{HCl^0}^{T,P} \quad (6)$$

по значениям закалочного рН, исходя из предположения об идеальности смешения H_2O-HCl^0 при высоких T и P . Уравнение (6) считалось справедливым в области T и P , где константа диссоциации HCl^0 незначительна ($< -2 \lg K$). Полученные таким образом значения a_{HCl^0} относительно хорошо согласуются с расчетными величинами. Расчеты были выполнены с использованием данных о свободных энергиях Гиббса. Выше рассмотренная методика была успешно применена указан-

ными авторами при изучении моновариантной реакции

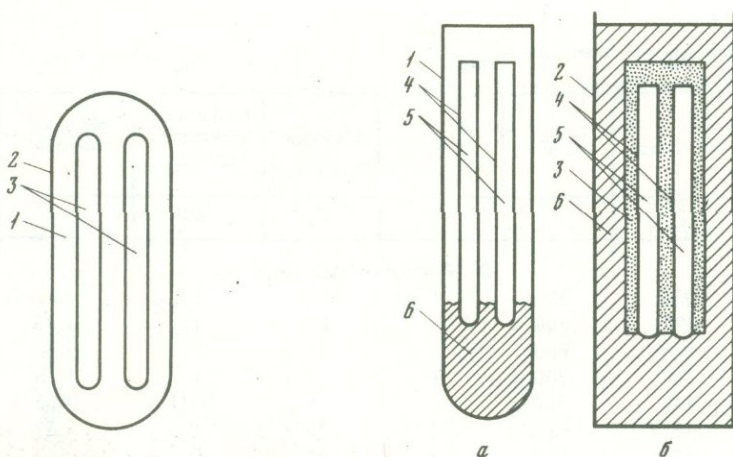


Несколько позже И. Чоу и Дж. Францем [8] кислотный буфер $\text{Ag}-\text{AgCl}$ с применением указанных выше окислительно-восстановительных пар был перекалиброван. Полученные новые данные a_{HCl^0} (по мнению авторов) отличаются от имеющих вследствие значительных температурных градиентов в бомбе высокого давления при первоначальных исследованиях.

Р. Поппом и Дж. Францем [11] данная методика использовалась для решения обратной задачи, т.е. по закалочным значениям a_{HCl^0} определялась величина химического потенциала водорода. Таким образом, ими были определены коэффициенты диффузии водорода через золотые мембраны при $T = 500-700^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар. И. Чоу и Х. Эйгстером [7] по этому же принципу была изучена бинарная система $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$ при $T = 700^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар. И. Чоу [6] опробовал описанную выше методику с применением окислительно-восстановительных пар $\text{Co}-\text{CoO}$, $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$ и кварц-магнетит-фаялитового (*Q-Mt-Fa*) водородного буфера. Значения a_{HCl^0} , создаваемые данным HCl -буфером при использовании всех перечисленных окислительно-восстановительных пар, находятся в интервале от $-0,2$ до $-1,8 \lg a_{\text{HCl}^0}$.

Существенным недостатком работы данного буфера, по мнению самих же авторов, являются слишком высокие значения a_{HCl^0} , создаваемые в процессе опыта. Целью данной работы является расширение действия HCl -буфера в область более низких значений a_{HCl^0} и опробование данного буфера на твердом апатитовом растворе, обладающем полной изоморфной смесимостью групп Cl^- и OH^- . Понижение a_{HCl^0} при заданных T , P может быть достигнуто путем применения окислительно-восстановительных пар с более высоким химическим потенциалом O_2 . Такими парами могут быть $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$. Ниже приводятся результаты, полученные при работе кислотного буфера $\text{Ag}-\text{AgCl}$ в совокупности с окислительно-восстановительными парами $\text{Ni}-\text{NiO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ в системах $\text{Ag}-\text{AgCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, апатит $-\text{Ag}-\text{AgCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$.

Методика и техника эксперимента. Как уже отмечалось, для контроля активности HCl^0 в процессе эксперимента при заданных T , P необходимо поддерживать постоянными активности хлора и водорода. Это достигалось помещением заваренной платиновой ампулы, содержащей водные растворы HCl и буферирующую пару $\text{Ag}-\text{AgCl}$, в рабочий объем, характеризующийся постоянством параметров T , P , μ_{H_2} . Вследствие диффузии водорода через платиновую ампулу в последней также создавался вполне определенный химический потенциал H_2 , а следовательно, и вполне определенные значения a_{HCl^0} . На рис. 1 представлена общая схема ведения опытов. Помещая одновременно в рабочий объем две платиновые ампулы с различными исходными концентрациями HCl , осуществляли, таким образом, подход к равновесию из области как высоких, так и низких значений a_{HCl^0} . Режим водорода поддерживался по обычной двухампульной методике (рис. 2, а) при температуре $500-600^\circ\text{C}$ с применением водородных буферов $\text{Ni}-\text{NiO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$. При температуре 700°C и при использовании водородного буфера $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ схема опытов была несколько модифицирована (см. рис. 2, б). Изменение схемы опытов обусловлено, с одной стороны, увеличением скорости диффузии водорода при высокой температуре ($> 600^\circ\text{C}$) через золотую ампулу и интенсивным его поглощением стенками автоклавов, с другой стороны, значительной диффузией меди в золото и тем самым снижением ее химического потенциала в растворе. Все это приводило к возникновению систем, неравновесных по химическому потенциалу водорода, к нестабильности и занижению получаемых результатов a_{HCl^0} . Только применение схемы опытов, изображенной на рис. 2, б, для высокой температуры и для буфера $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ дало надежные и воспроизводимые результаты. Следует отметить, что занижение значений a_{HCl^0} наблюдалось



Р и с. 1. Принципиальная схема опыта

1 — рабочий объем, характеризующийся постоянством T , P , μ_{H_2} ; 2 — изолирующая оболочка; 3 — фиксаторы активности HCl^0

Р и с. 2. Схема ведения опыта

a — при $T = 500-600^\circ C$ с применением окислительно-восстановительных пар $Ni-NiO$, $MnO-Mn_2O_4$, $Fe_3O_4-Fe_2O_3$, Cu_2O-CuO ; *б* — при $T = 700^\circ C$ для всех окислительно-восстановительных пар, в том числе и для $Cu-Cu_2O$ во всем изучаемом диапазоне температур

1 — герметичная Au ампула; 2 — открытый медный пенал; 3 — перфорированная оболочка из инертного к окислению металла; 4 — Pt ампулы; 5 — $Ag-AgCl-H_2O-HCl$; 6 — буфер μ_{H_2} (окислительно-восстановительная пара)

также у И. Чоу и Дж. Франца [8] в одной из серий экспериментов при температуре $700^\circ C$ с использованием буферующих пар $Ni-NiO$, $Fe_3O_4-Fe_2O_3$. Перед опытами, чтобы убрать влияние растворимости водорода в стенках автоклавов, последние подвергались предварительному прогреву при заданных T , P в присутствии выбранного водородного буфера.

Опыты по определению a_{HCl^0} вели в платиновых ампулах диаметром 3 мм общим объемом $0,25-0,32 \text{ см}^3$. Закалочный раствор отбирали калиброванной пипеткой $0,1 \pm 0,0005 \text{ см}^3$ и разбавляли дистиллированной водой объемом $0,966 \text{ см}^3$. Разбавление, как правило, составляло $1:10 - 1:20$. В разбавленном растворе с помощью стеклянного электрода на приборе марки рН-340 определяли закалочный рН, который с учетом коэффициентов активности HCl [3] и значений объемов извлекаемого ($V_{извл}$) и разбавленного ($V_{разб}$) пересчитывали на m_{HCl^0} по следующему соотношению:

$$m_{HCl^0}^{извл} = \frac{a_{H^+}^{разб} \cdot V_{разб}}{\gamma_{HCl}^{разб} \cdot V_{извл}} \quad (7)$$

Ошибка определения, как правило, составляла $0,02-0,04 \lg m_{HCl^0}$. Равновесие в процессе опыта считалось достигнутым, если значения закалочной m_{HCl^0} в параллельных ампулах не отличались более чем на $0,04-0,06 \lg m_{HCl^0}$.

Все опыты вели по обычной автоклавной методике в автоклавах объемом 50 и 80 см^3 в двухобмоточных безградиентных печах. Режим температуры осуществляли ручной регулировкой с точностью $\pm 5^\circ C$. Давление задавали заполнением автоклава водой с учетом ее $P-V-T$ свойств, отклонение не превышало 10% желаемой величины.

Результаты эксперимента. Опыты по изучению работоспособности кислотного буфера $Ag-AgCl$ вели с применением окислительно-восстановительных пар $Ni-NiO$,

Таблица 1

Экспериментальные значения m_{HCl}^0

№ пп	№ опыта	T, °C	P, қбар	t, сутки	Исходные значения $-\lg m_{\text{HCl}}$	pH закалочный	$-\lg m_{\text{HCl}}^0$
1	2	3	4	5	6	7	8
Ni-NiO-Ag-AgCl-H ₂ O							
1	334	500	1	10	1	1,65	0,39
2	475	600	1	13	1	1,38	0,05
3	476	600	1	13	0	1,46	0,04
4	519	700	1	9	1	1,29	-0,11
5	430	700	1	6	H ₂ O	1,65	0,31
6	457	610	2	23	1	1,52	0,36
7	458	610	2	23	0	1,63	0,33
8	486	600	2	13	0	1,54	0,36
9	446	700	2	12	H ₂ O	1,43	0,09
10	521	700	2	9	1	1,49	0,38
11	522	700	2	9	0	1,79	0,28
MnO-Mn ₃ O ₄ -Ag-AgCl-H ₂ O							
12	337	500	1	30	2	2,64	1,39
13	505	600	1	14	2	2,47	1,16
14	506	600	1	14	1	2,29	1,15
15	487	700	1	8	2	2,16	0,91
16	498	700	1	8	1	2,10	0,89
17	537	600	2	14	2	2,50	1,41
18	538	600	2	14	1	2,94	1,43
19	501	700	2	14	1,5	2,24	1,15
20	502	700	2	14	0,5	2,13	1,13
Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ O ₃ -Ag-AgCl-H ₂ O							
21	103	500	1	6	H ₂ O	2,66	1,42
22	134	500	1	6	H ₂ O	2,36	1,30
23	438	600	1	14	H ₂ O	2,46	1,18
24	439	600	1	14	1	2,90	1,15
25	479	600	1	13	2	2,24	1,17
26	480	600	1	13	1	2,23	1,14
27	541	700	1	10	2	2,56	1,60
28	542	700	1	10	2	2,18	1,05
29	434	600	2	14	H ₂ O	2,78	1,46
30	435	600	2	14	1	2,50	1,41
31	545	700	2	10	2	2,34	1,72
32	546	700	2	10	0,8	2,37	1,74
33	443	700	2	12	1	2,80	1,30
Cu-Cu ₂ O-Ag-AgCl-H ₂ O							
34	449	500	1	21	H ₂ O	3,47	2,50
35	418	600	1	10	H ₂ O	3,38	2,33
36	419	600	1	10	1	3,25	2,28
37	465	600	1	23	H ₂ O	3,27	2,05
38	466	600	1	23	1	3,29	2,04
39	549	600	1	14	H ₂ O	2,98	2,00
40	550	600	1	14	1,5	3,10	1,99
41	513	700	1	9	H ₂ O	3,45	2,35
42	557	700	1	13	H ₂ O	2,82	1,65
43	558	700	1	13	1,4	2,78	1,63
44	423	600	2	10	1	3,60	2,42
45	494	600	2	13	2	3,15	2,17
46	553	600	2	14	H ₂ O	3,27	2,20
47	517	700	2	9	H ₂ O	3,36	2,24

Т а б л и ц а 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Cu—Cu ₂ O—Ag—AgCl—H ₂ O							
48	518	700	2	9	1	3,25	2,19
49	561	700	2	13	H ₂ O	3,03	1,84
Cu ₂ O—CuO—Ag—AgCl—H ₂ O							
50	251	500	1	10	2	5,54	4,46
51	483	600	1	13	H ₂ O	5,50	4,50
52	484	600	1	13	2	5,60	4,38
53*	373	600	1	10	H ₂ O	—	4,50
54*	386	700	1	10	H ₂ O	—	4,20
55	384	600	2	6	H ₂ O	5,70	4,30
56*	377	700	2	16	2	—	4,40

* Замеры pH проведены в неразбавленных растворах.

Примечание. № 1—3, 5—8, 10—27, 29—32, 35—38, 41, 44, 47, 48, 51, 52 — схема опыта представлена на рис. 2, а; № 4, 9, 28, 33, 34, 39, 40, 42, 43, 45, 46, 49, 50, 53—56 — схема опыта представлена на рис. 2, б.

Fe₃O₄—Fe₂O₃, MnO—Mn₃O₄, Cu—CuO, Cu₂O—CuO в интервале температур 500—700°C при давлении 1—2 кбар. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

В табл. 2 представлены расчеты фугитивности HCl⁰ для пяти водородных буферов в интервале температур 600—1000°C. Расчеты выполнены при последовательном решении уравнений (1)—(4) относительно свободной энергии Гиббса. Поправку по давлению рассчитывали по значениям мольных объемов, исходя из предположения о несжимаемости твердых фаз и расплавленного AgCl. В расчетах допускалось идеальное смешение реальных газов. Полученные таким образом значения фугитивности HCl⁰ пересчитывали, согласно уравнению Рауля, на ее активности, выраженные в моляльностях по следующему соотношению:

$$a_{\text{HCl}^0} = m_{\text{HCl}^0} = X_{\text{HCl}^0} \cdot 55,5 = \frac{f_{\text{HCl}^0}^{\text{см}} \cdot 55,5}{f_{\text{HCl}^0}^*} = \frac{f_{\text{HCl}^0}^{\text{см}} \cdot 55,5}{P_{\text{HCl}^0}^* \cdot \gamma_{\text{HCl}^0}^*}, \quad (8)$$

где $f_{\text{HCl}^0}^{\text{см}}$ — фугитивность HCl⁰ в смеси; $f_{\text{HCl}^0}^*$, $P_{\text{HCl}^0}^*$, $\gamma_{\text{HCl}^0}^*$ — фугитивность, давление; коэффициент активности, относящиеся к чистой HCl⁰.

Следует указать, что расчеты, выполненные Дж. Францем и Х. Эйгестером [10], относятся к системам с высокими значениями f_{H_2} . Отсюда возникала необходимость вводить соответствующие поправки на значения f_{H_2} , f_{HCl^0} , связанные с изменением $f_{\text{H}_2\text{O}}$, из-за их присутствия в системах в значительных количествах. В их расчетах также допущены некоторые неточности. В частности, не соблюдается постоянство констант равновесий уравнений (3), (4) при заданных T , P для различных окислительно-восстановительных пар. В то же время привлекает внимание постоянство величины f_{O_2} при различных кислородных буферах для одинаковых T , P .

На рис. 3, а—д нанесены теоретические и полученные значения a_{HCl^0} . На рис. 3, д указаны пределы точности теоретических расчетов, вычисленные суммированием неопределенностей в значениях свободной энергии. Ошибка для других теоретических кривых имеет такую же величину.

Т а б л и ц а 2

Теоретический расчет $a_{\text{HCl}}^0 = m_{\text{HCl}}^0$

$T, ^\circ\text{K}$	$P, \text{кбар}$	$-\lg f_{\text{O}_2}$	$\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg f_{\text{H}_2}$	$-\lg f_{\text{Cl}_2}$	$\lg f_{\text{HCl}}^0$	$\lg \gamma_{\text{HCl}}^*$	$\lg a_{\text{HCl}}^0$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ni-NiO-Ag-AgCl-H ₂ O								
600	1	31,968	2,176	-0,464	16,060	0,269	0,009	0,996
700	1	26,085	2,521	-0,020	13,058	0,821	0,041	0,476
800	1	21,687	2,714	0,257	10,952	1,147	0,060	0,168
900	1	18,274	2,829	0,467	9,442	1,325	0,079	0,009
1000	1	15,549	2,893	0,606	8,100	1,518	0,102	-0,161
600	2	31,892	2,322	-0,365	15,792	0,452	0,183	1,288
700	2	26,020	2,687	0,113	12,825	1,013	0,195	0,179
800	2	21,630	2,914	0,428	10,694	1,362	0,204	0,399
900	2	18,223	3,057	0,670	9,204	1,546	0,217	0,228
1000	2	15,503	3,144	0,833	7,900	1,732	0,230	0,055
MnO-Mn ₃ O ₄ -Ag-AgCl-H ₂ O								
600	1	26,700	2,176	-3,107	16,060	-1,053	0,009	2,318
700	1	21,174	2,571	-2,476	13,057	-0,397	0,041	1,694
800	1	16,784	2,714	-2,194	10,952	-0,078	0,060	1,394
900	1	13,470	2,829	-1,935	9,442	0,129	0,079	1,210
1000	1	10,816	2,893	-1,761	8,100	0,335	0,102	1,023
600	2	26,572	2,322	-3,025	15,792	-0,878	0,183	2,618
700	2	21,064	2,687	-2,365	12,825	-0,226	0,195	1,978
800	2	16,688	2,914	-2,043	10,694	0,126	0,204	1,544
900	2	13,384	3,057	-1,750	9,204	0,336	0,217	1,438
1000	2	10,740	3,144	-1,548	7,900	0,541	0,230	1,245
Fe ₃ O ₄ -Fe ₂ O ₃ -Ag-AgCl-H ₂ O								
600	1	26,834	2,176	-3,040	16,060	-1,019	0,009	2,284
700	1	20,810	2,521	-2,653	13,058	-0,456	0,041	1,782
800	1	16,264	2,714	-2,454	10,952	-0,208	0,060	1,524
900	1	12,628	2,829	-2,356	9,442	-0,086	0,079	1,421
1000	1	9,762	2,893	-2,288	8,100	0,072	0,102	1,286
600	2	26,800	2,322	-2,911	15,792	-0,821	0,183	2,560
700	2	20,793	2,687	-2,501	12,825	-0,294	0,195	2,046
800	2	16,241	2,914	-2,266	10,694	0,015	0,204	1,761
900	2	12,607	3,057	-2,138	9,204	0,142	0,217	1,632
1000	2	9,744	3,144	-2,046	7,900	0,293	0,230	1,494
Cu-Cu ₂ O-Ag-AgCl-H ₂ O								
600	1	21,552	2,176	-5,681	16,060	-2,340	0,009	3,605
700	1	17,431	2,521	-4,347	13,056	-1,333	0,041	2,630
800	1	14,358	2,714	-3,407	10,952	-0,685	0,060	2,000
900	1	11,981	2,829	-2,679	9,442	-0,246	0,079	1,581
1000	1	10,091	2,893	-2,123	8,100	0,154	0,102	1,204
600	2	21,381	2,322	-5,620	16,792	-2,176	0,183	3,915
700	2	17,284	2,687	-4,255	12,825	-1,172	0,195	2,923
800	2	14,229	2,914	-3,272	10,694	-0,488	0,204	2,249
900	2	11,866	3,057	-2,508	9,204	-0,044	0,217	1,817
1000	2	9,988	3,144	-1,924	7,900	0,348	0,230	1,438
Cu ₂ O-CuO-Ag-AgCl-H ₂ O								
600	1	13,166	2,176	-9,874	16,060	-4,436	0,009	5,701
700	1	9,713	2,521	-8,206	13,056	-3,262	0,041	4,560
800	1	7,198	2,714	-6,987	10,962	-2,475	0,060	3,791
900	1	5,149	2,829	-6,095	9,442	-1,956	0,079	3,291

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu ₂ O—CuO—Ag—AgCl—H ₂ O								
1000	1	3,575	2,893	-5,381	8,100	-1,475	0,102	2,833
600	2	13,153	2,322	-9,734	15,792	4,233	0,183	5,972
700	2	9,702	2,687	-8,046	12,826	-3,067	0,195	4,819
800	2	7,128	2,914	-6,823	10,694	-2,264	0,204	4,024
900	2	5,140	3,057	-5,872	9,204	-1,725	0,217	3,499
1000	2	3,567	3,144	-5,195	7,900	-1,252	0,230	3,039

Примечание. Данные о свободных энергиях Гиббса для расчета f_{O_2} , f_{H_2} , f_{HCl^0} — по [12]; f_{Cl_2} , $\gamma_{HCl^0}^*$ — по [10]; f_{H_2O} — по [2].

Как видно из приведенных диаграмм, хорошая сходимость теоретических и практических значений a_{HCl^0} получена при применении никель-бунзенитового и марганцевого буферов (MnO—Mn₃O₄) (см. рис. 3, а, б). Несколько хуже сходимость при использовании магнетит-гематитового и медного (Cu—Cu₂O) буферов (см. рис. 3, в, г). Полученные данные при никель-бунзенитовом, магнетит-гематитовом и марганцевом буферах хорошо согласуются с последними значениями И. Чоу и Дж. Франца [8, 6]. Привлекает внимание существенное различие теоретических и полученных значений a_{HCl^0} для медного буфера высшего порядка окисления (Cu₂O—CuO) (см. рис. 3, д). Столь сильное различие результатов объясняется, по-видимому, явлениями, происходящими при закалке опытов с низкими значениями a_{HCl^0} ($< -3 \lg a_{HCl^0}$). Одной из возможных реакций при снижении температуры может быть взаимодействие HCl⁰ с металлическим серебром, поскольку равновесные значения a_{HCl^0} для низких температур меньше, чем для высоких. Подтверждением такого объяснения является постоянство величины закалочной m_{HCl^0} для различных температур и давлений. Ниже приведены уравнения температурной зависимости $\lg a_{HCl^0}$ для различных окислительно-восстановительных пар при давлениях 1 кбар (P) и 2 кбар (P')

$$\text{Ni—NO: } \lg a_{HCl^0}^P = -\frac{1804}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 1,994; \quad \lg a_{HCl^0}^{P'} = -\frac{1767}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 1,706;$$

$$\text{MnO—Mn}_3\text{O}_4: \lg a_{HCl^0}^P = -\frac{1765}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 0,962; \quad \lg a_{HCl^0}^{P'} = -\frac{1842}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 0,723;$$

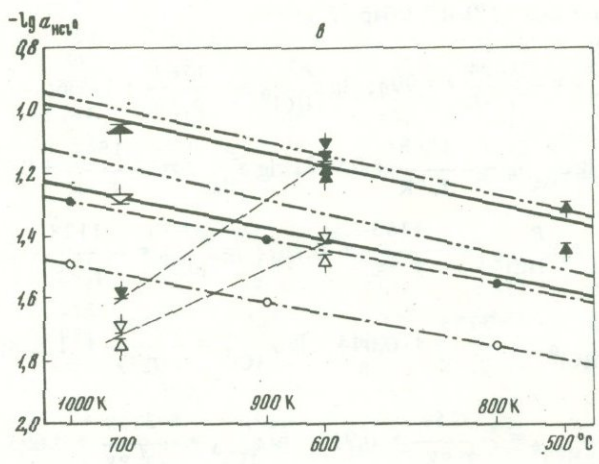
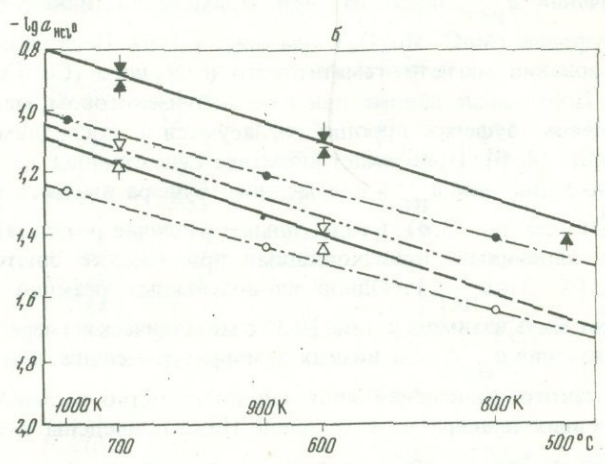
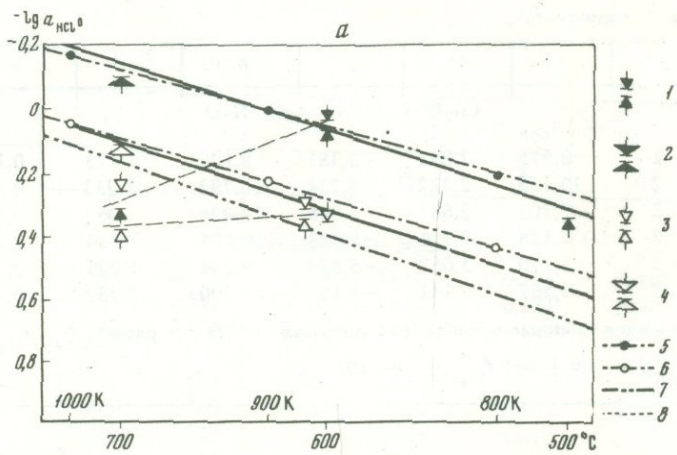
$$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_2\text{O}_3: \lg a_{HCl^0}^P = -\frac{1165}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 0,167; \quad \lg a_{HCl^0}^{P'} = -\frac{1128}{T, \text{ }^\circ\text{K}} - 0,121;$$

$$\text{Cu—Cu}_2\text{O: } \lg a_{HCl^0}^P = -\frac{3195}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 0,644; \quad \lg a_{HCl^0}^{P'} = -\frac{3083}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 1,338;$$

$$\text{Cu}_2\text{O—CuO: } \lg a_{HCl^0}^P = -\frac{3759}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 0,913; \quad \lg a_{HCl^0}^{P'} = -\frac{3759}{T, \text{ }^\circ\text{K}} + 0,693.$$

Последняя зависимость выведена по теоретическим значениям a_{HCl^0} . Все уравнения справедливы для температур $> 730^\circ\text{K}$ (точка плавления AgCl).

Приложения и выводы. Для подтверждения работоспособности HCl-буфера в широком диапазоне значений a_{HCl^0} нами использовался твердый апатитовый раствор, обладающий полной изоморфной смесимостью групп OH⁻, Cl⁻. Обменная



Р и с. 3. Значения a_{HClO} в системах

a - Ag-AgCl-H₂O-Ni-NiO; *б* - Ag-AgCl-H₂O-MnO-Mn₃O₄; *в* - Ag-AgCl-H₂O-Fe₃O₄-Fe₂O₃; *г* - Ag-AgCl-H₂O-Cu-Cu₂O; *д* - Ag-AgCl-H₂O-Cu₂O-CuO

1 - $P = 1$ кбар, схема опыта на рис. 2,а; 2 - $P = 1$ кбар, схема опыта на рис. 2,б; 3 - $P = 2$ кбар, схема опыта на рис. 2,а; 4 - $P = 2$ кбар, схема опыта на рис. 2,б; 5 - расчетные значения a_{HClO} , $P = 1$ кбар; 6 - расчетные значения a_{HClO} , $P = 2$ кбар; 7 - экспериментальные данные И. Чоу и Дж. Франца [8, 6]; 8 - погрешность теоретического значения a_{HClO}

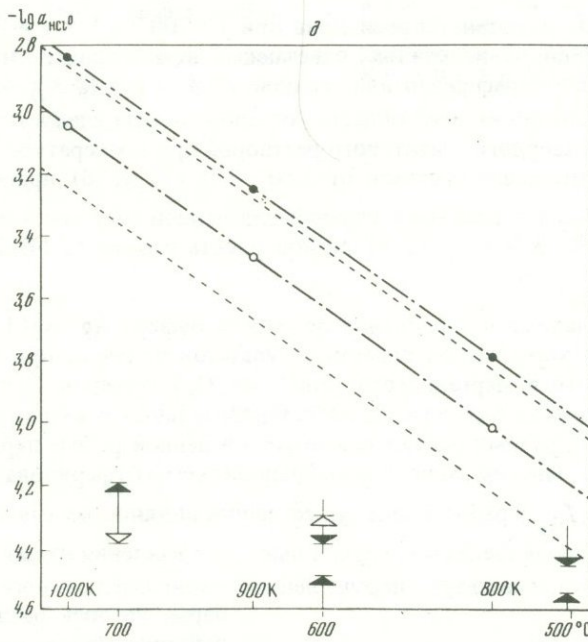
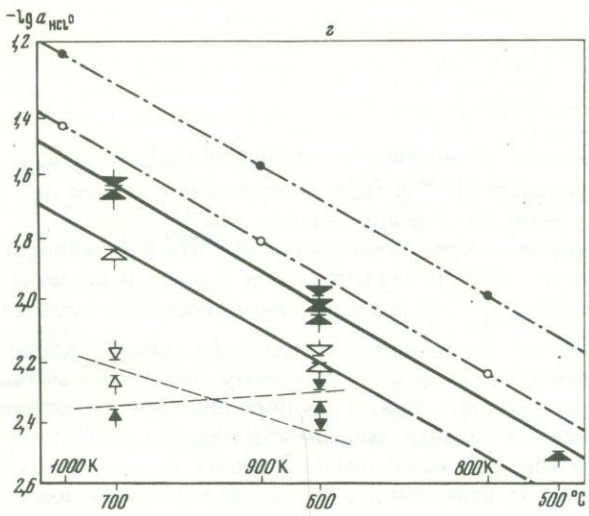
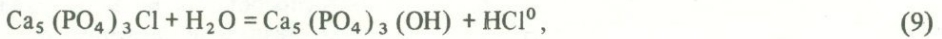


Рис. 3 (окончание)

реакция между крайними членами этого твердого раствора записывается так:



откуда

$$K_P^{T, P} = \frac{[\text{HCl}] \cdot [\text{OH} - Ap]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{Cl} - Ap]}, \quad (10)$$

а для константы распределения:

$$K_D^{T, P} = \frac{X_{\text{HCl}^0} \cdot X_{\text{OH} + An}}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{Cl} - An}}. \quad (11)$$

или

$$\frac{X_{\text{Cl-An}}}{X_{\text{OH-An}}} = K_D^{T,P} \cdot \frac{X_{\text{HCl}^0}}{X_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (12)$$

т.е. хлористость апатита, определяемая отношением $X_{\text{Cl-An}}/X_{\text{OH-An}}$, является функцией от активности HCl^0 в гидротермальном растворе при заданных T, P , где активность воды равна единице или близка к ней.

Изучение зависимости между хлористостью апатита и активностью HCl^0 проводилось при температуре 700° и давлениях 1 и 2 кбар. В процессе эксперимента осуществлялся контроль a_{HCl^0} и реализовывался подход к равновесию со стороны как хлоридного, так и гидроксил-apatитового минала. Хлористость апатита определяли рентгеновским методом по угловому положению максимума отражения (310), смещение которого прямо пропорционально изменению хлористости апатита. Прямо пропорциональная зависимость между указанными выше величинами была подтверждена анализами, выполненными на электронном микронзонде.

На диаграмму (рис. 4) нанесены результаты изучения зависимости хлористости апатита от величины a_{HCl^0} . Полученные экспериментальные значения в интервале составов 6–98 мол. % хлористости апатита при $T=700^\circ\text{C}$, $P=1$ и 2 кбар хорошо описываются линейной зависимостью, отвечающей в выбранных логарифмических координатах константе распределения, равной $-3,52 \pm 0,1 \lg K_D$. Из постоянства константы распределения во всей области составов апатита следует: а) идеальность как водного, так и твердого апатитового растворов при температуре 700°C и давлениях 1–2 кбар в интервале составов от 0 до $-3 \lg a_{\text{HCl}^0}$; б) правильность предположения о влиянии закалочных явлений для данной системы в области низких значений a_{HCl^0} ($< -3 \lg a_{\text{HCl}^0}$); в) достоверность работы HCl -буфера в области низких значений μ_{H_2} .

Обобщая проделанные исследования по работе буфера Ag-AgCl , следует отметить, что наиболее хорошая сходимость результатов получена при использовании никель-бунзенитового и марганцевого ($\text{MnO-Mn}_3\text{O}_4$) буферов. Это указывает на более высокие скорости окислительно-восстановительных реакций этих буферных пар по сравнению с другими рассматриваемыми в данной работе парами. Истинные значения a_{HCl^0} во многом зависят от выбранной схемы буферирования μ_{H_2} , так как на величину f_{H_2} в рабочей зоне существенное влияние оказывает поглощение или выделение водорода стенками сосудов высокого давления на никелевой основе.

Таким образом, используя перечисленные окислительно-восстановительные пары, удалось расширить область действия кислотного буфера Ag-AgCl от 0 до $-4 \lg a_{\text{HCl}^0}$. С помощью твердого апатитового раствора была подтверждена его работоспособность во всем указанном диапазоне значений a_{HCl^0} . HCl -буфер может успешно применяться для решения петрологических задач в области низких значений активностей HCl^0 .

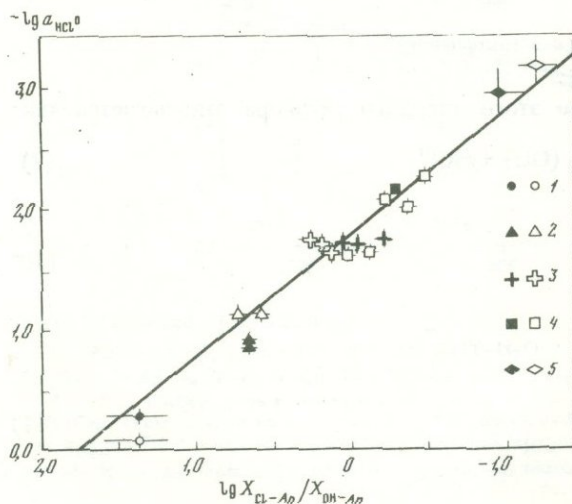


Рис. 4. Зависимость хлористости апатита от активности HCl^0 , $K_D = 3,3 \cdot 10^{-4}$, $P = 1-2$ кбар
1 - Ni-NiO; 2 - MnO-Mn₃O₄; 3 - Fe₃O₄-Fe₂O₃; 4 - Cu-Cu₂O; 5 - Cu₂O-CuO

ЛИТЕРАТУРА

1. Комаров П.В. Фтор, хлор и бор как элементы-индикаторы при геологических поисках. — Геол. рудн. месторожд., 1965, № 3.
2. Мельник Ю.П. Справочник. Киев: Наукова думка, 1972.
3. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1962, т. 3.
4. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977.
5. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975.
6. Chou I.M. Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor. — Amer. Miner., 1978, 63, N 7, 8.
7. Chou I.M., Eugster H.P. A sensor for hydrogen fugacities at elevated P and T using and applications. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1976, 57, p. 340.
8. Chou I.M., Frantz J.D. Recalibration of Ag—AgCl acid buffer at elevated pressures and temperatures. — Amer. J. Sci., 1977, 277, p. 1067—1072.
9. Fugster H.P., Skippen G.B. Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria. — In: Researches in geochemistry. N.Y., 1967, 2, p. 492—520.
10. Frantz J.D., Eugster H.P. Acid-base buffers: use of Ag—AgCl in the experimental control of solution equilibria at elevated pressures and temperatures. — Amer. J. Sci., 1973, 273, p. 268—286.
11. Popp R., Frantz J.D. Diffusion of hydrogen in gold. — Annu. Rept. Director Geophys. Laboratory. Wash.: Carnegie Institution, 1976/1977.
12. Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K (25,0°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. — U.S. Geol. Surv. Bull., 1968, 1259, p. 256.
13. Shaw H.R. Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments. — In: Researches in geochemistry. N.Y., 1967, 2, p. 521—541.

Л.Д. КУРШАКОВА

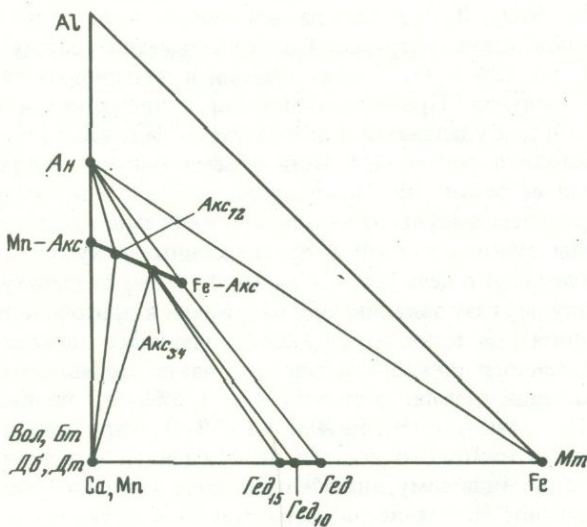
УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ФЕРРОАКСИНИТА

Аксинит, нередко сопровождающий известковые скарны и разнообразное оруденение, возникает, как и эпидот, в конце скарновой и в постскарновую стадию, на месте алюмосиликатных пород, обогащенных кальцием. В разных геологических условиях и в связи с различным оруденением встречается аксинит разного состава по соотношению Fe и Mn. Выяснение условий образования аксинита определенного состава позволит определить физико-химические параметры, обусловившие отложение того или другого полезного компонента, пространственно и генетически связанного с аксинитовой минерализацией. Проведенные исследования показали, что аксинитовая минерализация формируется в широком диапазоне температуры и геохимических условий и нередко в тесной связи с разнообразным оруденением — железа, меди, полиметаллов, олова и марганца. При этом закономерно изменяются как минеральные парагенезисы, так и состав аксинита. Так, марганцовистые аксиниты нередко сопровождают оловянное и полиметаллическое оруденение, а железистые аксиниты более характерны для месторождений меди и железа.

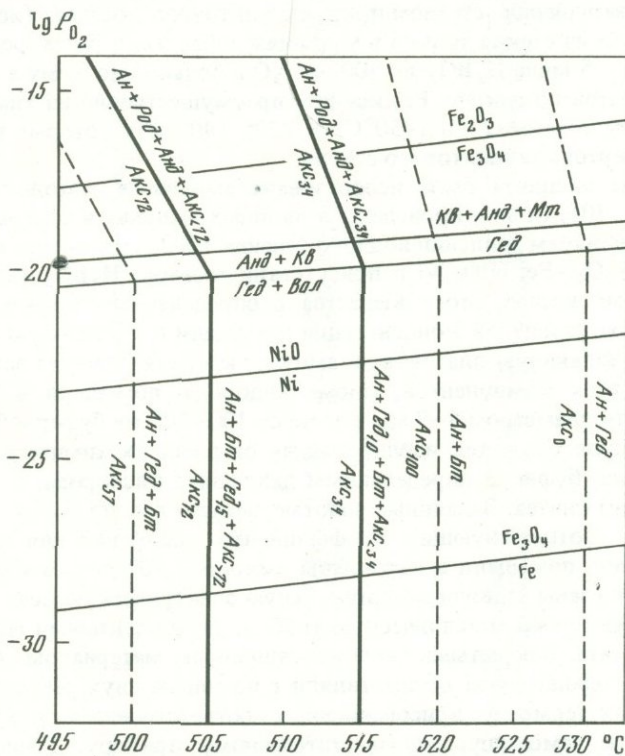
Положение поля стабильности Fe-аксинита в зависимости от температуры и давления кислорода предположительно установлено расчетным путем с использованием метода диаграмм химических потенциалов. Для определения поля стабильности железистого аксинита на диаграмме химических потенциалов O_2 и H_2O рассчитаны реакции моновариантных равновесий пятиминеральных парагенезисов аксинита. Полученное расчетное поле стабильности Fe-аксинита, оконтуренное линиями его разложения, в разных парагенезисах расположено в широких пределах по температуре и давлению кислорода [5], преимущественно в окислительно-восстановительных условиях, характерных для волластонит-геденбергитовой ассоциации.

Гидротермальное разложение природного аксинита разного состава по соотношению железа и марганца из Дальнегорского и Ак-Архарского месторождений показало, что температурная вариация линий стабильности аксинитов с марганцовистостью $\left(m = \frac{Mn}{Mn+Fe+Mg} \cdot 100\%\right)$, равной 0, 34, 72, 100, при концентрации борной кислоты в растворах, равной 0,8 моль/1000 г H_2O , незначительна — в пределах 500–530°C. При этом $Акс_{34}$ разлагается на ассоциацию $Ан+Гед_{10}+Бт$ при температуре 515°C, а $Акс_{72}$ — на ассоциацию $Ан+Гед_{15}+Бт$ при температуре 505±5°C. Если представить составы Fe- и Mn-аксинитов и их ассоциаций на треугольной схеме Al-Fe-(Ca, Mn) (рис. 1), то видно, что аксинит крайне железистого состава ($Акс_0$, или Fe- $Акс$) расположен на прямой, соединяющей составы анортита и чисто железистого геденбергита. Реакция между ними имеет следующий вид: $Ca_2FeAl_2BO(Si_2O_7)_2OH = CaAl_2Si_2O_8 + CaFeSi_2O_6 + 0,5B_2O_3 + 0,5H_2O$, т.е. Fe- $Акс = Ан + Гед + 0,5B_2O_3 + 0,5H_2O$. Аксинит крайне марганцовистого состава ($Акс_{100}$, или Mn- $Акс$) на треугольной диаграмме попадает на прямую, соединяющую составы анортита и бустамита: $Ca_2MnAl_2BO(Si_2O_7)_2OH = CaAl_2Si_2O_8 + CaMnSi_2O_6 + 0,5B_2O_3 + 0,5H_2O$, т.е. Mn- $Акс = Ан + Бт + 0,5B_2O_3 + 0,5H_2O$. Линии разложения аксинита разного состава показаны на графике $lgP_{O_2}-T$ (рис. 2).

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Аб* — альбит; *Акс* — аксинит; *Акс₃₄* — аксинит с марганцовистостью 34; *Fe-Акс* — ферроаксинит; *Mn-Акс* — манганоаксинит; *Анд* — андрадит; *Ан* — анортит; *Бт* — бустамит; *Вол* — волластонит; *Вон* — вонсенит; *Гед* — геденбергит; *Гед₁₅* — геденбергит с марганцовистостью 15; *Дб* — данбуриг; *Дт* — датолит; *Дюм* — дюмортьерит; *Кв* — кварц; *Мт* — магнетит; *Фгб* — феррогидроборацит.



Р и с. 1. Диаграмма Al-Fe-(Ca, Mn) для парагенезисов железо-марганцевых аксинитов



Р и с. 2. Линии разложения аксинита разного состава на диаграмме $\lg P_{O_2}-T$

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований по синтезу Fe-аксинита в зависимости от температуры и концентрации бора в условиях устойчивости кислородных буферов NiO-Ni, Fe₃O₄-Fe. Экспериментальные исследования по гидротермальному синтезу железистого аксинита проводили с химической смесью, стехиометрически соответствующей составу Fe-аксинита, и со стеклом такого же состава. Химические смеси ферроаксинита получены смешением растертых в тонкий порошок окислов химически чистых реактивов

(CaO, FeO, Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃). Стекла для синтеза были приготовлены из смеси химических окислов, стехиометрически соответствующих составу ферроаксинита, с добавлением 5, 10, 15% B₂O₃. Смесь плавил в платиновых тиглях с крышкой и в платиновых ампулах. Предварительно смесь прокаливали при температуре 120°C в течение 2 ч для удаления влаги и затем закладывали в платиновую ампулу (или тигель), заполняя плотно 1/4 часть объема ампулы, пустую часть ампулы зажимали и конец ее запаивали. Просушивание смеси и небольшой ее объем гарантировали сохранность ампулы от взрыва при нагревании до высоких температур. Запаивные ампулы ставили в ячейки, просверленные в куске огнеупорного кирпича, который помещали в печь КАО-14 на 16–18 ч при температуре 1080–1320°C. После опытов ампулы сразу закаливали и охлаждали в проточной воде. Химическая смесь ферроаксинита при температуре 1260°C плавилась полностью с получением прозрачного гомогенного стекла коричневого цвета. Добавление B₂O₃ понижало температуру плавления стекла: состав Fe-Акс + 5%B₂O₃ плавился при 1220°C, Fe-Акс + 10%B₂O₃ – при 1160°C, Fe-Акс + 15%B₂O₃ – при 1080°C. Поскольку при плавлении стекла аксинитового состава не применяли окислительно-восстановительный буфер, то, по-видимому, значительная часть закисного железа смеси перешла в стекло в окисное состояние, окрасив стекло в коричневый цвет. Опыты со стеклом менее удачны, чем опыты со стехиометрической смесью, они требуют для образования аксинита и установления равновесия большей длительности. По-видимому, из-за нарушения стехиометрии аксинитового состава (испарение B₂O₃) аксинит получен из стекла только в условиях добавления растворов бора высокой концентрации – 5 моль Н₃ВО₃ на 1000 г Н₂О и больше. Поэтому в табл. 1 приведены данные опытов по синтезу Fe-аксинита преимущественно из химической смеси, за исключением опытов 2270 (450°C) и 2205 (400°C), которые проведены с навеской из растертого аксинитового стекла.

Для синтеза аксинита была использована ампульная методика кислородных буферов [4, 5, 10]. Опыты проведены в двойных ампулах в интервале температур 350–650°C при общем давлении водного флюида 1000 атм с использованием буферных смесей Fe₃O₄–Fe, NiO–Ni в присутствии раствора Н₃ВО₃ разной концентрации. 50–100 мг исследуемого вещества с определенным количеством раствора борной кислоты различной концентрации помещали в платиновую ампулу диаметром 3–4 мм. Запаивную платиновую ампулу, которая отвечает закрытой системе в отношении всех компонентов, кроме водорода, помещали в более крупную золотую ампулу диаметром 5–7 мм вместе со 100–200 мг буферной смеси и водой. В золотой ампуле создается изолированная от внешних химических воздействий система навеска–буфер с определенным давлением кислорода, в условиях которого происходит синтез. Запаивные золотые ампулы вместе с определенным количеством воды, соответствующим коэффициенту заполнения для данных температуры и давления, помещали в автоклавы емкостью 70 мл с самоуплотняющимся затвором. Автоклавы ставили в вертикальную электрическую печь сопротивления, представляющую собой металлическую трубу с двумя секциями спиралью нагревательного элемента, покрытыми теплоизоляционным материалом. Автоматическое регулирование температуры осуществляли с помощью двух регулирующих и двух регистрирующих термопар, присоединенных соответственно к электронным потенциометрам и к самопишущему шеститочечному прибору. Точность измерения температуры ±3°C. Общее давление регулировалось температурой и коэффициентом заполнения ампул и автоклавов с точностью порядка ±30 атм. В результате использования двухсекционной обмотки печей и разряженной длины шага между спиральями в центральной части печи температурный градиент в автоклаве сведен к минимуму и не превышает ±3°C. Условия и результаты опытов по гидротермальному синтезу аксинита приведены в табл. 1 и на графике температура–концентрация бора (рис. 3). Продолжительность опытов 120–3026 ч. После окончания опытов автоклав с ампулами закаляли в проточной воде комнатной температуры. Исходные навески извлекали, промывали в горячей воде от избытка борной кислоты (сассолина) и просушивали, после чего исследовали с помощью рентгенографического и иммерсионного методов.

Т а б л и ц а 1

Результаты гидротермальных опытов по синтезу ферроаксинита

№ опыта	Концентрация Н ₃ ВО ₃ , моль	t, °С	Продолжитель- ность опыта, ч	Продукты опыта
1	2	3	4	5
2295	0,8	650	214	Ан, Гед, Вол, Кв
2295	1,5	650	214	Ан, Гед, Вол, Кв
2210	2,0	650	196	Ан, Гед, Вол, Кв
2210	3,0	650	196	Ан, Гед, Вол, Дб
2214	4,0	650	139	Ан, Гед, Вол, Дб
2214	5,0	650	139	Ан, Гед, Вол, Дб
2043	3,0	600	1008	Ан, Гед, Вол
2044	4,0	600	1008	Ан, Анд, Вол, Дб
2045	5,0	600	1008	Ан, Дб, Мт, Вол
2046	6,0	600	1008	Ан, Дб, Мт
2047	7,0	600	1008	Ан, Дб, Мт
2165	1,0	550	1009	Ан, Гед, Вол
2165	3,0	550	1009	Ан, Гед, Вол
2050	4,0	550	1008	Ан, Гед, Вол, Дб
2165	5,0	550	1009	Ан, Дб, Мт, Вол
2163	3,0	540	1036	Ан, Гед, Вол, Дб
2163	5,0	540	1036	Ан, Дб, Мт
2159	0,8	530	1371	Ан, Гед, Вол
2159	3,0	530	1371	Ан, Гед, Вол, Дб
2160	3,0	530	1371	Ан, Гед, Дб
2159	5,0	530	1371	Ан, Мт, Дб, Фгб
2157	3,0	520	1398	Ан, Гед, Вол
2157	5,0	520	1398	Ан, Гед, Дб, Мт
2157	8,0	520	1398	Ан, Дб, Вол
2154	0,8	510	1398	Ан, Гед, Вол
2154	1,0	510	1398	Ан, Гед, Вол
2154	3,0	510	1398	Ан, Гед, Дб
2154	5,0	510	1398	Ан, Дб, Мт, Гед
2154	8,0	510	1398	Ан, Мт, Дб, Вол
2150	1,0	500	1399	Ан, Гед, Вол
2150	3,0	500	1399	Ан, Гед, Дб
2150	5,0	500	1399	Ан, Дб, Мт, Гед
2112	6,0	500	1086	Ан, Мт, Дб
2113	7,5	500	1086	Ан, Мт, Дб
2306	0,5	470	959	Ан, Гед, Кв
2306	1,0	470	959	Ан, Гед, Кв
2306	1,5	470	959	Ан, Гед, Кв
2306	2,0	470	959	Ан, Гед, Акс, Кв
1479	2,0	470	1267	Ан, Гед, Ан
2306	2,5	470	959	Акс, Ан, Гед, Кв
2307	3,0	470	959	Акс, Ан, Гед, Кв
2307	3,5	470	959	Акс, Ан, Гед, Кв
2307	4,0	470	959	Дб, Акс, Гед, Ан
1480	4,0	470	1267	Ан, Дб, Акс
2307	4,5	470	959	Ан, Дб, Акс, Гед
2307	5,0	470	959	Ан, Дб, Акс, Гед
2308	5,5	470	959	Ан, Дб, Акс, Мт, Гед
2308	6,0	470	959	Ан, Дб, Мт, Вол, Акс
2308	6,5	470	959	Ан, Дб, Мт
2308	7,0	470	959	Ан, Дб, Мт
2293	1,0	460	1032	Ан, Гед
2225	0,5	450	1656	Ан, Гед
2225	0,8	450	1656	Ан, Гед
2137	1,0	450	986	Ан, Гед

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5
2225	1,0	450	1656	<i>Ан, Гед, сл.Акс</i>
2225	1,5	450	1656	<i>Ан, Акс, Гед</i>
2225	2,0	450	1656	<i>Ан, Акс, Гед</i>
2226	3,0	450	1656	<i>Акс, Ан, Гед</i>
2226	4,0	450	1656	<i>Акс, Ан, Дб</i>
2226	5,0	450	1656	<i>Ан, Акс, Дб, Мт</i>
2270	5,0	450	1060	<i>Ан, Акс, Гед, Дб</i>
2270	5,5	450	1060	<i>Акс, Ан, Гед, Дб</i>
2270	6,5	450	1060	<i>Ан, Дб, Акс, Гед</i>
2270	8,5	450	1060	<i>Ан, Дб, Фгб</i>
2206	0,2	400	1484	<i>Ан, Гед</i>
2218	0,5	400	3026	<i>Ан, Гед</i>
2206	0,8	400	1484	<i>Акс, Ан, Гед, Вол</i>
2218	1,25	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед</i>
2218	1,50	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед</i>
2206	2,0	400	1484	<i>Акс, Ан, Гед</i>
2218	2,0	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед</i>
2218	3,0	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед</i>
2205	4,0	400	1484	<i>Акс, Ан, Дб</i>
2219	4,0	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед, Дб</i>
2219	5,0	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед, Дб</i>
2206	5,0	400	1484	<i>Акс, Ан, Вол, Дб, Вол</i>
2219	6,0	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед, Дб, Мт</i>
2206	7,0	400	3026	<i>Акс, Ан, Гед, Дб, Мт</i>
2205	8,0	400	1484	<i>Акс, Ан, Мт, Дб</i>
2068	0,5	350	1921	<i>Ан, Гед, Акс</i>
2069	1,0	350	1921	<i>Акс, Ан, Гед</i>
2070	2,0	350	1921	<i>Ан, Мт, Акс, Дт</i>
2071	3,0	350	1921	<i>Ан, Мт, Акс, Дт</i>
2072	4,0	350	1921	<i>Ан, Мт, Акс, Дт</i>
2073	5,0	350	1921	<i>Ан, Мт, Акс, Дт</i>
2074	6,0	350	1921	<i>Ан, Мт, Акс, Дюм</i>
2075	7,0	350	1921	<i>Ан, Акс, Мт, Дюм, Фгб</i>
2076	8,0	350	1921	<i>Ан, Мт, Дб, Акс, Дюм</i>
2077	9,0	350	1921	<i>Ан, Мт, Дб, Дюм</i>

Результаты экспериментов. Как было показано ранее [5], линия разложения $Fe-Aкс = Ан + Гед$ в окислительно-восстановительных условиях буферов $Fe_3O_4 - Fe, NiO-Ni$ не зависит от давления кислорода и определяется при данной активности бора только температурой.

В результате экспериментов в гидротермальных условиях с химической смесью и стеклом, стехиометрически соответствующими по составу ферроаксиниту, при низком содержании бора получена анортит-геденбергитовая ассоциация, которая при повышении концентрации бора сменяется Fe -аксинитом. Граничная линия $Fe-Aкс = Ан + Гед$, разделяющая поля синтеза ферроаксинита и анортит-геденбергитовой ассоциации, установлена на графике $T-C_{H_3BO_3}$ (см. рис. 3) в следующем положении: при $350^\circ C$ она проходит при концентрации H_3BO_3 в исходном растворе, равной $0,4 \pm 0,1$ моль /1000 г H_2O , при $400^\circ C - 0,65 \pm 0,1$, при $450^\circ C - 1,3 \pm 0,1$, при $470^\circ C - 2,2 \pm 0,2$ моль H_3BO_3 . При повышении концентрации бора в исходном растворе синтез Fe -аксинита осуществляется при температуре $350^\circ C -$ до 8 моль H_3BO_3 , при $400^\circ C -$ до $7,5 \pm 0,4$, при $450^\circ C -$ до 6,5, при $470^\circ C -$ до 6 моль H_3BO_3 . При более высоких концентрациях бора при этих температурах аксинит не синтезируется, получена анортит-магнетит-данбуритовая ассоциация. Точность значений концентрации H_3BO_3 для каждой температуры при определении граничных линий полей: $\pm 0,1$ моль H_3BO_3 для низких концентраций, $\pm 0,4$ моль $H_3BO_3 -$ для вы-

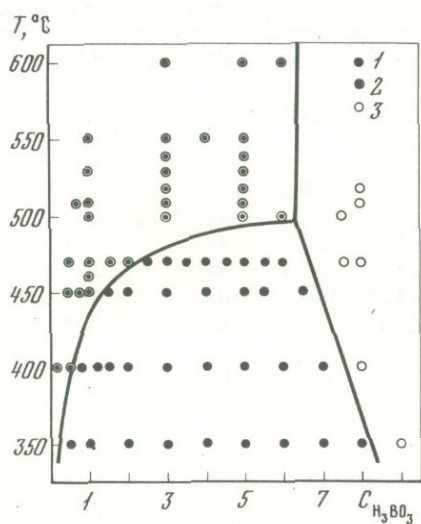
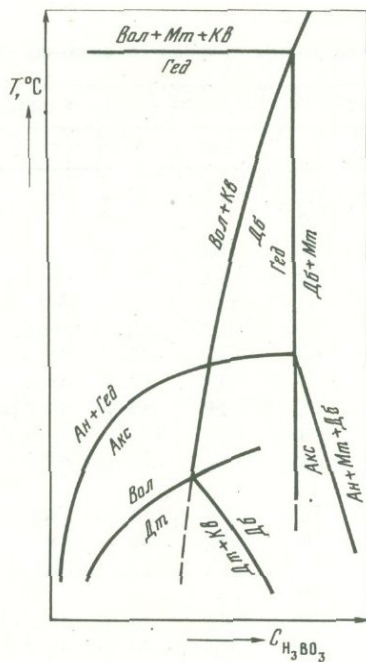


Рис. 3. Поле синтеза ферроаксинита на диаграмме $T-C_{H_3BO_3}$ (в моль на 1000 г H_2O)

1 — ферроаксинит; 2 — геденбергит + анортит; 3 — анортит + магнетит + данбурит

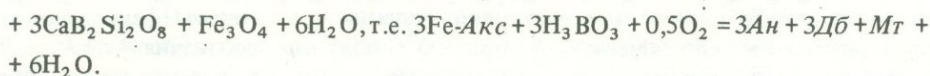
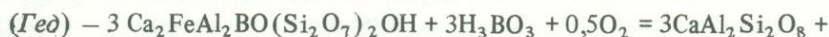
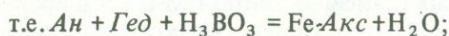
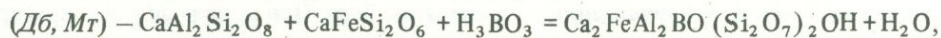
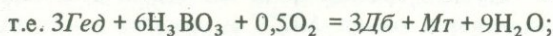
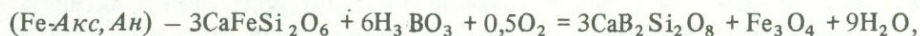
Рис. 4. Диаграмма $T-C_{H_3BO_3}$ с полями устойчивости аксинита, данбурита и геденбергита



соких. При $500^\circ C$ практически во всем исследуемом интервале концентраций бора аксинит не получен, при $500^\circ C$ поле его синтеза выклинивается. При $350^\circ C$ аксинит образуется совместно с датолитом (в небольшом количестве), т.е. сменяется более низкотемпературной аксинит-датолитовой ассоциацией.

Таким образом, синтез аксинита, проведенный с буферами Fe_3O_4-Fe , $NiO-Ni$, в интервале температур $350-550^\circ C$ осуществлен только при $350-470^\circ C$ и концентрации H_3BO_3 0,4–8 моль/1000 г H_2O . При этих температурах при понижении концентрации бора из химической смеси и стекла образуется анортит-геденбергитовая ассоциация, при повышении — анортит-данбурит-магнетитовая ассоциация.

Если представить состав ферроаксинита и его минеральных ассоциаций $Ан + Гед$, $Ан + Мт + Дб$ на треугольной схеме $Al-Fe-(Ca, Mn)$ (см. рис. 1), то для пятиминеральной Fe -аксинит-анортит-геденбергит-магнетит-данбуритовой ассоциации можно рассчитать следующие реакции:



Соответствующие им линии равновесий на графике температура — концентрация бора (рис. 4) разделяют поля устойчивости геденбергит-анортитовой ассоциации, ферроаксинита и анортит-магнетит-данбуритовой ассоциации, которые наиболее благоприятны для синтеза этих минералов. Первое равновесие ($Гед = Дб + Мт$) является вырожденным и расположено с двух сторон неинвариантной точки, так

Таблица 2

Рентгенограммы природного аксинита (обр. 93-а) и послеопытных проб, полученных при

Аксинит, обр. 93-а		Оп. 2225; 0,8 моль			Оп. 2137; 1 моль			Оп. 2225;		
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	Фаза	<i>d/n</i>	<i>I</i>	Фаза	<i>d/n</i>	<i>I</i>	
3,99	4	4,02	30	Ан	4,02	32	Ан	4,01	9	
3,86	3				3,85	10	Ан	3,84	9	
3,81	11	3,76	16	Ан	3,76	21	Ан			
		3,57	26	Ан	3,59	27	Ан			
					3,57	23	Ан	3,56	13	
3,46	42	3,43	22	Ан	3,44	23	Ан	3,43	26	
		3,35	12	Ан	3,35	8	Ан			
3,28	15	3,24	40	Ан, Гед	3,25	38	Ан	3,23	24	
3,15	100	3,18	100	Ан	3,18	100	Ан	3,17	100	
3,08	7	3,12	28	Ан	3,11	33	Ан	3,14	33	
2,99	19	2,99	34	Гед	2,99	21	Гед	2,98	36	
2,97	8	2,96	36	Ан	2,96	36	Ан			
2,93	3	2,90	12	Гед						
2,89	10							2,88	9	
2,83	8	2,82	18	Ан, Гед	2,82	27	Ан	2,79	26	
2,80	49	2,72	20	Ан, Гед	2,72	19	Ан	2,73	9	
2,65	6	2,65	12	Ан	2,65	12	Ан	2,65	7	
2,56	15	2,53	32	Гед	2,53	33	Гед	2,53	27	
2,44	6	2,49	14	Ан	2,49	21	Ан			
2,36	8	2,35	10	Ан, Гед	2,35	10	Гед			
2,19	12									
2,16	8	2,14	24	Ан, Гед	2,14	21	Ан, Гед	2,13	14	
2,12	5									
2,01	10	2,02	14	Ан, Гед	2,02	13	Ан, Гед			
1,99	15									
1,95	6				1,83	8	Ан			
1,78	4	1,76	12	Гед	1,77	10	Ан, Гед	1,76	7	
1,72	4							1,71	9	
1,66	4									
1,63	8									
1,59	3									
1,57	5									

как не зависит от двух других равновесий с глиноземсодержащими минералами. Его низкотемпературная безаноритовая линия делит поле синтеза аксинита на две неравные части. Верхняя температурная граница поля синтеза и, возможно, стабильности ферроаксинита выклинивается около 500°C и снижается как при уменьшении, так и при увеличении концентрации бора. При понижении температуры поле синтеза аксинита расширяется: при 350°C аксинит синтезируется в широком интервале концентрации бора — от 0,4 до 8 моль H_2BO_3 . Низкотемпературная (ниже 350°C) часть диаграммы $T-C_{H_2BO_3}$ в дальнейшем также будет исследована для установления нижней температурной границы поля синтеза ферроаксинита. Предварительно можно отметить, что при 300°C получена ассоциация *Ан + Мт + Дт*. Установленные экспериментально минеральные ассоциации ферроаксинита отчетливо проявлены и в природных условиях. Так, плагиоклаз-геденбергитовая ассоциация установлена в некоторых изверженных породах Скергаардской интрузии [2], но чаще всего характерна для околоскарновых плагиоклаз-пироксеновых пород, сопровождающих известково-железистые скарны. В этом случае геденбергит образуется в результате привноса железа во вмещающие алюмосиликатные

450°C и 1000 атм в растворе H_3BO_3 разной концентрации

1,5 моль		Оп. 2225; 2 моль			Оп. 2226; 4 моль			Оп. 2270; 5 моль		
Фаза	d/n	I	Фаза	d/n	I	Фаза	d/n	I	Фаза	
Ан	4,02	8	Ан	4,02	7	Ан	4,02	21	Ан	
Ан, Акс	3,85	6	Ан, Акс	3,84	9	Ан, Акс	3,85	12	Ан, Акс	
				3,76	6	Ан	3,75	17	Ан	
							3,61	22	Ан	
Ан	3,56	10	Ан	3,56	14	Ан, Дб	3,56	20	Ан, Дб	
Ан, Акс	3,43	29	Ан, Акс	3,43	21	Ан, Акс	3,43	17	Ан, Дб, Акс	
Ан	3,24	15	Ан	3,23	21	Ан, Дб	3,25	29	Ан, Дб	
Ан	3,17	100	Ан	3,17	10	Ан	3,18	100	Ан	
Акс	3,14	47	Акс	3,14	21	Акс	3,15	65	Акс	
							3,12	27	Ан	
Гед	2,96	23	Ан	2,96	21	Ан	3,01	70	Акс	
							2,99	48	Гед	
Акс, Гед	2,87	10	Акс				2,88	13	Акс, Гед	
Акс, Гед	2,79	31	Акс	2,79	15	Акс	2,80	57	Акс	
Ан	2,72	20	Ан	2,73	14	Ан	2,73	17	Дб	
Ан	2,65	9	Ан	2,65	7	Ан	2,65	12	Ан, Дб	
Ан, Акс, Гед	2,54	14	Акс				2,55	57	Акс, Гед	
	2,52	15	Ан	2,52	19	Ан, Мт	2,52	40	Мт, Ан, Гед	
							2,49	12	Ан	
	2,35	9	Акс	2,35	4	Ан, Акс	2,35	9	Ан, Дб	
	2,17	10	Акс	2,17	6	Акс	2,17	5	Дб	
Ан, Гед	2,14	9	Ан	2,14	9	Ан	2,13	14	Ан, Дб	
				2,09	5	Мт	2,09	9	Мт	
							2,01	6	Ан, Дб	
							1,93	10	Ан, Дб	
							1,83	9	Акс, Гед	
Ан, Гед										
Ан, Акс	1,71	6	Ан, Акс	1,71	8	Мт, Акс				

или жильные доскарновые породы, где метасоматически возникает на месте темноцветных и известково-силикатных минералов. Так, на Дальнегорском скарново-боросиликатном месторождении доскарновые андезитовые порфириды иногда после скарнирования представляют собой геденбергит-плагиоклазовую с эпидотом породу, сохраняющую реликтовую пилотакситовую структуру [5]. В процессе боросиликатной минерализации, сопровождающей скарнирование, бор, накапливаясь на окоლოსкарновые алюмосиликатные породы, фиксируется в виде аксинита, замещая в первую очередь геденбергит-плагиоклазовую ассоциацию до ее полного исчезновения. Известно, что плагиоклаз является наилучшим концентратом бора среди породообразующих минералов [1, 8]. Ассоциация аксинита с плагиоклазом встречается редко, поскольку анортитовый компонент плагиоклаза, так же как и геденбергитовый компонент пироксена, входит в состав ферроаксинита. Случаи неполного замещения аксинитом плагиоклаза наблюдались нами в минерализованных диабазовых жилах Ак-Архара [6]. Отмечалось, что "на некоторых скарновых полях встречаются участки скарнов, где аксинит представляет собой полные псевдоморфозы по пироксену" [9, с. 32]. Привнос бора в окоლოსкарновую пироксен-

полевошпатовую породу приводит к образованию геденбергит-аксинитовых, а иногда мономинеральных аксинитовых пород.

Граница устойчивости анортит-геденбергитового и аксинитового полей синтеза определяется для известных температурных условий концентрацией бора в минерализующих растворах. По приведенным данным, поле синтеза Fe-аксинита существует в широких пределах концентрации бора в растворах (до 6–8 моль H_3BO_3 на 1000 г H_2O). Уже при концентрации H_3BO_3 3–4 моль вместе с аксинитом синтезируется данбурит. Более высокая концентрация бора приводит к вытеснению ферроаксинита устойчивой данбуритовой ассоциацией. В природных условиях широко известна ассоциация аксинита с данбуритом [2, 5, 7]. Совместные находки данбурита с полевыми шпатами неоднократно отмечались в пегматитовых или контактово-метаморфических породах. Однако ассоциация аксинита с магнетитом [3] отмечена в единичных случаях, а ассоциация данбурита с магнетитом в природных условиях не обнаружена.

Полученные экспериментально результаты по синтезу и стабильности ферроаксинита сопоставлены с ранее полученными экспериментальными данными об устойчивости данбурита в четырехминеральной датолит-данбурит-волластонит-кварцевой ассоциации [5]. Сопоставление двух изученных пучков экспериментальных линий с данбуритом показано на диаграмме $T-\text{C}_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ (см. рис. 4). Поле стабильности Fe-аксинита частично перекрывается полем стабильности данбурита в условиях высокой концентрации бора при температуре ниже 500°C . На графике выделяется также поле устойчивости геденбергита, ограниченное линией его разложения на ассоциацию $\text{Дб} + \text{Мт}$. В условиях выше 700°C (за линией $\text{Дб} = \text{Вол} + \text{Кв}$) поле геденбергита ограничивается горизонтальной линией реакции $\text{Гед} = \text{Вол} + \text{Кв} + \text{Мт}$.

Предложенная диаграмма может объяснить пространственные и временные соотношения геденбергита и аксинита, аксинита и данбурита, геденбергита и данбурита и последовательность их образования на скарново-боросиликатных месторождениях в условиях понижения температуры рудообразования и повышения концентрации бора.

Характеристика синтетических фаз. В процессе экспериментального синтеза нами определены следующие основные минералы: анортит, геденбергит, аксинит, данбурит, волластонит, кварц, магнетит. В условиях высоких концентраций бора получены такие бораты и боросиликаты, как кальциоборит, дюмортьерит, вонсенит, гомилит. Они в настоящее время дополнительно изучаются для получения точных диагностических характеристик. Ниже приводится описание наиболее характерных минеральных фаз.

Аксинит природный, независимо от Fe-Mn состава, имеет идентичные рентгенограммы; основные значения межплоскостных расстояний (d/n): 3,15–2,8–3,45 [5]. В табл. 2 даны рентгенограммы послеопытных проб в разрезе диаграммы $T-\text{C}_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ для 450°C в интервале 0,8–5 моль H_3BO_3 на 1000 г H_2O . Для сравнения приведена рентгенограмма аксинита из Ак-Архара с марганцовистостью 34. Разрез для 450°C дает представление о количественном соотношении фаз в каждой пробе. Так, при концентрации в растворе 0,8 и 1,0 моль H_3BO_3 в результате опытов в течение 2 месяцев получена анортит-геденбергитовая ассоциация, при 1,5–4 моль – аксинит с анортитом и геденбергитом, при 5 моль H_3BO_3 и больше – аксинит с анортит-данбурит-магнетитовой ассоциацией. Таким образом, в поле синтеза ферроаксинита аксинит синтезируется не в мономинеральном виде, а в смеси с геденбергитом и анортитом в сравнительно слабо концентрированных растворах и вместе с анортитом, данбуритом и магнетитом – в более концентрированных растворах.

Аксинит, синтезированный в наших условиях, присутствует в виде призм, чечевицеобразных и клиновидных зерен. Размер зерен не превышает в среднем 0,01–0,05 мм. Аксинит образует тонкочешуйчатые и тонкозернистые, иногда радиальнолучистые, сноповидные и звездчатые агрегаты. Двупреломление аномальное, до 0,012. Погасание около 0° , удлинение положительное. Ромбовидные сечения зерен почти изотропные или с двупреломлением до 0,004. Показатели преломления, замеренные в иммерсионных жидкостях, следующие: $N_g = 1,692$, $N_m = 1,688$, $N_p = 1,6682$. Главные линии на дифрактограмме: 3,14–2,79–3,43.

Анортит — преобладающая фаза в новообразованном материале, наблюдается преимущественно в виде очень тонкозернистых агрегатов и реже мелких зерен (размером до 0,05 мм). Изредка наблюдаются простые двойники, редко полисинтетические, с симметричным угасанием 25–30°. Минерал прозрачен или замутнен, преимущественно за счет мелких включений других фаз, чаще всего аксинита. Двупреломление 0,010–0,012, показатели преломления: $N_g = 1,590$; $N_p = 1,580$. Основные линии на дифрактограмме: 3,18–4,02–3,24. При температуре 400 и 350°С вместе с анортитом присутствует замещающий его вайрацит — минерал группы цеолитов, кальциевый аналог анальцима $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он определен в основном по дифрактограмме (3,39–5,57–3,42), изучение пробы в иммерсионных жидкостях подтвердило его присутствие.

Геденбергит получен в виде отдельных призматических зерен размером 0,01–0,05 мм и их агрегатов, иногда радиально-лучистых. Минерал прозрачен, зерна слабо окрашены в зеленоватый цвет, угасание до 45°, двупреломление до 0,025. В центре агрегатов геденбергита часто присутствует черный непрозрачный рудный материал, возможно, метастабильный магнетит, так как реакции, по-видимому, не всегда протекали до конца из-за сравнительно низкой температуры опытов.

В результате проведенных экспериментальных исследований с целью синтеза ферроаксинита в определенных условиях температуры и концентрации бора при общем давлении 1000 атм и давлении кислорода в пределах $1 \cdot 10^{-21}$ – $1 \cdot 10^{-37}$ получены следующие результаты.

1. Поле синтеза ферроаксинита ограничивается в условиях пониженной концентрации бора линией равновесия $\text{Акс} = \text{Гед} + \text{Ан}$, а при высокой концентрации бора — линией равновесия $\text{Акс} = \text{Ан} + \text{Дб} + \text{Мт}$.

2. Концентрация бора, при которой синтезируется Fe-аксинит, установлена в пределах 0,4–8 моль для 350°С; 0,65–7,5 при 400°С; 1,3–6,5 моль для 450°С; 2,2–6 моль для 470°С. При 500°С поле синтеза ферроаксинита выклинивается.

3. Полученные данные свидетельствуют о близости физико-химических условий отложения аксинита и данбурита в области высоких концентраций бора и температуры 350–470°С, что обуславливает их совместное нахождение. Например, для скарново-боросиликатного месторождения Ак-Архар характерна ассоциация аксинита с данбуритом, при этом данбурит ксеноморфен по отношению к клинообразным зернам аксинита, что свидетельствует о повышении концентрации бора в процессе боросиликатной минерализации.

4. Экспериментальные данные о преимущественном синтезе ферроаксинита в интервале 350–470°С подтверждают его приуроченность к концу стадии известково-железистых скарнов.

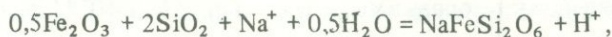
ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков В.Л. Распространенность бора в изверженных и осадочных породах земной коры. — В кн.: Геохимия эндогенного бора. М.: Наука, 1968.
2. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Наука, 1966, т. 2.
3. Кулкашев Н.Т. Аксинит в скарнах Центрального Казахстана. — Вестн. АН КазССР, 1969, № 3.
4. Куришаква Л.Д. Экспериментальное изучение реакции $\text{Гед} + \text{Вол} = \text{Анд} + \text{Кв}$. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1970, вып. II.
5. Куришаква Л.Д. Физико-химические условия образования скарново-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976.
6. Куришаква Л.Д., Тихомирова В.И. Аксинит и его парагенезис с геденбергитом. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 11.
7. Лисицин А.Е. Геологические основы поисков эндогенных месторождений бора. М.: Недра, 1974.
8. Лисицин А.Е., Хитров В.Г. Распределение бора в минералах некоторых изверженных и метаморфических пород Среднего Урала по результатам микроспектрального анализа. — Геохимия, 1962, № 3.
9. Отрощенко В.Д. Аксиниты из скарнов Средней Азии. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и технологического минерального сырья. Ташкент: Фан, 1966.
10. Eugster H.P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. — J. Chem. Phys., 1957, 26, p. 1760.
11. Gädeke R. Die gesetzmäßigen Zusammenhänge und Anomalien in der Vesuviangruppe und einigen anderen Kalksilicaten. — Chem. Erde, 1938, 11.

Г.Г.ЛИХОЙДОВ

УСТОЙЧИВОСТЬ АКМИТА В РАСТВОРЕ $H_2O-NaCl$ И ХАРАКТЕРИСТИКА РАВНОВЕСНОГО ФЛЮИДА

Изучена реакция разложения акмита на гематит и кварц в зависимости от T , P и концентрации $NaCl$ во флюиде. Опыты проводили на гидротермальной установке при температуре 350, 400, 500°C, $P = 1, 2, 4, 6$ кбар в присутствии буферной смеси $CuO-Cu_2O$ методом моновариантной ассоциации, результаты опубликованы в работе [3]. Точность можно оценить по табл. 1. Экспериментальные линии сосуществования акмита с гематитом и кварцем (рис. 1, а, б) позволяют в первом приближении термодинамически оценить флюид, равновесный с изученной минеральной ассоциацией в условиях опыта, что и является предметом сообщения. В основу расчетов положена реакция:



для которой термодинамическая характеристика реагентов (табл. 2) выглядит в настоящее время достаточно надежной. Расчеты в термодинамических параметрах непосредственно $NaCl$, HCl , Na_2O из-за трудностей учета энергетики процессов растворения при переходе от кристаллических соединений к соответствующим формам во флюиде в условиях опыта приводят к итоговым величинам, которые можно рассматривать часто лишь в качественном плане. Величина $G_{f,T}^0$ акмита сопоставлена с аналогичными данными Дж.С. Марша [12] и А.А. Маракушева [6], сходимость удовлетворительная, особенно в области 400–600°C.

Ввиду того что объемный эффект реакции по твердым фазам составляет первые единицы $см^3 \cdot моль^{-1}$, следует учесть изменение этого параметра также и по ионам. В качестве первого приближения, которое, судя по работам Дж.В. Шейда [15] и Дж.В. Монтойа и др. [13], дает в аналогичных случаях хорошие результаты, принят мольный объем ионов при 25°C и давлении насыщенного пара по А.Дж. Эллису и др. [10], который соответствует также данным Г. Хелгесона и др. [11] для этих условий. Авторы последней работы приводят и зависимость изменения условного мольного объема ионов Na от давления и температуры, что соответствует объемному эффекту рассматриваемой реакции по ионам. Однако воспользоваться этими данными нельзя из-за отсутствия сведений относительно области низкого давления и высокой температуры, что не позволяет вычислить интеграл в нужных пределах на изотермах 400, 450, 500°C.

На линии равновесия рассматриваемой минеральной ассоциации справедливо следующее уравнение:

$$\Delta G_{T,P}^{реак} = \Delta G_T^0 - 0,5\Delta G_{P-P_0}^{H_2O} + RT \lg a_{H^+} - RT \lg a_{Na^+} + (\Delta v_S + \Delta v_i)(P-1) = 0.$$

После преобразования его получим расчетное выражение

$$\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} = \frac{\Delta G_T^0 + (\Delta v_S + \Delta v_i)P - 0,5\Delta G_{P-P_0}^{H_2O}}{4,576 T},$$

где a_{Na^+} , a_{H^+} – активность ионов натрия и водорода соответственно; $\Delta G_{T,P}^{реак}$ – изменение свободной энергии Гиббса в положении равновесия; ΔG_T^0 – стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции на изотерме; $\Delta v_S + \Delta v_i$ – суммарный объемный эффект реакции по ионам и твердым фазам соответственно; P – давление, бар; $\Delta G_{P-P_0}^{H_2O}$ – приращение изобарно-изотермического потенциала водяного пара на изотерме по давлению; T – температура, К; R – газовая постоянная.

Таблица 1

Условия проведения и результаты опытов

№ опыта	T, °C	P, кгс/см ²	Длительность опыта, ч	Молярность раствора NaCl	pH раствора		Стабильная ассоциация минералов	I _{опт} /I _{исх} *
					до опыта	после опыта		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1376	350	1000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,98
1377	350	1000	336	0,1	—	—	Ак	1,86
1378	350	1000	336	0,3	—	—	Ак	1,26
1379	350	1000	336	0,5	—	—	Ак	1,29
1380	350	1000	336	0,8	—	—	Ак	5,15
1353	300	2000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,51
1354	400	2000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,72
1381	350	2000	320	0,1	—	—	Ак	1,18
1382	350	2000	320	0,3	—	—	Ак	1,50
1383	350	2000	320	0,5	—	—	Ак	1,65
1384	350	2000	320	0,8	—	—	Ак	2,73
1385	350	2000	320	1,0	—	—	Ак	4,72
1461	350	3000	336	H ₂ O	—	8,55	Гем+Кв	0,66
1462	350	3000	336	0,1	6,70	7,85	Гем+Кв	0,85
1463	350	3000	336	0,2	6,50	7,72	Гем+Кв	0,89
1464	350	3000	336	0,3	6,50	6,23	Ак	1,02
1465	350	3000	336	0,5	6,50	6,33	Ак	1,09
1400	350	4000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,0
1401	350	4000	336	0,05	—	—	Гем+Кв	0,49
1402	350	4000	336	0,1	—	—	Гем+Кв	0,61
1414	350	4000	336	0,1	—	—	Гем+Кв	0,70
1403	350	4000	336	0,15	—	—	Гем+Кв	0,46
1404	350	4000	336	0,20	—	—	Гем+Кв	0,26
1415	350	4000	336	0,20	—	—	Гем+Кв	0,83
1416	350	4000	336	0,30	—	—	Гем+Кв+Ак	1,03
1417	350	4000	336	0,5	—	—	Ак	1,14
1421	350	4800	336	0,3	—	—	Гем+Кв	0,90
1422	350	5550	336	0,5	—	—	Ак	1,14
1419	350	5600	336	0,1	—	—	Гем+Кв	0,53
1420	350	5700	336	0,2	—	—	Гем+Кв	0,72
1418	350	6000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,42
1479	350	6000	336	0,1	6,85	8,72	Гем+Кв	0,86
1480	350	6000	336	0,2	6,58	8,42	Гем+Кв	0,76
1481	350	6000	336	0,3	6,30	7,42	Гем+Кв	1,03
1482	350	6000	336	0,5	6,28	6,13	Ак	1,26
1483	350	6000	336	0,8	—	6,27	Ак	1,54
1547	400	1000	336	H ₂ O	—	7,44	Гем+Кв	0,93
1548	400	1000	336	0,1	7,10	6,38	Ак	1,06
1549	400	1000	336	0,2	6,90	5,93	Ак	1,39
1359	400	1000	336	0,3	—	—	Ак	1,09
1360	400	1000	336	0,5	—	—	Ак	1,16
1361	400	1000	336	0,8	—	—	Ак	1,19
1386	400	2000	286	0,1	—	—	Ак	1,11
1430	400	2000	432	0,1	—	—	Гем+Кв	0,89
1431	400	2000	432	0,2	—	—	Ак	1,37
1387	400	2000	286	0,3	—	—	Ак	2,10
1432	400	2000	432	0,3	—	—	Ак	1,66
1388	400	2000	286	0,5	—	—	Ак	2,97
1389	400	2000	286	0,8	—	—	Ак	4,08
1391	400	4000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,57

Таблица I (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1392	400	4000	336	0,1	—	—	Гем+Кв	0,93
1393	400	4000	336	0,2	—	—	Гем+Кв+Ак	0,99
1394	400	4000	336	0,3	—	—	Ак	1,17
1550	400	6000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,49
1551	400	6000	336	0,1	—	—	Гем+Кв	0,77
1552	400	6000	336	0,2	—	—	Гем+Кв	0,94
1553	400	6000	336	0,3	—	—	Гем+Кв+Ак	0,96
1554	400	6000	336	0,5	—	—	Ак	1,09
1544	500	1000	336	H ₂ O	—	6,75	Гем+Кв	0,90
1545	500	1000	336	0,1	7,10	—	Ак	3,42
1546	500	1000	336	0,2	6,90	5,75	Ак	1,17
1487	500	1000	336	0,3	—	—	Ак	2,21
1355	500	2000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,82
1455	500	2000	336	0,1	—	5,74	Ак	1,36
1457	500	2000	336	0,2	—	5,50	Ак	1,94
1458	500	2000	336	0,3	—	5,09	Ак	1,68
1459	500	2000	336	0,5	—	4,95	Ак	11,66
1460	500	2000	336	0,8	—	4,75	Ак	11,62
1434	500	4000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,68
1456	500	4000	336	0,1	—	—	Гем+Кв	0,93
1436	500	4000	336	0,2	—	—	Ак	1,24
1437	500	4000	336	0,3	—	—	Ак	1,55
1438	500	4000	336	0,5	—	—	Ак	3,16
1478	500	6000	336	H ₂ O	—	—	Гем+Кв	0,48
1511	500	6000	336	0,1	—	—	Гем+Кв	0,95
1512	500	6000	336	0,2	6,50	9,04	Гем+Кв	0,92
1513	500	6000	336	0,3	—	—	Ак	4,12
1514	500	6000	336	0,5	6,30	5,93	Ак	2,04
1515	500	6000	336	0,8	—	—	Ак	9,64

* Отношение интенсивностей на дифрактограммах по рентгеновским данным (подробно расчет сложного отношения см. в работе [4]).

Результаты расчетов, выполненные с интервалом 50° по температуре, приведены в табл. 3.

На изотерме 350°C, где имеются соответствующие данные [11], графическое интегрирование объемного эффекта реакции в пределах от давления насыщенного пара до требуемого дает результаты, приведенные в табл. 3 (первая строка). Так как изменение кажущегося молярного объема ионов связано, по-видимому, главным образом с изменением плотности флюида, можно оценить вероятную ошибку, допускаемую при вычислении $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ в предположении $\Delta \nu_i^{\text{реак}} = \text{const}$ в пределах изученного интервала параметров. Для изотермы 350°C плотность воды (влиянием растворенной NaCl, которая лишь увеличит плотность, можно пренебречь) изменяется от 0,5744 г·см⁻³ под давлением насыщенных паров воды, по Г.Б. Наумову и др. [7], до 1,0 г·см⁻³ при 6 кбар [данные для более высокого давления получены по удельному объему воды, приводимому Р. Гильбертом и др. (личное сообщение)]. На прочих изотермах плотность воды колеблется от 0,528 (при 1 кбар, 500°C) до 0,98 г·см⁻³ (6 кбар, 400°C). Разница между значениями $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ на изотерме 350°C, вычисленная в предположении $\Delta \nu_i^{\text{реак}} = \text{const}$ и интегрированием объемного эффекта реакции по ионам (см. табл. 3), находится в пределах 0,56–0,67. Сопо-

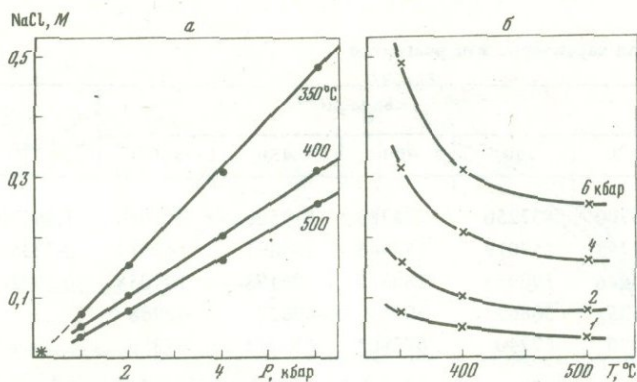


Рис. 1. Экспериментальные кривые разложения акмита на гематит и кварц на изотермах (а) и изобарах (б) в зависимости от концентрации (молярности) NaCl во флюиде. Звездочкой обозначена точка равновесия, полученная расчетом на БЭСМ-6. Здесь и далее даны экспериментальные точки

ставление этой разницы и соответствующего изменения плотности раствора на изотерме 350°C с изменением плотности на других изотермах позволяет предположить,

что максимальное расхождение между вычисленными значениями $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ в предположении $\Delta \nu_i^{\text{реак}} = \text{const}$ и "истинными" не превышает $0,6 \pm 0,1$ (при этом истинная величина больше вычисленной при допущении $\Delta \nu_i^{\text{реак}} = \text{const}$). Тенденция

уменьшения $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ параллельно росту T, P остается прежней, и кривые изменения

этой величины на изотермах (рис. 2а) и изобарах (см. рис. 2б) с учетом возможной ошибки не изменят наклон в этих координатах. Ранее показано [1], что рН раствора, равновесного с рассматриваемой ассоциацией минералов, уменьшается на изотерме 350°C при увеличении давления параллельно увеличению концентрации NaCl. Это позволяет качественно оценить относительное изменение рН равновесного раствора (или активность ионов водорода) по всему интервалу изученных параметров. Г.Л. Барнес и др. [8] подробно обсудили механизм изменения рН растворов электролитов, в частности NaCl в обстановке совместного повышения температуры и давления. Сопоставление данных [1] и [8] позволяет заключить, что увеличение щелочности раствора при увеличении T, P связано главным образом с увеличением температуры, тогда как на изотерме увеличение давления ведет к уменьшению рН раствора. Следовательно, на изобарах рН раствора увеличивается вместе с ростом температуры параллельно уменьшению $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$. Однако степень

изменения различна в зависимости от концентрации NaCl в равновесном растворе. Г.Л. Барнес и др. [8] показали, что увеличение коэффициента идеальности смешения электролита с водой (или, что то же самое, увеличение степени ассоциации ионов) максимально для области с более высокой концентрацией, где коэффициент идеальности смешения с ростом температуры испытывает большее относительное изменение. С этой точки зрения изменение рН раствора в условиях равновесия при 1 кбар при изменении температуры будет меньше, чем при 6 кбар, так как увеличение равновесной концентрации между этими изотермами достигает почти 1 порядка

ка (табл. 4). Величина $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ практически в одной и той же мере на всех изобарах увеличивается параллельно уменьшению температуры (см. табл. 3). При $P = 1$ кбар сравнительно небольшое увеличение активности H^+ (уменьшение рН) компенсируется небольшим увеличением концентрации NaCl в растворе при поддержании равновесного значения $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$. При увеличении давления (и параллельном увели-

Таблица 2

Термохимическая характеристика реагентов

Соединение	$G_{f, T}^0$, кал·моль ⁻¹					V , кал·бар ⁻¹	Литератур- ный источ- ник
	298°C	350	400	450	500°C		
NaFeSi ₂ O ₆	576700	532250	524750	517500	511046	1,56900	[2]
Fe ₂ O ₃	177728	157019	153945	150895	147873	0,72357	[14]
SiO ₂	204646	190945	188339	186193	184058	0,54226	[14]
H ₂ O _g	54635	50869	50249	49622	48988	—	[14]
Na ⁺ (aq)	62670	67240	67280*	67300*	67310	—	[7]
$G_{P-P_0}^{H_2O}$	—	6395,5	7449,0	8451,5	9412,0	—	[9]

* Графическая экстраполяция.

Таблица 3

Величина $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}}$ равновесного флюида в условиях экспериментов

T , °C	P , кбар			
	1	2	4	6
350	6,58*	6,57*	6,44*	6,28*
	5,91	5,86	5,78	5,72
400	5,75	5,70	5,62	5,55
450	5,55	5,49	5,41	5,34
500	5,15	5,09	5,00	4,94

* Величина, полученная с учетом графического интегрирования $\Delta v_i^{\text{реак}}$ в пределах от давления насыщенного пара до необходимого.

Таблица 4

Изменение молярности NaCl в равновесном растворе

T , °C	P , кбар			
	1	2	4	6
350	0,07	0,15	0,30	0,47
400	0,05	0,10	0,20	0,30
450*	0,04	0,08	0,17	0,27
500	0,03	0,075	0,16	0,25

* Графическая интерполяция по кривым рис. 1,б.

чении равновесной концентрации) увеличение активности H^+ с уменьшением температуры возрастает и достигает максимума на изобаре 6 кбар. Это сопровождается при том же изменении величины $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}}$ значительным увеличением концентрации NaCl в растворе на изобаре. Рассмотренный механизм зависимого изменения величины $\lg \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}}$ и концентрации свидетельствует о том, что в области пониженной температуры увеличение давления приводит ко все более резкому увеличению кон-

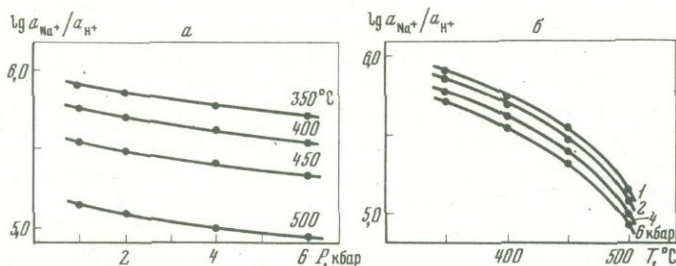


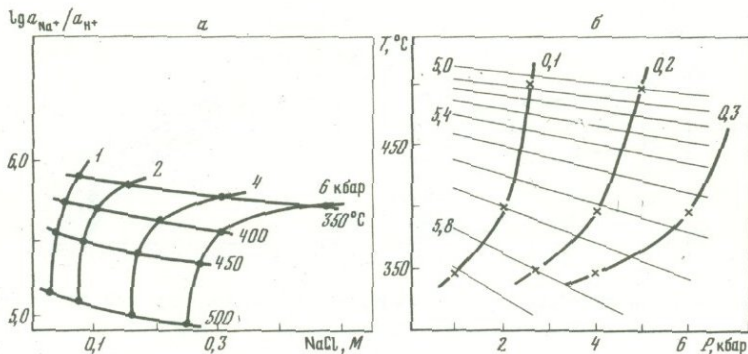
Рис. 2. Изменение величины $\lg a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$ на изотермах (а) и изобарах (б) во флюиде, равновесном с рассматриваемой минеральной ассоциацией

центрации, необходимому для достижения равновесного уровня отношения активностей ионов Na^+ и H^+ .

И.П. Ивановым и др. [1] выполнен расчет линии равновесия рассматриваемой реакции на БЭСМ-6 по программе И.К. Карпова и др. [2] минимизации свободной энергии реакций в системе, состоящей из раствора NaCl и соответствующих твердых фаз, для $200\text{--}300^\circ\text{C}$ и давления насыщенного пара воды в зависимости от концентрации NaCl в исходном растворе. Полученные результаты экстраполированы на 350°C и соответствующее давление насыщенного пара. Полученная таким образом точка (см. рис. 1,а) в пределах точности экспериментов лежит на изотерме 350°C , установленной экспериментальным путем. Вычисленный состав сосуществующего в этой точке с рассматриваемой минеральной ассоциацией равновесного раствора в моляльности различных ионов, ионных пар и комплексных соединений приведен в [1]. Величина $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$, полученная в ходе расчетов для 350°C и давления насыщен-

ного пара, составляет 6,60 и весьма близка значениям, полученным для 1 кбар (см. табл. 3) в рамках обеих гипотез о $\Delta v_i^{\text{реак}}$. Это свидетельствует о весьма близких результатах расчетов в области, где термодинамика реагентов не вызывает сомнений (раствор под давлением насыщенного пара), и в пределах изученного интервала давления и температуры. В связи с этим полученная величина логарифма отношения активностей Na^+ и H^+ , скорее всего, достаточно близка к истинному значению для изотермы 350°C , а данные для более высокой температуры можно рассматривать в качестве хорошего приближения.

Величина $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ в изученном интервале параметров (см. рис. 2) закономерно убывает параллельно увеличению как давления, так и температуры, при этом температурная зависимость выступает более четко. Экспериментальные линии устойчивости акмита (см. рис. 1) дают возможность определить равновесную концентрацию NaCl в сосуществующем растворе (см. табл. 4) и сопоставить ее с изменением найденной величины логарифма отношения активностей. Изменение мольной доли NaCl (от 0,0003 до 0,008) при увеличении давления в растворе позволяет считать его разбавленным и в первом приближении не учитывать концентрационную зависимость активности рассматриваемых ионов. Сопоставление полученной величины $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ с изменением концентрации NaCl в растворе (рис. 3,а) свидетельствует о том, что увеличение концентрации сопровождается на изотермах относительно монотонным уменьшением этой величины с ростом давления. Изобарическая зависимость в отличие от этого характеризуется резким увеличением логарифма отношения активностей параллельно падению температуры, особенно в области более высокой температуры. Зависимость изменения $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ на границах поля устойчивости акмита при постоянной концентрации NaCl в растворе представлена на рис. 3,б.



Р и с. 3. Зависимость величины $\lg a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$ от концентрации NaCl (а) и изменение ее на линии устойчивости акмита при постоянной концентрации раствора в зависимости от T, P (б) в изученном интервале параметров

0,1–0,3 – линии постоянной молярности NaCl в равновесном флюиде; 5,0–5,8 – линии постоянного значения $\lg a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}$ во флюиде

Предположение о возможном уменьшении отрицательных мольных объемов ионов при увеличении концентрации и соответствующем влиянии этого на величину $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ (особенно для изотермы 350°C , где концентрация достигает наибольшего значения) приводит к тому, что наклон линий равновесного значения логарифма отношения в этом случае (см. рис. 3, а) может лишь увеличиться, оставаясь прежним по знаку. Такая же картина наблюдается при интегральном учете изменения $\Delta v_i^{\text{реак}}$ в условиях бесконечного разведения раствора (см. табл. 3, первая строка). Отсюда

следует, что уменьшение $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ параллельно росту T, P и концентрации NaCl во флюиде, независимо от принятой гипотезы о характере изменения $\Delta v_i^{\text{реак}}$ в этих условиях, приводит к выводу об уменьшении коэффициента активности Na^+ в том же направлении. Следовательно, в условиях опытов коэффициент активности Na^+ прямо пропорционален величине $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$.

Г.Л. Барнес и др. [8] показали, что увеличение T, P во флюиде, содержащем NaCl, приводит к параллельному увеличению pH раствора благодаря различной степени ассоциации HCl и NaOH, образованных в результате гидролиза нейтральной в стандартных условиях соли. Это позволяет заключить, что уменьшение коэффициента активности Na^+ на изобарах в условиях экспериментов сопровождается уменьшением активности ионов водорода. Аналогичная картина зависимости между T, P , концентрацией NaCl в растворе, величиной $\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ и pH наблюдается

для условий равновесия этой реакции под давлением насыщенного пара [1].

Материал, опубликованный по газовой-жидким включениям в минералах, свидетельствует о том, что рассмотренный флюид состава $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ весьма близок к природным аналогам, характерным главным образом для процессов метаморфизма начальных этапов эволюции земной коры. Существенную роль флюид подобного состава играет, по-видимому, также при образовании железисто-кремнистых формаций, где широко развита эгиринизация. Среди продуктов начальных этапов метаморфизма рассмотренная минеральная ассоциация развита достаточно широко, особенно в глаукофансодержащих породах. Характер эволюции флюида в присутствии рассмотренной минеральной ассоциации, которую можно принять в качестве буферной, определяется отмеченными при обсуждении результатов опытов термодинамическими особенностями. Отсюда следует, что предполагаемые высокое давление и относительно низкая температура при образовании глаукофансодержащих пород, особенно со щелочными клинопироксенами с акмитом в качестве одного из

главных компонентов твердого раствора или в чистом виде вместе с кварцем и гематитом, требуют также заметной концентрации Na в равновесном флюиде, что моделируется в опытах повышением концентрации NaCl при увеличении P . Так как соединения Na, судя по газовой-жидким включениям, представлены в природе в основном хлоридом натрия, повышение щелочности при увеличении глубинности, отмечаемое в литературе [5 и др.], можно объяснить рассмотренным выше механизмом. Подобное увеличение щелочности, помимо повышения pH растворов, сопровождается ростом концентрации Na во флюидах. Механизм увеличения концентрации NaCl во флюидах можно также рассматривать в качестве одной из причин появления кристаллической поваренной соли в газовой-жидких включениях минералов, особенно в районах пониженного теплового потока, предполагаемого для областей сочленения литосферных плит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов И.П., Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П. и др. Усовершенствованная гидротермальная установка для исследования минеральных равновесий. — Геохимия, 1979, № 11.
2. Карпов И.К., Дорогокупец П.И., Лашкевич В.В. Оптимальные по критерию минимакса ошибки термодинамических характеристик важнейших породообразующих минералов. Иркутск, 1976.
3. Лихойдов Г.Г. Устойчивость ассоциации эгирин + кварц + гематит по экспериментальным данным. — Докл. АН СССР, 1978, 242, № 3.
4. Лихойдов Г.Г., Иванов И.П., Шмулович К.И. Стабильность анальцита и активность H_2O в системе $NaAlSi_3O_8-H_2O-CO_2$. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 8.
5. Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических пород. М.: Наука, 1965.
6. Маракушев А.А. Метаморфизм и его факторы. — В кн.: Геология и металлогения метаморфических комплексов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических констант. М.: Атомиздат, 1971.
8. Barnes H.L., Ernst W.G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids: the system $MgO-H_2O-NaOH$. — Amer. J. Sci., 1963, 261, 129.
9. Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. Thermodynamic properties of water to 1,000°C and 10,000 bars. — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, N 132.
10. Ellis A.J., McFadden J.M. Partial molar volumes of ions in hydrothermal solutions. — Geochim. et cosmochim. acta, 1972, 36, p. 413–426.
11. Helgeson H., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic properties of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution. — Amer. J. Sci., 1976, 276, N 2, p. 97–240.
12. Marsh J.S. Aenigmatite stability in silica undersaturated rocks. — Contribs Mineral. and Petrol., 1975, 50, p. 135–144.
13. Montoya J.W., Hemley J.J. Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. — Econ. Geol., 1975, 70, N 3, p. 577–583.
14. Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298,15°K (25°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and high temperatures. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1968, N 1259.
15. Shade J.W. Hydrolysis reactions in the SiO_2 -excess portion of the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ in chloride fluids at magmatic conditions. — Econ. Geol., 1974, 69, p. 218–222.

И.Я. НЕКРАСОВ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Современные геологические и геофизические исследования в совокупности с термодинамическими и экспериментальными данными позволяют выявить и достаточно обоснованно объяснить многие закономерности образования эндогенных месторождений. Основываясь на изучении месторождений цветных и благородных металлов Забайкалья, Северо-Востока СССР и других рудных районов СССР и мира, С.С. Смирнов пришел к важному выводу, что большинство рудных проявлений создано скорее всего по единому плану [47]. Нам представляется, что причины, обусловившие формирование большинства эндогенных месторождений по единому плану, заключаются прежде всего в закономерной эволюции состава и свойств рудоносных флюидов и гидротермальных растворов, из которых в строго определенной последовательности отлагаются разнообразные минералы рудных тел и околожильных пород. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением условий формирования редкометальных пегматитов, Sn—W—Mo месторождений (касситерит-кварцевой и вольфрамит-молибденит-кварцевой формаций), оловорудных (касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций), полиметаллически-колчеданных, золоторудных (золото-кварцевой, полисульфидно-кварцевой и золото-антимонитовой формаций) и сурьмяно-ртутных месторождений.

Об эволюции состава и свойств гидротермальных растворов, формирующих эти эндогенные месторождения, мы можем судить по анализам газовой-жидких включений в жильных и рудных минералах, а главным образом по изменению их парагенезисов в процессе рудообразования, т.е. от начальных стадий к конечным на многостадийных месторождениях или от начала стадии к ее завершению на одностадийных месторождениях. Эта смена парагенезисов минералов во времени отображается в пространстве (в рудных телах и рудных полях) в зональности различного типа, формы проявления которой довольно разнообразны (околожильная метасоматическая, концентрическая зональность отложения, горизонтальная и вертикальная пульсационного типа и др.). Рассмотрению различных типов зональности и анализу причин ее возникновения в эндогенных месторождениях посвящена обширная литература [10, 17, 25, 30, 48]. Используя литературные данные и личные наблюдения, мы попытаемся выявить основные причины закономерной смены парагенезисов минералов в гидротермальных месторождениях упомянутых генетических типов и формаций.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ

Редкометальные гранитные пегматиты обычно расположены в гранитоидных массивах или в непосредственной близости от них в метаморфических породах различных фаций глубинности (амфиболитовой, гранулитовой или зеленосланцевой). Наиболее часто они пространственно и генетически связаны с конечными дифференциатами гранитоидной магмы — аплитами, аплитовидными, аляскиотовыми, эгириновыми или арфведсонитовыми гранитами. В этих породах пегматиты образуют жилы, гнезда, камеры или миароловые пустоты, которые локализованы в относительно узких (0,1—5 км), линейно вытянутых (иногда на десятки километров) зонах. В таких зонах часто наблюдаются постепенные переходы пегматитов в кварцевые жилы, а также в аплитовидные граниты с письменной структурой. Чаще всего редкометальные пегматиты формируются в гранитоидных интрузивах средних и малых глубин. В абиссальных условиях редкометальные пегматиты образуются, как правило, совместно с мигматитами.

Проблема генезиса гранитных пегматитов и редкометальной минерализации, связанной с ними, давно привлекает внимание исследователей. Тем не менее главные ее аспекты до сих пор исследованы недостаточно. Существуют две диаметрально противоположные точки зрения на генезис пегматитов. Одни авторы [9, 11, 55] связывают образование пегматитов с фракционной кристаллизацией специфического "пегматитового" расплава, другие [14, 39, 77] — с перекристаллизацией и метасоматозом аплитов, аляскитов или щелочных гранитоидов под воздействием летучих компонентов. В основу первой гипотезы, наиболее детально разработанной А.Е. Ферсманом [55], положена схема П.Ниггли [75] о неограниченной растворимости летучих компонентов в силикатном расплаве. При этом А.Е. Ферсман допускал возможность фракционной кристаллизации пегматитового расплава в "замкнутой" системе, что позволило ему весь процесс минералообразования в пегматитах разобщить на температурные "геофазы". Позднее К.А. Власов модернизировал эту гипотезу. Признавая существование специализированного пегматитового расплава, он допускает, что этот расплав возникает "не путем отжима и локализации межзерновой жидкости в конце кристаллизации интрузий, а посредством обогащения обычной рядовой магмы летучими, в том числе редкометальными соединениями, эманационным путем до начала кристаллизации интрузий" [9, с. 82].

Близкие к этим представления о генезисе пегматитов были высказаны также Р.Н. Камероном с соавторами [63]. Они также исходили из возможности образования пегматитов путем фракционной кристаллизации остаточного расплава при температуре около 600°C, но в отличие от А.Е. Ферсмана допускали возможность привноса рудных компонентов растворами из глубинных очагов или из пегматитовых тел, залегающих на нижних горизонтах. В настоящее время А.И. Гинзбург с соавторами продолжает развивать представления А.Е. Ферсмана о генезисе пегматитов путем заполнения трещин пегматитовым расплавом. Он считает, что "пегматиты являются продуктами перекристаллизации гранитного расплава анхизвтектического состава, водонасыщенного и обогащенного другими летучими компонентами" [11, с. 262].

В отличие от этих представлений В.Т. Шаллер [77] еще в 1933 г. предложил гипотезу метасоматического образования пегматитов. В ней впервые был подвергнут сомнению принцип Розенбуша и высказано положение о формировании пегматитов в открытой системе с привносом компонентов из больших глубин вне связи с породами, вмещающими пегматиты, что вызвало критику со стороны Д.С. Коржинского [21]. Экспериментальные данные Р.В. Горансона [69] о растворимости H_2O и других летучих компонентов в гранитном расплаве и анализ диаграммы тройной системы с летучим компонентом позволили А.Н. Заварицкому [14] обосновать схему генезиса пегматитов путем постмагматической перекристаллизации гранитоидов. Согласно этой гипотезе, для образования пегматитов не требуется особый "пегматитовый" расплав. Источником "летучей фазы", под воздействием которой осуществлялись перекристаллизация гранитоидов и их последующее метасоматическое замещение, по данным А.Н. Заварицкого, являются сами пегматитовые тела. Иначе говоря, основное положение А.Е. Ферсмана об образовании пегматитов в "замкнутой" системе и здесь было сохранено. Позднее В.Д. Никитин [40], развивая идею А.Н. Заварицкого, пришел к выводу о возможности поступления пегматитообразующих растворов из глубины, т.е. о формировании пегматитов в открытой системе. Он допускает, что источником этих растворов являются не кристаллизующиеся гранитоидные интрузивы, а глубинные очаги, где выплавляется магма.

Изучая строение и минеральный состав редкометальных и камерных хрусталоносных гранитных пегматитов различных рудных районов СССР (Украины, Восточных Саян, Калбинского хребта, Забайкалья, Центрального Казахстана и Северо-Востока СССР), мы пришли к выводу о непосредственной связи их с вмещающими гранитоидами, которые и являются основным источником металлов, концентрирующихся в пегматитах. Практически все эти пегматитовые тела и пегматитовые поля сопровождаются обширными зонами выщелоченных вмещающих пород, прослеженных в отдельных гранитоидных интрузивах на глубину до 2,5 км. Такие зоны выщелачивания вмещающих пород вокруг пегматитовых тел многих рудных полей Северной и Южной Америки хорошо описаны в сводке В.Т. Шаллера [77],

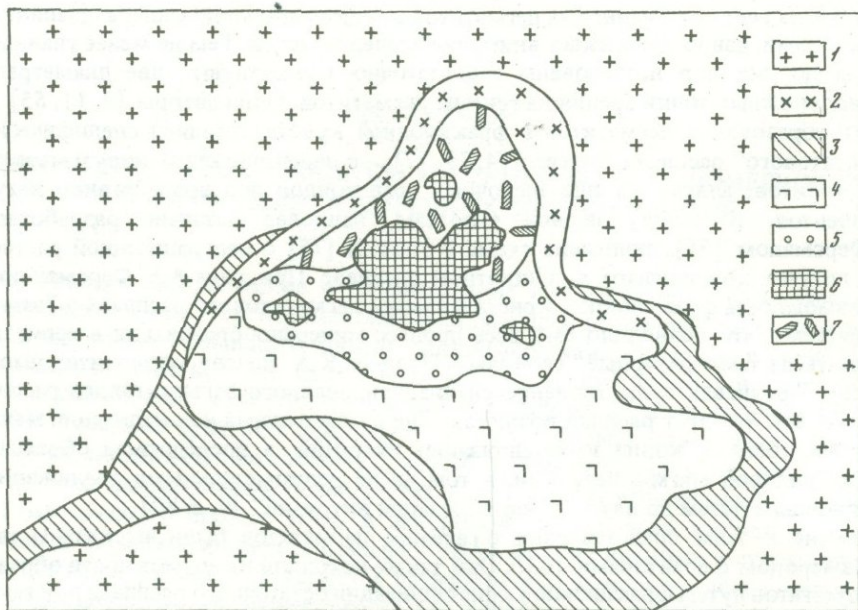


Рис. 1. Схема строения дифференцированного пегматитового тела Коростеньского плутона (вертикальный разрез)

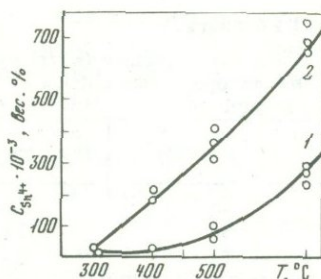
1 – порфиroidные (овоидные) граниты; 2 – аплитовидные граниты с письменной структурой; 3 – выщелоченные гранитоиды; 4 – зона крупнографического гранита; 5 – крупноблоковая полевошпатовая зона; 6 – зона монокристаллического серого кварца с нарощими кристаллами кварца; 7 – занорыши с кристаллами кварца и топаза

а также в работах ряда советских исследователей. Так, например, для хрусталеносных пегматитов Украины они описаны Е.К. Лазаренко и др. [24], для керамических пегматитов Карелии – В.Д. Никитиным [39, 40], для флюоритоносных пегматитов Казахстана – Л.Ш. Базаровым и др. [4]. Особенно интенсивно выщелачивание компонентов из пород, вмещающих пегматиты, происходит в гранитоидах повышенной основности (диоритах, пироксенитах, габбро-амфиболитах и др.).

Из таких выщелоченных пород наиболее интенсивно выносятся SiO_2 , которая служит источником для образующихся кристаллов кварца в занорышевых зонах камерных хрусталеносных пегматитов или кварцевой, практически мономинеральной зоны во многих редкометалльных пегматитах. На рис. 1 представлена схема строения одного из дифференцированных пегматитовых тел Коростеньского плутона. Зона выщелоченных гранитоидов расположена обычно под графической и занорышевой зонами. Мощность интенсивно выщелоченных кавернозных пород вокруг камерного пегматитового тела размером 25×40 м варьирует здесь от 0,7 до 20 м, но апофизы этих пород прослеживаются нередко на сотни метров. Породы зоны выщелачивания имеют преимущественно альбитовый состав и характерную губчатую структуру. Степень альбитизации гранитоида возрастает обычно сверху вниз от пегматитового тела. Дефицит SiO_2 в измененных породах составляет 270–480 кг/м³. Менее интенсивно, чем SiO_2 , из зоны выщелачивания выносятся K_2O , а также элементы-примеси, в том числе и редкие металлы. Пегматитообразующие растворы, под воздействием которых осуществлялся вынос компонентов из гранитоидов и переотложение их в полостях пегматитов, были довольно высокотемпературными (650–450°C). Их источником могла служить в основном гранитоидная магма тех интрузивов, в которых находятся хрусталеносные, керамические или редкометалльные пегматиты. Это следует также и из экспериментальных исследований по растворимости H_2O и других компонентов в расплавах при температуре 850–1100°C и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ до 5 кбар [15, 71]. В частности, Г.Д. Холланд [71] показал, что в исходном гранитном расплаве при 900°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар растворяется около 3,8% H_2O . Большая часть ее при кристаллизации гранитоидной магмы накапливается в

Рис. 2. Растворимость SnO_2 в щелочных растворах систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Соотношение $\text{SnO} : \text{SiO}_2 = 9 : 1$ мол. дол.; концентрация электролита (NaOH или LiOH) $0,5 N$

1 — в системе с Li_2O ; 2 — в системе с Na_2O



остаточном расплаве, а затем возникает самостоятельная водная, весьма агрессивная фаза. Взаимодействуя с раскристаллизованными гранитоидами, она способна экстрагировать не только SiO_2 , но и значительное количество рудных компонентов, что подтверждается экспериментальными исследованиями. Так, по экспериментальным данным [5], концентрация SiO_2 в щелочных растворах ($\text{pH} \approx 12,5$), равновесных с гранитом, достигает 8500 мг/л при 300°C , а при увеличении t до 500°C и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ до $2,5$ кбар возрастает в $1,5$ раза.

Значительна растворимость и многих рудных компонентов во флюидах и растворах, равновесных с гранитом, что предопределяет их высокую мобилизационную способность. Так, растворимость SnO_2 в щелочных натриевых растворах, равновесных с гранитом, по данным [34], при 400°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар составляет около $48-53 \text{ мг/л Sn}^{4+}$, а при 500°C она возрастает до 80 мг/л . Следовательно, при исходном содержании Sn в гранитах порядка $6-12 \text{ г/т}$ практически все олово из породы может быть экстрагировано натриевыми растворами. Близка к ним растворимость SnO_2 в калиевых и литиевых растворах (рис. 2), которые обычно активно участвуют в образовании редкометалльных пегматитов.

Аналогичные данные были получены нами о растворимости Ta_2O_5 в щелочных растворах при $300-500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. При этом оказалось, что перенос рудных компонентов в щелочных растворах может осуществляться либо в виде соединений типа NaSnO_3 , Na_2SnO_3 , NaTaO_3 , либо в виде кремнекислых комплексов. Состав металл-кремнекислых комплексов был определен нами при изучении систем типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}-\text{Na, K}$ или Li). В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $650-300^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар устойчивы пять соединений олова, закономерно сменяющих друг друга по мере понижения температуры от 650 до 300°C и концентрации Na (от 1 до $0,015$ н. NaOH) в растворах: $\text{Na}_8\text{Sn}_4\text{Si}_6\text{O}_{26} \rightarrow \text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27} \rightarrow \text{Na}_2\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \rightarrow \text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \rightarrow \text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}$ [36]. При понижении концентрации Na в растворах (менее $0,015$ н.) и температуры (ниже 200°C) все эти соединения олова с Si и Na неустойчивы — они легко распадаются на кварц и касситерит. Именно эта ассоциация наблюдается повсеместно в оловоносных пегматитах и полевошпат-кварцевых жилах. В случае преобладания Li над Na , что имеет место в оловоносных литиевых пегматитах, вместо упомянутых силикатов устойчиво соединение $\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ (типа бреннокита).

Экстракция рудных компонентов из пород, вмещающих пегматиты, осуществляется под воздействием летучих компонентов, среди которых, кроме соединений щелочных металлов, преобладает хлор. Кроме того, во флюидах обычно содержатся CO_2 , F , соединения бора, H_2 и углеводороды, азот и некоторые инертные газы [4, 44]. В экстракции рудных компонентов, их переносе и отложении в пегматитах особенно велика роль хлора, что подтверждается экспериментальными данными. В частности, экспериментальное изучение модельной гранитной системы типа кварц-альбит — $\text{SnO}_2(\text{SnO})-\text{HCl}$ при 850°C показало [37], что при взаимодействии хлоридного флюида с расплавом значительная часть олова легко экстрагируется из него и переотлагается на стенках ампул в виде SnO_2 или интерметаллидов типа PtSnS , PtSn_2 . Так, коэффициент распределения олова ($K_p = C_L^{\text{Sn}}/C_{\text{фл}}^{\text{Sn}}$) между модельным гранитом (кварц-альбитового состава), содержащим $12,7\%$ Sn в виде SnO , и водным флюидом (бидистиллированной H_2O) при 250°C и P_{O_2} , соответствующем $\text{Ni}-\text{NiO}$ буферу, составляет 529 , в $0,1$ н. HCl — 299 , а в $0,5$ н. HCl — 146 . Хотя в природных флюидах концентрация хлора более низкая (около $10^{-3}-10^{-4}$ моль/л), чем в этих экспериментах, вероятность экстракции ими значительных количеств рудных компонентов бесспорна. В подтверждение этого в табл. 1 приве-

Т а б л и ц а 1

Среднее содержание (в г/т) рудных компонентов в биотитовых гранитах и пегматитах одного из месторождений Сибири

Компоненты	Неизменный гранит	Гранит из зоны выщелачивания	Пегматит
Sn	12 (87)	4 (17)	2300 (27)
Be	9,6 (36)	3,8 (17)	420 (14)
Ta	3,4 (28)	Не обн. (8)	145 (12)
Nb	8,6 (28)	4,1 (8)	715 (12)

П р и м е ч а н и е. В скобках указано число проб. Анализ пород на Sn и Be выполнен спектральным методом (аналитик Л.С. Сукнева); на Ta и Nb — спектрофотометрическим методом (аналитики Т.Д. Прокопьева и М.А. Тимофеева).

дены данные о содержании ряда рудных компонентов в неизменных гранитоидах и в породах зоны выщелачивания. Из нее видно, что в процессе выщелачивания из гранитоидов может быть экстрагировано до 70–80% металлов. Следовательно, для образования комплексного Sn–Ta–Be месторождения достаточным является объем таких выщелоченных гранитоидов около 2,5–3,0 км³, что представляется вполне реальным, если учитывать, что зоны измененных гранитоидов в определенных массивах прослеживаются в глубину до 1,5 км при мощности до 150 м и простираются до 10–15 км. Поэтому образование редкометальных пегматитов путем перекристаллизации аплитов и аплитовидных гранитов под воздействием растворов, привносящих SiO₂, Na и редкие металлы, представляется нам вполне реальным.

Интенсивность этого процесса, а следовательно, и масштаб редкометальной минерализации зависят от многих факторов: состава пород, вмещающих пегматиты, глубины их образования, тектонического режима и др. Сопоставление редкометальных пегматитов таких рудных районов, как Забайкалье, Центральный Казахстан, Восточные Саяны, Приазовье и Северо-Восток СССР, позволяет сделать вывод, что для формирования редкометальных пегматитов весьма благоприятны гранитоиды повышенной основности — биотитовые и биотит-амфиболитовые граниты, амагматиты, гранодиориты и кварцевые диориты. Именно между этими породами, слагающими, как правило, крупные интрузивы, и аплитами и аплитовидными гранитами, образующими дайки и жилы в них, и осуществляется наиболее интенсивный обмен компонентами. В массивах, сложенных только аляскистыми гранитами, крупные тела редкометальных пегматитов не образуются, так как обмен компонентов между ними и близкими по составу аплитами весьма ограничен. В таких условиях редкие элементы рассеиваются непосредственно в аляскитах в виде аксессуарных минералов.

Следует отметить, что большинство промышленных пегматитовых месторождений редких металлов возникло на глубинах 2–6 км [12]. В условиях больших глубин, где кристаллизация гранитоидной магмы протекает в более спокойной тектонической обстановке, в массивах не образуются не только крупные пегматитовые тела, но, как правило, отсутствуют и дайки аплитов и аплитовидных гранитов. Причиной отсутствия даек и пегматитовых тел в гранитоидных массивах больших глубин является, вероятнее всего, высокое литостатическое давление, препятствующее образованию трещин, вмещающих дайки. Неблагоприятны для формирования пегматитов и близповерхностные условия. В гранитоидных интрузивах малых глубин возникают небольшие пегматиты в дайках аплитов. Кроме этих пегматитов, развивающихся по аплитам, в приповерхностных условиях нередко возникают и миароловые пустоты. Эти микропегматитовые тела часто встречаются в апикальных частях многих гранитоидных интрузивов. Как правило, в них, кроме кварца, полевых шпатов и слюды, содержатся и минералы редких металлов — касситерит, колумбит, берилл, гадолинит, ксенотим и др. Эти минералы редких металлов в миароловых пустотах, как и в крупных пегматитовых телах, являются наложенными на более ранние пороодообразующие минеральные ассоциации.

Парагенетический анализ редкометальных пегматитов позволяет не только определить последовательность минералообразования, но и выявить ряд закономерностей

той эволюции состава и свойств пегматитообразующего флюида. Среди породообразующих минералов в пегматитах обычно преобладают кварц, калиевые полевые шпаты, альбит и слюды (мусковит, циннвальдит или лепидолит). Именно эти матричные минералы определяют зональное строение пегматитовых тел. Их центральная часть (ядро) повсеместно состоит из кварца, затем следует крупноблоковая кварц-полевошпатовая зона, сменяющаяся кварц-слюдяно-альбитовой. В призальбандовой зоне литиевых пегматитов в парагенезисе с альбитом часто кристаллизуется сподумен. Редкометалльные минералы в пегматитах также расположены по определенным зонам (рис. 3). Так, берилл, монацит и ортит кристаллизуются в основном в кварцевой, реже в кварц-калишпатовой зонах, а касситерит, вольфрамит, колумбит, танталит, воджинит, силикаты и фториды редких земель обычно тяготеют к кварц-слюдяно-альбитовой зоне. В сподумен-альбитовой (клевеландитовой) зоне часто присутствуют поллуцит, а также минералы группы амблигонита — монтебразита. Большинство упомянутых минералов редких металлов (поллуцит, танталит, берилл и др.) отлагались в пегматитах непосредственно после кристаллизации альбита и сподумена, т.е. на фоне понижающейся щелочности растворов. Однако отложение некоторых минералов редких металлов, в частности фосфатов и фторидов редких земель (ксенотима, гагаринита, иттрофлюорита), осуществлялось значительно позднее альбита и калишпатов в тесной ассоциации с кварцем, т.е. из нейтральных и слабкокислых растворов. В ряде редкометалльных пегматитов на фоне повышающейся щелочности (в позднюю щелочную стадию) формировались поздние редкоземельные карбонаты типа Y-синхизита, паризита и бастнезита.

В редкометалльных пегматитах нередко наблюдается пространственная (по разным зонам метасоматической колонки) разобщенность минералов редких металлов, близких по химическим и кристаллохимическим свойствам, например редкоземельных минералов иттриевой и цериевой групп, торий- и урансодержащих, тантал- и ниобийсодержащих минералов и др. Такое фракционирование редких металлов в процессе минералообразования связано прежде всего с различием устойчивости их комплексных соединений в растворах разной кислотности-щелочности, что можно показать на примере редкоземельных соединений. Так, К.Б. Яцимирский [60] экспериментально доказал, что фосфатные и карбонатные комплексы Ce, La устойчивы в весьма сильных щелочных растворах (при $\text{pH} > 10$); аналогичные комплексы Nd устойчивы в растворах с pH около 9–9,5, а Y, Yb — лишь в слабощелочных и нейтральных растворах (pH 6–7,5). Следовательно, если щелочность растворов, несущих соединения редких земель, закономерно понижается, что обычно имеет место в раннюю щелочную стадию, то на фоне понижения температуры и pH растворов в пегматитах ранние селективно цериевые минералы закономерно сменяются комплексными иттриево-цериевыми, а затем селективно иттриевыми. Эта схема последовательности минералообразования наблюдается во многих редкометалльных месторождениях. Схематически закономерность эволюции щелочности-кислотности растворов в процессе образования редкометалльных пегматитов отображена на рис. 4.

Последовательность отложения минералов в пегматитах в значительной мере определяется анионным составом рудоносных растворов. Анионы являются не только комплексобразователями, но и нередко хорошими осадителями многих редких металлов. В частности, Cl, F, PO_4 — хорошие осадители иттрия, редких земель, кальция и других щелочноземельных металлов [68], а H_2S — великолепный осадитель цветных и благородных металлов. В свою очередь некоторые металлы, например редкие земли, способны высаживать из растворов такие анионы, как бор, образуя в рудах боросиликаты редких земель [38]. На основании анализа парагенезисов в редкометалльных пегматитах можно наметить следующую схему изменения анионного состава рудоносных растворов: от бор- и хлорсодержащих высокотемпературных через фторидные и фосфатные среднетемпературные до бикарбонатных низкотемпературных. Это приведет к строго определенной последовательности отложения редкометалльных ассоциаций в пегматитах: от ранних окислов Ta, Nb, Sn, силикатов и боросиликатов TR до более поздних фторидов, фосфатов и карбонатов. При достаточно высокой активности H_2S в растворах на редкометалльные окислы,

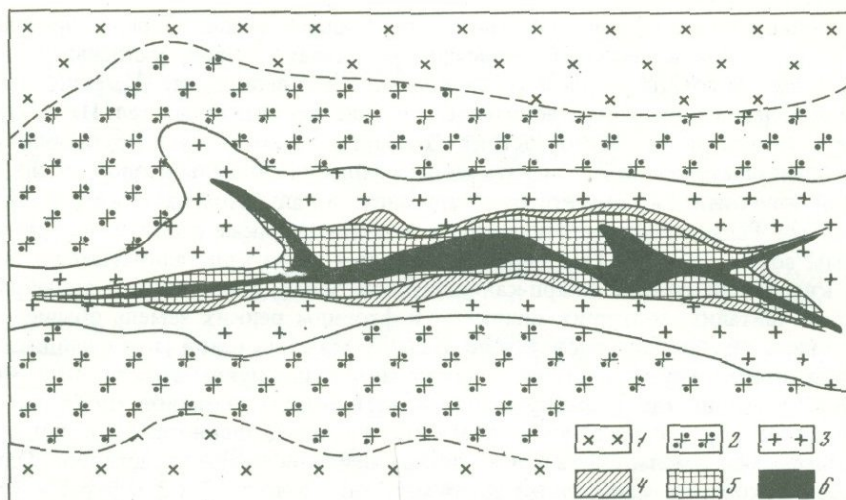


Рис. 3. Схема строения зонального пегматита в гранитоидах одного из массивов Северо-Востока СССР

1 — биотитовые порфирированные граниты; 2 — выщелоченные, губчатые лейкократовые граниты; 3 — дайка аплитов; 4 — слюдяная (циннвальдитовая оторочка с касситеритом); 5 — кварц-альбитовая зона с бериллом; 6 — центральная кварцевая зона с монацитом и турмалином

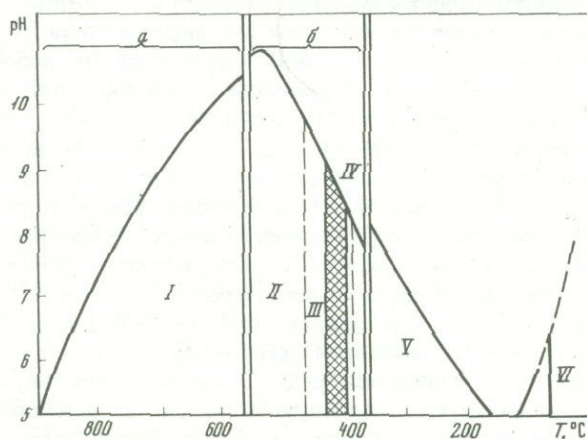


Рис. 4. Схема изменения щелочности-кислотности флюидов и растворов в процессе формирования редкометалльных гранитных пегматитов

I — область кристаллизации гранитоидов, их перекристаллизации и образования матричных минералов пегматитов; II — область устойчивости редкометалльных комплексов в щелочных флюидах; III — область осаждения селективно цериевых фосфатов и силикатов, а также оксидов тантала, ниобия, титана и цирконатов, заштриховано поле отложения альбита (или клевеландита); IV — область осаждения селективно иттриевых фосфатов, силикатов, фторидов и фтор-карбонатов; V — область отложения сульфидов и сульфосолей из гидротермальных растворов; VI — область отложения кальцита и пирита в позднюю щелочную стадию; двойными линиями разобщены "критические" области; а — выделение флюидов из кристаллизующегося расплава; б — граница флюид — гидротермальный раствор при температуре, близкой к критической

силикаты, фториды и фосфаты нередко накладываются сульфиды Zn, Pb, Cu, Bi, Ag и других металлов.

Естественно, что на минеральный состав пегматитов и последовательность отложения в них редкометалльных минералов, кроме упомянутых физико-химических параметров, влияют и другие факторы — тектонический режим в период формирования пегматитов, геохимическая специализация рудного района, соотношение метеорных растворов и магматических флюидов, окислительно-восстановительные условия минералообразования и др. В частности, роль окислительно-восстановительного режима во время минералообразования особенно велика для редких элементов переменной валентности. Так, в танталоносных и оловоносных пегматитах минералы, содержащие элементы низшей валентности, отлагались обычно раньше,

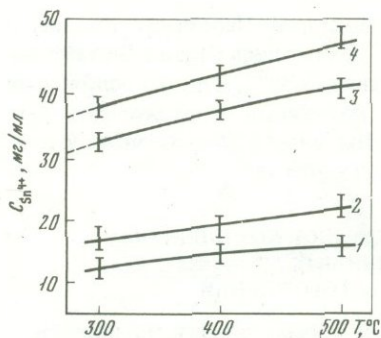
чем минералы, содержащие элементы высшей валентности. Например, торолит и старингит, в которых олово содержится в виде Sn^{2+} , отлагались раньше Sn -тантала, Sn -колумбита и касситерита, для которых свойственно Sn^{4+} . Однако основными факторами, регулирующими порядок отложения матричных и редкометалльных минералов, являются температура и pH растворов. Именно с закономерным уменьшением t и pH связано возникновение зональности пегматитов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ОЛОВО-ВОЛЬФРАМ-МОЛИБДЕНОВЫХ И ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По своей природе к редкометалльным пегматитам весьма близки комплексные олово-вольфрамовые (с Ta, Nb, Sc) и олово-вольфрамо-молибденовые месторождения. Они, как правило, генетически и пространственно связаны с конечными дифференциатами гранитоидной магмы — аляскитами, аллитовидными гранитами и гранит-порфирами. Месторождения этого формационного типа чаще всего локализованы в куполовидных выступах интрузивов или в их экзоконтактовой зоне. Рудные тела месторождений представлены жилами выполнения, штокверками, реже зонами дробления, которые сопровождаются кварц-слюдяно-топазовыми грейзенами с касситеритом, вольфрамитом, молибденитом и сульфидами. Многие месторождения этого типа образовались в течение единого непрерывно-прерывистого этапа с однообразной последовательностью отложений минералов. Наиболее ранней в них является касситерит-кварцевая ассоциация, сменяющаяся закономерно кварц-молибденитовой и кварц-вольфрамитовой ассоциациями. Все остальные рудные минералы по отношению к ним более поздние — наложенные. Вследствие этого на месторождениях обычно проявлена вертикальная или концентрическая зональность отложения, выраженная в закономерной смене оловянного оруденения вольфрамовым, затем молибденовым и, наконец, полиметаллическим (или полиметаллически-колчеданным) от нижних горизонтов рудных тел к верхним или от центра рудных полей к их периферии. Оловянное, вольфрамовое и молибденовое оруденение пространственно разбщено не только в жилах, но и в околожильных грейзенах, тыловые зоны которых обогащены касситеритом (часто и вольфрамитом), а передовая — молибденитом и сульфидами Fe, Zn, Pb, Bi. Эти особенности пространственного размещения рудных минералов свойственны многим хорошо изученным месторождениям Северо-Востока СССР [32, 58], а также некоторым месторождениями Забайкалья, Монголии, Малайзии, Таиланда и других рудных районов [10].

Рассмотрим важнейшие особенности эволюции состава и свойств рудоносных растворов, из которых формировались комплексные Sn—W—Mo месторождения. Анализы водных вытяжек и газовых включений в кварце, касситерите, вольфрамите, топазе, берилле и других минералах этих месторождений [28, 29, 52] позволяют сделать вывод о значительных вариациях их катионного состава, а термобарометрические измерения свидетельствуют также и об относительно широком диапазоне изменения температуры отложения различных минеральных ассоциаций. В растворах, формирующих эти месторождения, Na повсеместно преобладал над K, а хлор-анион над фтор- и бор-анионами. От начала процесса минералообразования до его завершения перепад температуры в отдельных месторождениях достигал 350—400°C. При этом отложение касситерита, вольфрамита, берилла и молибденита осуществлялось в сравнительно узком интервале температур — 450—300°C. Лишь в отдельных месторождениях имело место отклонение от этого температурного предела в сторону более высокотемпературных (до 600°C) или более низкотемпературных (до 220°C) растворов. Кристаллизация сульфидов в рудах этих же месторождений осуществлялась при более низкой температуре — от 300 до 150°C, а флюорита — даже при 150—70°C. Градиент температуры каждой из этих минеральных ассоциаций, локализованных в пределах одного рудного поля, может существенно варьировать — от 5 до 30°C на 100 м. Менее сильно изменяется $P_{\text{фл}}$ при формировании касситерит-вольфрамит-кварцевых жил: в пределах 0,5—1,5 кбар (табл. 2).

Хотя многие исследователи на основании качественного анализа газово-жидких включений в минералах из месторождений этого формационного типа указывают



Р и с. 5. Зависимость растворимости SnO_2 от содержания SiO_2 в системе $\text{SnO}_2\text{--SiO}_2\text{--HCl}$ (1*M*) и температуры, по данным [33], при соотношении $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$ в шихте

1 — 2 : 8; 2 — 9 : 1; 3 — 5,5 : 4,5; 4 — 6,5 : 3,5

на преобладание Na-хлоридных растворов, количественные данные о концентрации NaCl в них немногочисленны. Имеются сведения, свидетельствующие о содержании в этих рудоносных растворах до 46 экв.% NaCl [72], например, во включенных минералов из олово-вольфрамовых месторождений Боливии. Подобные высококонцентрированные хлоридные растворы, естественно, способны переносить значительное количество рудных компонентов вследствие их высокой растворимости, что подтверждается и экспериментальными данными, полученными нами при изучении системы $\text{SnO}_2\text{--SiO}_2\text{--HCl}$ [34]. Было установлено, что растворимость SnO_2 при 300°C в кремнекислых хлоридных растворах составляет 32–35 мг/мл, а при 400°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар она возрастает до 52 мг/мл (рис. 5). Это означает, что из сравнительно небольшого объема таких высококонцентрированных хлоридных растворов-рассолов вполне возможно образование богатых касситеритом существенно кварцевых жил.

Поскольку при понижении температуры активность большинства кислотных компонентов растворов возрастает вследствие конденсации во флюиде Cl, F, В и H_2S в H_2O , то возникает реальная возможность переноса металлов в виде различных комплексных соединений с ними и последующего отложения минералов в рудных полях. Закономерна, следовательно, и смена парагенетических ассоциаций минералов в рудах. Так, вместо касситерита при понижении температуры и увеличении a_{S_2} начинает кристаллизоваться станнин, а позднее, на низкотемпературном отрезке гидротермального синтеза — тиллит, франкеит и канфильдит, т.е. галогенидные комплексы олова сменяются сульфидными и гидросульфидными соединениями этого металла. Зависимость минерального состава ассоциаций от температуры и щелочности-кислотности растворов особенно ярко проявилась на полиметалльных месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации (см. табл. 2). Здесь по мере понижения t , pH растворов на фоне изменения других параметров наблюдается такая последовательность отложения минеральных ассоциаций: мусковит-полевошпатовая → циннвальдит-топаз-кварцевая → касситерит-турмалин-кварцевая → касситерит-хлорит-кварцевая → касситерит-арсенопиритовая → касситерит-станнин-сульфидная (с пирротинном, халькопиритом, сфалеритом) → карбонатно-сульфидно-сульфосольная (полисульфидная). Последовательная смена этих ассоциаций обусловила на многих месторождениях возникновение отчетливой зональности в рудных телах и рудных полях.

Горизонтальная зональность рудных полей выражена в размещении ранних минеральных ассоциаций в рудных телах центральной части месторождения, а поздних — на периферийных участках. Обычна здесь и прямая вертикальная зональность рудных тел, когда полисульфидно-карбонатные руды слагают верхние горизонты, а касситерит-кварц-хлоритовые и касситерит-кварц-турмалиновые — нижние горизонты. Такого типа зональность была описана нами на Депутатском оловорудном месторождении [30], Б.Л. Флеровым на Валькумейском месторождении [57], Ф.С. Тэрнером на месторождении Ллалагуа и др. Однако во многих оловорудных месторождениях Северо-Востока СССР (Галимое, Индустриальное, Эге-Хайское и др.), Приморья (Фурмановский район — Лучистое, Солнечное и др.), Киргизии (Трудовское, Тошкар, Учкошкон), Северной Боливии (Вилоко, Караколес и др.) вертикальная зональность четко не проявлена, несмотря на большую вертикальную протяженность рудных тел — до 1200 м. В этом случае рудные тела характеризуются, как правило, простым минеральным составом. В них с глубиной руды постепенно разубоживаются вплоть до исчезновения касситерита и вольфрамит при сохранении кварца, турмалина или кварца и хлорита, реже кварца и суль-

Таблица 2

Пределы изменения физико-химических параметров флюидов и растворов при отложении минеральных ассоциаций на месторождениях касситерит-силикатно-сульфидной формации

Минеральная ассоциация	$t, ^\circ\text{C}$	pH	$f_{\text{O}_2}, \text{атм}$	$f_{\text{S}_2}, \text{атм}$	$P_{\text{фл}} - P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{кбар}$
Мусковит-полевошпатовая (иногда со станнином или кестеритом)	600-450	6-13	$10^{-26} - 10^{-14}$	$10^{-4,5} - 10^{-0,5}$	0,6-1,5
Циннвальдит-топаз-кварцевая (с $\text{SnO}_2, \text{FeAs}_2, \text{FeAsS}$)	475-320	5-9	$10^{-32} - 10^{-26}$	$10^{-8} - 10^{-3}$	0,4-0,8
Касситерит-турмалин-кварцевая с флюоритом, редко с $\text{FeS}_2, \text{Fe}_{1-x}\text{S}, \text{CuFeS}_2$	375-250	4-8	$10^{-35} - 10^{-24}$	$10^{-10} - 10^{-6}$	0,2-0,5
Касситерит-хлорит-кварцевая	325-240	3-6	$10^{-38} - 10^{-28}$	$10^{-12} - 10^{-7}$	0,1-0,4
Касситерит-арсенопиритовая	325-250	3-5	$10^{-41} - 10^{-31}$	$10^{-14} - 10^{-9}$	0,07-0,3
Касситерит-сульфидная (с $\text{Fe}_{1-x}\text{S}, \text{CuFeS}_2, \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4, \text{ZnS}$)	285-200	2-4	$10^{-44} - 10^{-32}$	$10^{-16} - 10^{-8}$	0,04-0,2
Полисульфидно-кварц-карбонатная ($\text{PbS}, \text{ZnS},$ сульфосоли $\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ag}, \text{Fe}, \text{Bi}$)	250-80	3-10	$10^{-50} - 10^{-41}$	$10^{-19} - 10^{-10}$	0,01-0,2
Пирит-карбонатная (безрудная)	110-40	8-12	$10^{-60} - 10^{-49}$	$10^{-21} - 10^{-12}$	0,001-0,01

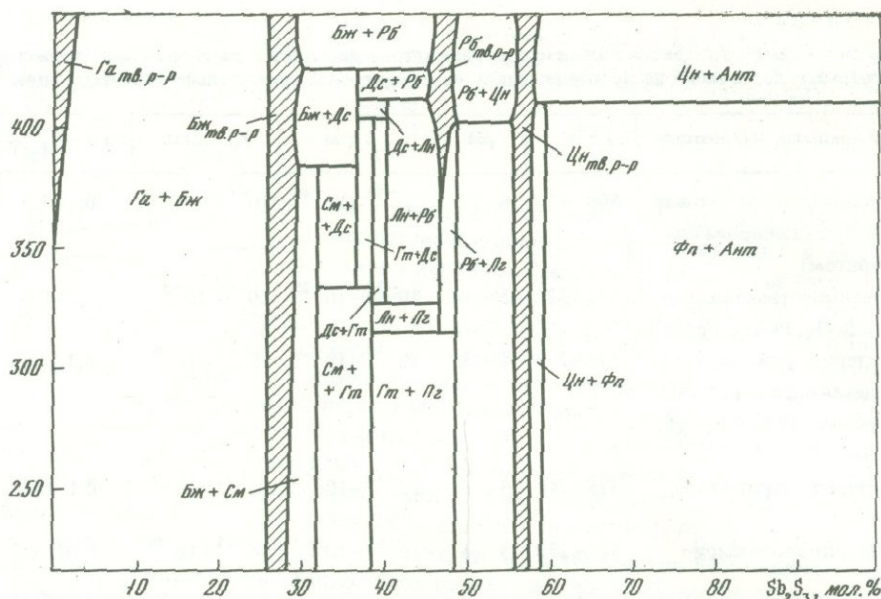
Примечание. Данные табл. 2 получены при обобщении материала более чем по 100 месторождениям СССР, ЧССР, МНР, Боливии, Англии и других районов мира [28, 29, 44, 52, 57, 76 и др.].

флюидов железа (пирита или пирротина). Более редки случаи возникновения на оловорудных и олово-полиметаллических месторождениях обратной зональности (Центральная Боливия — Оруро, Потоси и др.). В рудных телах этих месторождений зональность выражена в смене оловянных и олово-серебряных руд на глубине существенно серебряными (фрейбергит-андоритовыми или пираргирит-матильдит-андоритовыми).

Изложенное позволяет сделать вывод, что рассмотренные здесь типы зонального размещения минеральных ассоциаций невозможно объяснить влиянием какого-либо одного физико-химического параметра — температуры, щелочности-кислотности растворов, окислительно-восстановительного потенциала или соотношения активных вполне подвижных компонентов в растворах.

Размещение минеральных ассоциаций в рудных телах и рудных полях месторождений касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-вольфрамит-кварцевой формаций во многом зависит от тектонического режима в период рудообразования. В спокойной тектонической обстановке, в условиях непрерывной эволюции состава и свойств растворов ранние минеральные ассоциации сменяются поздними закономерно от зальбандов к центру жил или от центра последовательно раскрывающейся трещины к ее периферии. В зависимости от величины градиента температуры, pH, Eh растворов в таких месторождениях возникает прямая зональность отложения, или она четко не проявляется.

При неспокойной тектонической обстановке процесс минералообразования, как правило, разобщен на ряд стадий, и обычная температурная или щелочно-кислотная эволюция физико-химических свойств растворов усложняется частными



Р и с. 6. Схема зависимости состава сульфосолей системы $PbS-Sb_2S_3$ от соотношения компонентов и температуры в 10%-ном растворе NH_4Cl

Ант — антимонит; Бж — буланжерит; Га — галенит; Гт — гетероморфит; Дс — дадсонит; Лн — лонзит; Лз — плагионит; Рб — робинсонит; См — семсейит; Фл — флюллепит; Цн — цинкениит

колебаниями этих параметров от стадии к стадии. При многостадийном образовании месторождений на фоне общего понижения температуры она значительно колеблется от стадии к стадии. Так, в начале каждой последующей стадии температура чаще всего выше, чем в конце предыдущей стадии. Точно так же на фоне общей щелочно-кислотной дифференциации гидротермальных растворов в пределах каждой стадии имели место частные вариации этого параметра: в начале каждой последующей стадии pH растворов несколько выше, чем в конце предыдущей. Все эти частные колебания физико-химических параметров от стадий к стадиям отобразились в многоактном отложении одних и тех же минералов (до пяти генераций кварца, до четырех генераций касситерита и турмалина и др.). Ими вызваны также реакционные замещения одних минералов другими: кварца сульфидами, касситерита станнином, сульфосолей олова касситеритом, станнина халькопиритом, карбоната железа сульфосолями серебра, свинца и сурьмы.

Для понимания генезиса полиметаллических месторождений касситерит-силикатно-сульфидной формации большое значение имеют данные о катионном и анионном составе рудоносных растворов. На примере экспериментального изучения оловосодержащих систем с различными растворами можно показать, как влияет анионный состав системы на минеральные парагенезисы и на последовательность их отложения в рудных полях. Так, в хлоридных растворах системы SnO_2-HCl олово в зависимости от активности HCl может переноситься либо в виде $SnCl_2^+$, либо, по мере понижения a_{Cl^-} и увеличения pH, в виде оксихлоридных комплексов, закономерно сменяющих друг друга по схеме: $Sn(OH)Cl_3 \rightarrow Sn(OH)_2Cl_2 \rightarrow Sn(OH)_3Cl$ вплоть до гидроксокомплекса $Sn(OH)_4^0$. Однако как только в эту систему вводится SiO_2 , роль хлоридных соединений олова резко уменьшается вследствие образования гетерополикислотного соединения типа $H_8[Si(SnO_2)_6]$. Все упомянутые хлоридные, гидроксохлоридные и гетерополикислотные соединения Sn устойчивы в растворах только при $t > 200^\circ C$, т.е. на высокотемпературном отрезке гидротермального процесса. Ниже этой температуры они распадаются с выделением SnO_2 или кварца и касситерита, что обычно и наблюдается в касситерит-кварцевых жилах.

При изменении анионного состава гидротермальных растворов, в частности увеличении в них активности F^- , бора или S_2^{2-} , изменяются не только формы переноса олова, но и минеральные парагенезисы в рудных телах. Как показали исследования

В.Л. Барсукова [6], в кислых фторидных растворах олово переносится в виде SnF_4 или $\text{Sn}(\text{OH})_n\text{F}^{4-n-m}$, а в щелочных — в виде $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6$. В этом случае касситерит, образующийся при распаде фтор-комплексов олова, тесно ассоциирует с флюоритом или топазом. При наличии в растворах бора (более 0,5 вес. % B_2O_3) олово может переноситься в виде соединений типа $\text{SnB}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MeSn}(\text{BO}_3)_2$ [34], распад которых приводит к образованию парагенезиса касситерит + боросодержащие силикаты (турмалин, аксинит или норденшельдин). Увеличение a_{S_2} в растворах, что происходит при понижении их температуры, приводит к смене окисного (касситеритового) оруденения сульфидным (станнин-сульфосольным). Следует отметить, что в высокотемпературных растворах $a_{\text{H}_2\text{S}}$ низкая даже при условии, что концентрация сульфидной серы довольно высокая, так как равновесие



смещено вправо. Вследствие этого из высокотемпературных оловоносных растворов сульфиды отлагаются редко и в небольшом количестве. При низкой температуре в условиях повышенной $a_{\text{H}_2\text{S}}$ вместо упомянутых ранее гидросокомплексов олова устойчивы тиосоли этого металла [2], которые сменяют друг друга по мере уменьшения pH растворов в следующем порядке: SnS_4^{4-} или SnS_3^{3-} (pH 9) \longrightarrow \longrightarrow $\text{SnS}_2\text{O}^{2-}$ (pH 8–9) \longrightarrow $\text{Sn}(\text{SH})_{4-n}$ (pH 6) \longrightarrow HSnO_2^- (pH 4 и ниже). В более кислых растворах все эти комплексы неустойчивы, поэтому малейшее понижение pH приведет к отложению сульфидов олова. В зависимости от Eh растворов из низкотемпературных растворов кристаллизуются вместо SnO_2 станнин, канфильдит, окартит (в них олово входит в виде Sn^{4+}) или герценбергит, отtemanит и инкаит (с Sn^{2+}). Как следствие большого градиента параметра Eh на некоторых оловорудных месторождениях (Индустриальное, Северо-Восток СССР; Шавкатлинское, Средняя Азия) возникают своеобразные рудные столбы "карандашного" типа. Они представляют собой богатые участки крутопадающих рудных тел, вытянутые по простиранию до 1,5 км, но с небольшим вертикальным размахом оруденения — порядка 10–40 м. Вероятнее всего, массовое осаждение SnO_2 из растворов на таких участках произошло вследствие резкого изменения величины их Eh, например при смешивании гидротерм с метеорными водами.

Минеральный состав руд месторождений касситерит-силикатно-сульфидной формации существенно зависит от соотношения катионов в растворах, что было подтверждено экспериментально на примере изучения фазовых соотношений в ряде оловосодержащих сульфидных систем. Так, в системе $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, моделирующей фазовые соотношения галенита и антимонита с обширной группой сульфосолей Pb, Sb, по мере понижения температуры и возрастания pH растворов высокосвинцовистые минералы типа буланжерита и робинсонита закономерно сменяются более сурьмянистыми минералами фюллепит-семсейитового ряда (рис. 6). Такая смена минерального состава обусловлена изменением соотношения катионов в растворе (Pb : Sb) по мере изменения температуры и pH вследствие резкого различия в устойчивости комплексов этих металлов в хлоридных и сероводородных растворах. При низкой температуре в щелочных сероводородных растворах тиокомплексы Sb, несомненно, более устойчивы, чем аналогичный тиокомплекс Pb. Закономерная смена одних сульфидов и сульфосолей другими по мере эволюции физико-химических параметров рудоносных растворов не только характерна для рассматриваемых касситерит-силикатно-сульфидных месторождений "боливийского типа", но ярко проявилась на многих полиметаллически-колчеданных, полисульфидно-золоторудных и сурьмяно-ртутных месторождениях.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИ-КОЛЧЕДАНЫХ И ЗОЛОТО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В отличие от редкометалльных пегматитов, касситерит-вольфрамит-кварцевых и касситерит-силикатно-сульфидных месторождений полиметаллически-колчеданные месторождения генетически редко связаны с гранитоидами. Далекое не всегда четко проявлена связь с гранитоидами и золоторудных месторождений полисуль-

фидно-кварцевой формации. Полиметаллически-колчеданные месторождения чаще всего формируются на ранней стадии развития эвгеосинклиналией и относятся к вулканогенно-метасоматическому, эксгальционному-вулканогенному или вулканогенно-осадочному типам. В то же время отложение минералов в них большинство исследователей связывают с гидротермальной деятельностью. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть особенности генезиса этой обширной группы эндогенных месторождений в тесной связи с эволюцией физико-химических свойств рудоносных растворов, которая отобразилась в них прежде всего в зональном размещении минеральных ассоциаций в рудных телах и рудных полях.

Для этого типа месторождений весьма характерна как обычная метасоматическая околожильная зональность вмещающих пород, так и зональность руд. Метасоматическая зональность околожильных пород подробно описана во многих работах, менее изучена и описана зональность самих руд. Метасоматическая зональность обычно выражена в закономерной смене (от внутренних зон к внешним) кварц-серицитовых разностей пород сначала кварц-серицит-хлоритовыми разностями, а затем типичными пропилитами. Значительно сложнее зональность в рудных телах из-за наложения одних минеральных ассоциаций на другие в результате как понижения температуры рудоносных растворов, так и изменения Eh и других их параметров. Наиболее часто пиритовые (или пирит-пирротиновые) руды во времени закономерно сменяются халькопиритовыми, затем галенит-сфалеритовыми и, наконец, сульфосольными рудами. Эта смена одних сульфидов другими во времени обычно отображена и в пространственном разобщении не только колчеданного и полиметаллического, но и галенитового и сфалеритового оруденения. Самые верхние горизонты рудных тел многих колчеданно-полиметаллических месторождений Забайкалья (Озерное, Холоднинское), Рудного Алтая (Белоусовское, Иртышское, Риддер-Сокольное и др.), Восточной Якутии (Сардана) и других районов сложены богатыми галенитовыми, сульфосольно-галенитовыми или блеклорудно-галенитовыми рудами, которые с глубиной сменяются сначала сфалеритовыми, затем сфалерит-халькопиритовыми и, наконец, собственно колчеданными, пиритовыми или пирротин-пиритовыми. Еще более отчетливо, чем зональное размещение рудных минералов, в этих месторождениях проявлена зональность жильных минералов. Так, на очень многих месторождениях в верхних горизонтах рудных тел преобладает барит, либо барит и карбонаты, а на нижних горизонтах — кварц, который нередко на глубине 700—1200 м и более сменяется ангидритом (часто совместно с гипсом).

Рассмотрим причины, вызывающие ступенчатые изменения состава руд по направлению от нижних горизонтов к верхним. Основные причины возникновения зональности в рудных телах полиметаллически-колчеданных и близких к ним медно-порфириновых и золото-полиметаллических руд мы усматриваем в закономерном изменении температуры и окислительно-восстановительных условий от начальных стадий рудообразования к конечным. Именно от них зависят прежде всего сульфид-сульфатные равновесия в растворах. Напомним о резко различном пространственном положении в рудных телах двух сульфатных зон (баритовой и ангидритовой) по отношению к зоне сульфидной минерализации. Баритовая (иногда барит-алунитовая) зона всегда расположена на верхних горизонтах, т.е. гипсометрически выше зоны кварц-сульфидных руд. Она, как правило, не имеет резких границ с кварц-сульфидной зоной и содержит галенит, сфалерит, халькопирит, блеклые руды, сульфосоли Ag, Sb, As, Bi, Fe. Исходя из данных о гомогенизации газовой-жидких включений в барите, можно считать, что отложение этих минералов в зоне происходило при температуре 250—100°C. Температура образования менее изученной, но широко развитой на многих месторождениях зоны гипогенной ангидритовой минерализации, несомненно, более высокая — от 270 до 600°C [53]. Промежуточный интервал температур (200—400°C) типичен для отложения в этих месторождениях всех важнейших сульфидов, начиная от раннего пирита и кончая поздними сульфосолями серебра и сурьмы (табл. 3). Следует отметить, что зона ангидритовой минерализации широко развита на многих месторождениях Урала (Карпунинское, Левихинское, Красногвардейское), Средней Азии (Кальмыкыр, Дальнее), Кавказа (Кафанское), Чили (Эль-Сальвадор, Эль-Тениента), Перу (Моро-

Т а б л и ц а 3

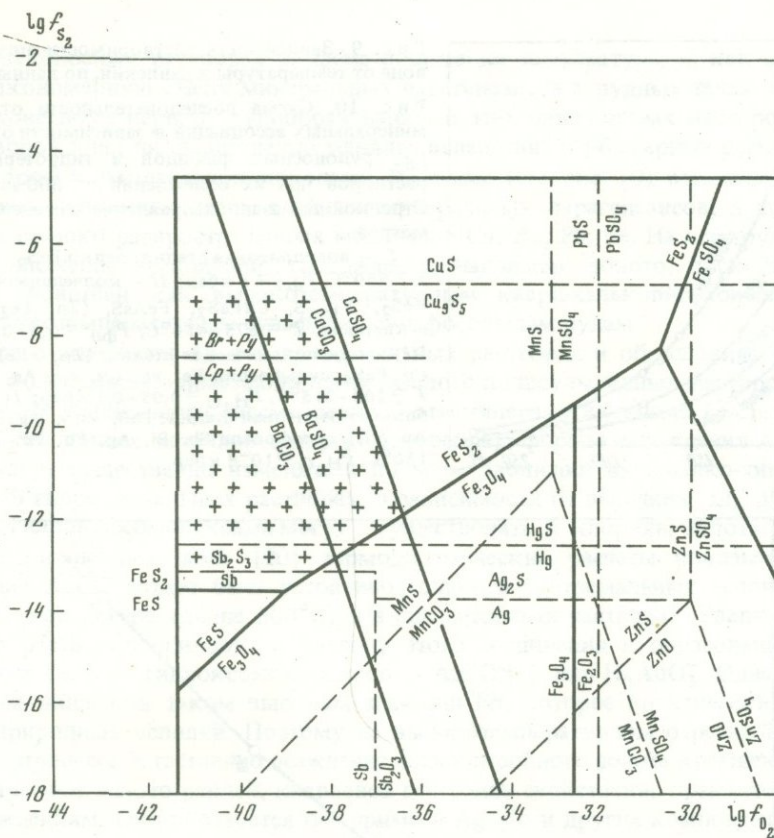
Пределы изменения физико-химических параметров рудоносных флюидов и растворов при отложении минеральных ассоциаций полиметаллически-колчеданных и золоторудных месторождений

Минеральная ассоциация	$t, ^\circ\text{C}$	pH	$f_{\text{O}_2}, \text{атм}$	$f_{\text{S}_2}, \text{атм}$	$P_{\text{фл}}, \text{кбар}$
Полиметаллически-колчеданные					
Ангидритовая с $\text{FeS}_2, \text{CuFeS}_2$	600–500	6–9	10^{-10} – 10^{-23}	$10^{-1,5}$ – $10^{-4,5}$	0,7–1,7
Колчеданная с Au	450–400	4–7	10^{-22} – 10^{-35}	10^{-3} – 10^{-8}	0,3–1,0
Полиметаллическая с Au, Ag_2S и сульфосолями Ag, Sb, Fe, Bi, Cu, As	380–240	3–5	10^{-29} – 10^{-43}	10^{-4} – 10^{-12}	0,3–0,7
Карбонатно-баритовые с $\text{PbS}, (\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}, \text{FeS}_2$	150–50	6–9	10^{-40} – 10^{-58}	10^{-9} – 10^{-18}	0,01–0,25
Собственно золоторудные					
Малосульфидная золото-кварцевая	400–600	5–8	10^{-26} – 10^{-42}	10^{-2} – 10^{-10}	0,4–1,7
Кварц-адуляровая с теллуридами Au, селенидами Ag, сульфосолями Ag, Sb, As, Cu, Fe, Ag_2S	320–140	7–10	10^{-30} – 10^{-45}	10^{-7} – 10^{-15}	0,5–1,6
Кварц-родонит-родохрозитовая с Au, Ag, Ag_2S и сульфосолями	280–110	6–9	10^{-34} – 10^{-50}	10^{-13} – 10^{-16}	0,2–1,7
Золото-антимонитовая с аурустибитом	220–160	3–6	10^{-40} – 10^{-48}	10^{-12} – 10^{-48}	0,3–1,3

Примечание. Данные табл. 3 получены при обобщении литературных материалов по полиметаллически-колчеданным месторождениям Урала, Рудного Алтая, Забайкалья, Кавказа, Канады (Нью-Браунсвик), США, Австралии [16, 18, 26, 42, 59, 64, 72]. Для вывода данных о параметрах рудообразования месторождений золота использованы наши расчеты и литературные материалы, касающиеся золото-серебряной и золото-полисульфидной минерализации Северо-Востока СССР, Рудного Алтая, Средней Азии, Восточной Сибири, Австралии и западных штатов США [20, 26, 45, 76].

коча), США (Саффорд, Сан-Мануэль), Австралии (золото-полиметаллическое месторождение Калгурли), Бразилии (Морро-Вельо) и в других рудных районах [3, 16, 18, 25, 42, 51, 64, 73]. Зона ангидритовой минерализации пространственно расположена под зоной сульфидных руд. Она нередко прослеживается от горизонтов 300–600 м до глубины 1200–2000 м [64, 74]. Любопытно, что в кварц-сульфидной зоне по мере приближения к ореолу ангидритовой минерализации содержание рудных компонентов закономерно понижается. В верхней части собственно ангидритовой зоны нередко встречается убогая вкрапленность пирита, халькопирита, сфалерита и галенита, а нижние ее горизонты обычно стерильны в отношении всех цветных и редких металлов. В парагенезисе с ангидритом нигде не встречаются пирротин, магнетит и гематит.

Рассмотренная сульфидно-сульфатная зональность в рудных телах полиметаллически-колчеданных и золото-полиметаллических месторождений может быть объяснена на основе данных Х.Д. Холланда [59] о сульфидно-сульфатно-карбонатных равновесиях в системах типа Me-S-O-CO_2 , а также экспериментальных данных о растворимости барита, ангидрита и сульфидов в сероводородных растворах при $t > 100^\circ\text{C}$. На рис. 7, 8 представлены важнейшие минеральные равновесия в двух изотермических сечениях системы Me-S-O-CO_2 , позволяющие понять причину смены ангидритовой (безрудной) минерализации сульфидной, а затем вновь сульфатной (баритовой) по мере понижения температуры рудоносных растворов. По данным Х.Д. Холланда [59], в период формирования колчеданно-поли-



Р и с. 8. Минеральные равновесия в системе Me-S-CO_2 при температуре 25°C и $f_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ атм, по данным [59]

Условные обозначения те же, что и на рис. 7

По данным анализов газовой-жидких включений в низкотемпературном ангидри- те и барите, $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ варьирует от 10^{-2} до 10^{-5} , а $f_{\text{CO}_2} \approx 1$ атм, что, вероятно, отра- жает действительную степень окисления серы в низкотемпературных растворах.

Изотермические разрезы диаграммы $f_{\text{S}_2}-f_{\text{O}_2}$ (см. рис. 7, 8) наглядно иллюстри- руют фазовые соотношения в системе Me-S-O-CO_2 , прежде всего соотношения интересующих нас сульфидов и сульфатов. Из этих диаграмм следует, что пирротин может отлагаться совместно с ангидритом только при очень высокой температуре (порядка 600°C). В низкотемпературных условиях эта ассоциация является запре- щенной. Поля устойчивости пирита, галенита, сфалерита и халькопирита практи- чески при всех изотермах перекрывают поля стабильности ангидрита и барита. Диапазон устойчивости рудных минералов по f_{O_2} , f_{S_2} закономерно расширяется от 400 вплоть до 100°C , чем и объясняется длительное отложение сульфидов как в парагенезисе с кварцем, так и в ассоциации с баритом и карбонатами.

Отсутствие или слабое развитие сульфидов цветных и благородных металлов в зоне ангидритовой минерализации связано не только с изменением соотношения активностей ионов HS^- , SO_4^{2-} , но и с особенностью растворимости ангидрита, резко отличающейся от растворимости большинства соединений. Как известно [62, 66], растворимость ангидрита при увеличении температуры резко понижается (рис. 9), но она также резко (в $10-15$ раз) может возрастать при повышении давления и добавлении в раствор электролитов типа NaCl [62]. Поэтому одной из причин массового осаждения ангидрита из высокотемпературных, даже первонач- ально недосыщенных CaSO_4 растворов на раннем этапе образования колчеданно- полиметаллических месторождений может быть резкое понижение давления в пери- од формирования рудовмещающих структур.

Порядок осаждения металлов в виде сульфидов на средне- и низкотемператур- ном отрезках гидротермального процесса в значительной мере определяется соот-

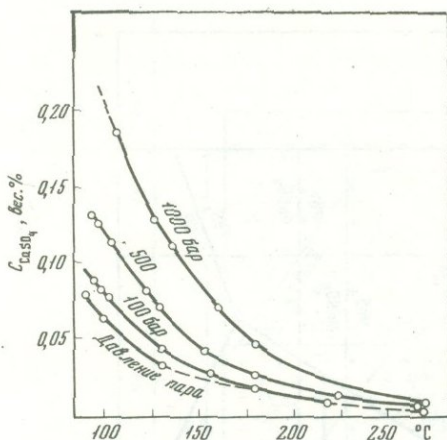
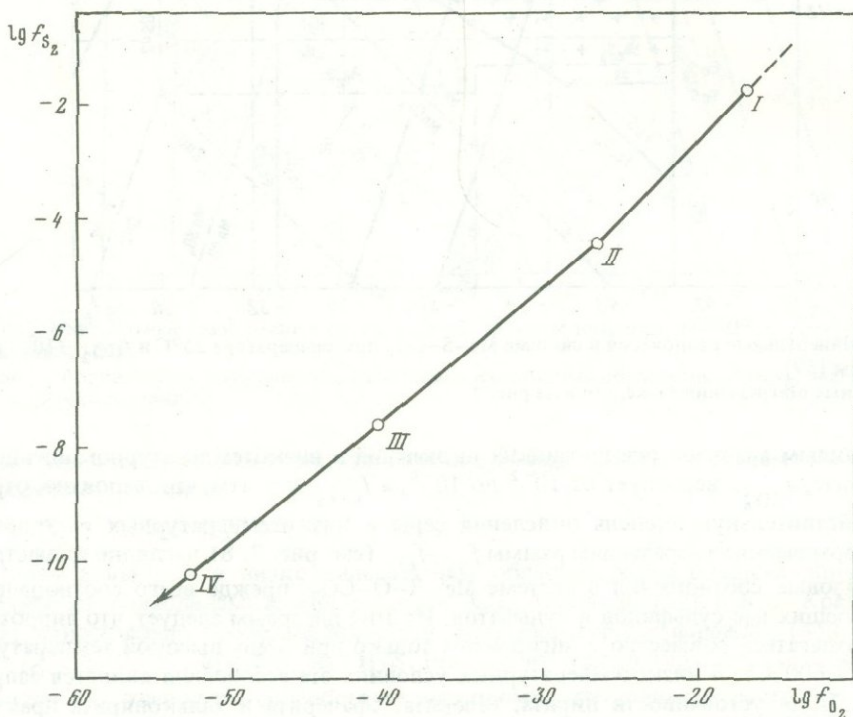


Рис. 9. Зависимость растворимости ангидрита в воде от температуры и давления, по данным [62]

Рис. 10. Схема последовательности отложения минеральных ассоциаций в зависимости от f_{O_2} и f_{S_2} рудоносных флюидов и гидротермальных растворов при их охлаждении от 600 до 100°C. Стрелкой показано направление изменения параметров

I – ангидритовая стадия: редко FeS_2 , $CuFeS_2$, $T = 550^\circ C$, $P_{фл} = 1$ кбар; II – колчеданная стадия: FeS_2 , $F_{1-x}S$, $CuFeS_2$, $FeAsS$, $(Zn, Fe)S$, $Au(I)$ с кварцем, $T = 375-450^\circ C$, $P_{фл} = 0,3-0,5$ кбар; III – полиметаллическая стадия: $(Zn, Fe)S$, PbS , Cu_5FeS_4 , сульфосоли Fe , Pb , Cu , As , Ag , $Au(II)$, $T = 200-215^\circ C$, $P_{H_2O} = 0,05-0,1$ кбар; IV – карбонатно-баритовая стадия: PbS , ZnS , Ag_2S , Bi_2S_3 , $Au(III)$, сульфосоли Sb , Bi , Ag , Pb , Fe , $T = 100-150^\circ C$, $P_{H_2O} = 10^{-3}$ кбар



ношением хлор-иона с сульфидной серой в растворах. Общеизвестно, что большинство цветных и благородных металлов при температуре 300–450°C склонны к образованию устойчивых комплексов. В то же время железо находится при этой температуре главным образом в виде простых гидроксокомплексных ионов [19, 70]. Поэтому для осаждения Fe из растворов в виде пирита или пирротина нужна менее высокая a_{S_2} (или f_{S_2}), чем для осаждения Cu , Zn , Pb , Ag , Sb , Bi и других металлов, находящихся в виде устойчивых хлор-комплексов. Это является главной причиной раннего отложения сульфидов железа практически во всех колчеданно-полиметаллических месторождениях и последовательного наложения на них медного (халькопиритового), сфалерит-галенитового, а на самой поздней стадии гидротермального процесса – галенит-сульфосолевого оруденения. Таким образом, если исходить из представлений, основанных на данных анализов газовой-жидких включений, о несущественном изменении pH растворов, формирующих колчеданно-полиметаллические месторождения, то температурную зависимость последовательности отложения главнейших минеральных ассоциаций в них можно представить в виде схемы (рис. 10). Она отображает закономерное изменение режима кислорода и

серы в рудоносных растворах на фоне понижения температуры и, как следствие этого, закономерную смену минеральных парагенезисов в рудных телах от начального к конечному периоду рудообразования. В этих одноэтапных месторождениях рН растворов вряд ли существенно менялся вследствие рН-буферных реакций между раствором и вмещающими породами. На схеме (см. рис. 10) отражена последовательность отложения лишь главных минеральных парагенезисов, в том числе наиболее широко распространенных минералов Cu, Zn, Pb, Fe. На ней трудно отобразить положение ассоциаций, содержащих, например, золото, поскольку этот элемент свойствен как высокотемпературным кварц-халькопиритовым, так и самым низкотемпературным сульфидно-сульфосольным рудам.

Вопрос о поведении Au в гидротермальных растворах и об условиях его отложения в колчеданно-полиметаллических и золото-полисульфидных месторождениях заслуживает специального рассмотрения. Хотя минералогия золота не столь разнообразна, как других металлов (например, серебра), формы нахождения Au в растворах могут существенно изменяться по мере эволюции их физико-химических свойств. В гидротермальных растворах, в зависимости от величины Eh, рН наряду с оксо- и гидроксокомплексами могут существовать и хлориды золота — $AuCl_2^-$, $AuCl_4^-$. Выполненные нами [20] термодинамические расчеты показывают, что соединение $AuCl_2^-$ может быть устойчиво только в экстремальных условиях, при высокой температуре (выше $300^\circ C$) и в сильноокислых растворах. Увеличение щелочности растворов приводит к распаду этого соединения и образованию более стабильных оксо- и гидроксокомплексов — $Au(OH)_2^-$ или $H_2AuO_3^-$. Однако и они устойчивы лишь при таком высоком значении Eh, которое практически нереально для природных условий. Поэтому на высокотемпературном отрезке гидротермального процесса естественно осаждение высокопробного золота кремнекислотой. Высокопробное золото ранней, кварцевой генерации свойственно практически всем месторождениям. Оно образуется без примеси Ag, Cu и других компонентов, потому что на этом отрезке гидротермального процесса данные металлы находятся в растворах в виде прочных хлор-комплексов. Высаживание золота кремнекислотой из растворов происходит вследствие полимеризации мономерной (H_2SiO_3) или ортокремниевой (H_4SiO_4) кислоты под воздействием хлоридов (также фторидов), что хорошо известно из классической аналитической химии [13]. Образующиеся при этом поликремниевые кислоты способны выступать не только в виде переносчиков металлов, прочно связывая их в гетерополикислотные комплексы, но и в виде осадителей металлов при изменении рН среды (в частности, при $pH > 3$).

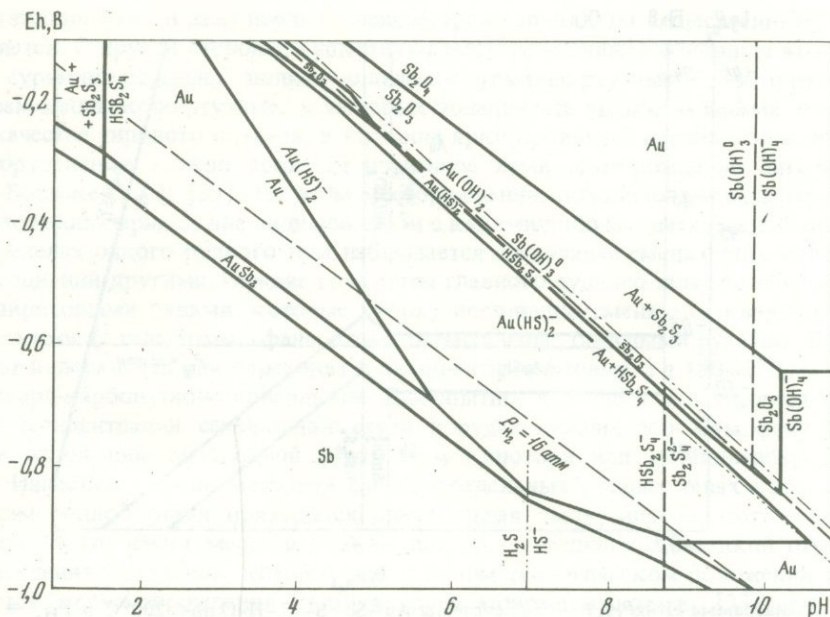
В низкотемпературных ($200^\circ C$ и ниже) кислых хлоридных растворах с высоким окислительным потенциалом Au может находиться в виде $AuCl_2^-$. Однако это соединение становится неустойчивым при понижении Eh растворов или их щелочности, что приводит либо к осаждению этого металла поликремниевой кислотой (в парагенезисе с кварцем), либо к образованию новых, стабильных при этих параметрах комплексов. Состав этих комплексов Au определяется анионным составом раствора и соотношением в нем активностей таких компонентов, как S_2 , Te, Sb, As, с которыми золото может вступать в реакцию с образованием гидросульфидных, гидротеллуридных или полиядерных соединений типа $Au(HS)_2^-$, $Au_2(HS)_2S^{2-}$, $Au(HTe)_2^-$, $Au(Sb_2S_4)^-$, $AuSb^{2-}$, $Au(As_2S_4)^-$, $AuAs^{2-}$ и др. Очевидность переноса Au в средне- и низкотемпературных растворах в виде гидросульфидных комплексов типа $Au_2(HS)_2S^{2-}$ следует из весьма корректных экспериментальных данных о растворимости Au [78], а вероятность существования полиядерных золото-сурьмяных и золото-мышьяковых соединений предполагается нами на основе термодинамических расчетов [20] и экспериментальных данных [35]. В частности, изучение растворимости Au в хлоридно-сероводородных растворах, содержащих As, Sb, показало, что концентрация Au в них хорошо коррелируется с концентрацией этих компонентов. Растворимость Au в слабощелочном сероводородном растворе ($0,01-0,5 N NaHS$), насыщенном Sb или As, при 200 и $300^\circ C$ на $1,0-1,5$ порядка выше растворимости Au при таких же параметрах и в таких же растворах, но не содержащих сурьму или мышьяк, — соответственно $3-8 \gamma/ml$ (без Sb, As) и $80-250 \gamma/ml$ (с As или Sb).

Рассмотрев возможные формы существования золота в гидротермальных растворах на различных стадиях эволюции состава и свойств рудоносных растворов, можно перейти к анализу зональности в золоторудных месторождениях и к оценке физико-химических факторов, обусловивших ее возникновение. Прежде всего отметим, что не во всех золоторудных месторождениях зональное строение рудных тел и рудных полей выражено отчетливо. В малосульфидных месторождениях зональность обычно или не проявлена, или завуалирована. Например, на золоторудном месторождении Колар в Индии жила Чемпион прослеживается до глубины 3300 м практически без всякого видимого изменения минерального состава. Здесь зональность проявлена лишь в изменении золото-серебряного отношения в рудах с глубиной. Слабо проявлена зональность и на многих малосульфидных месторождениях Северо-Востока СССР, локализованных в мезозойской терригенной толще. На одном из изученных нами месторождений этого региона, где вертикальный размах оруденения составляет 2000–2200 м, изменения вещественного состава руд с глубиной, на первый взгляд, не происходят, но при детальном исследовании зональность все же выявляется — изменяется состав некоторых типоморфных минералов, в частности арсенопирита и золота. Так, с глубиной в арсенопирите возрастает содержание таких элементов-примесей, как Bi, Sb, а в золоте уменьшается количество Ag и увеличивается — Cu. Эти золоторудные месторождения формировались в одну стадию и, вероятно, без заметного градиента температуры и других физико-химических параметров. Градиент температуры в рудных телах, по данным гомогенизации газовой-жидкой включений в кварце [45], не превышал обычно 5°C на 100 м, а градиент давления ($P_{фл}$) — 0,15 кбар на 500 м. При этом температура отложения золотоносного кварца в малосульфидных, внешне незональных месторождениях варьирует в пределах 270–450°C.

Иная картина наблюдается на средне- и малоглубинных золоторудных месторождениях полисульфидно-кварцевой и золото-антимонитовой формаций. Для них характерна неоднородность минерального состава рудных тел как следствие неравномерного, чаще всего многостадийного распределения минеральных ассоциаций. Наиболее богатыми участками рудных тел являются рудные столбы, в которых пространственно совмещены минеральные ассоциации нескольких продуктивных стадий. Для месторождений полисульфидно-кварцевой формации обычно наложение ассоциаций поздней сульфидно-сульфосольной или сульфидно-теллуридной стадии на ассоциации ранней, также продуктивной золото-кварцевой малосульфидной стадии. Кроме пространственного совмещения этих разностадийных ассоциаций, в рудных столбах обычно также частичное их разобщение по падению или простиранию рудных тел, вследствие чего возникает тот же тип зональности, что в рассмотренных колчеданно-полиметаллических месторождениях.

Верхние горизонты рудных тел таких золото-полисульфидных месторождений, как правило, сложены серебродержащими галенит-сульфосольными рудами, которые на глубинах 300–500 м обычно сменяются золотоносными кварц-халькопиритовыми рудами со сфалеритом, арсенопиритом и пиритом, а затем малосульфидными существенно кварцевыми рудами с мелкодисперсным золотом. В рудах этих месторождений закономерно изменяется золото-серебряное отношение в сторону увеличения Au. Зональность такого типа характерна для золото-полисульфидных месторождений Рудного Алтая, Забайкалья, Приамурья, а также для ряда рудных районов Канады, Мексики и Перу [17, 43, 67].

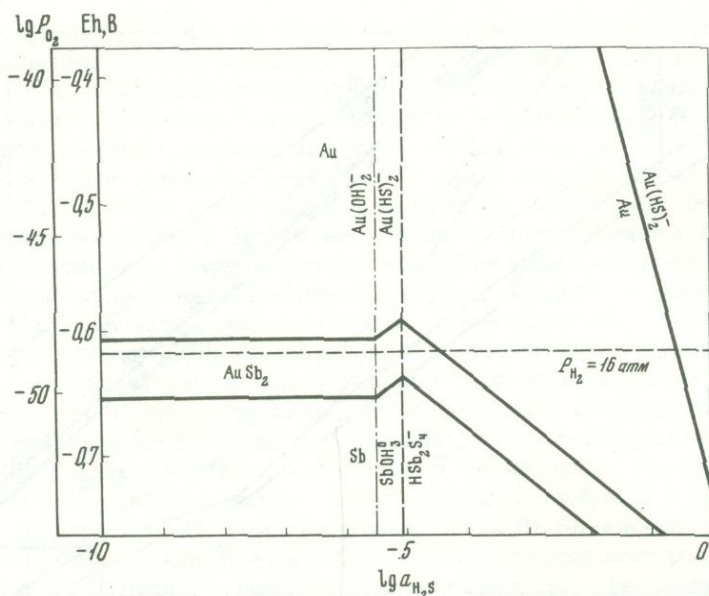
В близповерхностных золоторудных месторождениях, генетически связанных с вулканогенными комплексами, эта регрессивная температурная зональность иногда усложняется, что связано с наложением минеральных ассоциаций поздних, но более высокотемпературных стадий на ранние, менее высокотемпературные ассоциации. Такая зональность наблюдается, например, на некоторых золото-серебряных месторождениях кварц-адуляр-полисульфидного типа, локализованных в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе. Возникновение такой прогрессивной зональности связано с многоактностью вулканической деятельности и многоэтапностью минерализации. В таких месторождениях верхние горизонты рудных тел могут быть сложены относительно высокотемпературными (250–300°C) золото-



Р и с. 11. Диаграмма Eh–рН системы Au–Sb–S–Cl–H₂O при 200°C и P_{H₂O} = 16 атм, суммарной активности серы 10⁻¹ M, хлора – 10⁻² M, золота – 10⁻⁶ M, сурьмы – 10⁻⁴ M

кварц-адуляровыми рудами, средние – низкотемпературными (250–100°C) сульфидно-сульфосольными, существенно серебряными рудами, а нижние – вновь более высокотемпературными кварц-сульфидными (с оловянной и колчеданной минерализацией) рудами. Для близповерхностных месторождений, генетически связанных с вулканогенными образованиями, характерны резкое телескопирование руд и сравнительно небольшой вертикальный размах оруденения (300–600 м).

Регрессивная или прогрессивная зональность в золоторудных месторождениях возникает прежде всего вследствие изменения температуры рудоносных растворов. Однако на фоне изменения этого параметра, несомненно, варьируют значения и других физико-химических параметров – активностей компонентов, Eh, pH. Даже незначительные колебания этих параметров могут оказывать существенное влияние на порядок отложения минералов. Рассмотрим это несколько детальнее на примере системы Au–Sb–S–Cl, моделирующей условия минералообразования месторождений золото-антимонитовой формации. Отложение минеральных ассоциаций этих месторождений осуществлялось в относительно широком диапазоне температуры: золото-кварцевой стадии – при 450–200°C, антимонита и аурустибита – при 250–150°C. Минеральный состав руд этих месторождений относительно простой. Они состоят из кварца и антимонита. Все остальные минералы, представленные золотом, аурустибитом AuSb₂, блеклыми рудами, пиритом, арсенопиритом, сульфосолями (пираргиритом, миаргиритом и др.), ульманитом и др., присутствуют в небольших количествах (≈ 1%) и спорадически. Для понимания условий отложения Au интересно закономерное увеличение содержания этого компонента с глубиной. Это особенно отчетливо проявлено на одном: из изученных нами золото-сурьмяных месторождений Северо-Востока СССР, а также на месторождении Косто-Филд в Австралии [78]. Увеличение содержания Au в рудах с глубиной связано как с повышением количества тонкодисперсного высокотемпературного золота в кварце, так и с возрастанием роли аурустибита AuSb₂. Если увеличение содержания тонкодисперсного золота в кварце с глубиной обусловлено повышением температуры образования, градиент которой составляет здесь 10–30°C на 100 м, то возрастание роли AuSb₂ в общем балансе золота связано с изменением окислительно-восстановительных условий. Это следует из рис. 11, на котором поле устойчивости AuSb₂ очень узкое по сравнению с полем стабильности Au. Это означает, что AuSb₂ может отлагаться лишь при относительно низком значении Eh растворов, что, очевидно,



Р и с. 12. Диаграмма $Eh(\lg P_{O_2}) - a_{S_2}$ системы $Au-Sb-S-Cl-H_2O$ при $200^\circ C$ и $P_{H_2} = 16$ атм, рН 6, суммарная активность хлора $10^{-2} M$, золота и сурьмы $- 10^{-4} M$

и имело место на глубоких горизонтах. По мере поднятия рудоносных растворов в верхние горизонты вместо $AuSb_2$ предпочтительней будет отлагаться Au , поскольку Eh будет возрастать хотя бы за счет смешения гидротерм с метеорными водами. Более того, не исключено, что часть уже отложившегося аурустибита будет интенсивно замещаться золотом в парагенезисе с антимонитом, что нередко и отмечается в рудах золото-сурьмяных месторождений [26].

Естественно, что фазовые соотношения золота, аурустибита, антимонита и самородной сурьмы в рудах золото-сурьмяных месторождений усложняются также вследствие изменения активности вполне подвижных компонентов системы $Au-Sb-S-Cl$, прежде всего активности сульфидной серы, что следует из диаграммы рис. 12, построенной для случая, когда постоянны не только t , но и рН и активности Sb , Au , хлор-иона.

Таким образом, порядок отложения минералов в колчеданно-полиметаллических и золоторудных месторождениях различных генетических типов, отображающийся в зональном их размещении в рудных телах и рудных полях, определяется характером изменения одного или нескольких физико-химических параметров. Поэтому тип зональности в них зависит от градиента изменения этих параметров. При небольшом градиенте всех физико-химических параметров и особенно при отсутствии градиента температуры зональность в рудных телах и рудных полях может не проявиться, что характерно для большинства эпитермальных ртутных и сурьмяно-ртутных месторождений.

СПЕЦИФИКА ФОРМИРОВАНИЯ СУРЬМЯНО-РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Сурьмяно-ртутные месторождения в большинстве случаев формировались на заключительном этапе развития геосинклиналей. Обычно они генетически связаны с малыми интрузивами щелочной серии либо с вулканогенными образованиями завершающей стадии развития складчатых областей. Однако чаще всего генетическая связь крупных ртутных или сурьмяно-ртутных месторождений с какими-либо магматическими породами отсутствует. Именно для таких месторождений весьма характерны большой вертикальных размах оруденения и слабое проявление зональности в рудных телах. Известны многие месторождения сурьмы (например, Кадамжайское в Фергане) и ртути (Никитовка, Идрия, Альмаден и др.), в которых

на протяжении сотен и даже первых тысяч метров (до 3000 м) вещественный состав не меняется. С другой стороны, существуют месторождения, в основном комплексные, сурьмяно-ртутные, полиметаллически-сурьмяно-ртутные, золото-ртутные, вольфрам-мышьяково-ртутные, в которых зональность выражена весьма отчетливо. В качестве типового объекта, в котором ярко проявлена вертикальная зональность оруденения, можно привести изученное нами месторождение Загадка на Северо-Востоке СССР [33]. На этом месторождении, локализованном в терригенных отложениях триаса, вне видимой связи с какими-либо магматическими породами в пределах одного рудного тела наблюдается следующая смена одних минеральных ассоциаций другими. Нижние горизонты главного рудного тела сложены кварц-арсенопиритовыми рудами, которые кверху постепенно сменяются кварц-полиметаллическими (с галенитом, сфалеритом, джемсонитом, блеклыми рудами). В 300—400 м от поверхности они переходят в кварц-антимонитовые, а в 150—170 м сменяются кварц-карбонатно-киноварными. Любопытно, что здесь наблюдаются повышенные концентрации самородной ртути в рудах нижних зон. Сам факт более раннего отложения самородной ртути, чем киновари или метациннабарита, не новый. Известны многие месторождения, в отдельных рудных телах которых на долю самородной ртути приходится значительная часть запасов этого металла. В частности, это имеет место в рудном теле № 1 соседнего с Загадкой ртутного месторождения Звездочка, которое при сходном геологическом положении резко отличается от месторождения Загадка своей монометальностью [33]. На этом месторождении на глубине 150—200 м от поверхности наряду с киноварью содержится много самородной ртути (до 30—40% общего содержания), которая выполняет многочисленные пустоты в аргиллитизированных и каолинизированных песчаниках и алевролитах. Еще более контрастная зональность отложения наблюдается на комплексных золото-сурьмяно-ртутных и мышьяково-ртутных месторождениях. Так, на месторождении Пологое [31] кварц-арсенопиритовое оруденение с золотом сменяется антимонитовым, а затем киноварным буквально через первые десятки метров по вертикали. Быстрая смена золото-антимонитовых руд золото-киноварными, а мышьяковистых руд ртутными отмечается на некоторых месторождениях Сибири [31]. Любопытно, что в таких золото-ртутных месторождениях золото отлагалось совместно не только с антимонитом, но и с киноварью. При этом золото, отложившееся совместно с киноварью, представляет собой по сути дела амальгаму. В изученном нами месторождении в парагенезисе с киноварью отложилось ртутное золото, содержащее до 11,5% Hg. Природные амальгамы золота типа Au_2Hg_3 свойственны и другим месторождениям золото-антимонит-киноварной формации [27].

Таким образом, в зависимости от физико-химических условий в тектонически активных участках земной коры могут формироваться сурьмяно-ртутные месторождения, рудные тела которых характеризуются большим вертикальным размахом и постоянством минерального состава, либо месторождения с телескопированными телами и ярко выраженным зональным строением.

Ряд исследователей ранее отмечали [46, 54], что вертикальный размах сурьмяного или ртутного оруденения зависит прежде всего от температуры минералообразования. Так, на примере месторождений Южного Китая (Ваньшань, Сигуаньшань и др.) и Ферганы (Хайдаркан и Кадамджай) В.П. Федорчук пришел к выводу, что максимальный вертикальный размах оруденения имеют рудные тела, формирующиеся из низкотемпературных растворов в литологически монотонных осадочных толщах. Нам представляется, что вертикальный размах оруденения и минеральный состав рудных тел зависят не столько от абсолютной температуры рудоносных растворов, сколько от градиента этого параметра и геохимической специализации конкретного рудного района. Рассмотрим влияние этих факторов несколько детальнее.

В настоящее время в литературе приводятся многочисленные данные о температурах гомогенизации и декрипитации жильного кварца, киновари и других минералов сурьмяно-ртутных месторождений различных рудных районов. Они позволяют сделать важный вывод о том, что отложение минералов продуктивной стадии осуществлялось в сравнительно широком интервале температур (270—110°C). Конечно, важен не сам факт существенной разницы температур отложения продук-

тивных минеральных ассоциаций, а то, как эта температура изменялась в рудных телах от глубоких горизонтов к верхним. Оказывается, что в месторождениях с большим вертикальным размахом оруденения и простым составом руд градиент температуры не превышает 5–8°C на 100 м или он вообще отсутствует (в пределах точности измерения температуры).

Для тех месторождений, на которых проявлена вертикальная зональность, перепад температур может быть значительным. Так, например, для субвулканических полиметаллически-ртутных месторождений Японии он превышает 50°C на 100 м, для Пламенного и Палянского месторождений на Чукотке — в среднем 35°C на 100 м [1], а для описанного выше месторождения Загадка — около 60°C на 100 м. Упомянутые месторождения можно отнести к типичным многостадийным. В них вертикальная зональность рудных тел генетически связана с последовательным раскрытием рудовмещающих зон и постадийным отложением минеральных ассоциаций. При этом нередки случаи, когда поздние минеральные ассоциации отлагаются из более высокотемпературных растворов, чем ранние. Примером может служить описанное П.В. Бабкиным [1] Палянское месторождение, на котором вследствие многоактности вулканической деятельности рудоносного очага растворы каждой последующей стадии вначале были более горячими (на 15–20°C), чем растворы в конце предыдущей стадии.

Подобные явления частичного разогрева гидротерм поздней стадии особенно интересны для понимания генезиса таких минералов, как золото, которое может экстрагироваться из ранних золото-кварцевых руд этими поздними горячими сурьмяно-сернистыми или ртутно-сурьмяно-сернистыми растворами. Именно такой генезис золота и аурустибита характерен для некоторых золото-сурьмяных месторождений. Не исключено, что ртутное золото комплексных золото-сурьмяно-ртутных месторождений образовалось путем регенерации более ранней его генерации под воздействием ртути, содержащейся в растворе или мигрирующей в газовой фазе.

На перенос ртути в газовой фазе уже давно обращали внимание многие исследователи. Так, еще В.И. Вернадский [8] допускал возможность переноса ртути в виде ее паров. Позднее А.А. Сауков [46] высказал представление о существовании газовой атмосферы, насыщенной ртутью, над многими гидротермальными месторождениями. Эти представления были подтверждены Н.А. Озеровой и др. [41] при изучении газовой фазы вулканов Камчатки и Курильских островов и других вулканически активных районов, а также экспериментальными и расчетными термодинамическими исследованиями [21, 22, 49, 50, 65]. Так, в работах [61, 65] было показано, что растворимость Hg в H₂O при 25°C составляет $5,4 \cdot 10^{-9}$ мол. дол., при 120°C возрастает до $80 \cdot 10^{-9}$ мол. дол., а при 500°C и $P_{фл} = 0,5$ кбар — до 24 мг/л. Так как в газовой фазе присутствуют H₂O, H₂S, галоиды и другие летучие компоненты, то в отдельных случаях не исключена вероятность переноса ртути в виде гидросококомплексных и галогенидных соединений. Однако эти соединения устойчивы и в экстремальных условиях, не свойственных природным растворам, т.е. при высоком значении их Eh, pH (рис. 13, 14). Поэтому галоиды ртути, например кордероит Hg₃S₂Cl₂, сравнительно редко встречаются в эндогенных месторождениях [7].

Понижение температуры рудоносных растворов приводит к увеличению в них активности сульфидной серы и понижению активности Cl-иона, что отображается в смене форм переноса сурьмы, ртути, мышьяка и других компонентов. В частности, гидросококомплексные и галогенидные соединения ртути сменяются сульфидными или гидросульфидными комплексами типа HgS₂²⁻, HgHS⁻, HgS(HS)₂⁻, Hg(HS)₃⁻ и др. Подобным образом при понижении температуры и изменении pH, Eh растворов могут меняться и формы переноса As и Sb в растворах. Например, для щелочных растворов характерно соединение Sb₂S₄²⁻, а для кислых — сурьмяно-сульфидные комплексы типа H₂Sb₂S₂⁰, HSb₂S₄⁻. Следовательно, изменение параметров гидротермальных растворов (t, pH, Eh, a_{S₂} и др.) повлечет за собой смену одних соединений другими, а в конечном счете при определенных их значениях и отложение сульфидов. Последовательность отложения сульфидов As, Sb, Hg опреде-

ляется константами устойчивости их сульфидных и гидросульфидных комплексов [58, 70] и в общем виде соответствует схеме: сульфиды As \rightarrow сульфиды и сульфосоли Sb \rightarrow сульфид Hg. Эта последовательность отображается в зональном строении рудных тел комплексных месторождений.

Монометальность или комплексность месторождений рассматриваемого генетического типа зависит во многом и от геохимической специализации рудоносного источника. Рудоносные источники Hg, Sb, As и сопутствующих металлов могут быть различными. Учитывая тесную пространственную связь многих ртутных месторождений с зонами глубинных разломов, достигающих верхней мантии, мы не исключаем, например, возможность поступления ртути в верхние горизонты земной коры в процессе дегазации мантийного субстрата. Именно таким способом могли образоваться монометальные ртутные месторождения с наиболее устойчивым минеральным составом, локализованные в протяженных ослабленных зонах. Очевидна и генетическая связь ряда месторождений с субщелочными базальтоидами завершающей стадии тектоно-магматического развития складчатых областей. Не исключено, что в качестве источника ртути могут выступать некоторые осадочные толщи пород, из которых этот элемент экстрагируется вадозно-инфильтрационными растворами.

Однако независимо от источников Hg, Sb, As и других рудных компонентов их поведение в растворах и последовательность отложения в рудах определяются эволюцией физико-химических параметров — температуры, щелочности-кислотности и окислительно-восстановительного потенциала. Эта эволюция физико-химических свойств растворов, формирующих сурьяно-ртутные, золото-сурьяно-ртутные или мышьяково-сурьяно-ртутные месторождения, в общем плане такая же, как при образовании других эндогенных месторождений, — от ранних щелочных и наиболее высокотемпературных через кислые среднетемпературные до слабощелочных наиболее низкотемпературных. В зависимости от градиента этих параметров (t , pH, Eh растворов) в природе могут формироваться месторождения как с весьма устойчивым и однообразным минеральным составом, т.е. без видимого зонального размещения минеральных ассоциаций в рудных телах, так и с весьма контрастной щелочно-кислотной, температурной или другой зональностью рудных тел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрев основные особенности гидротермального процесса и некоторые, на наш взгляд, важные закономерности образования месторождений редких, цветных и благородных металлов, мы можем сделать следующий вывод: в общем случае эволюция физико-химических свойств рудоносных растворов и формирующихся из них эндогенных руд происходит по единому плану. В то же время каждому типу эндогенного оруденения свойственны индивидуальные особенности, одной из которых является, например, различие в геохимической специализации месторождений, рудных узлов, провинций и поясов. Геохимическую специализацию рудных провинций и поясов следует рассматривать как явление планетарного масштаба, обусловленное спецификой дифференциации вещества земной коры и верхней мантии в определенных участках нашей планеты. Кроме геохимической специализации, каждому месторождению присущи и другие индивидуальные черты строения и минерального состава, возникающие вследствие частных колебаний состава и свойств рудоносных растворов. К их числу, вероятно, следует отнести частные колебания щелочности-кислотности гидротермальных растворов в каждую стадию минерализации на фоне общего трехстадийного изменения этого параметра, происходящего в соответствии с известной схемой Д.С. Коржинского. Точно так же возникновение описанной здесь прогрессивной зональности некоторых золоторудных и сурьяно-ртутных месторождений генетически связано с многоэтапной вулканической деятельностью подвижных поясов.

На фоне этих и подобных им частных особенностей общими для рассмотренных типов эндогенных месторождений являются постепенное понижение температуры рудоносных растворов от начала к концу гидротермального процесса и закономер-

ное изменение сопряженных с ней других интенсивных параметров рудообразования — щелочности-кислотности, окислительно-восстановительного потенциала и активности вполне подвижных компонентов (хлора, сероводорода, фтора, углекислоты и др.). Естественно, что такая эволюция интенсивных параметров рудообразования предопределяет и закономерную смену минеральных ассоциаций в рудных телах и рудных полях, что в конечном счете приводит к возникновению в них зональности. Тип эндогенной зональности и масштаб ее проявления зависят от градиента изменения четырех главных параметров: температуры, щелочности-кислотности, окислительно-восстановительного потенциала растворов и соотношения в них активностей компонентов. В зависимости от градиента их изменения в рудных полях и рудных телах может проявиться зональность различного типа в чистом или комбинированном виде. В чистом виде зональность может быть температурной, щелочно-кислотной, окислительно-восстановительной или концентрационной (активностной). При наличии градиента двух и более физико-химических параметров на эндогенных месторождениях любого генетического типа возникает сложная комбинационная зональность. В зависимости от тектонического режима, существующего в период формирования месторождения, любая зональность может быть моно- или полиасцентной.

Месторождения с однообразным минеральным составом даже при большом вертикальном размахе оруденения формируются лишь при отсутствии или небольшом изменении градиента всех интенсивных параметров рудообразования. Причины, вызывающие резкое изменение физико-химических параметров рудообразования или их стабильность в течение всего гидротермального процесса, в рамках этой работы не рассматривались. Однако несомненно, что они связаны с различием тектонического режима и магматической деятельности рудных районов в период формирования месторождений.

Успешное решение проблемы генезиса эндогенных месторождений в целом и частных, но актуальных ее вопросов, как, например установление причин возникновения зональности различного типа, зависит от правильной интерпретации наблюдаемых геологических фактов на основе экспериментальных данных в области рудообразования. Только в этом случае можно будет получить достоверные количественные данные о параметрах рудообразования, что в конечном счете позволит развеять известный скептицизм геологического мышления относительно возможности создания единой модели формирования гидротермальных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабкин П.В.* Ртутьносные провинции Северо-Востока СССР. Новосибирск: Наука, 1975.
2. *Бабко А.К., Лисецкая Г.С.* Образование тиосолей олова, сурьмы, мышьяка в растворе. — Журн. неорг. хим., 1956, 1, № 5.
3. *Бадалов С.Т.* О сульфатах в рудах эндогенных месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 1960, № 2.
4. *Базаров Л.Ш., Добрецова И.Л., Юсупов С.Ш.* Характер распределения фтора вокруг камерного пегматита. — Докл. АН СССР, 1964, 157, № 5.
5. *Балицкий В.С., Зубкова Е.И.* Аккумуляция кремнезема в гидротермальных растворах. — В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974.
6. *Барсуков В.Л.* Основные черты геохимии олова. М.: Наука, 1974.
7. *Васильев В.И., Гречищев О.К.* Первая находка кордерита (α - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$) в ртутных рудах СССР. — Докл. АН СССР, 1979, 246, № 4.
8. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1955, т. 2.
9. *Власов К.А.* Принципы классификации гранитных пегматитов и их текстурно-парагенетические типы. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 1.
10. *Геология олова.* М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
11. *Гинзбург А.И., Тимофеев И.Н., Фельдман Н.С.* Основы геологии гранитных пегматитов. М.: Недра, 1979.
12. *Долгов Ю.А.* Адиабатическая мобилизация и локализация рудного вещества. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, № 1.
13. *Егоров Е.Н.* Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремния. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
14. *Заварицкий А.Н.* О пегматитах как образованиях, промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1947, ч. 76, № 1.

15. Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971.
16. Казарян А.Г. Ангидрит-сульфидная минерализация Кафана и закономерности ее проявления на колчеданных месторождениях. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 7.
17. Кигай И.Н. О пульсационной теории и критериях стадийности гидротермального минералообразования. — В кн.: Зональность гидротермальных рудных месторождений. М.: Наука, 1974, т. 2.
18. Колонин Г.Р., Боровикова Г.А. Термодинамический анализ условий рудообразования на колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2.
19. Колонин Г.Р., Птицын А.Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск: Наука, 1974.
20. Кожышок А.А., Некрасов И.Я., Сорокин В.И. Фазовые соотношения в системе Au—Sb—Cl—S. — Минерал. журн., 1980, № 2.
21. Коржинский Д.С. Петрологический анализ флогопитовых и мусковитовых месторождений Сибири. — В кн.: Слюды СССР. М.: ЦНИГРИ, 1937.
22. Краускопф К.Б. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам. — В кн.: Геохимические исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
23. Краускопф К.Б. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1966.
24. Лазаренко Е.К., Матковский О.И., Павлишин В.И., Сорокин Ю.П. Новое в строении и минералогии пегматитов Волыни. — Докл. АН СССР, 1968, 176, № 1.
25. Логинов В.П. Эндогенная зональность колчеданных месторождений. — В кн.: Зональность гидротермальных рудных месторождений. М.: Наука, 1974, т. 2.
26. Манучарянц Б.О., Прушинская Э.Я., Владимиrow В.Г. Некоторые данные о характере гидротермальных растворов, формирующих золотое и золото-сурьмяное оруденение Якутии. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2.
27. Назьмова Г.Н., Спиридонов Э.М. Ртутистое золото. — Докл. АН СССР, 1979, 246, № 3.
28. Наумов В.Б., Иванова Г.Ф., Моторина З.М. Условия образования вольфрамовых, олово-вольфрамовых месторождений. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2.
29. Наумов В.Б., Коваленко В.И., Иванова Г.Ф., Владыкин Н.В. Генезис топазов по данным изучения микровключений. — Геохимия, 1977, № 3.
30. Некрасов И.Я. Первичная зональность в рудных месторождениях северо-восточной Якутии и ее значение для поисков скрытых рудных тел. — В кн.: Вопросы изучения и методы поисков скрытого оруденения. М.: Госгеолтехиздат, 1963.
31. Некрасов И.Я. Ртутное оруденение на северо-востоке Якутии. — Сов. геология, 1964, № 1.
32. Некрасов И.Я. Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. М.: Наука, 1966.
33. Некрасов И.Я. Об оловоносности сурьмяных и ртутных месторождений Северо-Востока СССР. — Сов. геология, 1973, № 6.
34. Некрасов И.Я. Фазовые соотношения в оловосодержащих системах. М.: Наука, 1976.
35. Некрасов И.Я., Гамянин Г.Н. О соотношении золотой и кобальтовой минерализации в месторождениях арсенидной формации. — Докл. АН СССР, 1978, 243, № 3.
36. Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. Фазы и фазовые соотношения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $300-500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII.
37. Некрасов И.Я., Эпельбаум М.Б., Соболев В.П. Изучение модельной системы гранит — $\text{SnO}(\text{SnO}_2)$ — флюид. Зависимость содержания олова в кварц-альбитовом расплаве от f_{O_2} . — Докл. АН СССР, 1979, 247, № 3.
38. Некрасова Р.А. Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 700°C и 1000 атм. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VII.
39. Никитин В.Д. К теории генезиса пегматитов. — Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1955, 30, вып. 2.
40. Никитин В.Д. Условия формирования редкометалльных и слюдоносных пегматитов. — В кн.: Докл. сов. геологов на XXI сессии МГК. Проблема 17. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
41. Озерова Н.А., Лебедев Л.М., Виноградов В.И. и др. Некоторые минералогико-геохимические особенности современного ртутно-сурьмяного рудообразования (на примере действующих гидротерм Камчатки, Курильских островов, Калифорнии и других районов). — В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973.
42. Паршилов Ю.С., Михалева В.А. Физико-химические параметры образования колчеданно-свинцово-цинковых руд некоторых месторождений Казахстана. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2.
43. Парк Ч. (мл.). Теория зональности рудных месторождений. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
44. Реддер Э. Флюидные включения, как реликты рудообразования флюидов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970.
45. Рожков И.С., Андрусенко Н.И. Проблемы исследования золоторудных месторожде-

- ний по включениям в минералах: — В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, 1973.
46. Сауков А.А. Геохимия ртути. М.: Изд-во АН СССР, 1946. (Тр. ИГи АН СССР. Сер. минерал., геохим., 78, № 17).
 47. Смирнов С.С. Современное состояние учения о рудных месторождениях. — Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
 48. Смирнов В.И. Шесть типов первичной зональности гидротермальных рудных тел. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 3.
 49. Сорокин В.И. Растворимость ртути в воде в интервале температур 300–500°C и давлений 500–1000 атм. — Докл. АН СССР, 1973, 213, № 4.
 50. Сорокин В.И., Алехин Ю.В., Дадзе Т.П. Растворимость ртути в системах Hg–H₂O, Hg–S–(Cl)–H₂O и формы ее существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII.
 51. Столяров Ю.М. Ангидрит и гипс в колчеданных месторождениях Урала в связи с проблемой их генезиса. — Геол. рудн. месторожд., 1965, № 2.
 52. Суцеевская Т.М. Сравнительная характеристика состава оловоносных гидротермальных растворов (по данным газожидких включений). — В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971.
 53. Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. — В кн.: Материалы I Междунар. геохимического конгресса. М.: Наука, 1973.
 54. Федорчук В.П. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. М.: Наука, 1964.
 55. Ферсман А.Е. Пегматиты. Их изучение и практическое значение. Гранитные пегматиты. Л.: Изд-во АН СССР, 1932, т. 1.
 56. Флеров Б.Л. Оловорудные месторождения Яно-Кольмской складчатой области. Новосибирск: Наука, 1976.
 57. Флеров Б.Л. Минеральные парагенезисы Валькумейского месторождения. — В кн.: Минералогия эндогенных месторождений Якутии. М.: Наука, 1978.
 58. Ходаковский И.Л., Попова М.Я., Озерова Н.А. О роли сульфидных комплексов в переносе ртути гидротермальными растворами. — Геохимия, 1975, № 3.
 59. Холланд Х.Д. Некоторые приложения термодинамических данных к проблемам рудных месторождений. Минеральные ассоциации и состав рудообразующих флюидов. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.
 60. Яцимирский К.Б. Факторы, определяющие устойчивость некоторых групп комплексных соединений в водных растворах. — Журн. общ. хим., 1954, 24, № 9.
 61. Barnes H.L., Romberger S.B., Stempok M. Ore solution chemistry. II. Solubility of HgS in sulfide solutions. — Econ. Geol., 1967, 62, N 7.
 62. Blount G.W., Dickson F.W. The solubility of angidrite in NaCl–H₂O from 100°C to 450°C and 1 bar to 100 bars pressure. — Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, N 4.
 63. Cameron R.N., Johns R.H., McNair A.H., Page J.R. Interval structure of granitic pegmatites. — Econ. Geol., 1949, 2, N 3.
 64. Corn R.M. Alteration of mineralization zoning Red-Mountain, Arizona. — Econ. Geol., 1975, 70, N 3.
 65. Dickson F.W. Solubility of cinnabar in Na₂S solutions at 50–250°C and 1–180 bars with geologic applications. — Econ. Geol., 1964, 59, N 2.
 66. Dickson F.W., Blount C.W., Tunell G. Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100°C to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. — Amer. J. Sci., 1963, 261, N 1.
 67. Emmons W.H. Hypogene zoning in metalliferous lodes. — In: Intern. Geol. Congr. Rept 16th Sess., 1936, L.
 68. Feigelson R.S. Synthesis and single-crystal growth of rare-earth orthophosphates. — J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, N 5.
 69. Goranson R.W. Silicate — water systems. — Amer. J. Sci., 1938, 25A.
 70. Helgeson H.C. A chemical and thermodynamic model of ore depositions in hydrothermal systems. — Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1970, 3.
 71. Holland H.D. Granites, solutions and base metal deposits. — Econ. Geol., 1974, 69, N 3.
 72. Kelly Wm.C., Turneure F.S. Mineralogy, paragenesis and geothermometry of the tin and tungsten deposits of the Eastern Andes, Bolivia. — Econ. Geol., 1970, 65, N 6.
 73. McAllister J.F., Ortiz D.H. Quicksilver — antimony deposits of Huitzuco, Guerrero, Mexico. — Geol. Surv. Bull., 1945, 946-B.
 74. Nagell P.H. Anhydrite complex of the Morococha district, Peru. — Econ. Geol., 1957, 52, N 6.
 75. Niggli P. Das magma und seine producte. Leipzig, 1973, Teil I.
 76. Roedder E. Composition of fluid inclusions. — U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1972, 440.
 77. Schaller W.T. Pegmatites: ore deposits of the western States. Lingren Volume. Chicago, 1933, chap. 3.
 78. Stillwell F.G. The occurrence of gold antimonide in the antimony veins of Costerfield Victoria. — Proc. Austral. Inst. Mining and Met., 1952, N 164.

И.Я. НЕКРАСОВ, В.Ю. ЧЕВЫЧЕЛОВ

**ПАРАГЕНЕЗИСЫ СЕРЕБРО-СУРЬМЯНЫХ МИНЕРАЛОВ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Ag-Sb}_7\text{S}$
В СУХИХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ 110–400°C**

В периодической системе серебро расположено в I группе совместно с Cu, Au и щелочными металлами. У всех этих элементов на внешней электронной оболочке имеется один *s*-электрон, чем и обусловлена их положительная электровалентность. Строение второго электронного слоя у Ag, Cu, Au, с одной стороны, и у щелочных металлов — с другой, резко различно. На второй электронной оболочке щелочных металлов находятся восемь электронов (у Li только два), а для этого же слоя у Ag, Cu, Au характерны 18 электронов, которые распределены по подуровням следующим образом: $s^2p^6d^{10}$. Эти три элемента могут сравнительно легко отдавать по одному или по два электрона из 18-электронного слоя, и вследствие этого, кроме одновалентного состояния, для них характерны двухвалентное (Cu, Ag) или трехвалентное (Au) состояния.

В противоположность щелочным металлам соединения одновалентных Ag, Cu, Au трудно растворимы в воде (при 25°C растворимость $\text{Ag}_2\text{S} = 1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л). В водных растворах ионы этих металлов склонны к формированию прочных комплексов, в то время как щелочные металлы образуют в растворах свободные элементарные ионы. Хотя Ag и не является щелочным металлом, оно, по сравнению с другими халькофильными элементами, обладает повышенной основностью. В ряду $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Au}^+$ серебро является наиболее основным ионом, что видно из сопоставления их потенциалов ионизации (175, 178, 212 ккал/г-атом) и электроотрицательностей (231, 222, 260 ккал/г-атом соответственно) [9, 8]. Поэтому осаждение AgOH из растворов происходит при pH 9,8.

Для всех трех элементов (Ag, Cu, Au) характерно более высокое сродство к сере, чем к кислороду [16]. Наиболее сильно сродство к сере проявлено у Cu, затем следует Ag, и наиболее слабо оно выражено у Au. Все три элемента обладают ярко выраженным характером благородных металлов и невысоким сродством к кислороду. В этом они напоминают элементы побочной подгруппы VIII группы периодической системы (Ni, Pd, Pt), за которыми они следуют по порядковым номерам — Cu за Ni, Ag за Pd, Au за Pt.

Одновалентный катион Ag^+ характеризуется ярко выраженными поляризационными свойствами халькофильного элемента, легко образующего с серой соединение Ag_2S . Этот сульфид в виде моноклинной модификации весьма широко развит на многих эндогенных месторождениях. В химическом отношении Ag_2S обладает кислотными свойствами по сравнению с Cu_2S и особенно с CuS и основными свойствами по сравнению с Au_2S и Au_2S_3 [15]. Оно легко взаимодействует со слабыми кислотами Sn, Sb, As типа H_8SnO_6 , H_3SbO_3 , H_3AsO_3 и образует многочисленные сульфосоли — канфильдит, миаргирит, прустит и др. Поэтому в тех эндогенных месторождениях серебра, где имеются повышенные концентрации Sn, Sb, As, широко развиты самые разнообразные сульфосоли.

Кроме сульфида серебра Ag_2S и сульфосолей, в природе часто встречаются теллуриды и селениды Ag, а также различные интерметаллические соединения и сплавы Ag с Au (кюстелит, электрум), Sb (анимикит, дискразит, алларгентум), Bi (чиленил), As (гунтилит) и др. В целом минералогия серебра очень сложна, а парагенезисы серебряных минералов разнообразны. Многие серебросодержащие минералы и их парагенезисы являются хорошими индикаторами таких параметров, как температура и f_{S_2} . Поэтому они могут быть использованы для оценки физико-химических условий минералообразования в обширной группе эндогенных месторождений.

Перечень минералов серебра представлен в табл. 1. В нее не включены минералы, в которых Ag присутствует в виде изоморфной примеси, хотя его содержание в них иногда значительно. Так, например, известны галениты с содержанием Ag до 5 вес.%, а борниты и станнины — до 3 вес.% и более. Предполагается, что в борните и станнине серебро (Ag^+) изоморфно замещает Cu^+ . В галените вхождение Ag может осуществляться по схемам: $\text{PbPbS}_2 - \text{AgBiS}_2$, $\text{PbPbS}_2 - \text{AgSbS}_2$ в зависимости от минерального состава сербросодержащих руд [7]. В табл. 1 не включены некоторые новые соединения, например $(\text{Ag}, \text{Pd})_2\text{Bi}$, AgAu_3Cu [27], AgSbTe_2 [73], $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$ [42], Ag_4TeS [59], $(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{Bi}_4\text{S}_7$? [32], $\text{Ag}_6\text{PbBi}_6\text{S}_{13}$, $(\text{Ag}, \text{Cu})_6\text{Pd}_4\text{Bi}_6\text{S}_{16}$ и др. [7], еще не утвержденные Комиссией по новым минералам при ВМО и Международной комиссией по новым минералам.

Из табл. 1 следует, что среди большого числа минералов серебра преобладают различные сульфосоли Pb, Sn, Sb, As, Bi, затем сульфиды, селениды, теллуриды. В ряде месторождений широко развиты интерметаллические соединения серебра и самородное серебро. Многие минералы серебра присутствуют в рудах только какого-либо одного генетического типа, в то время как другие характерны для руд практически всех типов эндогенных месторождений. Поэтому целесообразно этот вопрос рассмотреть более подробно.

В магматических хромитовых и медно-никелевых месторождениях (Риф Меренского, Сэдбери, Бушвельд, Инсизва и др.) часто встречаются самородное серебро, кюстелит, электрум, гессит, сильванит и аргентопентландит в парагенезисе с сульфидами Ni, Fe, Cu (халькопиритом, кубанитом, моихукитом, талнахитом, пирротином, пентландитом, хизлевудитом и др.) и минералами элементов группы платины (атокитом, паоловитом, нагиагитом, ферроплатиной, куперитом и др.) [24]. Теллуриды Ag (креннерит, гессит, сильванит), а также матильдит, прустит и самородное серебро установлены в некоторых редкометалльных пегматитах как в виде мелких включений в амблигоните, тапиолите, турмалине, редкоземельных титаносиликатах, так и в парагенезисе с леллингитом, кестеритом и скуттерудитом [24, 18]. Многие минералы серебра характерны и для скарновых месторождений Мексики (Фриско), Швеции (Болиден), Канады (Феликс) и других рудных районов. Они представлены в них аргентитом, кюстелитом, Ag-содержащими блеклыми рудами, реже матильдитом, фрейслебенитом, пруститом, полибазитом, пираргиритом и ширмеритом.

Однако наиболее крупные месторождения: полиметаллической, колчеданной, свинцово-цинковой (серебро-арсенидной), касситерит-сульфидной боливийского типа (или типа Потоси), а также золото-серебряной (в том числе золото-теллуридно-селенидной) (типа Калгурли) формаций. В полиметаллических месторождениях наряду с Ag-гергездритом и Ag-тениантитом широко развиты самородное серебро, кюстелит и разнообразные сульфосоли Pb, Sb, As, Bi. Реже здесь встречаются дискразит и алларгентум. Типичные представители месторождений этой формации — Фрейберг (ГДР), Андреасберг (ФРГ), Пришибрам (ЧССР), месторождения Забайкалья, Рудного Алтая и Верхоянья [34, 10, 6, 25]. Для них весьма характерны парагенезис упомянутых серебряных минералов с галенитом и широкое развитие разнообразных сульфосолей свинца, сурьмы и мышьяка (диафорита, овихита, рамдорита, андорита, пираргирита, прустита и др.). В колчеданных месторождениях самородное серебро, аргентит, блеклые руды и серебряные сульфосоли Cu более тесно ассоциируют с халькопиритом и борнитом, чем с галенитом (Нью-Браунсвик, Канада; Аделаида, Австралия; Раммельсберг, ФРГ).

Типовыми представителями месторождений пятиметальной формации (Ag—Bi—Ni—Co—As) являются Кобальт и месторождение Большого Медвежьего озера (Канада), Шаланши (Франция), Шнееберг (ГДР), Конгсберг (Норвегия) и Яхимов (ЧССР). В них большая доля Ag приходится на самородное серебро и интерметаллиды (дискразит, фазы $(\text{Ag}, \text{Hg})_{12}\text{Sb}_{21}$, $\text{Ag}_{7-8}\text{Sb}_3$, алларгентум). Широко распространены здесь и некоторые сульфосоли: прустит, пираргирит, полибазит, павонит, штроемерит. Все эти минералы образовались в парагенезисе с арсенидами Ni,

Таблица 1

Минералы серебра и их парагенезисы в эндогенных месторождениях

Минерал	Формула	Тип месторождения	Типичная минеральная ассоциация
1	2	3	4
Серебро и интерметаллические соединения			
Серебро самородное	Ag	Медно-никелевый, полиметаллический, пятиэлементная формация, телетермальный золоторудный	Ag-пентландит, халькопирит, палладиниты и платиноиды Sn, Bi, As, Se, Te. Аргентит, пираргирит, стефанит, галенит, сфалерит, халькопирит, блеклые руды. Арсениды Ni, Co, Fe, дискразит. Науманнит, канфильдит, халькопирит, штернбергит
Кюстелит	Ag ₈₋₉ Au	То же и скарновые	То же и теллуриды Au
Электрум	Ag _{0,2-0,6} Au	То же	То же
Амальгама серебра	Ag, Hg	Серебро-арсенидный, золото-сурьяно-ртутный	Галенит, аргентит, пирит, киноварь, сфалерит, аркверит, конгсбергит
Аркверит*	Ag ₇ Hg ₃ (до 13% ртути)	То же	То же [17]
Конгсбергит	Ag ₄₋₈ Hg ₂₋₆	Серебро-арсенидный	То же
Мошелландсбергит	Ag ₂ Hg ₃	То же и скарновые	То же и блеклые руды
Шахнерит*	Ag _{1,1} Hg _{0,9}	Ртутные руды (зона окисления, Ландсберг, ФРГ)	Парашахнерит, мошелландсбергит [70]
Парашахнерит*	Ag ₃ Hg ₂	То же	Шахнерит, мошелландсбергит, конгсбергит [70]
Анимикит	Ag ₁₆ Sb (до 11% сурьмы)	Серебро-арсенидный, олово-серебряный "болливийского типа", золото-сурьянный	Аргентит, алларгентум, арсениды Co, Ni, Fe. Канфильдит, окартит, аргентит, арсенопирит, сульфосоли Pb, Sb. Золото, ульманнит [17, 67]
Алларгентум	Ag ₆₋₁₀ Sb	Серебро-арсенидный (Кобальт)	Серебро, аргентит, дискразит, арсениды Co, Ni, Fe [17, 67]
Дискразит	Ag _{2,5-4} Sb	Полиметаллический, серебро-арсенидный, олово-серебряный, золото-сурьянный	То же и серебро, пираргирит, штроемейерит, галенит, халькопирит, кроме того, сурьма, антимонит, миаргирит
Гунтилит*	Ag _{9,7} As _{0,3}	Пятиэлементная формация, полиметаллический	Арсениды Co, Ni, Fe, самородное серебро. Блеклые руды, сфалерит [17]
Кутиянит*	AgCu ₂ As	Формация Cu-Co-Fe-As руд (Черну Дул, Чехословакия)	Новакит, коутекит, паксит, арсеноламприт [50]
Новакит*	(Cu, Ag) ₄ As ₃	То же	Леллингит, халькозин, кальцит [56]
Чилениит	Ag _{9,5} Bi _{0,5}	Полиметаллический	Висмут, висмутин, матильдит, аргентит, серебро
Сульфиды и их аналоги			
Собственно сульфиды			
Аргентопентландит	(Ni, Fe, Ag) ₉ S ₈	Медно-никелевый	Минералы группы халькопирита, пирротин, самородное серебро, платиноиды [29]
Аргентит	Ag ₂ S	Золото-серебряный, олово-серебряный, полиметаллический, пятиэлементная формация	Сульфосоли Ag, самородное серебро, золото, сульфосоли Pb, галенит, сульфосоли As, Sb, Bi, Pb
Акантит	Ag ₂ S	То же	То же

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4
Сульфиды и их аналоги			
Уитенбургит*	Ag_3AuS_2	Золото-серебряный, полиметаллический	Акантит, электрум, кварц [40]
Ялпаит	Ag_3CuS_2	Полиметаллический, колчеданный	Аргентит, штроейерит, самородное серебро, золото, халькопирит, малахит и другие минералы меди
Штроейерит	$Ag_{1-x}CuS$	Полиметаллический, колчеданный, золото-серебряный, олово-серебряный	Фрейбергит, борнит, халькозин, халькопирит, галенит, аргентит, самородное серебро, золото, малахит
Маккинстриит*	$Ag_{1,2}Cu_{0,8}S$	Серебро-арсенидный, золото-серебряный	Галенит, халькопирит, барит, пирсцит [36]
Балканиит*	$Ag_5Cu_9HgS_8$	Полиметаллический (Седмочисленице)	Халькозин, ртутьсодержащее серебро, халькопирит, штроейерит, киноварь [37]
Штернбергит	$AgFe_2S_3$	Полиметаллический, колчеданный, золото-серебряный вулканогенный, олово-серебряный	Прустит, стефанит, аргентит, кобальтин, пирит, кальцит
Аргентопирит	$AgFe_2S_3$	То же	Штернбергит, самородный мышьяк, прустит, хлоантит, сидерит, пирит, гипс
Окартит	Ag_2FeSnS_4	Олово-серебряный	Касситерит, галенит, сфалерит, пирротин, станнин, канфильдит, тиллит, франкеит, аргентит [44]
Селениды			
Науманнит	Ag_2Se	Золото-серебряный вулканогенный, золото-теллуридный	Клаусталит и другие селениды, золото, штернбергит, галенит, аргентит
Фишессерит*	Ag_3AuSe_2	Золото-урановый (Пржеборжице, Чехословакия)	Науманнит, клаусталит, берцелианит и другие селениды, золото [57]
Эвкайрит	$AgCuSe$	Медно-молибденовый, колчеданный, золото-теллуридный	Крукесит, берцелианит, умангит, халькопирит, тиманнит, серпентин, кальцит
Крукесит*	$(Cu, Tl, Ag)_2Se$	Колчеданный (Скрикерум)	Эвкайрит, берцелианит, умангит и другие селениды, халькопирит [17]
Богдановичит*	$AgBiSe_2$	Золото-урановый	Урановая смолка, эмплектит, клаусталит, науманнит, халькозин, настуран [38]
Агвиларит*	Ag_4SeS	Золото-серебряный	Аргентит, самородное серебро, стефанит [17]
Теллуриды			
Гессит	Ag_2Te	Золото-теллуридный низкотемпературный, свинцово-цинковый, колчеданный	Самородный теллур, теллуриды Au, Ag, самородное золото, пирит, галенит, блеклые руды
Креннерит	$(Au, Ag)Te_2$	То же	То же
Сильванит	$AuAgTe_4$	”	”
Петцит	Ag_3AuTe_2	Золото-теллуридный	Сильванит, калаверит, гессит, самородный теллур, пирит, халькопирит, сфалерит
Эмпрессит	$Ag_{5-x}Te_3$	То же	Другие теллуриды, пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, самородное золото, гессит

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4
Сульфиды и их аналоги			
Теллуриды			
Мутманнит*	(Ag, Au)Te	Золото-теллуридный (Сэкэрымб)	Другие теллуриды, особенно часто креннерит [17]
Вольнскит	AgBiTe ₂	Золото-теллуридный	Теллуровисмутит, алтаит, гессит, галенит и фрейслебенит [4]
Теларгпалит*	(Pd, Ag) _{4+x} Te	Медно-никелевый (Октябрьское)	Халькопирит, котульскит, самородное серебро, брэггит, клаусталит [11]
Сульфосоли			
Группа пираргирита и тетраэдрита			
Фрейбергит	(Cu, Ag) ₁₋₂ Sb ₄ S ₁₃	Свинцово-цинковый, колчеданный, золото-серебряный	Прустит, пираргирит, галенит. Халькопирит, пирит, айкинит. Золото, серебро, аргентит, акантит
Пирсеит	(Ag, Cu) ₁₆ As ₂ S ₁₁	Полиметаллический, золото-серебряный	Сульфосоли Sg, Pb, самородное серебро, аргентит
Полибазит	(Ag, Cu) ₁₆ Sb ₂ S ₁₁	Золото-серебряный, свинцово-цинковый	Стефанит, пираргирит, аргентит, штернбергит, фрейбергит
Биллингслеит*	Ag ₇ (As, Sb)S ₆	Полиметаллический	Аргентит, теннантит, висмутин, галенит, пирит [47, 66]
Аркусисит*	Ag ₆ CuBiS ₄	Щелочные криолитовые пегматиты (Ивигтут, Гренландия)	Галенит, халькопирит, пирит, матильдит, айкинит. Галенит, фрейбергит, аргентит [59]
Стефанит	Ag ₅ SbS ₄	Золото-серебряный, серебро-арсенидный	Аргентит, самородное серебро, полибазит, пираргирит, тетраэдрит, арсениды Co, Ni, Fe
Прустит	Ag ₃ AsS ₃	Свинцово-цинковый, серебро-арсенидный, золото-серебряный	Стефанит, аргентит, блеклые руды, пираргирит, самородное серебро, мышьяк, ксантоконит, арсениды Ni, Co
Пираргирит	Ag ₃ SbS ₃	То же	Галенит, самородное серебро, сульфосоли Sb, Pb, прустит, аргентит
Ксантоконит	Ag ₃ AsS ₃	Золото-серебряный, серебро-арсенидный	Прустит, аргентопирит, самородный мышьяк, пирит, халькопирит
Пиростильпнит*	Ag ₃ SbS ₃	Золото-серебряный	Миаргирит, пираргирит и другие минералы Ag
Трехманнит*	AgAsS ₂	Полиметаллический (Бинненталь)	Биннит, зелигманнит, сфалерит, пирит, фуксит [17]
Смитит*	AgAsS ₂	То же	Гутчинсонит, ленгенбахит, реальгар, аурипигмент, сфалерит, пирит [17]
Миаргирит	AgSbS ₂	Золото-серебряный, свинцово-цинковый	Галенит, сфалерит, арсенопирит, пираргирит, стефанит, фрейбергит, полибазит, бертьерит, дискразит, штернбергит
Матильдит	AgBiS ₂	Золото-серебряный, олово-серебряный, криолитовые пегматиты	Галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит, сфалерит, самородный висмут, висмутин, тетраэдрит
Арамайонит*	Ag(Sb, Bi)S ₂	Олово-серебряный	Галенит, тетраэдрит, другие минералы Ag
Павонит	AgBi ₃ S ₅ - (Ag, Cu)(Bi, Pb) ₃ S ₅	Полиметаллический, серебро-арсенидный	Густавит, берриит, айкинит, висмутин, матильдит, тетраэдрит [60]

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4
Сульфосоли			
Группа аргиродита			
Аргиродит	Ag_8GeS_6	Золото-серебряный, свинцово-цинковый, олово-серебряный	Самородное серебро, аргентит, пираргирит, стефанит, сфалерит, арамайит, касситерит
Канфильдит	Ag_8SnS_6	То же	То же и станнин, галенит, сульфосоли Pb, Sb
Полиаргирит*	$Ag_{24}Sb_2S_{15}$ (?)	Полиметаллический	Аргентит, тетраэдрит, доломит [17]
Группа фрейеслебенита и бурнонита			
Ленгенбахит	$(Ag, Cu)_2Pb_6As_4S_{13}$	Полиметаллический (Бинненталь)	Иорданит, теннантит, пирит
Диафорит	$Ag_3Pb_2Sb_3S_8$	Свинцово-цинковый, полиметаллический, золото-серебряный	Галенит, сфалерит, буланжерит, миаргирит, стефанит, пираргирит, тетраэдрит
Маррит*	$AgPbAsS_3$	Полиметаллический (Бинненталь)	Ленгенбахит, пирит
Фрейеслебенит	$AgPbSbS_3$	Свинцово-цинковый, полиметаллический, золото-серебряный, олово-серебряный	Галенит, аргентит, пираргирит, сульфосоли Pb, Sb
Овихит	$Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$	То же	Галенит, сфалерит, тетраэдрит, пираргирит, арсенопирит, халькопирит, миаргирит
Физелиит*	$Ag_2Pb_5Sb_8S_{18}$	Свинцово-цинковый (Хержа)	Семсейит, пирротин, пирит, сфалерит, галенит
Рамдорит	$Ag_2Pb_3Sb_5S_9$	Олово-серебряный (Потоси), свинцово-цинковый	Тетраэдрит, станнит, пирит
Андорит	$AgPbSb_3S_6$	Олово-серебряный, золото-серебряный, свинцово-цинковый	Блеклые руды, джемсонит, пираргирит, пирит, сульфосоли Pb, Sb
Накасеит*	$Ag_3CuPb_4Sb_{12}S_{24}$	Золото-антимонитовый (Накасе, Япония)	Фрейбергит, сфалерит, золото, антимонит [54]
Ларозит*	$(Cu, Ag)_2PbBiS_3$	Серебро-арсенидный (Кобальт)	Халькозин, штрουμεйерит, серебро, борнит, акантит, халькопирит [65]
Берриит	$(Cu, Ag)_3Pb_2Bi_5S_{11}$	Щелочные криолитовые пегматиты и полиметаллический	Матильдит, нейт, халькопирит, айкинит [52]
Бенжаминит	$(Ag, Cu)_3(Bi, Pb)_7S_{12}$	Полиметаллический, серебро-арсенидный	Халькопирит, молибденит, пирит, висмутин, матильдит, висмут, павонит [60]
Эскимойт*	$Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}$	Щелочные криолитовые пегматиты (Ивиггут, Гренландия)	Галенит, викингит, лиллианит-густавит [63]
Викингит*	$Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$	То же	Галенит, эскимойт, лиллианит-густавит [63]
Густавит	$AgPbBi_3S_6$	Щелочные криолитовые пегматиты	Галенит, сульфосоли и теллуриды Ag, висмутин [63]
Оурайит*	$Ag_{12,5}Pb_{15}Bi_{20,5}S_{52}$	Оурай, Колорадо	Галенит, густавит [63]
Треазурит*	$Ag_7Pb_6Bi_{15}S_{32}$	Треазур, Колорадо	Ширмерит, густавит [63]
Ширмерит	$AgPbBi_3S_6 - Ag_{1,5}Pb_3Bi_3,5S_9$	Золото-теллуридный	Галенит, сульфосоли, теллуриды Ag, Au [63]

Т а б л и ц а 1 (окончание)

1	2	3	4
Сульфосоли			
Группа лорандита			
Гатчит*	$\text{AgPbTlAs}_2\text{S}_5$	Полиметаллический (Биинталь)	Ленгенбахит, иорданит, пирит
Гутчинсонит*	$\text{Ag}(\text{Pb}, \text{Tl})_2\text{As}_5\text{S}_{10}$ (?)	То же	То же и сфалерит, реальгар, аурипигмент, галенит
Прочие сульфосоли			
Самсонит	$\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$	Пятиэлементная формация	Пираргирит, дискразит, галенит, блеклые руды, халькопирит, штернбергит
Лафитит*	AgHgAsS_3	Сурьяно-ртутный	Антимонит, смитит, сфалерит, реальгар, аурипигмент [58]
Боливиан*	$\text{Ag}_2\text{Sb}_{12}\text{S}_{19}$	Олово-серебряный	Канфильдит, аргентит, пирит, блеклые руды [17]

* Минералы, для которых известны лишь единичные находки.

Со, Fe (скуттерудитом, сафлоритом, раммельсбергитом, герсдорфитом, леллингитом) и арсенопиритом.

В оловорудных месторождениях боливийского типа (Потоси, Оруро, Колкечака, Боливия; Северо-Восток СССР) наряду с аргентитом и сульфосолями Pb, Sb, As (пираргиритом, пруститом, диафоритом, овихиитом и др.) широко развиты олово-серебряные и германий-олово-серебряные минералы группы канфильдита — аргиродита и группы станнина (окартит и Ag-кестерит). Для этих же руд весьма характерно изоморфное вхождение Ag в различные сульфосоли Pb, Sn — франкеит (до 9 кг/т), цилиндрит (до 3 кг/т), тиллит (до 5 кг/т), цинкениит (до 2,6 кг/т), буланжерит (до 1,5 кг/т) и др. [18].

Среди золоторудных месторождений чаще развиты серебряные минералы в золото-селенид-теллуридных и золото-серебро-сульфидных месторождениях вулканогенной формации. Представителями месторождений золото-селенид-теллуридного типа являются Калгурли и Кулгарди (Австралия), Крипл-Крик (США), Гуанахуато (Мексика) и Пакахака (Боливия). Минералами-концентраторами серебра в рудах этих месторождений являются кюстелит, науманнит, гессит, креннерит, сивьянит и петцит. Своеобразную группу составляют телетермальное золото-серебряные или собственно серебряные месторождения, генетически связанные с вулканогенными образованиями. Наиболее широко они проявлены в Тихоокеанском рудном поясе: западное побережье США, Канады, Мексики и Перу (Комсток-Люд, Топопа, Каялюма и др.), Япония и Охотско-Чукотская вулканогенная зона в СССР [49, 43, 33, 28, 1]. В них основные минералы серебра представлены кюстелитом, аргентитом, акантитом, штернбергитом и науманнитом в парагенезисе с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, станнином и франкеитом.

Из краткого рассмотрения генетических типов и формаций серебряных месторождений видно, что парагенезисы минералов серебра в природе очень разнообразны. Конечно, далеко не все минералы серебра, приведенные в табл. 1, широко развиты в эндогенных месторождениях. Для некоторых из них известны лишь единичные находки. В природе довольно широко распространены самородное серебро и его интерметаллические соединения, аргентит (в средне- и высокотемпературных типах руд) или акантит (низкотемпературных рудах) и такие серебряные сульфосоли, как пираргирит, миаргирит, стефанит, прустит и штернбергит. Именно парагенезисы этих минералов с сульфидами и сульфосолями Fe, Sn, Pb, Cu представляется целесообразным рассмотреть более детально. Часть этих парагенезисов отображена на диаграммах (рис. 1—5).

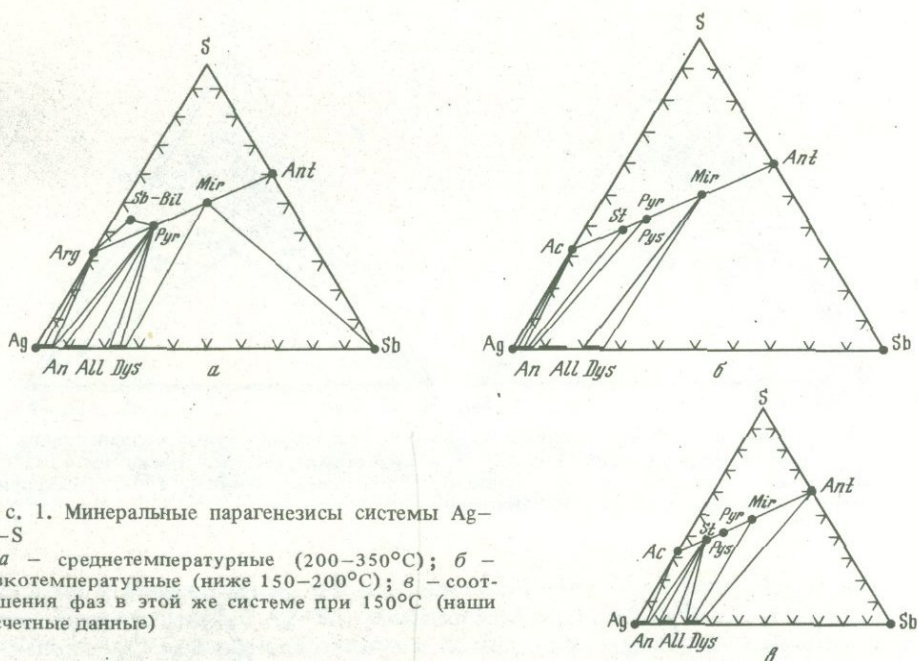


Рис. 1. Минеральные парагенезисы системы Ag-Sb-S
 а - среднетемпературные (200–350°C); б - низкотемпературные (ниже 150–200°C); в - соотношения фаз в этой же системе при 150°C (наши расчетные данные)

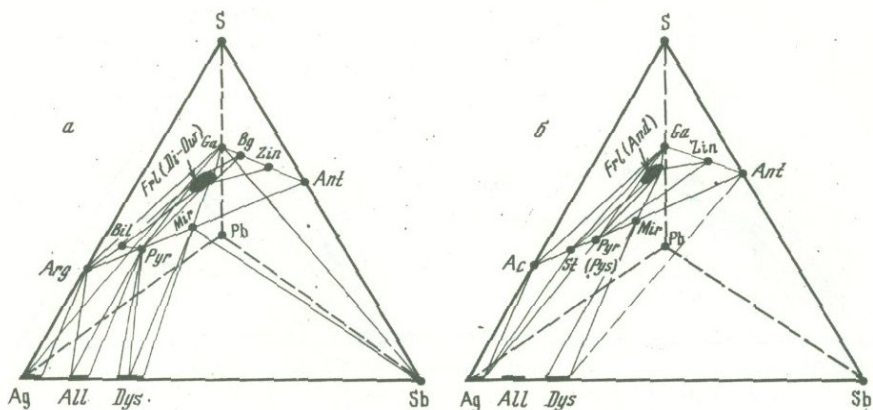
Для среднетемпературных стадий формирования месторождений (около 250–350°C) наиболее характерны следующие парагенезисы серебро-сурьмяных минералов: самородное (или сурьмянистое) серебро + аргентит + пираргирит; Sb-биллингслеит + аргентит + пираргирит; алларгентум + пираргирит + самородное серебро (или анимикит); дискразит + алларгентум + анимикит; дискразит + серебро; пираргирит + дискразит; миаргирит + дискразит (см. рис. 1). Парагенезисы серебро-сурьмяных минералов в низкотемпературных месторождениях ($t \leq 200-150^\circ\text{C}$) иные. В таких рудах наряду с пираргиритом часто присутствуют две низкотемпературные сульфосоли – пиростильпнит и стефанит, а вместо аргентита при $t \leq 178^\circ\text{C}$ отлагается акантит. Для таких условий, кроме некоторых из перечисленных, характерны парагенезисы: стефанит + серебро + акантит; стефанит + серебро + пираргирит; пираргирит + пиростильпнит. Алларгентум в этих рудах очень редок, и его фазовые соотношения с другими серебро-сурьмяными минералами не ясны, так как он отлагается в тесной ассоциации с арсенидами Co, Ni, Fe и блеклыми рудами.

Из сульфидов железа в среднетемпературных условиях совместно с минералами Ag, Sb чаще отлагается пирротин, а в низкотемпературных – пирит. Это показывает равновесие:

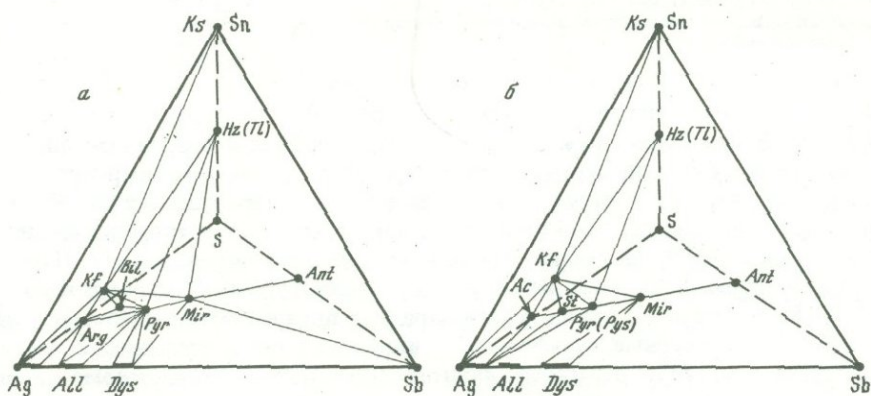


инвариантная точка которого $235 \pm 25^\circ\text{C}$ [3]. В среднетемпературных условиях устойчива правая ассоциация, в низкотемпературных – левая.

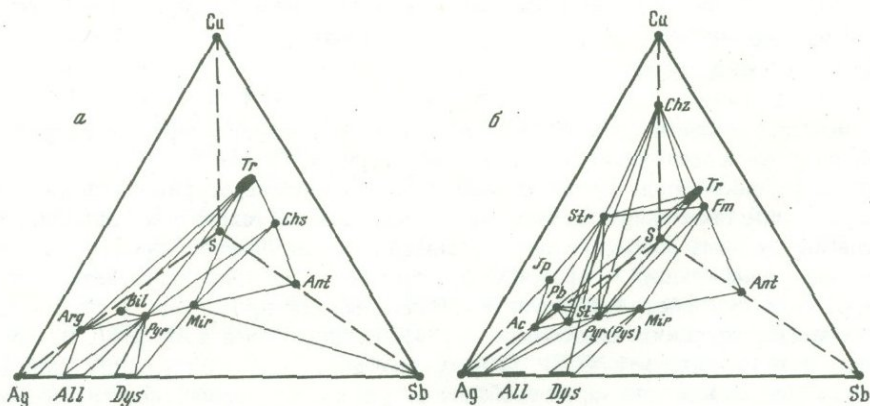
Для серебряных руд, сформированных в среднетемпературных условиях, весьма характерны также парагенезисы Ag-Sb минералов с галенитом, халькопиритом, блеклыми рудами, джемсонитом, буланжеритом и сульфосолями группы фрейеслебенита, канфильдита – аргиродита и др. Особенно ярко парагенезисы Ag-Sb минералов с сульфосолями группы фрейеслебенита проявлены в полиметаллических месторождениях Чехословакии [34], Рудных гор в ГДР [34], Восточного и Западного Верхоянья в СССР [10]. В них минералы этой группы чаще всего представлены собственно фрейеслебенитом, овихитом и диафоритом, отложение которых происходит в течение длительного периода. Так, овихит начинает отлагаться совместно с галенитом несколько раньше пираргирита. Затем он сменяется диафоритом, который может выделяться как в парагенезисе с пираргиритом,



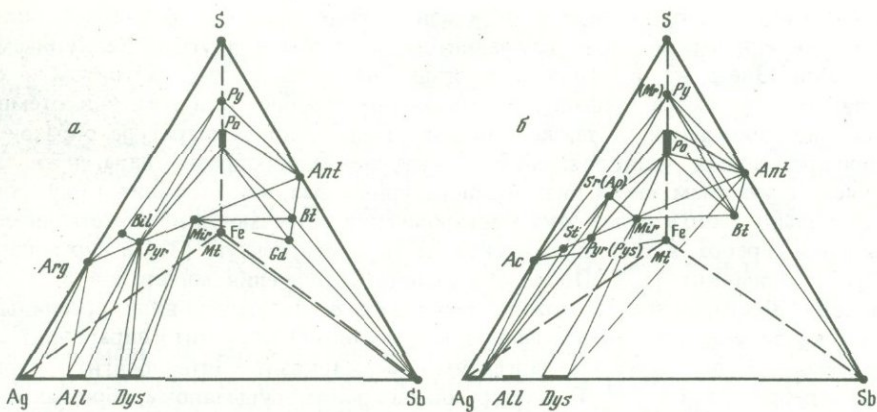
Р и с. 2. Минеральные парагенезисы системы Ag-Sb-S с сульфидами и сульфосолями свинца
a - среднетемпературные (200-350°C); *б* - низкотемпературные (ниже 150-200°C);
Ga - галенит; *Bg* - буланжерит; *Zin* - цинкеит; *Frl* - фрейеслебенит; *Di* - диафорит;
Ow - овихит; *Ant* - андорит; *Bil* - биллингслеит



Р и с. 3. Минеральные парагенезисы системы Ag-Sb-S с сульфидами и сульфосолями олова
a - среднетемпературные; *б* - низкотемпературные; *Hз* - герценбергит; *TL* - тиллит; *Ks'* -
 касситерит; *Kf* - канфильтит

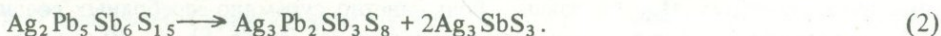


Р и с. 4. Минеральные парагенезисы системы Ag-Sg-S с сульфидами и сульфосолями меди
a - среднетемпературные; *б* - низкотемпературные; *Chz* - халькозин; *Tr* - тетраэдрит;
Chs - халькостибит; *Fm* - фаматинит; *Str* - штрмейерит; *Jp* - ялпайт; *Pb* - полибазит

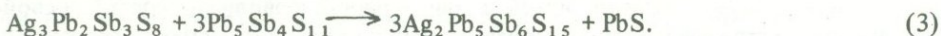


Р и с. 5. Минеральные парагенезисы системы Ag-Sb-S с сульфидами и сульфосолями железа
a — среднетемпературные; *b* — низкотемпературные; Py — пирит; Po — пирротин; Bt — бертьерит; Gd — гудмундит; Mr — марказит; Mt — магнетит; Sr — штернбергит; Ap — аргентопирит

пруститом и канфильдитом, так и позднее их. Поэтому соотношения сульфосолей группы фрейеслебенита с Ag-Sb сульфосолями довольно сложные. В одних месторождениях [10] наблюдается замещение более ранних выделений овихиита агрегатом диафорита и пираргирита по реакции:



В других месторождениях, наоборот, более ранние кристаллы диафорита замещаются овихитом. Это замещение протекает обычно на фоне растворения буланжерита и отложения галенита по реакции:



В более низкотемпературных условиях (100–200°С) диафорит и фрейеслебенит вытесняются андоритом, рамдоритом и физелиитом, которые часто интенсивно замещаются сурьмяно-серебряными и сурьмяно-свинцовыми сульфосолями. Это замещение имеет такую последовательность: пираргирит + буланжерит (или цинкениит) \longrightarrow миаргирит + акантит \longrightarrow стефанит + полибазит \longrightarrow пиростильпнит + самородное серебро [74, 66]. В олово-серебряных месторождениях боливийского типа отложению минералов группы фрейеслебенита предшествует образование ассоциации сфалерит + станнин (не содержащий Ag). Одновременно с минералами группы фрейеслебенита выделяются серебряный аналог станнина — окартит, а также канфильдит, франкеит или тиллит в парагенезисе с пираргиритом [20]. По мере понижения температуры и концентрации Sn в растворах они сменяются парагенезисами миаргирит + буланжерит \longrightarrow стефанит + цинкениит \longrightarrow пиростильпнит + семсейит и, наконец, акантит + пирит или штернбергит (аргентопирит) + самородное серебро [35].

В колчеданных и медных месторождениях скарновой формации наблюдается тесная ассоциация сурьмяно-серебряных минералов с сульфидами и сульфосолями меди. Чаще всего здесь образуется парагенезис пираргирит + блеклые руды (вплоть до Ag-тетраэдрита или фрейбергита) + халькопирит. Реже развиты парагенезисы халькостибит + фаматинит + миаргирит и халькозин + штрмейерит + самородное серебро. Обычны здесь случаи интенсивного замещения блеклых руд сурьмяно-серебряными или мышьяково-серебряными рудами. Для многих колчеданных и полиметаллических месторождений характерен парагенезис ялпайта и штернбергита с борнитом и халькозином. Весьма разнообразны парагенезисы сурьмяно-серебряных минералов в относительно низкотемпературных ($t \leq 200^\circ\text{C}$) месторождениях золото-серебряной и сурьмяно-золото-серебряной формаций, генетически связанных с вулканогенными образованиями. В них миаргирит, полибазит-пирсеит,

прусит, штернбергит, акантит и дискразит ассоциируют с агвиларитом, риккардитом, кюстелитом, золотом, науманнитом, гесситом и другими теллуридами и селенидами. Здесь же, в участках, обогащенных сфалеритом, галенитом и халькопиритом, отлагаются стефанит и самородное серебро. Для этих низкотемпературных месторождений, а также для аналогичных по температуре образования серебро-арсенидных месторождений характерно многообразие парагенезисов, в том числе с участием таких низкотемпературных фаз, как стефанит и пиростильпнит. Довольно часто в рудах этих месторождений встречаются интерметаллические соединения серебра, в том числе дискразит [6], алларгентум [21] и сурьмянистое серебро — анимикит [13]. Последовательность отложения минералов в серебро-арсенидных месторождениях можно представить в следующем виде: арсениды Co, Ni, Fe (скуттерудит, леллингит, саффлорит ульманнит) + прусит + пираргирит → → стефанит + дискразит + алларгентум → марказит + штернбергит + сурьмянистое серебро [66, 67, 72]. В телетермальных золото-сурьмяно-серебряных месторождениях Охотско-Чукотской вулканогенной зоны и западного побережья Америки последовательность иная: пирит + галенит + халькопирит → алларгентум + + фрейбергит → кюстелит+полибазит + канфильдит → стефанит + агвиларит + + науманнит [68]. Близкие к этим парагенезисам соотношения минералов Pb, Cu характерны для месторождения Кутна Гора в ЧССР [62], где в полиметаллических рудах в тесном сростании с тетраэдритом и фрейбергитом выделяются стефанит, пираргирит, дискразит, алларгентум и самородное серебро.

Заканчивая характеристику природных парагенезисов с участием сурьмяно-серебряных минералов системы Ag—Sb—S, хотелось бы остановиться на следующих двух моментах. Преобладающее большинство сурьмяно-серебряных соединений и парагенетически связанных с ними сульфосолей Pb, Sn, Sb, As, Bi отлагаются в поздние стадии минералообразования совместно с различными карбонатами — сидеритом, анкеритом, родохрозитом, реже с кальцитом. Случаи нахождения сурьмяно-серебряных соединений в кварцевых жилах сравнительно немногочисленны. Это свидетельствует о наличии общей закономерности в эволюции состава и свойств рудоносных растворов практически независимо от типа эндогенных месторождений. В ходе эволюции состава и свойств растворов от ранних, более высокотемпературных к поздним, низкотемпературным стадиям повсеместно наблюдается закономерное увеличение концентрации Ag, Sb, As и уменьшение — Sn, Cu, Pb. При этом существенно эволюционирует и анионный состав рудоносных растворов — от хлоридных кремнекислотных в начале процесса через хлоридно-сероводородные до натриево-карбонатных в конце. Именно в конце процесса минералообразования на фоне резкого падения pH растворов в связи с массовым отложением карбонатов происходит кристаллизация сурьмяно-серебряных, сурьмяно-свинцово-серебряных и мышьяково-серебряных сульфосолей. Поэтому фазовые соотношения этих минералов в большинстве месторождений сложные. Для понимания условий образования этих минералов и правильной интерпретации фазовых соотношений в природе необходимо детальное изучение трех- и четырехкомпонентных систем типа Ag—Sb—S, Ag—As—S, Ag—Cu—S, Ag—Pb—Sb—S и др. Одна из этих систем (Ag—Sb—S) изучена нами при параметрах, близких к природным.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Система Ag—Sb—S изучалась нами как в сухих, так и в гидротермальных условиях. Синтез соединений системы Ag—Sb—S в сухих условиях осуществляли методом изотермического отжига. Опыты проводили в вакуумированных кварцевых ампулах (до 10^{-2} — 10^{-4} атм). Для синтеза использовали металлические Ag, Sb, самородная сера марки ос.ч., взятые в стехиометрических соотношениях. Из-за большого количества серы в навесках ампулы нагревали постепенно: в течение первых суток — до 150°C , через двое суток — до 300°C и, наконец, через трое суток — до 400°C . Так как большая часть серы в ампуле после этого уже прореагировала, температуру поднимали до точки плавления соединения (точнее, на 10 — 15°C выше этой температуры), ампулу выдерживали 5—6 ч, а затем температу-

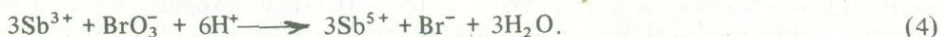
ру понижали до заданной для отжига (обычно на 100–200°C ниже). Опыт длился 1–2 недели. Как правило, синтезированные соединения были гомогенными. Их гомогенность контролировалась рентгенометрически, под микроскопом и выборочно рентгеноспектральным анализом на микроанализаторе MS-46 "Cameca". С помощью этого же метода были синтезированы и различные сульфиды Fe, Cu, Co, Ni, которые использовали в качестве буферов и индикаторов f_{S_2} . Кроме синтеза минералов, при температурах ниже 200°C в системе в сухих условиях исследовали и фазовые соотношения. Все опыты в вакуумированных кварцевых ампулах проводили в муфельных печах типа КО-14 и трубчатых печах конструкции лаборатории рудных систем ИЭМ АН СССР. Температуру в них измеряли и поддерживали с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$.

Гидротермальный синтез соединений и изучение фазовых соотношений в системе Ag–Sb–S – раствор осуществляли в автоклавах из титанового сплава ВТ-8 (в растворах HCl, NH₄Cl, 0,01N NaOH), в автоклавах из никель-хромового сплава ЭИ-437 Б (в 0,01, 0,1, 0,5N NaOH), а также в кварцевых ампулах объемом до 2–3 см³ (в растворах NH₄Cl и в насыщенных Na₂CO₃ и NaHCO₃+H₂C₂O₄). Объем автоклавов изменялся в пределах 8–20 см³. Навеску исходных веществ подбирали с таким расчетом, чтобы на 1 мл раствора приходилось 50 мл шихты, т.е. отношение массы раствора к массе навески составляло 20:1. Соотношение исходных компонентов в навеске изменялось во всем диапазоне от Ag₂S (или Ag) до Sb₂S₃ (или Sb) через 3,0% (вблизи стехиометрических точек соединений) или через 5–10 мол.%. Давление в автоклавах оценивали с точностью ± 50 бар по коэффициенту их заполнения водой или электролитами с помощью соответствующих P – V – T диаграмм. Серии автоклавов (по 10–20 штук) помещали в вертикальные печи сопротивления, опыты в них вели в безградиентных условиях. Температуру в печах регулировали приборами ВРТ-3, а регистрировали потенциометром КСП-4 с точностью ± 3 – 5°C ; при этом использовали хромель-алюмелевые термпары. Опыты проводили по методу подвешенной шихты [22], т.е. в верхней части автоклава, на обтюраторе, размещали контейнер из того же металла, что и сосуд высокого давления. В контейнер загружали исходную навеску (300–500 мг), а в автоклав заливали растворитель. Растворителями служили: 0,1N раствор HCl (pH ~ 1); 10%-ный раствор NH₄Cl (pH ~ 4,5) и 0,01N раствор NaOH (pH ~ 9). Величину pH растворов измеряли до опытов и после них. Установлено, что для раствора HCl она практически не изменялась, для раствора NH₄Cl это изменение было невелико (max ± 1), а для раствора NaOH значение pH после опыта могло значительно уменьшаться (до 5–6) в зависимости от длительности пребывания пробы на воздухе. Изучение моновариантных равновесий в гидротермальных условиях при контроле f_{S_2} и отчасти f_{O_2} проводили методом моновариантной реакции [31]. В состав навески первоначально включали как исходные вещества, так и продукты реакции. Положение линии равновесия определяли по изменению количества фаз после опыта или по их исчезновению. Опыты проводили по видоизмененной двухампульной методике [19]. Для этого использовали как золотые, так и кварцевые ампулы. При этом внутреннюю ампулу с исследуемой навеской пережимали, но не заваривали, а внешнюю, в которую помещали индикатор или буферную смесь, герметизировали. Исходная навеска составляла 30–40 мг, а индикатор или буферная смесь – 80–120 мг. Применяли те же три основных раствора, что и при гидротермальном изучении фазовых соотношений. Объем растворов изменялся от 0,5 до 3 мл. Для поддержания постоянной f_{S_2} применяли следующие буферные смеси: Ni₃S₂–Ni₇S₆; N₇S₆–NiS; NiS–NiS₂; Co₉S₈–Co₃S₄; Co₃S₄–CoS₂; Cu₉S₅–CuS; CuFeS₂–(Cu₂FeS₄+FeS₂); Fe_{1-x}S–FeS₂; Fe₂SiO₄–(Fe₃O₄+Fe_{1-x}S+SiO₂). Для уточнения положения линии равновесия индикатором служил пирротин. Постоянная f_{O_2} поддерживалась пирротин-магнетитовым буфером. Серия опытов была также проведена в двойных кварцевых ампулах в сухих условиях.

Для диагностики синтетических фаз использовали оптический, рентгенометрический и микрорентгеноспектральный методы. Основным методом являлся рентгеновский.

Состав фаз определяли Н.В. Тронева и А.И. Цепин на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 "Самса" при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе поглощенных электронов ~ 10 нА, диаметре зонда 1–2 мкм. Аналитическими линиями служили $SbL\alpha$, $AgL\alpha$, $SK\alpha$. В качестве эталонов использовали металлические Ag , Sb , $CuFeS_2$ (для S). Расчет результатов анализов осуществляли по программе ИГЕМ НР-1 на ЭВМ [26]. Для всех синтетических фаз были определены отражение и микротвердость.

Полученные после опытов растворы, равновесные с твердыми продуктами опыта, первоначально анализировали на Ag , Sb методом рентгеноспектрального количественного анализа (на приборе VRA). Концентрация Ag в пробах оказалась ничтожной $-(0,14-0,6) \cdot 10^{-3}$ мг/мл (атомно-абсорбционный метод), что на 2–3 порядка меньше концентрации сурьмы в этих же пробах. Поэтому в дальнейшем растворы анализировали только на Sb объемным броматометрическим методом, который основан на реакции окисления трехвалентной сурьмы броматом калия до пятивалентного состояния в солянокислом растворе в присутствии индикатора метилового оранжевого:



Раствор, находящийся в равновесии с соединениями сурьмы при температурах опыта, при быстром охлаждении не закаливается, и из него выпадает осадок, так как растворимость этих соединений понижается при уменьшении температуры. Поэтому раствор подготавливали к анализу следующим образом. Вначале его вместе с осадком и промывочной водой переводили в термостойкую колбу, затем выпаривали на водяной бане, после прибавления 5 мл H_2SO_4 , до полного испарения воды. Если после этого осадок не растворялся, то его растворяли нагреванием H_2SO_4 до ее обесцвечивания после прибавления кусочка органического фильтра к пробе.

Для определения времени достижения равновесия в системе при различной температуре были поставлены специальные кинетические исследования. При 160–175°C достижение равновесия оценивали только по неизменности состава твердофазовых продуктов опыта, а при 300–400°C – и по неизменности состава растворов (рис. 6–8). При 160°C мы провели две серии кинетических опытов. Для первой серии опытов были приготовлены исходные навески с различными соотношениями Ag_2S и Sb_2S_3 . Опыты прервали через 225 суток. Навески исследовали рентгенометрически, тщательно перемешали в яшмовой ступке, и затем опыты продолжили. Эти же операции повторили через 256 и 277 суток, и, наконец, через 318 суток опыты были завершены. Исследования проводили в растворах HCl , NH_4Cl , 0,01N $NaOH$. Во всех этих растворах получены близкие результаты, в то же время большинство опытов поставлено в 10%-ном растворе NH_4Cl , поэтому в дальнейшем обсуждаются результаты именно этих опытов. Количество пираргирита и миаргирита в продуктах опыта оценивали приближенно, путем сравнения рентгенограмм продуктов опыта с эталонными. Как показано на диаграмме (см. рис. 6), система через 225 суток очень далека от равновесия. Стехиометрическому составу пираргирита отвечает смесь 75% миаргирита и только 15% пираргирита, а составу миаргирита – смесь с 45% миаргирита и 1–2% пираргирита. После однократного перемешивания навесок, через 256 суток после начала опыта, система приблизилась к равновесию, но еще не достигла его. Так, составу пираргирита соответствует смесь, содержащая уже 35% пираргирита и 60% миаргирита, а составу миаргирита – смесь с 80% миаргирита. Через 277 суток (после двухкратного), а через 318 суток (после трехкратного перетира и перемешивания шихты) система находится еще ближе к состоянию равновесия, но тем не менее так и не достигает его. Мы предположили, что для более быстрого достижения равновесия необходимо многократное перетирание и перемешивание навесок в течение опыта. Это было сделано во второй серии кинетических опытов при 160°C. На основании результатов, представленных на диаграмме (см. рис. 6), можно сделать следующие основные выводы.

Рис. 6. Зависимость скорости синтеза пираргирита и миаргирита в 10%-ном растворе NH_4Cl от состава исходной навески и длительности опыта (при 160°C)

1, 3 — пираргирит соответственно при длительности опыта 225 суток; 2, 4 — то же, при длительности опыта 256 суток

Рис. 7. Кинетические кривые синтеза пираргирита в 10%-ном растворе NH_4Cl . Исходная навеска: 75 мол. % Ag_2S , 25 мол. % Sb_2S_3 .

а — при 160°C ; б — при 300 (3,4) и 400°C (5,6); 1, 3, 5 — пираргирит; 2, 4, 6 — миаргирит

Рис. 8. Зависимость общей концентрации сурьмы от длительности опыта в 10%-ном растворе NH_4Cl , сосуществующем с пираргиритом, при 300 (а) и 400°C (б)

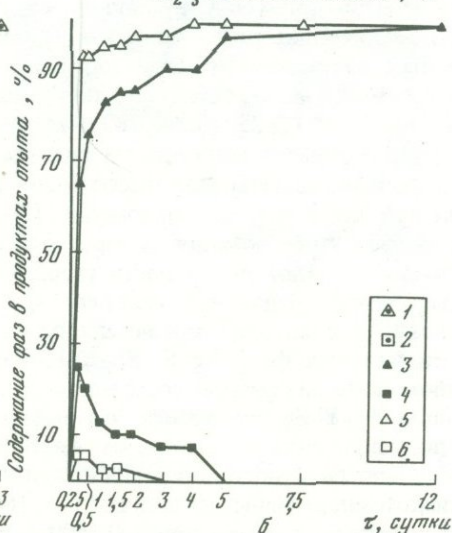
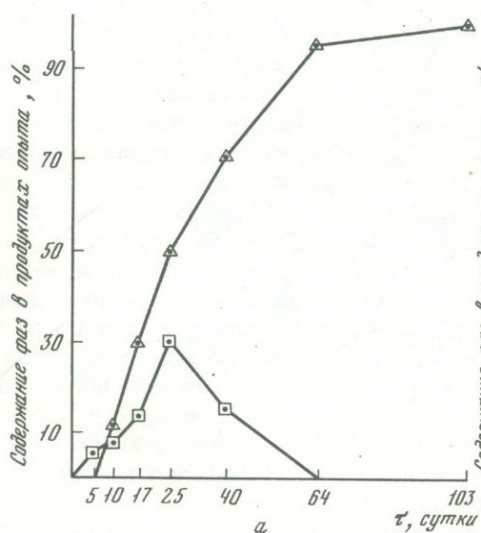
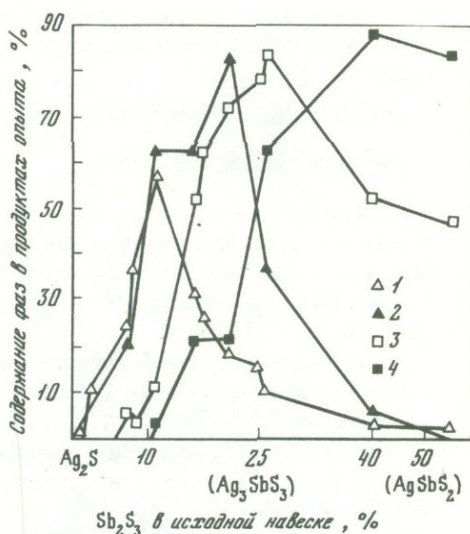


Рис. 7

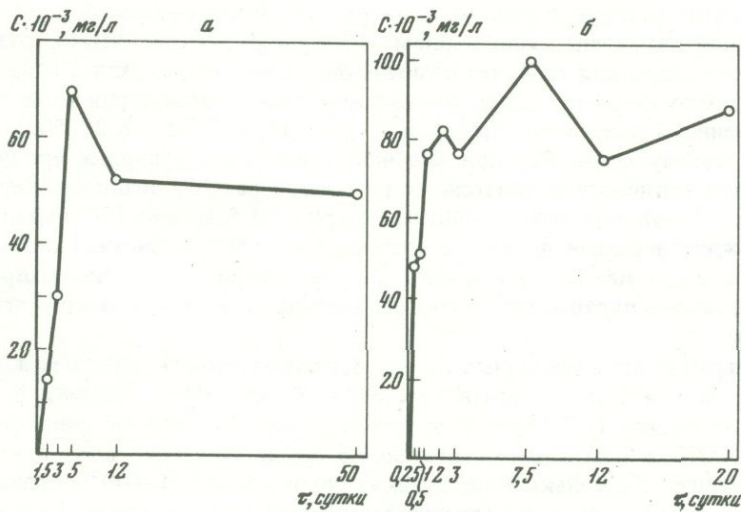


Рис. 8

1. Реакция образования пираргирита из Ag_2S и Sb_2S_3 в гидротермальных условиях преимущественно протекает ступенчато, в две стадии, соответственно реакциям:



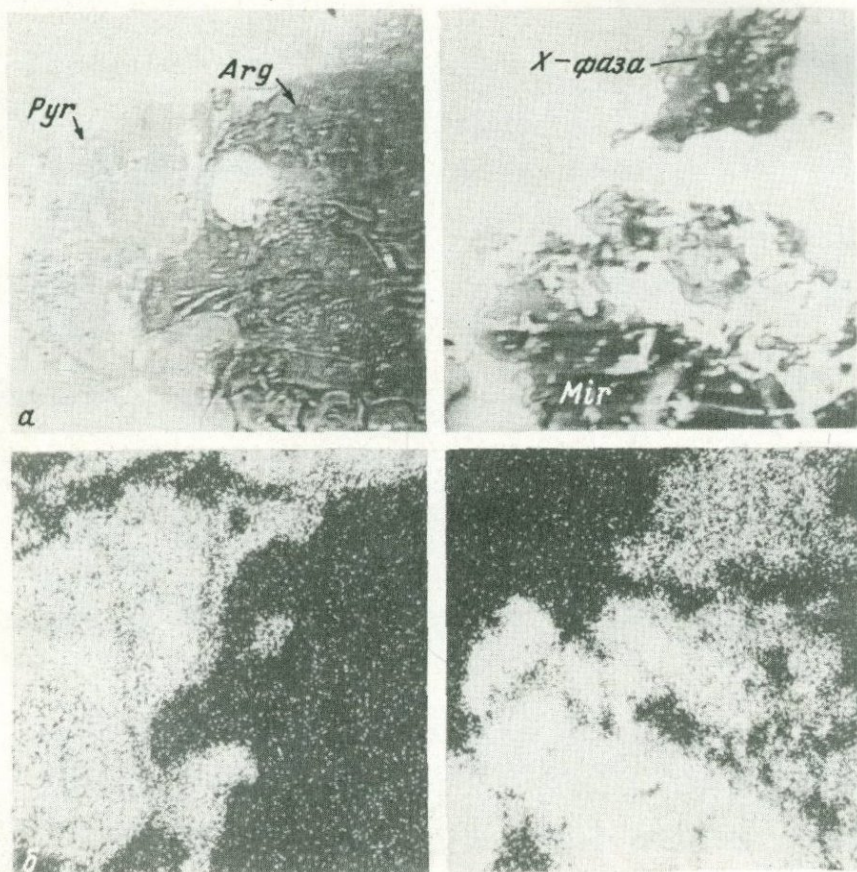
2. Чем больше исходная навеска обогащена Ag_2S по отношению к стехиометрическому составу пираргирита или миаргирита, тем быстрее синтезируются эти фазы. Максимальный выход новой фазы в продуктах опыта с течением времени будет с левой стороны приближаться к стехиометрическому составу этой фазы в исходной навеске.

3. Образование новой фазы из составов веществ, соответствующих ее стехиометрическому составу или обедненных Ag_2S по сравнению с ним, происходит наиболее медленно.

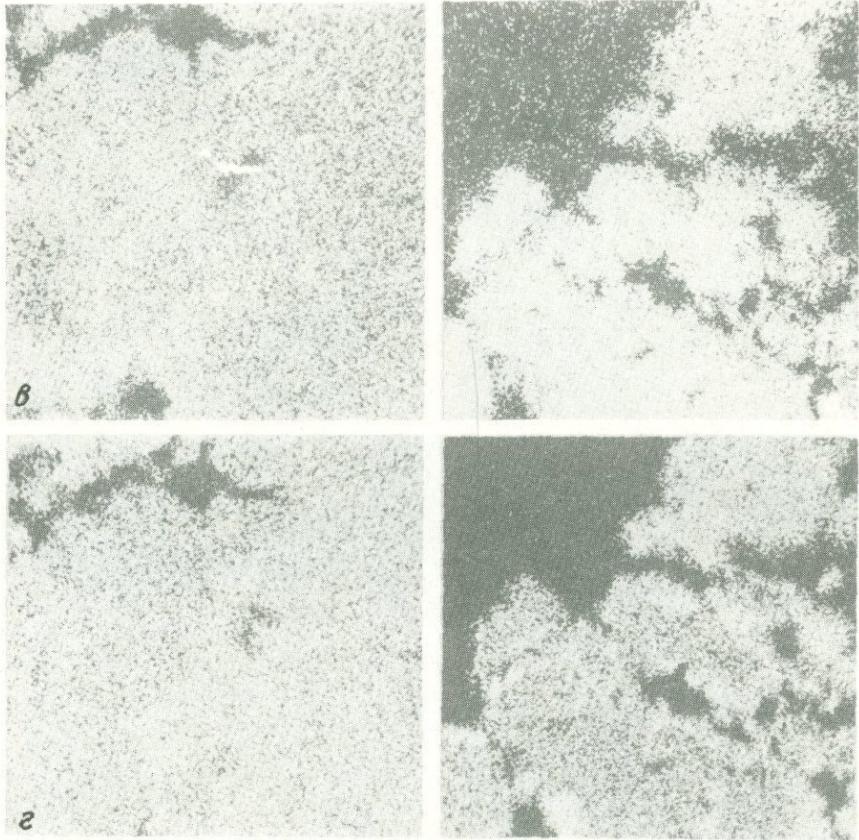
Поэтому для второй серии кинетических опытов при 160°C , а также для опытов при 300 и 400°C были взяты навески с соотношением 75 мол.% Ag_2S и 25 мол.% Sb_2S_3 , которое соответствует стехиометрическому составу пираргирита. Серию этих опытов при 160°C проводили следующим образом. Исходную навеску тщательно перемешивали в ступке и в контейнере помещали в автоклав, заполненный 10%-ным раствором NH_4Cl . Опыт прервали через пять суток, вещество изучили рентгенометрически, тщательно перемешали в ступке и вновь поместили в автоклав. Через 10, 17, 25, 40, 64, 103 суток после начала опыта эти операции повторяли. Результаты опытов показаны на рис. 7, а. При многократном прерывании опытов и перетирании шихты равновесие в системе устанавливается примерно за 64 суток даже при такой низкой температуре (160°C). Следовательно, можно предположить, что скорость образования сульфосолей из Ag_2S , Sb_2S_3 прямо пропорциональна величине активной поверхности твердых фаз, и поэтому многократное истирание реагирующих соединений ускоряет ход реакции. Уменьшить время достижения равновесия в системе можно и иным путем: исходные навески готовить не из смеси крайних фаз (Ag_2S , Sb_2S_3), а из тех соединений, которые стабильны в данном поле диаграммы состояния. Так, например, в предполагаемом поле устойчивости $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 + \alpha\text{-AgSbS}_2$ все навески нужно готовить не из $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$, а из синтезированных сухим путем Ag_3SbS_3 и $\alpha\text{-AgSbS}_2$. Этот прием вместе с методикой многократного истирания использован нами при изучении системы Ag-Sb-S в низкотемпературных условиях ($175, 160, 110^\circ\text{C}$).

Кинетические опыты при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ проводили не с помощью метода подвешенной шихты, а несколько иначе. Тщательно перемешанную навеску помещали в золотую ампулу, которую пережимали сверху, но не заваривали. Ампулу размещали в титановом автоклаве, заполненном 10%-ным раствором NH_4Cl . Эта методика была использована для того, чтобы после опыта надежно отделять навеску от осадка, выпавшего из раствора при охлаждении. Опыты этой серии были поставлены одновременно, а затем через 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 7,5, 12, 20, 50, 60 суток снимали по одному автоклаву при заданной температуре. Твердые продукты опыта исследовали оптически и рентгенометрически, а раствор анализировали на содержание Sb . Результаты опытов показаны на рис. 7, б, 8. На рис. 7, б видно, что равновесие между твердыми фазами в системе при 300°C устанавливается в течение 3–5 суток, а при 400°C – в течение 1–3 суток. На рис. 7, а, б также хорошо видно, что образование пираргирита преимущественно идет через миаргирит, как описано выше.

Из диаграмм, представленных на рис. 8, следует, что равновесие между навеской и раствором при 300°C устанавливается не более чем за 12 суток, а при 400°C , вероятно, в течение 1–2 суток. При этом повышенное значение концентрации сурьмы при 400°C в опыте длительностью 7,5 суток, вероятно, объясняется погрешностью анализа. Несколько кинетических опытов при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ провели с навеской, соответствующей стехиометрическому составу миаргирита. При этом равно-



Р и с. 11. Растровые картины распределения элементов в соединениях системы Ag-Sb-S. Участок сканирования 200x200 мкм
 а - в поглощенных электронах; б-г - в характеристических рентгеновских лучах: б - сурьмы, в - серы, г - серебра



Р и с. 11 (окончание)

весие между твердыми фазами в системе устанавливается быстрее, чем для пираргирита: при 300°C — не более чем за 3 суток, а при 400°C — менее 1 суток. Длительность наших опытов при исследовании фазовых и моновариантных равновесий в системе Ag—Sb—S при температуре 300°C — 40–60 суток, а при 400°C — 11–21 сутки. Это значительно превышает время, необходимое для установления равновесия, и, следовательно, гарантирует, что наши результаты получены в равновесных условиях.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ СИСТЕМЫ Ag—Sb—S В СУХИХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Система Ag—Sb—S и ее сечения $Ag_2S-Sb_2S_3$, Ag—Sb изучались многими исследователями, главным образом методами пиросинтеза и ДТА [55, 39, 71, 61, 48]. В гидротермальных, т.е. более близких к природным, условиях система впервые была изучена нами. В результате этих исследований установлено, что в системе устойчивы 18 соединений, исключая чистую серу (табл. 2). Два из них — β-аргентит и β-миаргирит — не встречаются в природе; а два других — стефанит и пиростильпнит — распространены в природе, но до сих пор никем не были получены при изучении системы. Наиболее широко распространены в природных условиях аргентит, акантит, антимонит пираргирит. Минеральные парагенезисы и соотношения фаз системы Ag—Sb—S приведены на рис. 1. Здесь мы рассмотрим полученные нами результаты экспериментального изучения системы.

Т а б л и ц а 2

Минералы и соединения системы Ag—Sb—S

Минерал или соединение, индекс	Формула	Сингония	Пределы существования (t, °C)	Получено искусственно в системе Ag—Sb—S	Степень распространенности в природе
Серебро, <i>Ag</i>	Ag	Куб.	До 961		Распространен
Сурьма, <i>Sb</i>	Sb	Гексаг.	До 631		Редко встречается
Анимикит, <i>An</i>	Ag—Ag ₁₇ Sb	Куб.	До 703–961	+	Распространен
Алларгентум, <i>All</i>	Ag ₁₁ Sb—Ag _{5,5} Sb	Гексаг.	До 558–703	+	Редко встречается
Дискразит, <i>Dys</i>	Ag _{3,9} Sb—Ag _{2,8} Sb	Ромб.	До 558	+	Распространен
β-Аргентит, β- <i>Arg</i>	Ag ₂ S	Куб.	604–838	+	Не встречается
α-Аргентит, α- <i>Arg</i>	Ag ₂ S	"	177–604	+	Широко распространен
Акантит, <i>Ac</i>	Ag ₂ S	Мон.	До 177	+	То же
Антимонит, <i>Ant</i>	Sb ₂ S ₃	Ромб.	До 546	+	"
Метастибнит, <i>Met</i>	Sb ₂ S ₃	Аморф.	До 215	+	Редко встречается
Полиаргирит (?), <i>Pol</i>	Ag ₂₄ Sb ₂ S ₁₅	Куб.	Нет данных	+(?)	Единственная находка
Sb-биллингслеит, <i>Sb-Bil</i>	Ag ₇ SbS ₆	Ромб.	200–405	+	Не встречается
Стефанит, <i>St</i>	Ag ₅ SbS ₄	"	До 197	–	Распространен
Пираргирит, <i>Pyr</i>	Ag ₃ SbS ₃	Гексаг.	192–486	+	Широко распространен
Пиростильпнит, <i>Pys</i>	Ag ₃ SbS ₃	Мон.	До 192	–	Редко встречается
β-Миаргирит, β- <i>Mir</i>	AgSbS ₂	Куб.	380–510	+	Не встречается
α-Миаргирит, α- <i>Mir</i>	AgSbS ₂	Мон.	До 380	+	Распространен
Боливиан (?), <i>Bol</i>	Ag ₂ Sb ₁₂ S ₁₉	Ромб.	Нет данных	–	Единственная находка

Т а б л и ц а 3

Химический состав синтезированных соединений системы Ag-Sb-S* (в вес.%)

Соединение	Ag	Sb	S	Сумма	Вычисленная формула
Алларгентум	81,23 (1,99)	18,18 (0,46)	—	99,41 (2,45)	Ag _{5,06} Sb _{1,00}
"	84,11 (0,40)	16,78 (0,50)	—	100,89 (0,90)	Ag _{5,95} Sb _{1,05}
Дискразит	72,71 (0,30)	27,42 (0,53)	—	100,13 (0,83)	Ag _{3,00} Sb _{1,00}
"	76,73 (0,43)	23,39 (0,60)	—	100,12 (1,03)	Ag _{3,15} Sb _{0,85}
Сурьма само- родная	0,44 (0,19)	98,93 (1,07)	0,31 (0,05)	99,68 (1,30)	Sb _{0,98} Ag _{0,01} S _{0,01}
Аргентит	86,79 (1,49)	—	12,27 (0,18)	99,05 (1,67)	Ag _{2,03} S _{0,97}
Аргентит**	<i>n</i>	<i>n</i> ·10 ⁻²	Не опр.	—	Ag ₂ S
Антимонит	—	73,16 (0,71)	26,83 (0,25)	99,99 (0,96)	Sb _{2,09} S _{2,91}
Антимонит**	<i>n</i> ·10 ⁻¹	<i>n</i>	Не опр.	—	Sb ₂ S ₃
Sb-биллингсле- ит	67,23 (3,26)	15,76 (2,55)	16,34 (0,87)	99,34 (6,68)	Ag _{6,92} Sb _{1,44} S _{5,66}
Стефанит	68,67 (3,53)	15,13 (2,11)	14,49 (1,02)	98,29 (6,66)	Ag _{5,25} Sb _{1,02} S _{3,73}
X-Фаза (хлор- сульфоантимо- нит Ag)***	65,62 (0,77)	17,11 (0,26)	13,02 (0,15)	100,01 (1,29)	Ag _{4,77} Sb _{1,10} S _{3,18} Cl _{0,94}
Пираргирит	61,04 (0,92)	23,55 (0,57)	16,56 (0,24)	101,15 (1,73)	Ag _{3,11} Sb _{1,06} S _{2,83}
α-Миаргирит	38,36 (1,29)	42,38 (2,14)	19,83 (0,38)	100,56 (3,80)	Ag _{1,08} Sb _{1,05} S _{1,87}
β-Миаргирит	38,74 (0,46)	40,99 (0,66)	19,60 (0,21)	99,33 (1,33)	Ag _{1,10} Sb _{1,03} S _{1,87}

* В скобках указан доверительный интервал — $2\sigma/\sqrt{n}$.

** Результат полуколичественного спектрального анализа (аналитик Т.А. Корина).

*** В X-фазе содержится 4,27 (0,11) вес.% Cl.

Т а б л и ц а 4

Условия синтеза Sb-биллингслейта в системе Ag-Sb-S

<i>t</i> , °C	Состав раствора			Сухой синтез
	0,1N HCl	10%-ный NH ₄ Cl	0,01N NaOH	
110	+	+	+	
160	+	+	+	+
300	+	+	+	+
340	+	+	+	
350	±	+	±	+
365		+		+
375	—	±	—	+(385°C)
400	—	—	—	-(404°C)

Пр и м е ч а н и е. Знак + означает, что Sb-биллингслейт синтезируется; знаком ± обозначена температура перехода; знак — означает, что соединение не образуется.

При температуре выше 200°C в сечении Ag₂S-Sb₂S₃ устойчивы пять фаз: α-аргентит, антимонит, пираргирит, β- и α-миаргирит. Химический состав этих синтезированных соединений (табл. 3) соответствует формулам их природных аналогов (см. табл. 2). Эти соединения стехиометричны. Аргентит, по данным полуколичественного спектрального анализа, может содержать $n \cdot 10^{-2}$ % Sb, а антимонит — $n \cdot 10^{-1}$ % Ag (см. табл. 3). При 380°C происходит фазовый переход β-Mir в α-Mir:

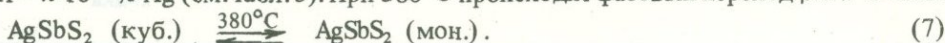
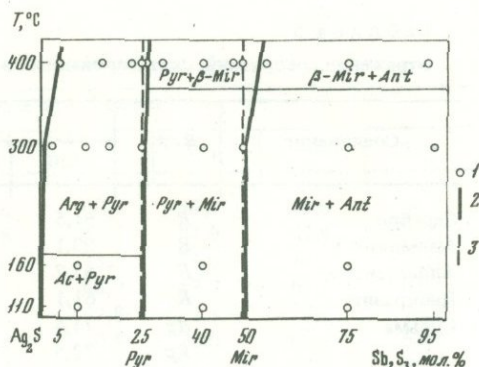


Рис. 9. Поля устойчивости соединений системы $Ag_2S-Sb_2S_3$ в 0,1N растворе HCl

1 — точки опытов; 2-3 — границы полей устойчивости: 2 — в гидротермальных условиях, 3 — в сухих условиях



При более низкой температуре (ниже $200^{\circ}C$) реакция (7) идет очень медленно, с различной скоростью в зависимости от растворителя (в 0,1N HCl быстрее, чем в 0,01N NaOH). Перечисленные пять фаз устойчивы как в сухих, так и в гидротермальных условиях (растворы HCl, 10%-ный NH_4Cl , NaOH) при значениях pH от 1 (0,1N HCl) до 9–10 (0,01, 0,05N NaOH). В более кислых растворах, при $pH < 0$ (1N HCl), и в более щелочных, при $pH > 11-12$ (0,1, 1N NaOH), сульфиды и сульфосоли неустойчивы.

Полиаргирит и боливиан (см. табл. 2) нам не удалось синтезировать. Эти минералы представлены единственными находками и не подтверждены современными методами исследования: рентгенометрическим и другими. Возможно, они представляют собой смесь различных минералов системы Ag-Sb-S. Метастибнит (см. табл. 2) был синтезирован нами неоднократно в виде фазы, выпадающей при закалке из растворов.

На рис. 9 представлена диаграмма полей устойчивости соединений сечения $Ag_2S-Sb_2S_3$ в 0,1 N растворе HCl, построенная преимущественно по результатам рентгенометрического изучения синтезированных твердых фаз. Границы полей устойчивости при температуре 110– $300^{\circ}C$ мало отличаются от подобных границ для сухих условий. Только при температуре выше $300^{\circ}C$ эти границы начинают заметно отклоняться вправо. Так, при $400^{\circ}C$ из шихты, содержащей 5% Sb_2S_3 , синтезирован почти чистый аргентит, а из шихты, содержащей 55% Sb_2S_3 , — почти чистый миаргирит. Эти изменения полей устойчивости по сравнению с соответствующими полями, полученными для сухих условий, объясняются значительным ростом растворимости сурьмы из фаз системы при повышении температуры и не связаны с отклонением состава соединений от стехиометрии (см. табл. 3). В сериях опытов с другими растворами (10%-ный NH_4Cl , 0,01N NaOH) диаграммы полей устойчивости соединений выглядят аналогично, только отклонение границ полей вправо при $400^{\circ}C$ меньше, так как и растворимость сурьмы в этих растворах возрастает менее значительно при повышении температуры. Из анализа рассмотренной диаграммы следует, что свойства соединений сечения $Ag_2S-Sb_2S_3$ в данных растворах электролитов мало отличаются от таковых в сухих условиях.

Минерал Sb-биллингслеит (см. табл. 2) был открыт в 1968 г. [47], а соединение соответствующего состава синтезировано несколько раньше [51]. По этим данным [47], Sb-биллингслеит был синтезирован в системе Ag-Sb-S при температуре 200– $405^{\circ}C$ (см. табл. 2). Нами синтез этого соединения осуществлялся как в сухих, так и в гидротермальных условиях при температуре 110– $400^{\circ}C$ (табл. 4). Sb-Биллингслеит был синтезирован нами из смесей $Ag_2S + Sb_2S_3 + S_2$ (в избытке) или $Ag_2S + Ag_3SbS_3 + S_2$ (в избытке). Оказалось, что в 10%-ном растворе NH_4Cl он устойчив ниже $375^{\circ}C$. Верхний температурный предел устойчивости Sb-биллингслеита при увеличении кислотности и щелочности растворов понижается. В кислых растворах (0,1N HCl) при $t > 350^{\circ}C$ он разлагается на аргентит и пираргирит, а при концентрации HCl $> 0,5N$ при $300^{\circ}C$ — на аргентит и хлорсульфоантимонит Ag (X-фазу). В слабощелочной среде (0,01N NaOH) при $t > 350^{\circ}C$ Sb-биллингслеит разлагается также на аргентит и пираргирит, а в более щелочных условиях (0,1N NaOH + NaCl) при $300^{\circ}C$ — на пираргирит и золотосодержащую фазу $AgAuS$, так как опыты проводились в золотых ампулах. Sb-Биллингслеит идентифицирован нами оптически (табл. 5), рентгенометрическим и микрорентгеноспектральным (см. табл. 3) методами.

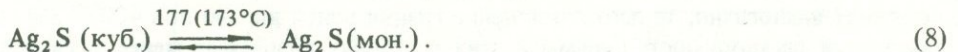
Таблица 5

Отражения соединений, синтезированных в системе Ag-Sb-S

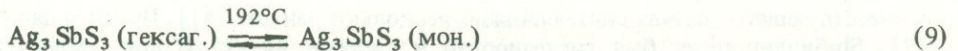
Соединение	R, %	Интервал спектра $\lambda = 420-700$ нм					
		420	440	460	480	500	520
Серебро	R	91,5	92,5	93,2	93,9	94,5	94,9
Анимикит	R	69,1	71,0	72,8	74,3	75,7	76,9
Алларгентум	R	65,7	67,0	68,1	69,3	70,3	71,2
Дискразит	R	61,1	62,1	63,0	63,8	64,6	65,3
Сурьма	R _g '	74,4	74,7	75,0	75,1	75,2	75,3
	R _p '	72,5	72,8	73,1	73,3	73,4	73,3
Акантит	R	33,0	33,2	33,4	33,3	32,9	32,3
Антимонит	R _g '	48,3	48,3	48,2	47,9	47,4	46,5
	R _p '	32,4	32,2	32,1	32,2	32,3	32,4
Sb-Биллингслеит	R	26,2	26,1	25,9	25,8	25,7	25,4
Стефанит	R	28,7	29,4	29,6	29,3	28,9	28,3
X-Фаза	R	30,3	30,4	30,4	30,0	29,1	27,7
Пираргирит	R _g '	36,0	36,0	35,4	34,5	33,3	31,8
	R _p '	33,8	33,7	33,2	32,2	31,0	29,5
α -Миаргирит	R _g '	39,0	38,7	38,3	37,9	37,5	36,9
	R _p '	34,3	33,6	33,0	32,5	31,8	31,0
β -Миаргирит	R	36,5	36,4	36,3	36,3	36,3	36,2

Низкотемпературная часть сечения $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (ниже 200°C) по сравнению с его среднетемпературной частью до сих пор крайне слабо изучена. Это обусловлено в основном малой скоростью реакций минералообразования. Выше было показано, что в гидротермальных условиях (без многократного истирания материала в ходе опыта и без использования в исходной шихте соединений, предположительно устойчивых в данных условиях) состояние равновесия не достигается даже через 318 суток. Для достижения равновесия в сухих условиях необходимо еще более продолжительное время.

При температуре ниже 200°C в сечении $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ происходят следующие изменения. α -Аргентит переходит в акантит по реакции:



Должны появиться два новых низкотемпературных соединения – стефанит и пиростильпнит, и, наконец, должен стать неустойчивым пираргирит (см. табл. 2), который по реакции



переходит в пиростильпнит.

Различить переход аргентита в акантит по продуктам опыта достаточно сложно, так как при закалке аргентит не сохраняется, а переходит в акантит. Поэтому и в продуктах высокотемпературных опытов мы получаем акантит, полностью замещающий аргентит. Существование фазового перехода пираргирита в пиростильпнит при температуре ниже 192°C предполагается на основании изучения превращения природного пиростильпнита в пираргирит [45]. В этих экспериментах при температуре 197°C и выше в течение 300 ч пиростильпнит полностью переходил в пираргирит, а при 188 и 150°C и длительности опыта 350 ч он оставался устойчивым. Так как подобная длительность эксперимента для таких низких температур мала, вполне вероятно, что пиростильпнит при $150-200^\circ\text{C}$ в действительности остается метастабильным. Область устойчивости стефанита расположена при температуре ниже 197°C (см. табл. 2). Это предположение основано на том, что при $197 \pm 5^\circ\text{C}$ природ-

Интервал спектра $\lambda = 420-700$ нм

	540	560	580	600	620	640	660	680	700
	95,3	95,6	95,8	96,0	96,2	96,3	96,5	96,6	96,7
	78,0	79,0	79,7	80,3	80,8	81,3	81,9	82,4	82,9
	71,7	72,2	72,5	72,8	73,0	73,3	73,6	73,9	74,1
	65,7	66,0	66,2	66,4	66,6	66,9	67,2	67,4	67,7
	75,2	74,7	74,1	73,6	73,2	72,8	72,4	72,2	72,2
	73,0	72,4	71,8	71,3	70,8	70,3	70,0	69,8	69,7
	31,5	30,8	30,2	29,7	29,4	29,2	29,0	29,0	29,0
	45,6	44,5	43,5	42,6	41,9	41,2	40,7	40,2	39,8
	32,3	31,7	31,2	30,7	30,4	30,3	30,6	30,7	30,6
	25,3	25,2	25,2	25,1	24,8	24,4	24,0	23,8	23,7
	27,9	27,5	27,2	26,9	26,7	26,5	26,4	26,3	26,2
	26,4	25,6	24,8	24,2	23,8	23,4	23,2	22,9	22,7
	30,7	29,7	28,8	28,2	27,7	27,2	27,0	26,8	26,7
	28,4	27,4	26,5	25,9	25,5	25,3	25,2	25,1	25,1
	36,3	35,7	35,2	34,4	33,7	32,8	32,1	31,7	31,5
	30,3	29,6	28,7	28,1	27,6	27,0	26,6	26,3	26,2
	36,1	35,9	35,7	35,4	35,2	35,0	34,7	34,5	34,4

ный стефанит разлагается в сухих условиях на аргентит и пираргирит [61] по реакции:



При температуре ниже 200°C в растворах HCl , NH_4Cl , NaOH и в сухих условиях нам не удалось синтезировать ни стефанит, ни пиростильпнит. В этих условиях оказались устойчивыми более высокотемпературные соединения (см. рис. 9). Однако все-таки нам удалось синтезировать стефанит, изменив условия постановки опытов. Это соединение было получено при $100-110^\circ\text{C}$ из смеси Ag_2S и $\alpha\text{-AgSbS}_2$ в восстановительных условиях, которые создавались щавелевой кислотой или железо-магнетитовым буфером. Для стефанита определены химический состав (см. табл. 3), оптические (см. табл. 5) и рентгенометрические характеристики. Так как его рентгенограмма практически совпадает с эталонной [69], то мы ее здесь не приводим.

Новое соединение – хлорсульфоантимонит серебра (X -фаза) было синтезировано в широком диапазоне температур. При $160-175^\circ\text{C}$ оно получено как из концентрированного раствора HCl , так и в равновесии с расплавами хлоридов. При более высокой температуре ($300-400^\circ\text{C}$) X -фаза образуется только в гидротермальных условиях (при 300°C в $\text{HCl} \geq 0,5N$, при 400°C в $\text{HCl} \geq 1N$) при разложении пираргирита или Sb -биллингслеита. Химический состав X -фазы приведен в табл. 3. Ее эмпирическая формула – $\text{Ag}_5\text{SbS}_3\text{Cl}$. Кристаллы хлорсульфоантимонита имеют изометричную дитригонально-пирамидальную, реже таблитчатую форму. Они прозрачны, оранжевого цвета; $n'_g = 3,09$; $n'_p = 2,83$; $d = 5,76$ г/см³. Отражательная способность соединения приведена в табл. 5. Микротвердость ($H_{\text{ср}}$) равна 122 кгс/мм² (табл. 6). Наиболее характерные рефлексы на рентгенограмме этой фазы [d , Å (1)]: 3,52(11); 3,31(13); 2,97(100); 2,82(42); 2,47(15); 2,35(12); 1,92(30); 1,75(18) 1,61(20).

В сечении Ag-Sb системы Ag-Sb-S устойчивы четыре соединения: серебро (анимикит), алларгентум, дискразит, сурьма (см. табл. 2). Первые три представляют собой твердые растворы. Самородная сурьма имеет состав, близкий к постоянному, так как при 400°C в гидротермальных условиях она может растворять не более 0,4 вес. % Ag и 0,3 вес. % S (см. табл. 3). Интерметаллиды устойчивы только в уме-

Таблица 6

Микротвердость соединений системы Ag-Sb-S (в кгс/мм²)

Соединение	Интервал изменения микротвердости H	Среднее значение микротвердости $H_{ср}$	Коэффициенты анизотропии твердости KH		Нагрузка p , г	Литературный источник
			K'_{H_1}	K'_{H_2}		
Серебро	46,7-60,2	55,6	-	-	5	Наши данные
"	45-61	54	-	-	5-10	[12]
Анимикит	84-119	102	-	-	15-20	Наши данные
Алларгентум	120-157	144	-	-	10-20	" "
"	-	151	-	-	20	[21]
Дискразит	127-170	149	-	-	10-15	Наши данные
Сурьма	51,3-56,2	53,1	-	-	7	" "
"	62-135	97; 119	1,23	-	10-20	[12]
Акантит	21,4-24,5	23,0	-	-	4-5	Наши данные
"	20-30	28,0	-	-	5-10	[12]
Антимонит	72-160	112	2,2	-	15-20	Наши данные
"	65-167	95; 125	1,80	1,09	10-20	[12]
Sb-Биллингслеит	135-163	151	-	-	5-10	Наши данные
X-Фаза	110-132	122	-	-	10-20	" "
Пираргирит	78-148	99; 139	1,40	1,90	7-10	" "
"	66-165	91; 132	1,40	1,45	20	[12]
Миаргирит (α -миаргирит)	60-114	86; 103	-	1,2	5-10	Наши данные
Миаргирит	104-124	110	-	-	20	[12]
β -Миаргирит	154-163	159	-	-	5-10	Наши данные
"	-	204	-	-	10-20	[23]

Таблица 7

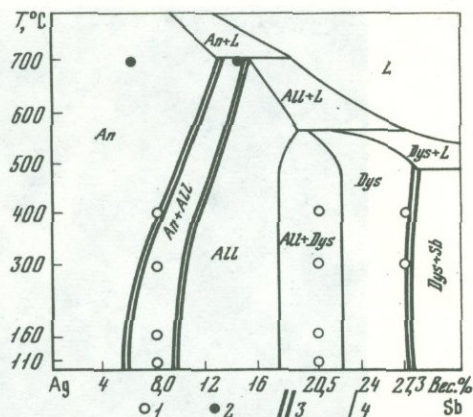
Концентрация Ag и Sb в растворах, равновесных с сульфидами и сульфосолями (в мкг/мл, средние данные)

Соединение	Состав растворителя	$t = 300^\circ\text{C}$		$t = 400^\circ\text{C}$	
		Ag	Sb	Ag	Sb
Аргентит	I	0,3	-	Не анал.	-
	II	Не анал.	-	"	-
	III	0,6	-	"	-
Пираргирит	I	0,3	150	"	1190
	II	Не анал.	105	"	720
	III	0,6	300	"	655
Миаргирит	I	0,3	Не анал.	"	2260
	II	Не анал.	310	"	1630
	III	0,14	900	"	1325
Антимонит	I	-	335	-	3465
	II	-	290	-	2860
	III	-	680	-	2000
Дискразит	III	Не анал.	165	Не анал.	2085

I - 0,1N HCl; II - 10%-ный NH₄Cl; III - 0,01N NaOH.

Рис. 10. Поля устойчивости соединений богатой серебром части системы Ag-Sb в 0,01N растворе NaOH

1-2 - точки опытов: 1 - в гидротермальных условиях, 2 - в сухих условиях; 3-4 - границы полей устойчивости: 3 - наши данные, 4 - данные С. Соманчи [71]



ренно щелочных растворах (0,01N NaOH или 0,01N NaOH + 0,75N NaCl), а в 0,1N HCl и 10%-ном NH_4Cl вместо них образовывались $\text{Ag}_{\text{сам}}$ и Sb_2O_3 . Все четыре фазы были синтезированы как в сухих условиях (110–700°C), так и из гидротермальных умеренно щелочных растворов при 110–400°C. Полученные результаты использованы при построении диаграммы (рис. 10).

Границы полей устойчивости при температуре ниже 300°C мало зависят от температуры, т.е. состав твердых растворов остается постоянным. При 400°C растворимость сурьмы в анимиките значительно увеличивается (до 7,2 мол. %), а при 700°C достигает 10–11 мол. %. При этом при 400°C на смещение границ между полями устойчивости фаз существенное влияние оказывает инконгруэнтная растворимость интерметаллидов в жидком растворителе, а при 700°C это уже не играет никакой роли, так как опыты проводились в сухих условиях, и растворение сурьмы происходит только в твердом растворе (анимиките).

Фазы сечения Ag-Sb, в частности алларгентум и сурьма, были получены также при изучении сечения $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ в гидротермальных условиях при 300°C и ниже. Так как изучение фазовых соотношений сульфосолей и сульфидов проводилось в растворах, первоначально не насыщенных H_2S , а растворимость сурьмы при этих температурах достаточно низкая (табл. 7), то растворение сульфидов и сульфосолей происходило с разложением, причем в раствор переходила преимущественно сера, а серебро и сурьма оставались в твердой фазе.

Рентгенограммы синтезированных соединений системы Ag-Sb-S практически совпадают с эталонными [69], поэтому мы их не приводим. Химический состав этих соединений показан в табл. 3, а их взаимоотношения в продуктах опыта и формы выделения представлены на рис. 11 (вкл.), 12. На рис. 11 хорошо видно, что X-фаза замещает миаргирит, следовательно, в этих условиях была устойчива X-фаза. На рис. 12, а показаны округлые зерна алларгентума, образованные в гидротермальных условиях. На рис. 12, б видно почти полное замещение Sb-биллингслеитом пираргирита, за счет которого он и образовался. На рис. 12, в пираргирит замещает β -миаргирит, в соответствии с нашими представлениями о ступенчатом образовании пираргирита через миаргирит. Неоднородности в β -миаргирите являются результатом светотравления. На рис. 12, г представлена обратная зависимость - α -миаргирит замещает пираргирит. Это свидетельствует о возможности ступенчатого образования также и α -миаргирита.

Отражение (R) соединений, синтезированных в системе Ag-Sb-S, было измерено Т.Н. Чвилевой и М.С. Безсмертной на двулучевом микроспектрорефлектометре "Блеск" в лаборатории микроскопии Государственного оптического института (ГОИ) им. С.И. Вавилова. Измерения проводились с объективом 20 и апертурой 0,40 в воздухе в интервале видимой области спектра ($\lambda = 420-700$ нм). В качестве стандарта использовался металлический кремний. Результаты измерений R приведены в табл. 5. Спектры отражения синтезированных соединений и их природных аналогов даны в сопоставлении на рис. 13–16. На графиках видно, что кривые дисперсии R синтезированных нами фаз по характеру профилей и по абсолютным значениям R близки к таковым природных минералов.

Спектры искусственных пираргирита и α -миаргирита и их природных аналогов практически совпадают (см. рис. 15, 16). Очень близки результаты и по антимониту (см. рис. 14). При этом небольшое расхождение в уровне кривых Rg' объясняется,

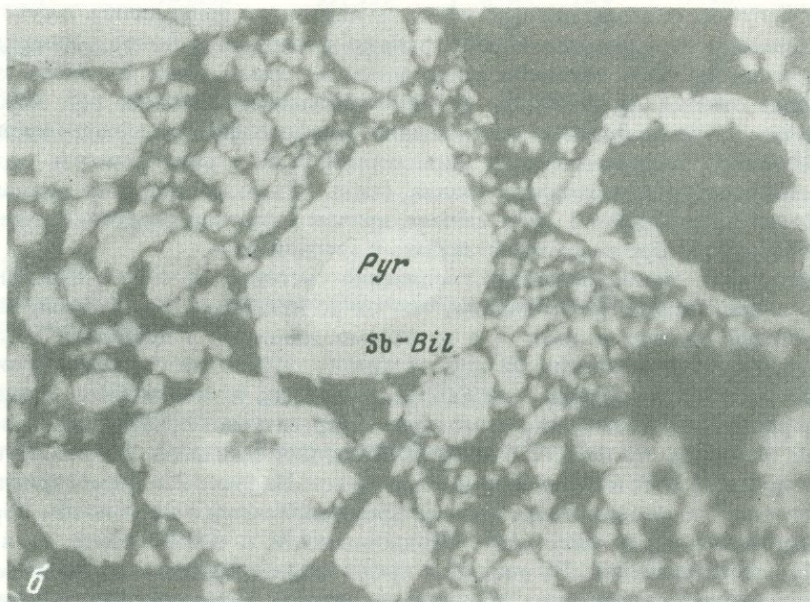
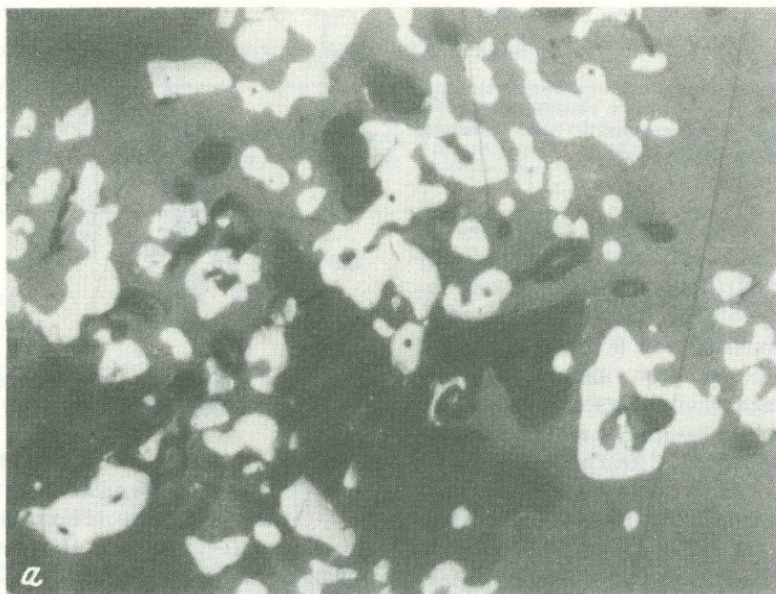


Рис. 12. Взаимоотношения и формы выделения синтезированных соединений. Полир. шлиф, без анализатора

a — алларгентум, увел. 150; *б* — Sb-биллингслеит замещает пираргирит, увел. 900; *в* — пираргирит замещает β -миаргирит, увел. 90; *г* — α -миаргирит замещает пираргирит, увел. 720

очевидно, отсутствием замеров по главным сечениям. Вполне удовлетворительны результаты по дискразиту (см. рис. 13). Необходимо отметить, что по характеру профиля кривой *R* наши результаты полностью аналогичны данным П.Р. Симпсона [53], но по абсолютным значениям *R* они близки к данным В. Петрука [67]. Данные В. Петрука, очевидно, завышены в красном участке спектра. Спектр синтезированного алларгентума практически параллелен спектру дискразита, но на 6–7% выше по общему уровню (см. рис. 13). Данные В. Петрука по алларгентуму значительно отличаются от наших, они ближе к дискразиту, чем алларгентуму [67].

Нами исследовано отражение β -миаргирита и впервые — Sb-биллингслеита (см.

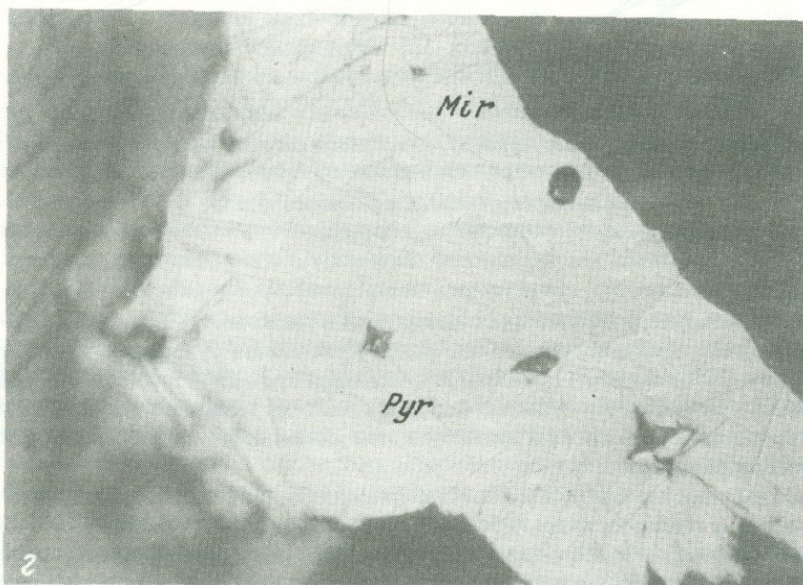
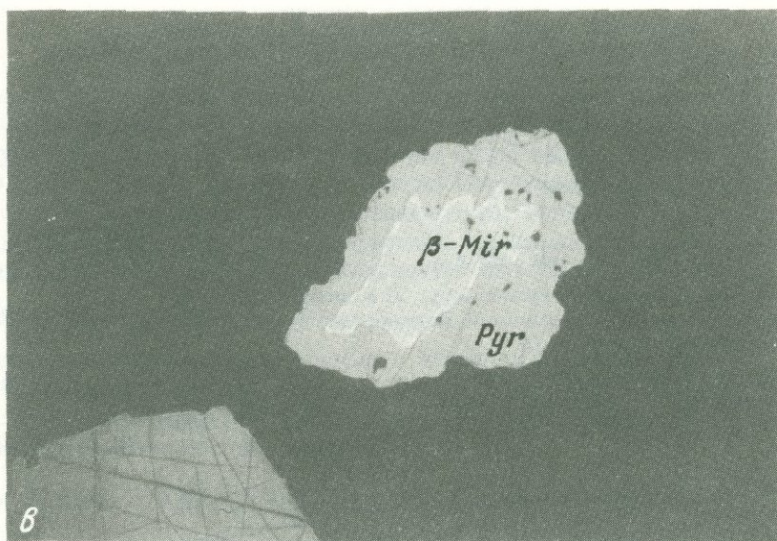
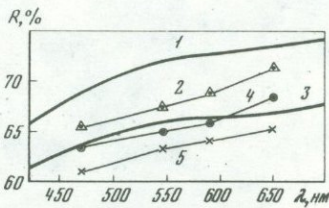


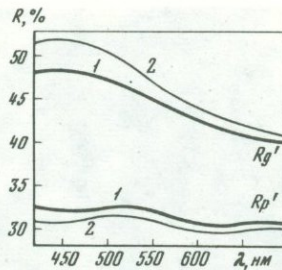
Рис. 12 (окончание)

рис. 15, 16). Спектры обоих соединений имеют профили нормального типа с очень слабым наклоном к красному участку длин волн. Спектральные кривые подобны, но различаются по уровню отражения. *R* β-миаргирита в интервале видимой области — 35–36%, а *Sb*-биллингслеита — 25%.

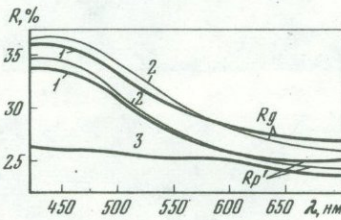
Измерение микротвердости синтетических соединений изученной нами системы проведено С.И. Лебедевой в лаборатории минералогии и минералогических методов ИМГРЭ. Измерения выполнены на приборе ПМТ-3 при нагрузках от 5 до 20 г в зависимости от размеров зерен исследуемых соединений. Прибор предварительно был тарирован по NaCl ($p = 7$ г, $H = 19-21$ кгс/мм²). Результаты измерений микротвердости приведены в табл. 6, а для сравнения — микротвердости природных аналогов исследуемых соединений. Из табл. 6 следует, что микротвердости наших синтетических соединений и минералов практически совпадают. Исключение составляет сурьма, при этом микротвердость нашей фазы значительно меньше, чем минерала. Для миаргирита микротвердость нашего соединения также несколько меньше, и у него проявлена анизотропия твердости, что не наблюдалось у природного минерала.



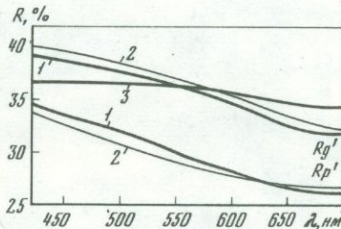
Р и с. 13. Спектры отражения алларгентума (1, 2) и дискразита (3–5)
1, 3 – наши данные; 2, 4 – данные В. Петрука [66] (месторождение Кобальт); 5 – данные [53] (месторождение Андреасберг)



Р и с. 14. Спектры отражения антимонита
1 – наши данные; 2 – антимонит из месторождения Удерейское [5]



Р и с. 15. Спектры отражения пираргирита (1, 2) и Sb-биллингслеита (3)
1, 3 – наши данные; 2 – пираргирит из месторождения Андреасберг [5]



Р и с. 16. Спектры отражения α -миаргирита (1, 2) и β -миаргирита (3)
1, 3 – наши данные; 2 – миаргирит из рудопроявления Утро (материал предоставлен Э.А. Марковой)

В результате изучения фазовых соотношений в системе Ag-Sb-S при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ установлено, что заметное увеличение роста кристаллов сульфидов и сульфосолей происходит в 10%-ном растворе NH_4Cl , в меньшей степени – в $0,1\text{N HCl}$. В растворе $0,01\text{N NaOH}$ процесс роста сульфосолей замедляется. Таким образом, можно предположить, что скорость роста кристаллов этих соединений прямо пропорциональна концентрации раствора электролита.

Интересные данные получены о концентрациях Ag и Sb в растворах, равновесных с сульфидами и сульфосолями серебра и сурьмы и дискразитом $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ до 1 кбар (см. табл. 7). Прежде всего они позволяют оценить растворимость этих соединений. Из табл. 7 следует, что пираргирит и миаргирит растворяются инконгруэнтно. Видно также, что при увеличении температуры концентрация сурьмы во всех растворах возрастает. Однако при 300°C , как и при более низких температурах, она максимальна в щелочном растворе NaOH ($\text{pH} \sim 9$), а при 400°C – достигает максимума в кислом растворе HCl ($\text{pH} \sim 1$), что подтверждает представления о возможности переноса сурьмы при температуре выше 300°C кислыми гидротермальными растворами [14].

Соединения, в виде которых при условиях наших опытов находилась сурьма в растворах, специально не определялись. Установлено только, что фазы, выпавшие из раствора при его закалке, представлены чаще всего антимонитом или миаргиритом. В то же время известно, что перенос сурьмы в кислых хлоридных растворах происходит преимущественно в форме простых ионов и хлоридных комплексов, а в щелочных растворах – в форме гидросульфидных и сульфидных комплексов. При значениях pH , близких к нейтральным, Sb переносится, вероятнее всего, в виде гидроксокомплексов [2].

Сравнительно низкие концентрации сурьмы и особенно серебра в растворах позволили нам пренебречь влиянием растворимости соединений при исследовании моновариантных равновесий.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
 МОНОВАРИАНТНЫХ РАВНОВЕСИЙ МУЛЬТИСИСТЕМЫ Ag-Sb

Одним из интенсивных параметров, существенно влияющих на минеральные парагенезисы (см. рис. 1-5) и фазовые соотношения в системе Ag-Sb-S, является температура (см. табл. 2). Другим важным интенсивным параметром, влияние которого на образование сульфидных минеральных парагенезисов оказывается во многих случаях даже большим, чем температура, является фугитивность серы (f_{S_2}) [3]. Поэтому для изучения минеральных и фазовых равновесий в зависимости от этих интенсивных параметров была построена мультисистема Ag-Sb в координатах $\lg f_{S_2} - \frac{1000}{T, \text{°K}}$ (рис. 17, вкл.).

Исходные термодинамические данные, в частности величины свободной энергии (ΔG_T^0) образования минералов системы Ag-Sb-S, известны только для аргентита, акантита [3] и антимонита [41] (термохимические определения). Для сульфосолей они вычислены приближенно по формуле:

$$\Delta G_T^0 = (N_a \Delta G_a^0 + \dots + N_i \Delta G_i^0) + (1,2 \pm 0,8) (N_a RT \ln N_a + \dots + N_i RT \ln N_i), \quad (11)$$

где ΔG_i^0 - свободная энергия образования простого сульфидного компонента в сульфосолях; N_i - мольная доля этого сульфидного компонента; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура [3] (табл. 8). Исходя из формулы (11), ΔG_T^0 большинства сульфосолей можно приближенно рассчитать, используя ΔG_T^0 образования простых сульфидных компонентов (в нашем случае Ag_2S, Sb_2S_3) [46]. ΔG^0 образования дискразита из самородных серебра и сурьмы для состава Ag_3Sb взята равной 3000 кал/моль [46]. Она не зависит от температуры (см. табл. 8).

В системе Ag-Sb-S при 110-400°C существуют 15 соединений (см. табл. 2). Топология мультисистемы с 15 фазами, несомненно, слишком сложная. Однако вследствие ряда обстоятельств количество фаз можно уменьшить. Уравнения свободной энергии образования соответственно пираргирита и пиростильпнита, а также α - и β -миаргирита, рассчитанные по формуле (11), одинаковы, так как их составы одинаковые, и $\Delta G_T^0, N_i$ для них совпадают. Следовательно, различить эти фазы в наших расчетах нельзя. ΔG_T^0 образования Sb-биллингслеита, метастибнита и алларгентума, редко встречающихся в природе, не известны, и мы не рассчитывали реакции с участием этих фаз. Серебро и анимикит (Sb-содержащее серебро) также можно приближенно принять за одну фазу. После этих упрощений в системе остается девять фаз. Мультисистема с таким числом фаз будет пятивариантной ($n = 2 + 2 - 9 = -5$).

Используя исходные термодинамические данные (см. табл. 8), мы рассчитали приращения свободной энергии (ΔG_T^0) реакций сульфидизации минералов серебра и сурьмы. Мы предполагаем, что в реакциях с участием серебра и дискразита эти соединения сохраняют постоянный состав (Ag и Ag_3Sb), принятый для их стандартного состояния. Если допустить, что состав этих соединений в ходе реакции изменится, то это очень мало скажется на изменении ΔG_T^0 реакции, так как ΔG^0 образования дискразита в несколько десятков раз меньше ΔG^0 образования сульфидов и сульфосолей (см. табл. 8). Как известно, $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p^0$. Если все твердые фазы взяты в их стандартном состоянии, то в нашем случае $K_p^0 = f_{S_2}$ и

$$\Delta G_T^0 = -4,5758 T \lg f_{S_2}. \quad (12)$$

Используя формулу (12), мы рассчитали уравнения зависимости $\lg f_{S_2}$ от температуры для реакций сульфидизации (табл. 9). Для построения пятивариантной мультисистемы необходимо и достаточно знать положение семи моновариантных линий, но так как рассматриваемая мультисистема содержит четыре моновариантных сингулярных равновесия, что значительно усложняет ее построение, нами рассчитано в общей сложности 36 реакций сульфидизации. Из них 10 оказались стабильными, а 26 - метастабильными.

По рассчитанным значениям $\lg f_{S_2}$ для этих моновариантных реакций построена мультисистема Ag-Sb в температурном диапазоне 25-586°C (см. рис. 17). В этих

Таблица 8

Величины свободной энергии (ΔG_T^0) образования минералов системы Ag-Sb-S

Минерал, литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	Уравнение ΔG_T , кал/моль	ΔG_T , кал/моль					
			25 $^\circ\text{C}$	100	200	300	400	500 $^\circ\text{C}$
Акантит [3]	25-176	-22400+11,05T	-19105	-18277	-	-	-	-
Аргентит [3]	176-586	-20990+8,26T	-	-	-17082	-16256	-15430	-14604
Антимонит [41]	25-518	-83145+60,15T	-65211	-60700	-54685	-48670	-42655	-36640
Стефанит [46]	25-197	-97573+49,22T	-82898	-79207	-	-	-	-
Пиростильпнит [46]	25-192	-	-62262	-59266	-	-	-	-
Пираргирит [46]	192-486	-74173+39,95T	-	-	-55271	-51276	-47281	-
α -Миаргирит [46]	25-380	-	-43220	-40817	-37613	-34409	-	-
β -Миаргирит [46]	380-519	-52773+32,04T	-	-	-	-	-31205	-28001
Дискразит Ag ₃ Sb [46]	25-519	-3000	-	-	-	-	-	-

условиях стабильны только семь невариантных точек, одна из которых сингулярная. В каждой из точек одновременно в равновесии могут находиться максимум четыре фазы. При этой температуре мультисистема содержит минимум 13 метастабильных невариантных точек. На одной моновариантной линии равновесия одновременно могут быть устойчивы максимум три фазы, а в одном дивариантном поле — две фазы. Как показано на диаграмме, все линии моновариантных равновесий группируются в пределах относительно узкой (по f_{S_2}) полосы, ограниченной линиями $Ag-Arg$ (Ac) и $Sb-Ant$. Этого и следовало ожидать, так как исходные данные для сульфосолей рассчитаны по формуле (11). В пределах этой полосы дивариантные поля равновесий одних интерметаллидов, сульфидов и сульфосолей сменяются другими, причем при понижении температуры эти поля расширяются.

Фазовые равновесия в мультисистеме, за одним исключением, хорошо согласуются с нашими экспериментальными данными. В рассчитанной мультисистеме пираргирит при 192 $^\circ\text{C}$ должен переходить в стефанит и миаргирит:



По нашим экспериментальным данным, однако, пираргирит оставался устойчивым в системе при понижении температуры до 110 $^\circ\text{C}$ как в сухих, так и в гидротермальных условиях. Стефанит в этих условиях не был синтезирован. Он устойчив лишь в значительно более восстановительных условиях, в которых, вероятно, и может реализоваться равновесие (13). На рис. 17 для большей наглядности нанесены также линии равновесий сульфидных буферов $Fe-FeS$, $Fe_{1-x}S-FeS_2$. Как следует из этой диаграммы, при увеличении фугитивности серы и понижении температуры парагенезисы самородных элементов и интерметаллидов (серебра, сурьмы и дискразита) закономерно сменяются парагенезисами сульфидов и сульфосолей. Таким образом, диаграмма мультисистемы (см. рис. 17) позволяет по определенным парагенезисам оценивать на эндогенных месторождениях величину фугитивности серы и температуру, при которых образовались эти минеральные ассоциации.

Для получения количественных термодинамических данных целесообразно экспериментальное изучение стабильных моновариантных равновесий рассчитанной мультисистемы. На диаграмме (см. рис. 17) показано, что при температуре, приемлемой для экспериментального изучения (300-400 $^\circ\text{C}$), в мультисистеме стабильны лишь четыре моновариантных равновесия. Из них равновесия $Ag \rightleftharpoons Arg$, $Sb \rightleftharpoons Ant$ хо-

рошо изучены термодинамически [3, 41], а два других равновесия



а также равновесие



с участием *Sb*-биллингслеита изучены нами экспериментально при температуре 300–400°C – (14), (15) и 300–350°C – (16). Для них экспериментально установлена зависимость фугитивности серы от температуры (табл. 10). Эти равновесия изучались как в двойных золотых (опыты с индексом а), так и в двойных кварцевых (опыты с индексом б) ампулах. Расчетная диаграмма мультисистемы (см. рис. 17) позволила нам выбрать оптимальные условия постановки опытов. При исследовании равновесий мы использовали дискразит постоянного состава (Ag_3Sb).

Равновесия (14), (15) изучали в 0,01*N* растворе NaOH или NaOH + NaCl, в которых устойчивы дискразит и сурьма. Растворимость пирротина и пирита в равновесии с аргентитом в растворе NaOH определяли титрованием. При 300°C концентрация Fe в растворе невелика – 0,06–0,07 мг/мл. Поэтому растворимостью пирротина и пирита при изучении моновариантных равновесий можно пренебречь. Фугитивность серы определяли с помощью буферных смесей или пирротинового индикатора, зависимость f_{S_2} которых от температур и их состава была экспериментально изучена в сухих условиях или найдена на основании надежных термодинамических данных [3, 30]. При этом считалось, что растворы электролитов, компоненты которых не входят в твердые фазы, не могут воздействовать на исследуемые равновесия, а также на буферные равновесия. В то же время, действуя как флюсы, они значительно ускоряют достижение равновесия [3]. Это подтверждают два опыта (№ 105 б, 106 б), проведенные в сухих условиях с индикаторной смесью пирротин – магнетит, значения $\lg f_{\text{S}_2}$ для которых близки к таковым гидротермальных опытов (см. табл. 10). Так как эти два опыта проведены в условиях вакуума ($1 \cdot 10^{-3}$ атм), а гидротермальные опыты – при давлении 500–1000 атм, то можно предположить, что влияние общего давления на положение изучаемых равновесий незначительно [3]. В некоторых опытах с пирит-пирротиновой буферной смесью состав пирротина отличался от равновесного [30], но эти отклонения были невелики (0,0007–0,0014 N_{FeS} в пирротине). Вероятно, их можно объяснить частичным распадом пирротина при закалке. Фугитивность серы в системе определяли в этом случае по равновесной буферной смеси пирит – пирротин. Для уточнения положения равновесия индикатором служил пирротин или индикаторная смесь пирротин – магнетит [30]. Эта методика удобна, но точность ее все же невелика. Общая погрешность определения $\lg f_{\text{S}_2}$ по N_{FeS} в пирротине около $\pm 0,35$ [30]. Зависимость f_{S_2} от состава пирротина и температуры определена только для ν -пирротина, устойчивого при температуре 325–743°C. При охлаждении ниже 325°C ν -пирротин переходит в β -пирротин. Влияние этого перехода на параметры пирротина ничтожно мало по сравнению с другими ошибками, и поэтому им можно пренебречь [30].

Экспериментальная зависимость положения линий моновариантных равновесий (14), (15) от f_{S_2} и t , °C показана на рис. 18. Экспериментальные линии этих равновесий расположены при 300–400°C в области более высокой фугитивности S_2 , чем расчетные. При 300°C разница составляет 1–1,4 $\lg f_{\text{S}_2}$, а при 400°C – 0,45–0,6 $\lg f_{\text{S}_2}$ (см. табл. 9, 10). Для моновариантных равновесий (14), (15) по результатам опытов нами рассчитаны приращения свободных энергий соответствующих им реакций сульфидизации:

$$\Delta G_T^0 = -36900 + 13,00T, \quad (17)$$

$$\Delta G_T^0 = -38130 + 14,64T. \quad (18)$$

Равновесие (16) изучено в сухих условиях и в 0,1*N* растворе HCl при температуре 300–350°C (верхний предел существования *Sb*-биллингслеита, см. табл. 4). Линия этого равновесия расположена в поле устойчивости пирита. Опыты проводи-

Таблица 9

Зависимость фугитивности серы (f_{S_2}) от температуры для реакций сульфидизации

№ пп	Реакция	Уравнение ΔG_T , кал/моль	Уравнение $\lg f_{S_2}$, атм
Реакции, стабильные в мультисистеме			
1	$4Ag + S_2 = 2Ag_2S(Ac)$	$-44800 + 22,10T$	$-A^* \cdot 9,7906 + 4,8298$
2	$4Ag + S_2 = 2Ag_2S(Arg)$	$-41980 + 16,52T$	$-A \cdot 9,1744 + 3,6103$
3	$4/3Sb + S_2 = 2/3Sb_2S_3$	$-55430 + 40,10T$	$-A \cdot 12,1137 + 8,7635$
4	$2/3Ag_3Sb + S_2 = 2/3Ag_3SbS_3$	$-47450 + 26,6T$	$-A \cdot 10,3698 + 5,8132$
5	$Ag_3Sb + S_2 = 2Ag + AgSbS_2$	$-49773 + 32,04T$	$-A \cdot 10,8774 + 7,0021$
6	$1/3Ag_3Sb + 2/3Sb + S_2 = AgSbS_2$	$-51773 + 32,04T$	$-A \cdot 11,3145 + 7,0021$
7	$2/3Ag_3Sb + 2/3Sb_2S_3 + S_2 = 2AgSbS_2$	$-48116 + 23,98T$	$-A \cdot 10,5153 + 5,2406$
8	$Ag + 1/2Ag_3Sb + S_2 = 1/2Ag_5SbS_4$	$-47286 + 24,61T$	$-A \cdot 10,3339 + 5,3783$
9	$4Ag + AgSbS_2 + S_2 = Ag_5SbS_4$	$-44800 + 17,18T$	$-A \cdot 9,7906 + 3,7545$
10	$2/3Ag_3Sb + S_2 = 1/3Ag_5SbS_4 + 1/3AgSbS_2$	$-48115 + 27,09T$	$-A \cdot 10,5151 + 5,9203$
Реакции, метастабильные в мультисистеме			
11	$2/3Ag_3Sb + S_2 = 2/3Ag_2S(Ac) + 2/3AgSbS_2$	$-48115 + 28,73T$	$-A \cdot 10,5151 + 6,2787$
12	$2/3Ag_3Sb + S_2 = 2/3Ag_2S(Arg) + 2/3AgSbS_2$	$-47175 + 26,87T$	$-A \cdot 10,3097 + 5,8722$
13	$4Ag + 2AgSbS_2 + S_2 = 2Ag_3SbS_3$	$-42800 + 15,82T$	$-A \cdot 9,3536 + 3,4573$
14	$2/3Ag_3SbS_3 + 4/3Sb + S_2 = 2AgSbS_2$	$-56097 + 37,45T$	$-A \cdot 12,2595 + 8,1844$
15	$4/3Ag_3Sb + S_2 = 4Ag + 2/3Sb_2S_3$	$-51430 + 40,10T$	$-A \cdot 11,2396 + 8,7635$
16	$4/3Ag_3Sb + S_2 = 2Ag_2S(Ac) + 4/3Sb$	$-40800 + 22,10T$	$-A \cdot 8,9165 + 4,8298$
17	$4/3Ag_3Sb + S_2 = 2Ag_2S(Arg) + 4/3Sb$	$-37980 + 16,52T$	$-A \cdot 8,3002 + 3,6103$
18	$2/3Ag_3Sb + S_2 = Ag_2S(Ac) + 1/3Sb_2S_3$	$-48115 + 31,10T$	$-A \cdot 10,5151 + 6,7966$
19	$2/3Ag_3Sb + S_2 = Ag_2S(Arg) + 1/3Sb_2S_3$	$-46705 + 28,31T$	$-A \cdot 10,2070 + 6,1869$
20	$2Ag + 2/3Sb + S_2 = 2/3Ag_3SbS_3$	$-49449 + 26,63T$	$-A \cdot 10,8066 + 5,8205$
21	$Ag + Sb + S_2 = AgSbS_2$	$-52773 + 32,04T$	$-A \cdot 11,5331 + 7,0021$
22	$4Ag + 2/3Sb_2S_3 + S_2 = 4/3Ag_3SbS_3$	$-43467 + 13,17T$	$-A \cdot 9,4993 + 2,8782$
23	$4Ag + 2Sb_2S_3 + S_2 = 4AgSbS_2$	$-44802 + 7,86T$	$-A \cdot 9,7911 + 1,7177$
24	$2Ag_2S(Ac) + 4/3Sb + S_2 = 4/3Ag_3SbS_3$	$-54097 + 31,17T$	$-A \cdot 11,8224 + 6,8119$
25	$2Ag_2S(Arg) + 4/3Sb + S_2 = 4/3Ag_3SbS_3$	$-56917 + 36,75T$	$-A \cdot 12,4387 + 8,0314$
26	$2/3Ag_2S(Ac) + 4/3Sb + S_2 = 4/3AgSbS_2$	$-55431 + 35,35T$	$-A \cdot 12,1139 + 7,7254$
27	$2/3Ag_2S(Arg) + 4/3Sb + S_2 = 4/3AgSbS_2$	$-56371 + 37,21T$	$-A \cdot 12,3194 + 8,1319$
Метастабильные реакции с участием стефанита			
28	$4Ag + 2Ag_3SbS_3 + S_2 = 2Ag_5SbS_4$	$-46800 + 18,54T$	$-A \cdot 10,2277 + 4,0518$
29	$2/3Ag_2S(Ac) + 2/3Ag_3Sb + S_2 = 2/3Ag_5SbS_4$	$-48116 + 25,44T$	$-A \cdot 10,5153 + 5,5597$
30	$2/3Ag_2S(Arg) + 2/3Ag_3Sb + S_2 = 2/3Ag_5SbS_4$	$-49056 + 27,30T$	$-A \cdot 10,72075 + 5,9662$
31	$5/6Ag_3Sb + S_2 = 1/2Ag_5SbS_4 + 1/3Sb$	$-46287 + 24,61T$	$-A \cdot 10,1156 + 5,3783$
32	$2/3Ag_3Sb + S_2 = 2/5Ag_5SbS_4 + 2/15Sb_2S_3$	$-48115 + 27,71T$	$-A \cdot 10,5151 + 6,0558$
33	$5/2Ag + 1/2Sb + S_2 = 1/2Ag_5SbS_4$	$-48787 + 24,61T$	$-A \cdot 10,6620 + 5,3783$
34	$4Ag + 2/5Sb_2S_3 + S_2 = 4/5Ag_5SbS_4$	$-44800 + 15,32T$	$-A \cdot 9,7906 + 3,3480$
35	$2Ag_5SbS_4 + 4/3Sb + S_2 = 10/3Ag_3SbS_3$	$-52097 + 34,73T$	$-A \cdot 11,3853 + 7,5899$
36	$1/3Ag_5SbS_4 + 4/3Sb + S_2 = 5/3AgSbS_2$	$-55431 + 36,99T$	$-A \cdot 12,1139 + 8,0838$

$$* A = \frac{1000}{T, \text{ } ^\circ\text{K}}$$

$\lg f_{S_2}$					
25°C	100	200	300	400	500°C
Реакции, стабильные в мультисистеме					
-28,01	-21,41	-	-	-	-
-	-	-15,78	-12,40	-10,02	-8,26
-31,86	-23,70	-16,84	-12,37	-9,23	-6,90
-28,97	-21,98	-16,10	-12,28	-9,59	-
-29,48	-22,15	-15,99	-11,98	-9,16	-7,07
-30,95	-23,32	-16,91	-12,74	-9,81	-7,63
-30,03	-22,94	-16,98	-13,11	-10,38	-8,36
-29,28	-22,31	-	-	-	-
-29,08	-22,48	-	-	-	-
-29,35	-22,26	-	-	-	-
Реакции, метастабильные в мультисистеме					
-28,99	-21,90	-	-	-	-
-	-	-15,92	-12,12	-9,44	-7,46
-27,91	-21,61	-16,31	-12,86	-10,44	-
-32,93	-24,67	-17,73	-13,20	-10,03	-
-28,93	-21,36	-14,99	-10,85	-7,93	-5,77
-25,08	-19,06	-	-	-	-
-	-	-13,93	-10,87	-8,72	-7,13
-28,47	-21,38	-	-	-	-
-	-	-15,39	-11,62	-8,98	-7,01
-30,42	-23,14	-17,02	-13,03	-10,23	-
-31,68	-23,90	-17,37	-13,12	-10,13	-7,91
-28,98	-22,58	-17,20	-13,70	-11,23	-
-31,12	-24,52	-18,98	-15,36	-12,83	-10,95
-32,84	-24,87	-	-	-	-
-	-	-18,26	-13,67	-10,45	-
-32,90	-24,74	-	-	-	-
-	-	-17,91	-13,36	-10,17	-7,80
Метастабильные реакции с участием стефанита					
-30,25	-23,36	-	-	-	-
-29,71	-22,62	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
-28,55	-21,73	-	-	-	-
-29,21	-22,12	-	-	-	-
-30,38	-23,19	-	-	-	-
-29,49	-22,89	-	-	-	-
-30,60	-22,92	-	-	-	-
-32,55	-24,38	-	-	-	-

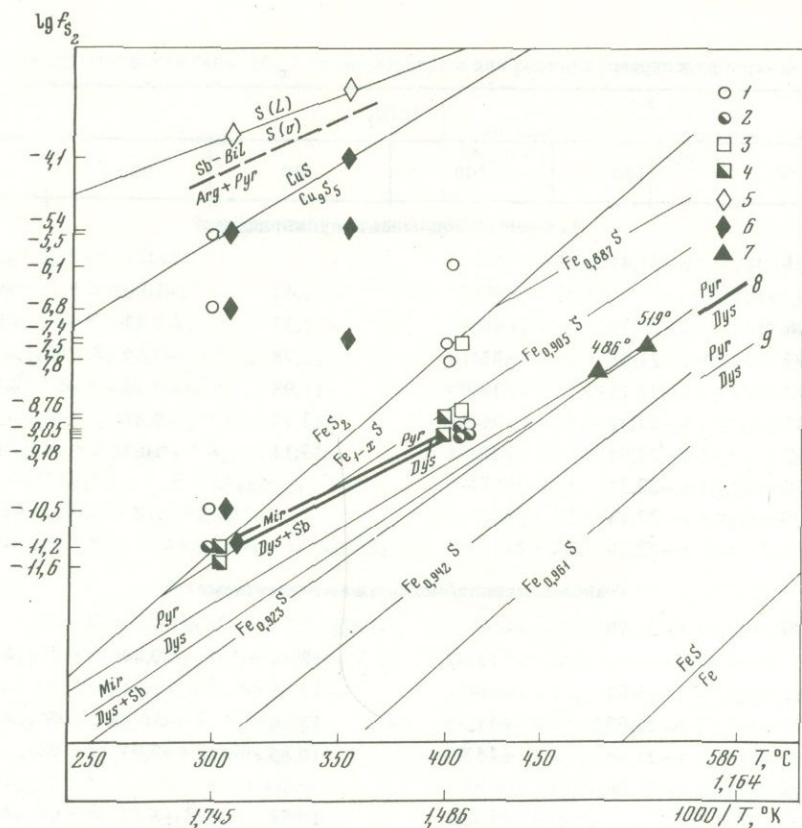


Рис. 18. Экспериментальная зависимость линий моновариантных равновесий $Dys \rightleftharpoons Pyr$, $Dys + Sb \rightleftharpoons Mir$, $Arg + Pyr \rightleftharpoons Sb-Bil$ от f_{S_2} и t , °C

1-6 — продукты опыта: 1 — Pyr , 2 — $Dys + Pyr$, 3 — Mir , 4 — $Dys + (Sb) + Mir$, 5 — $Sb-Bil$, 6 — $Arg + Pyr$; 7 — реперные точки температурных пределов существования фаз; 8-9 — линии моновариантных равновесий: 8 — экспериментальные, 9 — расчетные

ли преимущественно в сухих условиях, так как в гидротермальных растворах Cu -содержащие буферные смеси реагировали с исследуемой моновариантной ассоциацией фаз с образованием при 300°C высокотемпературного маккинстриита, фаматинита и др. Продукты всех опытов были представлены смесью аргента и пираргирита, т.е. линия моновариантного равновесия (16) расположена в поле, ограниченном кривой конденсирования серы и линией буферного равновесия $Cu_9S_5 \rightleftharpoons CuS$, самого высокого по фугитивности серы (см. рис. 18).

Результаты экспериментального изучения моновариантных равновесий могут быть использованы при определении условий образования сульфидных минеральных парагенезисов. Так, из диаграмм (см. рис. 17, 18) следует, что при среднетемпературных условиях (300–400°C) невозможны парагенезисы самородного серебра с пираргиритом или миаргиритом, Sb -биллингслейта — с самородным серебром и сурьмой или дискразитом, а часто встречающиеся парагенезисы, содержащие серебро и пираргирит, формировались при низких температурах.

Многие полиметаллические, золото-серебряные и другие месторождения, для которых характерны минералы Ag и Sb , формировались в температурном диапазоне 120–350°C. На этих месторождениях широко распространены пираргирит и аргентит, реже встречаются самородное серебро, дискразит, миаргирит и антимонит. Различные парагенезисы этих минералов характерны для среднетемпературных стадий их рудообразования (250–350°C). В зависимости от этих парагенезисов можно условно выделить три типа месторождений, отличающихся различной летучестью серы на ранних стадиях их формирования. Месторождения первого типа

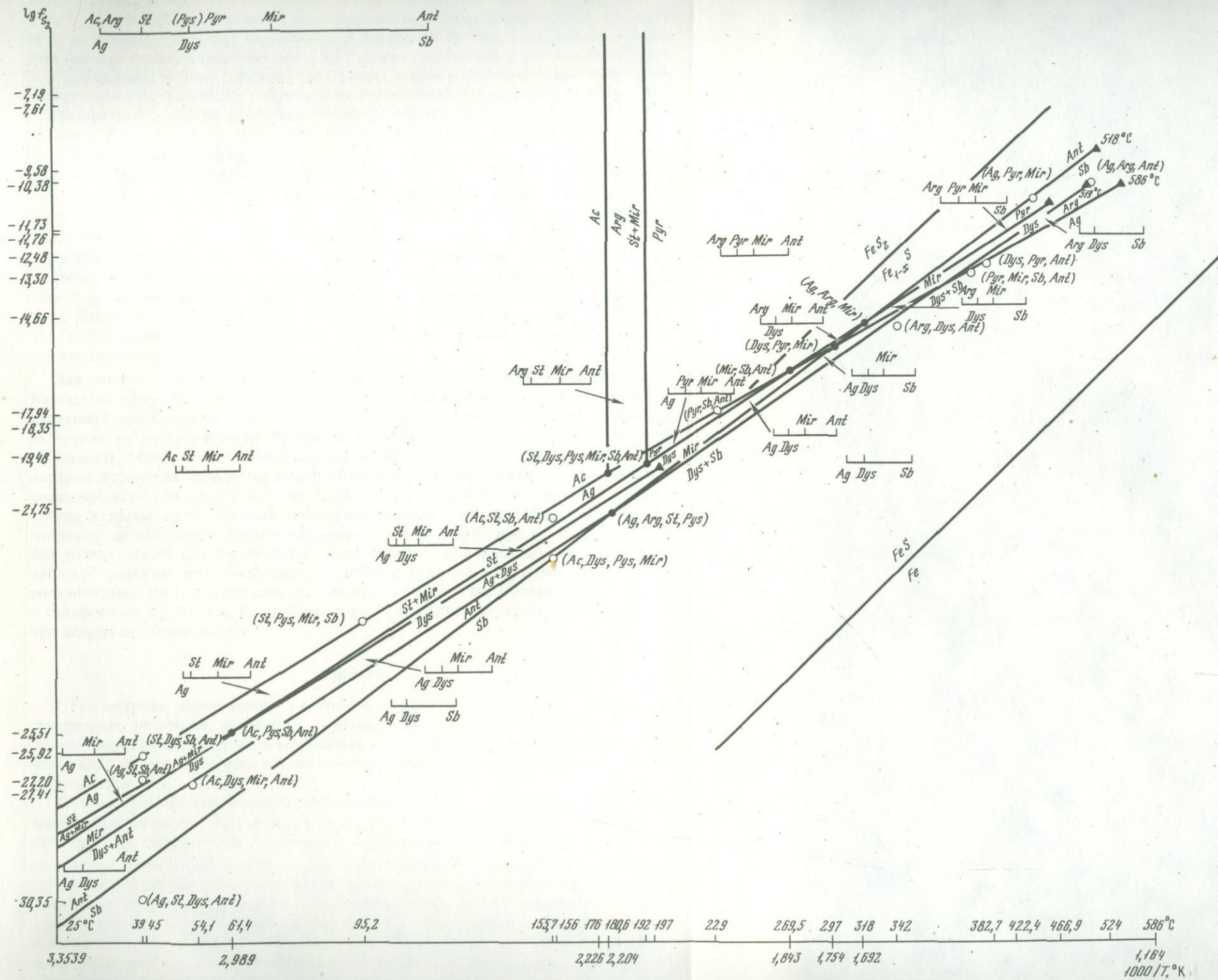


Рис. 17. Фазовые равновесия в пятивариантной мультисистеме Ag-Sb в зависимости от фугитивности серы (f_{S_2}) и температуры

характеризуются сравнительно высокой фугитивностью серы ($f_{S_2} > 10^{-11} - 10^{-12}$ атм). Это полиметаллические месторождения штата Айдахо в США, Зырянское на Рудном Алтае [6], Перевальное в Восточной Якутии [20], золото-серебряные месторождения Северо-Востока СССР, олово-серебряное месторождение Оуруо в Боливии и др. Для их среднетемпературных стадий рудообразования характерны парагенезисы пираргирита с миаргиритом и реже миаргирита с антимонитом. Среднетемпературные стадии рудообразования месторождений второго типа формировались при $f_{S_2} \approx 10^{-11} - 10^{-12}$ атм (полиметаллические месторождения Рудных Гор, Змеиногорское месторождение, один из участков месторождения Кобальт) [61, 67]. Здесь встречены парагенезисы пираргирита или миаргирита с дискразитом. Месторождения третьего типа начинали формироваться при низкой летучести серы ($f_{S_2} < 10^{-11} - 10^{-12}$ атм). Это один из участков свинцово-цинкового месторождения Брокен Хилл [64], месторождение Тишинское на Рудном Алтае [6] и др. Им свойственны парагенезисы, содержащие самородное серебро и дискразит.

На некоторых полиметаллических и серебро-арсенидных месторождениях встречены парагенезисы биллингслеита с аргентитом или пираргиритом (месторождение Ноос Лайли округа Тинтик, США [47], один из участков месторождения Кобальт [66]). Отложение этих парагенезисов, вероятно, происходило при очень высокой фугитивности серы ($f_{S_2} > 10^{-5,5}$ атм, 300°C).

Для многих полиметаллических месторождений Рудного Алтая и Центрального Казахстана парагенезисы сульфидов и сульфосолей серебра и сурьмы более высокотемпературны, чем парагенезисы, содержащие серебро и дискразит. Например, на одном из месторождений Центрального Казахстана выявлена такая последовательность образования минералов Ag и Sb: *Pyr-St-Dys-Ac-Ag* [6]. Этот порядок отложения минералов можно объяснить тем, что при формировании месторождений летучесть серы резко уменьшалась при понижении температуры. Однако иногда встречается и обратная последовательность минералообразования. Так, например, на некоторых золото-серебряных и серебро-арсенидных месторождениях для ранних стадий формирования кварцевых и адуляр-кварцевых жил характерно широкое развитие интерметаллидов серебра с сурьмой и другими металлами и металлоидами. На более поздних стадиях они сменяются парагенезисами сульфидов и сульфосолей Ag, Sb, Cu. В подобных случаях фугитивность серы мало изменялась при понижении температуры.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены парагенезисы минералов сурьмы и серебра (интерметаллидов, самородных элементов, сульфидов и сульфосолей) с сульфидами и сульфосолями свинца, меди, железа и олова в эндогенных месторождениях различных типов (колчеданных, полиметаллических, олово-серебряных, золото-серебряных, серебро-арсенидных и др.).

Установлено, что смена одних парагенезисов другими в ходе эволюции гидротермальных растворов определяется тремя параметрами: изменением соотношений компонентов, понижением температуры и изменением f_{S_2} . Показано, что по мере понижения температуры растворов олово-серебряные и железо-олово-серебряные сульфиды и сульфосоли (типа канфильдита, окартита) закономерно сменяются свинцово-сурьмяно-серебряными (андоритом, диафоритом, овихинитом и др.), а затем сурьмяно-серебряными (пираргиритом, миаргиритом, дискразитом и др.) и мышьяково-серебряными (типа прусита). Изменение f_{S_2} , в частности ее увеличение, приводит к смене парагенезисов самородных элементов (сурьмы и серебра) и интерметаллидов минеральными ассоциациями сульфидов и сульфосолей Ag и Sb.

2. При температуре $110-400^\circ\text{C}$ исследованы фазовые соотношения системы Ag-Sb-S в сухих и гидротермальных условиях. В системе устойчивы пять сульфосолей, четыре сульфида, три интерметаллида и самородные серебро и сурьма. Поля их устойчивости в растворах электролитов и в сухих условиях практически совпадают.

Т а б л и ц а 10

Экспериментальная зависимость моновариантных равновесий $Dys \rightleftharpoons Pyr$, $Dys + Sb \rightleftharpoons Mir$,

№ опыта	Материал ампул	$t, ^\circ C$	$P, \text{ атм}$	Продукты опыта
$Dys \rightleftharpoons Pyr$				
16а	Золотые	300	1000	<i>Pyr</i>
17а	"	300	1000	<i>Pyr</i>
18а	"	300	1000	<i>Pyr</i>
19а	"	300	1000	<i>Pyr</i>
90а	"	300	1000	<i>Dys + Pyr</i>
10а	"	400	1000	<i>Pyr</i>
11а	"	400	1000	<i>Pyr</i>
3а	"	400	1000	<i>Pyr</i>
87а	"	400	1000	<i>Pyr</i>
27а	"	400	1000	<i>Pyr</i>
105с	Кварцевые	400	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Dys + Pyr</i>
94б	"	400	500	<i>Dys + Pyr</i>
93б	"	400	500	<i>Dys + Pyr</i>
$Dys + Sb \rightleftharpoons Mir$				
92а	Золотые	300	1000	<i>Mir + Dys + Sb</i>
101б	Кварцевые	300	1000	<i>Sb + Dys + Mir</i>
91а	Золотые	300	1000	<i>Dys + Mir</i>
89а	"	400	1000	<i>Mir</i>
77б	Кварцевые	400	500	<i>Mir</i>
106с	"	400	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Dys + Sb + Mir</i>
96б	"	400	500	<i>Dys + Mir</i>
$Arg + Pyr \rightleftharpoons Sb - Bil$				
CC/1	"	300	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Sb - Bil</i>
110с	"	300	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Arg + Pyr</i>
111с	"	300	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Arg + Pyr</i>
112с	"	300	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Arg + Pyr</i>
104б	"	300	300	<i>Arg + Pyr</i>
CC/2	"	350	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Sb - Bil</i>
107с	"	350	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Arg + Pyr</i>
108с	"	350	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Arg + Pyr</i>
109с	"	350	$1 \cdot 10^{-3}$	<i>Arg + Pyr</i>

Впервые в системе $Ag-Sb-S$ синтезирован низкотемпературный минерал — стефанит. Он получен в восстановительных условиях, которые создавались щавелевой кислотой или железо-магнетитовым буфером. Определены пределы устойчивости Sb -биллингслеита. Эта фаза синтезирована в температурном диапазоне от 110 (и ниже) до $340-385^\circ C$ в зависимости от растворителя. Sb -Биллингслеит устойчив лишь при очень высокой f_{S_2} в системе. Интерметаллиды при $300-400^\circ C$ устойчивы только в умереннощелочных растворах $NaOH$ и $NaOH + NaCl$. В растворах HCl и NH_4Cl вместо них кристаллизовались самородные Ag и Sb_2O_3 . Состав синтезированных сульфидов и сульфосолей стехиометричен.

3. Впервые определена концентрация Ag и Sb в растворах, равновесных с твердыми фазами системы $Ag-Sb-S$ при $300-400^\circ C$. Концентрация Ag оказалась ничтожно

Arg + Pyr ⇌ *Sb - Bil* от фугитивности серы (f_{S_2}) и температуры

Буферная смесь или индикатор		Состав пирротина N_{FeS}	$\lg f_{S_2}$
до опыта	после опыта		
<i>Dys</i> ⇌ <i>Pyr</i>			
$Cu_9S_5 \rightleftharpoons CuS$	$Cu_9S_5 + CuS$	—	-5,47
$CuFeS_2 \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + FeS_2$	$CuFeS_2 + FeS_2 + Cu_5FeS_4$	—	-6,84
$Co_3S_4 \rightleftharpoons CoS_2$	$CoS_2 + Co_3S_4$	—	-10,54
$Co_3S_4 \rightleftharpoons CoS_2$	$Co_3S_4 + CoS_2$	—	-10,54
$Fe_{0,88}S + Fe_3O_4$	$Fe_{0,90}S + Fe_3O_4$	0,9471	-11,23
$NiS \rightleftharpoons NiS_2$	$NiS + NiS_2$	—	-6,06
$Fe_{0,88}S \rightleftharpoons FeS_2$	$FeS_2 + Fe_{0,89}S$	0,9419	-7,46
$FeS + Fe_3O_4$	$Fe_{0,89}S + Fe_3O_4$	0,9430	-7,78
$Fe_{0,88}S + Fe_3O_4$	$Fe_{0,91}S + Fe_3O_4$	0,9530	-9,03
$Co_9S_8 \rightleftharpoons Co_3S_4$	$Co_3S_4 + Co_9S_8$	—	-9,09
$Fe_{0,913}S + Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 + Fe_{0,91}S$	0,9532	-9,05
$Fe_{0,913}S + Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 + Fe_{0,91}S$	0,9539	-9,14
$Fe_{0,913}S + Fe_3O_4$	$Fe_{0,91}S + Fe_3O_4$	0,9542	-9,18
<i>Dys + Sb</i> ⇌ <i>Mir</i>			
$Fe_{0,88}S + Fe_3O_4$	$Fe_{0,90}S + Fe_3O_4$	0,9464	-11,23
$Fe_{0,913}S + Fe_3O_4$	$Fe_{0,90}S + Fe_3O_4 + FeS_2$	0,9485	-11,23
$Fe_{0,88}S + Fe_3O_4$	$Fe_{0,90}S + Fe_3O_4$	0,9493	-11,56
$Fe_{0,88}S + Fe_3O_4$	$Fe_{0,89}S + Fe_3O_4$	0,9397	-7,46
$Fe_{0,913}S$	$Fe_{0,91}S$	0,9509	-8,76
$Fe_{0,913}S + Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 + Fe_{0,91}S$	0,9512	-8,80
$Fe_{0,913}S + Fe_3O_4$	$Fe_3O_4 + Fe_{0,91}S$	0,9542	-9,18
<i>Arg + Pyr</i> ⇌ <i>Sb - Bil</i>			
$S(v) \rightleftharpoons S(l)$	S	—	-3,66
$Cu_9S_5 \rightleftharpoons CuS$	$CuS + Cu_9S_5$	—	-5,47
$CuFeS_2 \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + FeS_2$	$CuFeS_2 + FeS_2 + Cu_5FeS_4$	—	-6,84
$Co_3S_4 \rightleftharpoons CoS_2$	$Co_3S_4 + CoS_2$	—	-10,54
$Fe_{0,913}S \rightleftharpoons FeS_2$	$FeS_2 + Fe_{1-x}S$	—	-11,23
$S(v) \rightleftharpoons S(l)$	S	—	-2,80
$Cu_9S_5 \rightleftharpoons CuS$	$CuS + Cu_9S_5$	—	-4,05
$CuFeS_2 \rightleftharpoons Cu_5FeS_4 + FeS_2$	$CuFeS_2 + Cu_5FeS_4 + FeS_2$	—	-5,43
$NiS \rightleftharpoons NiS_2$	$NiS + NiS_2$	—	-7,39

ной — $(0,14-0,6) \cdot 10^{-3}$ мг/мл (атомно-абсорбционный метод). Общее содержание *Sb*, например в растворах, равновесных с пираргиритом, при 300°C составляет 0,15–0,3 мг/мл, а при 400°C — 0,65–1,19 мг/мл в зависимости от растворителя. Полученные результаты подтверждают представления о возможности переноса сурьмы при температуре выше 300°C кислыми гидротермальными растворами.

4. На основании экспериментальных и расчетных данных построена диаграмма фазовых равновесий в пятивариантной мультисистеме *Ag-Sb* (в зависимости от f_{S_2} и t , °C), которая позволяет оценивать величину фугитивности серы и температуру образования определенных парагенезисов минералов серебра и сурьмы.

5. Экспериментально установлена зависимость фугитивности серы от температуры для трех моновариантных равновесий. Равновесие *Dys* ⇌ *Pyr* осуществляется

при 300°C и $f_{S_2} = 10^{-11,2}$ атм и при 400°C и $f_{S_2} = 10^{-9,14}$ атм. Равновесие $Dys + Sb \rightleftharpoons Mir$ реализуется при 300°C и $f_{S_2} = 10^{-11,3}$ атм, при 400°C и $f_{S_2} = 10^{-9,18}$ атм. Равновесие $Arg + Pyr \rightleftharpoons Sb-Bil$ устанавливается при 300°C и $f_{S_2} > 10^{-5,5}$ атм и при 350°C и $f_{S_2} > 10^{-4,05}$ атм.

Результаты изучения моновариатных равновесий применены для оценки условий образования некоторых месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин П.В., Калинин А.И., Стружков Ф.Е. Новый тип рудных тел золото-серебряного месторождения. — Докл. АН СССР, 1974, 216, № 3.
2. Балицкий В.С., Комова В.В., Озерова Н.А. Устойчивость и интенсивность перекристаллизации антимонита в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1975, № 9.
3. Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. Устойчивость сульфидных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970.
4. Безмертная М.С., Соболева Л.Н. О вольнските — новом теллуриде висмута и серебра. — В кн.: Экспериментально-методические исследования рудных минералов. М.: Наука, 1965.
5. Безмертная М.С., Чвилева Т.Н. Определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1976.
6. Геохимия серебра сульфидных месторождений Центрального Казахстана и Рудного Алтая. Алма-Ата: Наука, 1975.
7. Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972.
8. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
9. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
10. Индолев Л.Н., Невойса Г.Г. Серебро-свинцовые месторождения Якутии. Новосибирск: Наука, 1974.
11. Коваленкер В.А., Генкин А.Д., Евстигнева Т.Л. и др. Теларгпалит — новый минерал палладия, серебра и теллура из медно-никелевых руд Октябрьского месторождения. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, 103, № 5.
12. Лебедева С.И. Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977.
13. Манучаряц Б.О., Маркова Э.А. Генетические особенности золото-сурьмяного оруденения Якутии. — Сов. геология, 1977, № 1.
14. Манучаряц Б.О., Наумов В.С., Ходаковский И.Л. Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути. — Геохимия, 1970, № 11.
15. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты. — Вест. МГУ. Сер. геол., 1973, № 5.
16. Маракушев А.А., Безмен Н.И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972.
17. Минералы. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960, № 1.
18. Некрасов И.Я. Фазовые соотношения в оловосодержащих системах. М.: Наука, 1976.
19. Некрасов И.Я., Бортников Н.С. Об условиях образования сульфосолей и сульфостаннатов свинца и сурьмы. — Геол. рудн. месторожд., 1975, № 6.
20. Некрасов И.Я., Тронева Н.В., Гамянин Г.Н., Чевычелов В.Ю. Парагенезисы окартита из месторождения Перевального. — Докл. АН СССР, 1978, 239, № 3.
21. Некрасова А.Н., Сандомирская С.М., Чувикина Н.Г. и др. Первая находка алларгентума в СССР. — Докл. АН СССР, 1977, 232, № 3.
22. Некрасова Р.А., Некрасов И.Я. Фазовые соотношения в системе $La_2O_3-SiO_2-V_2O_5-H_2O$ при 500°C и 100 атм. — В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973.
23. Ненашева С.Н. Экспериментальное исследование природы примесей серебра, сурьмы и висмута в галените. Новосибирск: Наука, 1975.
24. Париков Ю.С. Генетические типы серебросодержащих месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 1972, № 2.
25. Покровская И.В. Минералы висмута, серебра и явления их разложения в Стрежанском месторождении. — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов горных пород. Л.: Наука, 1976.
26. Программа НР-1 обработки данных для ЭКВМ при количественном рентгеноспектральном анализе. — Информ. листок ГОСИНТИ, 1977, № 737.
27. Разин Л.В., Бегизов В.Д. Золото-серебряная минерализация Талнахского и Октябрьского месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 1973, № 6.
28. Сидоров А.А., Найборodin В.И. О типах золото-серебряных месторождений в Охотско-Чукотском вулканогенном поясе. — Докл. АН СССР, 1968, 181, № 1.
29. Спиридонов Г.В. Серебросодержащий пентландит из медно-никелевых руд месторождения "Спутник" (Печенгское рудное поле). — В кн.: Минералы и парагенезисы минералов. Л.: Наука, 1978.
30. Тулмин П.И., Бартон П.Б., мл. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М.: Мир, 1968.
31. Фонарев В.И. Экспериментальные критерии равновесия при изучении гидротермальных систем с минералами постоянного состава. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, вып. IV.

32. Шадлун Т.Н., Онтоев Д.О., Басова Г.В. и др. Сульфовисмутид меди и серебра из Джидинского месторождения. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, 98, № 4.
33. Шило Н.А., Сидоров А.А., Найборodin В.И. и др. Золоторудные формации Северо-Востока СССР. — Докл. АН СССР, 1969, 188, № 4.
34. Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
35. Щепотьев Ю.М., Вартанян С.С., Джобадзе В.А. Особенности самородного золота Камчатки. — Сов. геол., 1977, № 10.
36. Яренская М.А., Костогонов В.Г., Муратов Э.М. и др. Первая находка маккинстриита в СССР. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, 104, № 1.
37. Atanassov V.A., Kirov G.N. Balkanite, $Cu_9Ag_5HgS_8$, a new mineral from the Sedmochislenski mine, Bulgaria. — Amer. Miner., 1973, 58, N 1/2.
38. Banaš M., Atkin D., Bowles J.F.W., Simpson P.R. Definitive data on bohdanowiczite, a new silver, bismuth selenide. — Miner. Mag., 1979, 43, N 325.
39. Barstad J. Phase relations in the system Ag-Sb-S at 400°C. — Acta chem. scand., 1959, 13, N 8.
40. Barton M.D., Kieft C., Burke E.A.J., Oen I.S. Uyttenbogaardite, a new silver — gold sulfide. — Can. Miner., 1978, 16, N 4.
41. Barton P.B., Jr. The Fe-Sb-S system. — Econ. Geol., 1971, 66, p. 121–132.
42. Cabri L.J., Gilles Laflamme J.H. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. — Econ. Geol., 1976, 71, p. 1159–1195.
43. Callow K.J., Worley B.W., Jr. The occurrence of telluride minerals at the Acupan Gold mine, Mountain Province, Philippines. — Econ. Geol., 1965, 60, N 2.
44. Caye R., Laurent Y., Picot P., Pierrot R. La hocartite, Ag_2SnFeS_4 , une nouvelle espèce minérale. — Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1968, 91, N 4.
45. Chang L.L.-Y. Dimorphic relation in Ag_3SbS_3 . — Amer. Miner., 1963, 48, N 3–4.
46. Craig J.R., Barton P.B., Jr. Thermochemical approximations for sulfosalts. — Econ. Geol., 1973, 68, p. 493–506.
47. Frondel C., Honea R.M. Billingsleyite, a new silver sulfosalts. — Amer. Miner., 1968, 53, N 11–12.
48. Goddell P.C. Binary and ternary sulphosalt assemblages in the $Cu_2S-Ag_2S-PbS-As_2S_3-Sb_2S_3-Bi_2S_3$ system. — Can. Miner., 1975, 13, N 1.
49. Gross W.H. New ore discovery and source of silver — gold veins, Guanajuato, Mexico. — Econ. Geol., 1975, 70, N 7.
50. Hak J., Johan Z., Skinner B.J. Kutinaite, a new copper-silver arsenide mineral from Černý Důl, Czechoslovakia. — Amer. Miner., 1970, 55, N 7/8.
51. Hall H.T. Synthesis of two new silver sulfosalts. — Econ. Geol., 1968, 63, N 3.
52. Harris D.C., Owens D.R. Berryite, a Canadian occurrence. — Can. Miner., 1973, 11, N 5.
53. IMA/COM. Quantitative data file (International Mineralogical Association. Commission on ore microscopy.). First iss. London, 1977.
54. Ito T., Muraoka H. Nakaséite, an andorite-like new mineral. — Ztschr. Kristallogr., 1960, 113, S. 94–98.
55. Jensen E. The system silver sulfide — antimony trisulfide. — Avh. Norske vid. akad. Oslo, Kl. I. 1947, N 2.
56. Johan Z., Hak J. Novákit — $(Cu, Ag)_4As_3$, ein neues mineral. — Chem. Erde, 1959, 20, H. 1.
57. Johan Z., Mantiene J., Picot P. La routhiérite, $TlHgAsS_3$, et la laffittite $AgHgAsS_3$, deux nouvelles espèces minérales. — Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1974, 97, N 1.
58. Johan Z., Picot P., Pierrot R. La fischesserite, Ag_3AuSe_2 , premier seleniure d'or, isotype de la petzite. — Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1971, 94, N 4.
59. Karup-Møller S. Arcubisite and mineral B — two new minerals from the cryolite deposit at Ivigtut, south Greenland. — Lithos, 1976, 9, N 4.
60. Karup-Møller S., Makovicky E. On pavonite, cupropavonite, benjaminite and "oversubstituted" gustavite. — Bull. Minéral., 1979, 102, N 4.
61. Keighin C.W., Honea R.M. The system Ag-Sb-S from 600°C to 200°C. — Miner. deposits, 1969, 4, p. 153–171.
62. Kvaček M., Novák F. Allargentum in the Kutná Hora ore-district. — Čas. miner. a geol., 1972, 17, N 3.
63. Makovicky E., Karup-Møller S. Chemistry and crystallography of the lillianite homologous series. Pt II: Definition of new minerals. — Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1977, 131, H. 1.
64. Markham N.L., Lawrence L.J. Primary ore minerals of the Consols Lode, Broken Hill, New South Wales. — Proc. Australas. Inst. Mining and Met., 1962, 201, N 3.
65. Petruk W. Larosite, a new copper-lead-bismuth sulphide. — Can. Miner., 1972, 11, N 4.
66. Petruk W. Characteristics of the sulphides. — Can. Miner., 1971, 11, N 1.
67. Petruk W., Harris D.C., Cabri L.J., Stewart J.M. Characteristics of the silver — antimony minerals. — Can. Miner., 1971, 11, N 1.
68. Petruk W., Owens D.R., Stewart J.M., Murray E.J. Observations on acanthite, aquilarite and naumannite. — Can. Miner., 1974, 12, N 6.
69. Powder diffraction file. Inorganic. ICPDS, 1973.
70. Seeliger E., Mücke A. Para-Schachnerit, $Ag_{1,2}Hg_{0,8}$ und Schachnerit, $Ag_{1,1}Hg_{0,9}$, vom Landsberg bei Obermoschel, Pfalz. — Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1972, 117, H. 1.
71. Somanchi S. Subsolidus phase relations in the system Ag-Sb. — Can. J. Earth. Sci., 1966, 3, p. 211–222.
72. Somanchi S., Clark L.A. The occurrence of an Ag_6Sb phase at Cobalt, Ontario. — Can. Miner., 1966, 8, N 5.
73. Thorpe R.L., Harris D.C. Mattagemite and tellurantimony, two new telluride minerals from Mattagami Lake Mine, Mattagami area, Quebec. — Can. Miner., 1973, 12, N 1.
74. Williams S.A. Complex silver ores from Morey, Nevada. — Can. Miner., 1968, 9, N 4.

Э.С. ПЕРСИКОВ, М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ

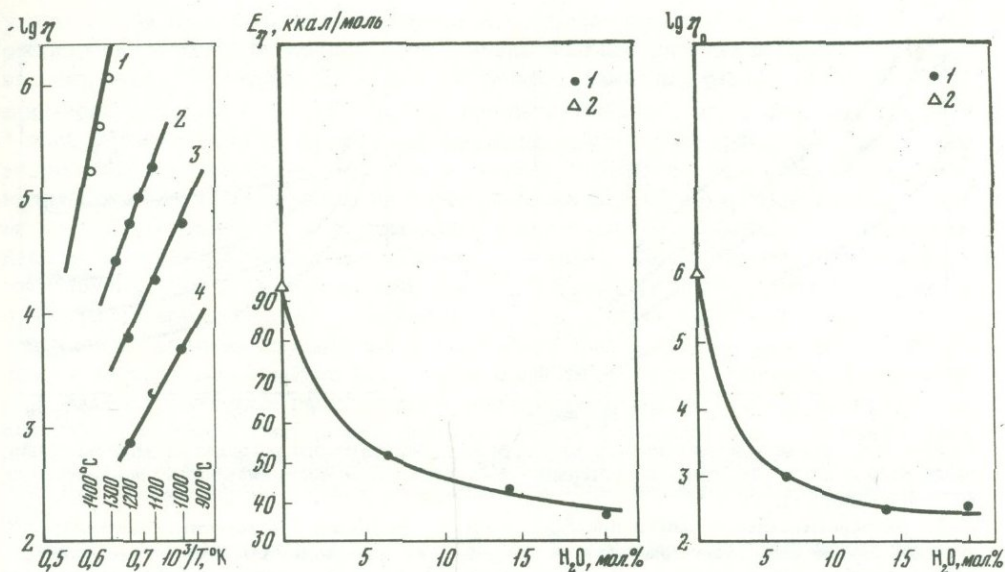
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ ВОДНО-АЛЬБИТОВОГО РАСПЛАВА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Водно-альбитовый расплав широко используется в петрологии в качестве модели природных богатых кремнеземом гранитоидных расплавов. Однако до настоящего времени по существу не проводились исследования вязкости системы альбит + вода, за исключением измерений изотермической зависимости вязкости от содержания воды в расплаве при температуре 1200°C [11].

В настоящей работе приводятся результаты впервые проведенного систематического исследования вязкости водно-альбитового расплава, осуществленного в широком диапазоне термодинамических параметров, характерных для глубин земной коры, где происходит становление основной массы гранитоидных интрузий. Данные о вязкости водно-альбитового расплава в совокупности с ранее полученными данными о вязкости водно-гранитного расплава [7] характеризуют текучесть природных гранитоидных расплавов при температурах ликвидуса.

Исследование вязкости водно-альбитового расплава проводили с помощью разработанного в ИЭМ АН СССР радиационного вискозиметра высокого газового давления с падающим шариком, начиненным радиоактивным изотопом ^{60}Co . Аппаратура и техника измерений подробно рассмотрены ранее [9], а методика экспериментов, о которой кратко сообщалось в работе [10], заключалась в следующем. Природный альбит с незначительным содержанием примесей (K_2O , CaO , Fe_2O_3 — соответственно 0,36; 0,53; 0,11 мол.%) истирали в агатовой ступке до размера частиц порядка 50 мкм. Затем осуществляли цикл наплавления альбитового стекла с определенным содержанием в нем воды. Для этого порошок альбита плотно набивали в платиновую ампулу и далее пропитывали дистиллированной водой. Подготовленную таким образом ампулу помещали в молибденовый реактор, футерованный платиной и наполненный дистиллированной водой. Объем реактора отделяли от передающего давление газа (аргон) специальным уравнивающим устройством. Затем реактор помещали в вискозиметр таким образом, чтобы ампула с альбитом находилась в безградиентной зоне нагревателя вискозиметра. При определенных значениях температуры и давления осуществляли цикл наплавления в течение 5 ч и далее проводили изобарическую закалку. Всего осуществлено по два цикла наплавления при $T = 1000, 1100^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500, 2000, 4000$ атм. Часть полученного водно-альбитового стекла использовали в анализах: определяли содержание воды в закаленных стеклах прокаливанием образцов при $T = 1000^\circ\text{C}$ до постоянного веса; плотность водно-альбитовых стекол измеряли с помощью высокоточного термоградиентного плотномера; состав стекла контролировали с помощью рентгеновского микроанализатора. Оставшуюся часть водно-альбитового стекла использовали непосредственно для измерения вязкости. Для этого в ампулу со стеклом помещали платиновый шарик, начиненный радиоактивным изотопом ^{60}Co , и ампулу вновь помещали в упомянутый реактор, который в свою очередь устанавливали в вискозиметр. В экспериментах по определению вязкости по зависимости изменения интенсивности лучка γ -квантов, испускаемых радиоактивной начинкой шарика, измеряли время прохождения шариком определенного расстояния в расплаве, соответствующего расстоянию между коллимационными отверстиями корпуса вискозиметра.

Вязкость расплава рассчитывали по известному уравнению Стокса с поправкой Факсена на пристеночный эффект [7]. Относительная ошибка определения вязкости водно-альбитового расплава при высоком давлении не превышала $\pm 10\%$. По-



Р и с. 1. Температурная зависимость вязкости водно-альбитового расплава (η – в П)

1 – сухой альбитовый расплав, по данным [14]; 2–4 – водно-альбитовый расплав при содержании воды в расплаве соответственно 6,5, 14,0, 20,0 мол. % и общем давлении 500, 2000, 4000 атм (мол. % рассчитаны из суммы мольных долей окислов)

Р и с. 2. Зависимость энергии активации вязкого течения от мольной доли воды в расплаве

1 – данные автора; 2 – расчетное значение для сухого альбитового расплава, по [14]

Р и с. 3. Зависимость предэкспоненциальной константы в уравнении температурной зависимости вязкости от мольной доли воды в расплаве

1 – данные автора; 2 – расчетное значение, по [14]

грешность определения содержания воды в стеклах составила $\pm 0,5$ мол.%. В циклах наплавления получены водно-альбитовые стекла с содержанием воды соответственно 6,5, 14,0, 20,0 мол.%. Плотность расплава определяли по плотности закаленных водно-альбитовых стекол с поправкой из работы [13].

Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис. 1 приведены результаты исследования температурной зависимости вязкости водно-альбитового расплава при различном значении мольной доли воды в расплаве, а также температурная зависимость вязкости сухого альбитового расплава по данным работы [14]. Как видно из рис. 1, температурная зависимость вязкости водосодержащих и сухих расплавов альбита хорошо описывается экспоненциальным выражением вида:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_{\eta}/RT}, \quad (1)$$

где E_{η} – энергия активации вязкого течения, кал/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 1,98 кал/г·моль; T – температура, °К; η_0 – предэкспоненциальная постоянная, равная, согласно молекулярно-кинетической теории, вязкости расплава при $T \rightarrow \infty$.

Энергию активации вязкого течения, определяемую наклоном прямых к оси температур при постоянном составе расплава, рассчитывали по следующему выражению:

$$E_{\eta} = \frac{2,303 (\lg \eta_2 - \lg \eta_1) \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot R,$$

где η_1, η_2 – вязкости расплава соответственно при температурах T_1, T_2 ; остальные обозначения соответствуют уравнению (1). Значения энергии активации вязкого течения водно-альбитового расплава при содержании воды в расплаве 6,5, 14,0, 20,0 мол. % составили соответственно 52,1, 42,8, 36,2 ккал/моль. С учетом величин:

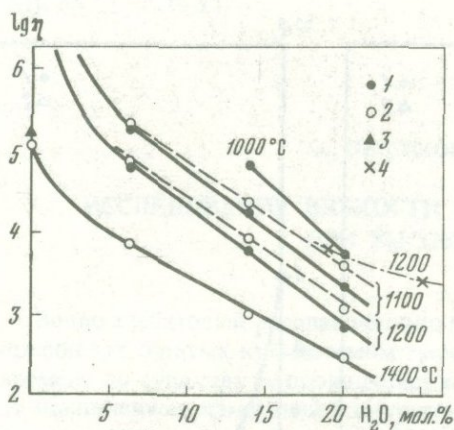
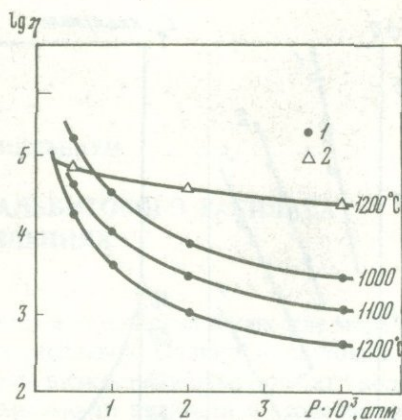


Рис. 4. Изотермические зависимости вязкости водно-альбитового расплава от мольной доли растворенной воды (пунктирные изотермы – расчетные зависимости вязкости от мольной доли воды при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$)

1 – экспериментальные данные при $P_{\text{общ}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$ в расплаве; 2 – расчетные значения; 3 – вязкость сухого альбитового расплава, по [14]; 4 – вязкость водно-альбитового расплава при 1200°C , по [11]

Рис. 5. Изотермические зависимости вязкости водно-альбитового расплава от общего давления
1 – расчетные значения при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$; 2 – экспериментальные значения вязкости водно-альбитового расплава постоянного состава ($N_{\text{H}_2\text{O}} = 6,5$ мол. %)



энергии активации сухого альбитового расплава, рассчитанной по данным работы [14], была получена зависимость энергии активации вязкого течения альбитового расплава от мольной доли воды в расплаве (рис. 2). Как видно из рис. 2, растворение воды в расплаве альбита существенно понижает энергию активации вязкого течения, соответствующую, как известно, величине энергетического барьера, который необходимо преодолеть движущейся в расплаве частице. Особенно значительно уменьшается энергия активации при растворении в расплаве альбита первых 5–10 мол. % H_2O . Так, при растворении 10 мол. % воды энергия активации уменьшается почти в 2 раза, тогда как при добавлении последующих 10 мол. % воды энергия активации уменьшается только в 1,3 раза. Подобный эффект ранее был обнаружен и в системе гранит + вода [7]. С позиций дискретной ионной теории силикатных расплавов [1], указанное явление может быть связано с появлением в водосодержащих гранитоидных расплавах существенно меньших единиц течения по сравнению с сухими расплавами вплоть до простейших анионов SiO_4^{4-} .

Подобная зависимость от содержания воды наблюдается и для другого параметра течения альбитового расплава – предэкспоненциального множителя в уравнении (1). Указанная зависимость представлена на рис. 3. В исследованном диапазоне содержаний воды предэкспоненциальный множитель не остается постоянным, но изменяется незначительно. Представленные на рис. 2, 3 зависимости позволили наряду с экспериментальными значениями вязкости водно-альбитового расплава получить ряд расчетных значений, в том числе изотермические зависимости вязкости расплава альбита при равновесном давлении воды, равном общему давлению. Указанные зависимости представлены на рис. 4, 5 наряду с экспериментальными, которые получены при неравновесных содержаниях воды в расплаве. Для сравнения на рис. 4 приведена также изотерма 1200°C , заимствованная из работы [11]. Полученная нами изотерма 1200°C существенно отличается от ранее опубликованной. Характер приведенной на рис. 4 зависимости вязкости альбитового расплава от мольной доли растворенной воды близок к ранее полученной аналогичной зависимости для гранитного расплава [7] и свидетельствует о глубоких структурных изменениях гранитоидных расплавов при растворении в них воды. Интересно, что в интервале содержаний воды в расплаве 7–20 мол. % зависимость вязкости от содержания воды приближается к линейной, что, по мнению авторов [1], может

указывать на наличие в водно-альбитовом расплаве простейших анионов, т.е. при растворении в расплаве альбита воды степень деполимеризации расплава достигает, видимо, таких же величин, как и в бинарных силикатных расплавах Me_xO-SiO_2 в интервале составов 50–66% Me_xO . Ранее было показано, что в системах гранит + вода, альбит + вода [8, 5] растворенная вода присутствует в двух формах: в виде гидроксила OH, который, внедряясь в структуру расплава, разрывает алюмокремнекислородные связи, заменяя их более слабыми Si-OH и Al-OH связями; в виде молекул H_2O , более слабо по сравнению с гидроксидом снижающих вязкость расплавов. ИК-спектроскопия закаленных водно-альбитовых стекол, полученных в настоящей работе в циклах насыщения, подтвердила эту точку зрения, в том числе и для расплавов, содержащих менее 0,5 мол. дол. H_2O , что противоречит выводу о полной диссоциации воды в расплаве альбита при $\leq 0,5$ мол. дол. H_2O , полученному в теоретической работе [2]. Этот вопрос требует специального рассмотрения.

В целом полученные реологические параметры указывают на то, что изменения структуры расплава альбита при растворении воды зависят как от мольной доли последней, так и от соотношения форм растворения H_2O в расплаве, что подтвердилось при исследованиях зависимости вязкости водно-альбитового расплава от давления.

Полученные результаты приведены на рис. 5. Данные о изотермических зависимостях вязкости системы альбит + H_2O от давления при $P_{H_2O} = P_{общ}$ получены путем перерасчета по зависимости вязкости от содержания воды в расплаве с использованием равновесных значений растворимости воды в альбитовом расплаве, заимствованных из работы [4]. Как видно на рис. 5, вязкость водно-альбитового расплава в равновесных условиях монотонно уменьшается при повышении давления при $P_{H_2O} = P_{общ}$, что, естественно, связано с увеличением содержания воды в расплаве. Более того, как показали эксперименты, вязкость водно-альбитового расплава постоянного состава также заметно уменьшается с ростом общего давления при $P_{общ}$, большем парциального давления воды в расплаве. Так, например, вязкость водно-альбитового расплава постоянного состава при $N_{H_2O} = 6,5$ мол. % уменьшается в 2,9 раза с ростом давления от 500 до 4000 атм по изотерме $1200^\circ C$. Объяснение этого факта за счет дополнительного насыщения расплава водой с ростом общего давления исключается в наших экспериментах. Методика проведения экспериментов по оценке барической зависимости вязкости водно-альбитового расплава такова, что проникновение воды в расплав при давлениях, превышающих давления наплавления, возможно только через границу раздела расплав – вода и скорость этого процесса лимитируется молекулярной диффузией. Согласно экспериментальным данным о молекулярной диффузии воды в водно-альбитовом расплаве [3], диффузионная граница не может распространиться в зону измерения вязкости. Действительно, результаты анализа содержаний воды в водно-альбитовых стеклах, закаленных при давлении 4000 атм, после цикла измерения вязкости не указывают на прирост содержания воды в стеклах по сравнению с такими же образцами, закаленными после операции наплавления.

Необходимо заметить, что первые попытки экспериментальной оценки влияния общего давления на вязкость водосодержащих гранитоидных расплавов были осуществлены в работе [15] для системы обсидиан + H_2O и в работе [12] для системы пегматит + H_2O . Однако авторы указанных работ ограничились качественной оценкой, утверждая незначительное влияние давления на вязкость водосодержащих гранитоидных расплавов до давлений порядка 7 кбар.

Полученный в настоящей работе эффект уменьшения вязкости водно-альбитового расплава постоянного состава с ростом общего давления противоречит известным теоретическим предпосылкам о зависимости вязкости жидкостей от давления [6]. Вероятно, обнаруженное явление связано с изменением структуры водосодержащего расплава постоянного валового состава с ростом давления, в частности в результате изменения соотношения диссоциированной и молекулярной форм растворенной в расплаве воды в пользу последней с ростом давления. Дополни-

ная диссоциация части молекулярной воды будет приводить к соответствующему разрушению алюмокремнекислородного каркаса расплава. С термодинамической точки зрения, подобный эффект может быть связан с показанным в работе [2] увеличением фугитивности воды в водно-альбитовом расплаве постоянного состава при повышении общего давления в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокрис Дж., Блюм Г. Новые проблемы современной электрохимии. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Бэрнэм К.Н. Система $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ — термодинамическая модель водных магм. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975.
3. Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б. Диффузия воды и щелочей в водно-альбитовом расплаве. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI.
4. Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971.
5. Орлова Г.П., Рудницкая Е.С. О взаимодействии воды с силикатным расплавом под давлением. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965.
6. Панченков Г.М. Теория вязкости жидкостей. М.; Л.: Гостехиздат, 1947.
7. Персиков Э.С. Экспериментальное исследование вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Проблемы физики процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1976.
8. Персиков Э.С. Экспериментальное исследование растворимости воды в гранитном расплаве и кинетика установления равновесий в системе: гранитный расплав — вода. — Геол. и геофиз., 1972, 9.
9. Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б. Установка для исследования вязкости и плотности магматических расплавов при высоких давлениях. — В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978.
10. Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б. Экспериментальное исследование вязкости системы гранит + H_2O + HCl при давлениях до 4 кбар. — В кн.: Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Киев: Наукова думка, 1978.
11. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б. Влияние летучих компонентов на вязкость и электропроводность силикатных расплавов. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975.
12. Burnham C.W. Viscosity of water-rich pegmatite melt at high pressure (abstract). — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1963, 76, p. 26–29.
13. Burnham C.W., Davis N.F. The role of H_2O in silicate melts. 1. P - V - T relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - H_2O to 10 kilobars and 1000°C . — Amer. J. Sci., 1971, 270, N 1.
14. Kani K. On the viscosity of silicate rock — forming minerals and igneous rocks. — Proc. Imp. Acad. Tokyo, 1935, 11, p. 334.
15. Shaw H.R. Obsidian — H_2O viscosities at 1000 to 2000 bars in temperature range 700°C to 900°C . — J. Geophys. Res., 1963, 68, N 23.

Л.Л. ПЕРЧУК, М.А. МИШКИН, А.Р. КОТЕЛЬНИКОВ, И.В. ЛАВРЕНТЬЕВА,
А.В. ГИРНИС, К.К. ПОДЛЕССКИЙ, В.Ю. ГЕРАСИМОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА ПОРОД ХАНКАЙСКОГО МАССИВА

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Ханкайский массив расположен в восточной части Монголо-Охотской складчатой области, разделяющей Алданский и Сино-Корейский щиты. Вместе с другими срединными массивами (Буреинским, Мало-Хинганским, Кэнтэйским и др.) он образует здесь фундамент Монголо-Охотской складчатой области (рис. 1). Предполагается, что формирование этих массивов произошло позднее консолидации Алданского и Сино-Корейского щитов и представляло собой дальнейшее наращивание коры континентального типа за счет океанического основания. Судя по радиологическим датировкам, эти события совпали с формированием на Алданском щите нижнепротерозойских метаморфических комплексов в платформенных впадинах типа Субганской. Однако термодинамические условия метаморфизма в это время в пределах Алданского щита и нынешней восточной части территории Монголо-Охотского пояса были существенно различны.

Метаморфические толщи Ханкайского массива выступают на поверхность в виде полосы шириной 40–60 км, протягивающейся почти на 180 км в северо-восточном направлении от бассейна р. Спасовки до правобережья р. Бейцухе. На юге Приморья, на побережье Японского моря среди палеозойских интрузивов гранитоидов и габбро присутствуют блоки и ксенолиты регионально-метаморфизованных пород, сопоставимые с метаморфическими толщами Ханкайского массива [6]. Это позволяет предполагать существование по крайней мере с конца нижнего палеозоя единого кристаллического массива, охватывавшего западную часть современной территории Приморья. Позднее краевые части этого массива были вовлечены в тектонические движения заложившейся восточнее Сихотэ-Алинской геосинклинали.

В настоящее время среди метаморфических толщ Ханкайского массива выделяются два метаморфических комплекса: нижне- и верхнепротерозойский. Эти комплексы соответствуют двум этапам метаморфизма. Ранний проявился в конце нижнего протерозоя, о чем свидетельствуют имеющиеся радиологические датировки: 1650 млн. лет (К-Аг метод [1]), 1517 млн. лет (Rb-Sr метод [3]). Более поздний метаморфизм относится к концу верхнего протерозоя (748 млн. лет, Rb-Sr метод [3]).

Метаморфические образования нижнепротерозойского комплекса представлены иманской и уссурийской сериями [5]. В составе иманской серии, распространенной лишь в северной части Ханкайского массива, выделяются (снизу вверх) ружинская и матвеевская свиты.

Ружинская свита сложена преимущественно мраморами, которые обнажаются в ядрах антиклинальных структур (с. Филино, Матвеевка, Тамга, Глазовка, Ружино и др.). Среди мраморов преобладают диопсид-кальцитовые разности. Форстерит-кальцитовые и кальцит-доломитовые мраморы имеют подчиненное значение. Для диопсид-кальцитовых мраморов характерно присутствие довольно значительного количества силикатных минералов. Из них наиболее часто встречаются диопсид, кварц, калиевый полевошпат, плагиоклаз, тремолит, скаполит, сфен, цоизит, реже флогопит. Прослойки мраморов, обогащенных магнием, содержат примесь форстерита, диопсида и бесцветного флогопита. Для всех разновидностей мраморов характерна примесь графита. Мощность изученной части разреза ружинской свиты более 1000 м.

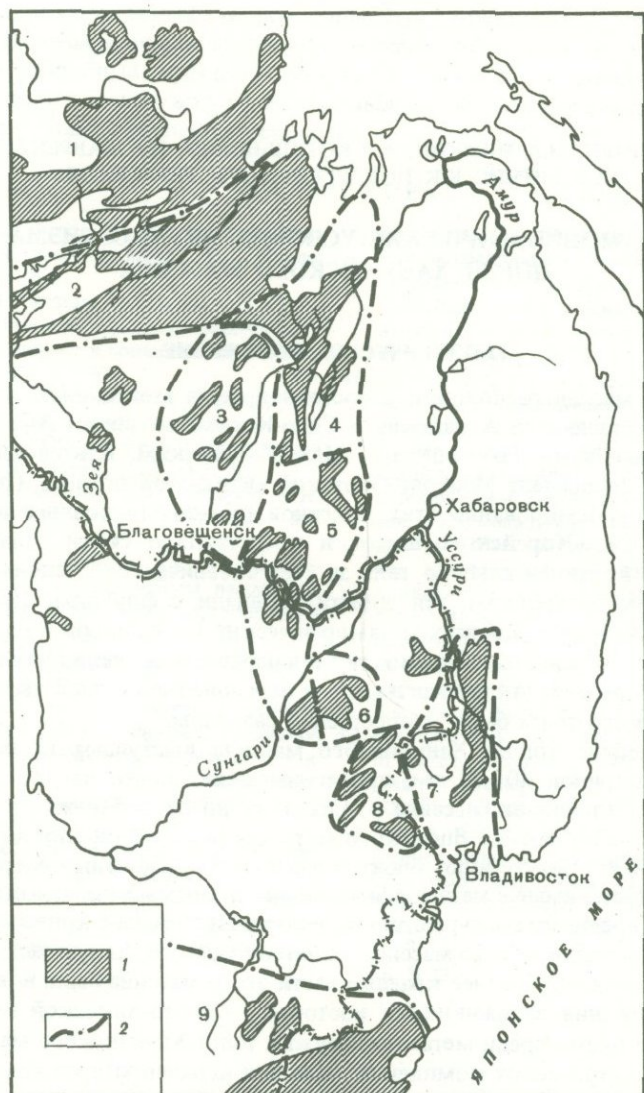


Рис. 1. Схема расположения докембрийских массивов между Алданским и Сино-Корейским щитами (составлена с использованием материалов А.М. Смирнова и А.А. Маракушева)

1 — выходы метаморфических пород; 2 — границы тектонических структур. Цифры на схеме: 1 — Алданский щит; 2 — Джагдинская зона; 3—8 — массивы: 3 — Буреинский, 4 — Дуссе-Алинский, 5 — Мало-Хинганский, 6 — Фэкмуялинский (КНР), 7 — Ханкайский, 8 — Кентейский (КНР); 9 — Сино-Корейский щит

Для матеевской свиты характерно широкое развитие высокоглиноземистых сланцев, гнейсов и различных кварцитов, которые, переслаиваясь, образуют пачки мощностью до нескольких сот метров. Среди высокоглиноземистых сланцев и гнейсов распространены силлиманит-кордиеритовые, силлиманит-кордиерит-гранатовые, силлиманит-гранатовые, кордиерит-биотит-гранатовые, кордиерит-биотитовые, биотит-гранатовые, гранат-кордиерит-жедритовые разности. В окрестностях с. Матеевки в пачках высокоглиноземистых гнейсов распространены горизонты и линзы гиперстен-магнетитовых и фаялитовых кварцитов. В тесной ассоциации с высокоглиноземистыми сланцами и кварцитами находятся гиперстеновые плагиогнейсы (эндербиты), образующие прослойки мощностью до 100—200 м. Мощность разреза свиты 3000—3200 м.

В составе уссурийской серии выделяются (снизу вверх) тургеневская, нахимовская и татьяновская свиты. Тургеневская свита представлена в основном биоти-

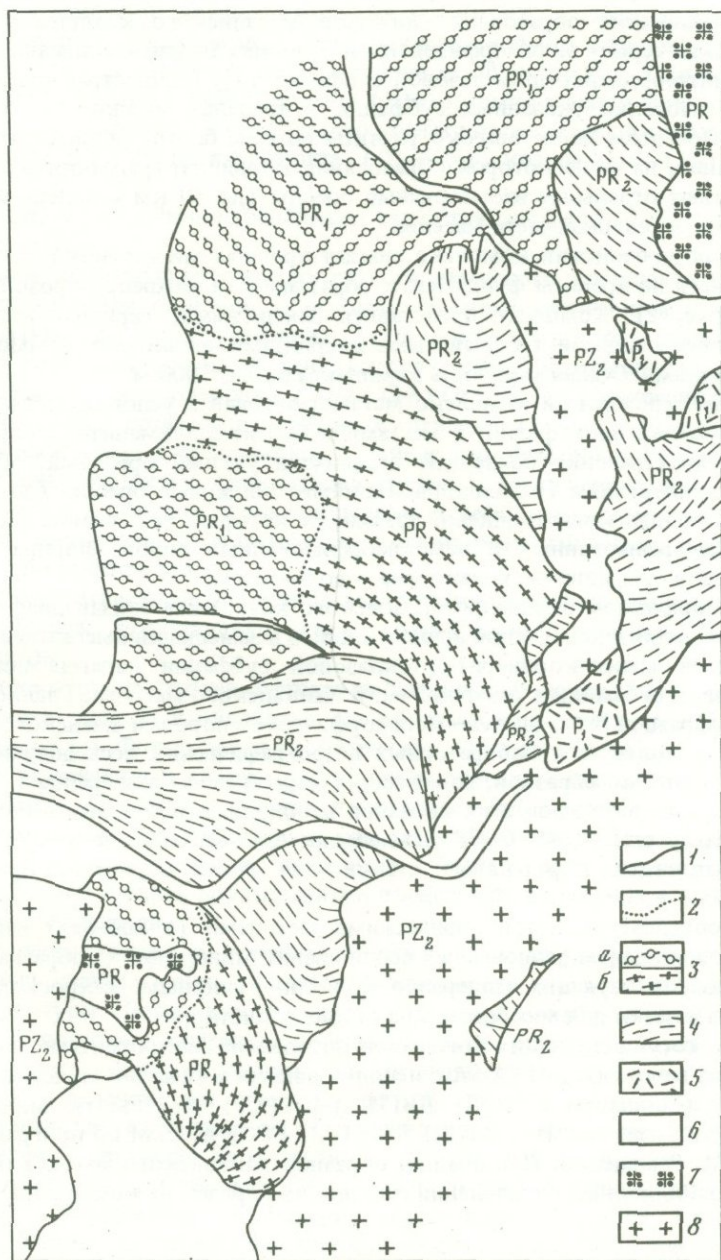


Рис. 2. Схема размещения метаморфических комплексов и метаморфических фаций в северной части Ханкайского массива

1 - границы метаморфических комплексов; 2 - границы метаморфических фаций; 3 - нижнепротерозойский комплекс (иманская серия): а - метаморфические образования гранат-кордиерит-ортоклазовой субфации, б - метаморфические образования биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации; 4 - верхнепротерозойский комплекс; 5 - пермские образования; 6 - четвертичные отложения; 7 - протерозойские граниты; 8 - палеозойские граниты

товыми сланцами и гнейсами. Мощность ее около 4000 м. Нахимовская свита сложена биотитовыми, амфибол-биотитовыми сланцами и гнейсами с маломощными прослоями амфиболитов и мраморов. Мощность около 1000 м. Татьяновская свита состоит в основном из переслаивающихся биотитовых и диопсидовых сланцев. Средняя часть разреза свиты графитонасна. Мощность свиты около 2000 м.

Метаморфические образования нижнепротерозойского комплекса (иманская и уссурийская серии) метаморфизованы в условиях биотит-силлиманит-ортоклазовой и гранит-кордиерит-ортоклазовой субфаций [5]. Распространение метаморфических образований указанных субфаций в пределах массива носит ареальный характер. При этом более широко развиты породы биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации, на фоне которой образования кордиерит-гранат-ортоклазовой субфации слагают отдельные изометричные ореолы (до 30 км в поперечнике), преимущественно в северной части массива.

Верхнепротерозойский комплекс слагает прогибы миогеосинклинального типа, заложившиеся на древнем фундаменте, образованном нижнепротерозойским комплексом (рис. 2). Комплекс представлен слюдястыми, серицитовыми, хлорит-серицитовыми сланцами, графитистыми кварцитами, филлитами, мраморизованными известняками. Общая мощность комплекса около 3000 м.

Верхнепротерозойский комплекс метаморфизован в условиях зеленосланцевой и кварц-мусковитовой фаций, а местами и биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации. Распространение последней ограничено узкими ореолами, обычно тяготеющими к интрузиям гранитоидов. Наиболее обширные ореолы (до 20–30 км) образуют породы зеленосланцевой фации, от которых наблюдаются переходы до слабо метаморфизованных и неметаморфизованных пород. Ширина зон кварц-мусковитовой субфации несколько уже — до 5–10 км.

С метаморфизмом верхнепротерозойского комплекса связан диафторез пород фундамента, особенно наглядно выражающийся в замещении высокотемпературных парагенезисов гранат-кордиерит-ортоклазовой субфации парагенезисами кварц-мусковитовой субфации в северной части Ханкайского массива. Главное внимание при сборе образцов было уделено метаморфическим породам иманского комплекса.

Методика полевых и лабораторных петрографических исследований. Для эффективного отбора образцов, содержащих парагенезисы минералов — термобарометров, просмотр шлифов этих образцов необходимо проводить в полевых условиях. Поэтому в ИЭМ АН СССР механиками А.А. Симаниным и А.К. Зарубиным были изготовлены портативные станки для резки образцов и приготовления шлифов.

После определения петрографическими методами (в шлифах) необходимого парагенезиса и оценки равновесных соотношений минералов из образца проводили отборку сосуществующих минералов под бинокулярным микроскопом и изготавливали таблетки для микрозонда на основе полистирола.

Составы сосуществующих минералов определяли микрорентгеноспектральным анализом на микрозонде JXA-5A с использованием в качестве эталонов природных минералов (стандарты ЛФХМИ ДВГИ АН СССР). Результаты микрозондовой съемки обрабатывали в ИАСУ с ВЦ ДВНЦ АН СССР на ЭВМ по программе, составленной И.М. Романенко. При анализе образцов Ханкайского массива было выполнено около 300 полных определений составов минералов на микрозонде.

ПЕТРОГРАФИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ИМАНСКОГО КОМПЛЕКСА

Среди метаморфических пород иманского комплекса рассмотрены две группы: высокоглиноземистые (бедные кальцием) и пересыщенные кальцием.

Высокоглиноземистые породы. В эту группу входят пересыщенные глиноземом ($Al > 2Ca + Na + K$) сланцы, гнейсы и кварциты, составляющие значительную часть разреза иманского комплекса. Обычно они переслаиваются с биотитовыми сланцами и гнейсами и образуют пачки мощностью до нескольких сот метров. Высокоглиноземистые породы весьма разнообразны по минеральному составу: силлиманит-биотитовые, силлиманит-гранат-биотитовые, силлиманит-гранат-кордиерит-биотитовые, кордиерит-силлиманит-биотитовые, кордиерит-гранатовые и др. Основные минералы (в порядке их распространенности): кварц, биотит, силлиманит, гранат, кордиерит, плагиоклаз, ортоклаз, микроклин, шпинель. Аксессуарные минералы: графит, циркон, рутил, апатит, ортит, магнетит. Содержание кварца изменяется от

90–95 в почти мономинеральных кварцитах до 20–40% в сланцах и гнейсах и практически сводится к нулю в недосыщенных кремнеземом шпинельсодержащих гнейсах. Такие гнейсы изучались нами в районе ст. Филаретовка. Они состоят из плагиоклаза (50%), граната (15%), биотита (20%) и темно-зеленой шпинели (15%).

Довольно часто встречаются существенно гранат-кордиеритовые породы, состоящие из граната (20–30%), кордиерита (40–50%), кварца (10–15%), биотита (5–10%).

В гнейсах плагиоклаз обычно преобладает над ортоклазом (15–20% плагиоклаза, 5–10% ортоклаза).

Парагенезисы высокоглиноземистых сланцев иманского комплекса относятся к двум температурным ступеням – ортоклаз-гранат-кордиеритовой и ортоклаз-биотит-силлиманитовой (андалузитовой). Гранат-кордиерит-ортоклазовая ступень наиболее высокотемпературная для Ханкайского массива, определяющим парагенезисом которой является ассоциация¹ $Alm + Cor + Or + Qz$. Эта равновесная ассоциация устанавливается в гранат-кордиеритовых сланцах и гнейсах к северу и югу от г. Дальнереченска. Нами они изучались в районе сел Матвеевка, Ружино. В зоне перехода от гранат-кордиерит-ортоклазовой ступени к биотит-силлиманит-ортоклазовой наблюдается замещение зерен кордиерита агрегатами игольчатого силлиманита в тесной ассоциации с биотитом; несколько реже наблюдается замещение биотитом и силлиманитом граната.

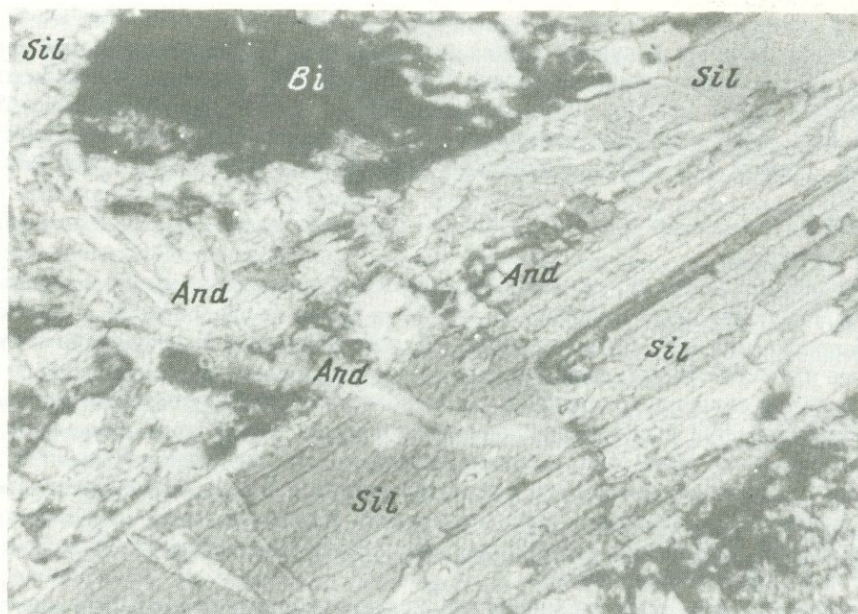
При анализе парагенезисов минералов высокоглиноземистых сланцев и гнейсов наибольший интерес представляют железо-магнезиальные минералы – гранат, кордиерит, биотит.

Гранат широко распространен в гранат-кордиеритовых, гранат-силлиманитовых и других сланцах, гнейсах и кварцитах, где образует зерна светло-розового цвета размером 0,1–0,5 см. Форма зерен изометричная, часто сложно корродированная, с обильными включениями кварца, плагиоклаза, обуславливающими ситовидную структуру граната. Нередко в гнейсах и кварцитах наблюдаются зерна граната, веретенообразно вытянутые параллельно кристаллизационной сланцеватости.

Вторичные изменения гранатов, связанные с более низкотемпературными процессами, выражены в образовании их химической зональности.

Кордиерит часто слагает в кордиерит-биотитовых и кордиерит-биотит-гранат-силлиманитовых сланцах тонкие прослои светло-серого и серого цветов мелкозернистой структуры. Более крупные зерна кордиерита наблюдаются в гранат-кордиеритовых породах, содержащих незначительную примесь кварца, биотита, иногда силлиманита. Зерна кордиерита, достигающие размера 0,5 см, окрашены в светло-серый с зеленоватым оттенком цвет. В шлифе кордиерит бесцветен и часто полисинтетически двойникован. Местами в зернах кордиерита встречаются включения зеленой шпинели. Характерен для кордиерита иманского комплекса большой угол оптических осей, имеющий положительные и отрицательные значения ($2V = \pm 85–89^\circ$). Показатели преломления кордиерита: $N_g = 1,548–1,557$; $N_p = 1,535–1,546$. Кордиерит в гранат-кордиеритовых сланцах и гнейсах при наложении

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Alm* – альмандин; *Am* – амфибол; *An* – анортит; *And* – андалузит; *Bi* – биотит; *Cal* – кальцит; *Cor* – кордиерит; *Cpx* – клинопироксен; *Di* – диопсид; *Dol* – доломит; *Ep* – эпидот; *Fa* – фаялит; *Fsp* – щелочной полевой шпат; *G* – графит; *Gr* – гранат; *Gros* – гроссуляр; *Ilm* – ильменит; *Ky* – кианит; *Mic* – микроклин; *Mt* – магнетит; *Ol* – оливин; *Opx* – ортопироксен; *Pl* – плагиоклаз; *Qz* – кварц; *Sc* – скаполит; *Sil* – силлиманит; *Sp* – шпинель; *Sph* – сфен; *Wol* – волластонит; a_i^r – активность *i*-го компонента в фазе *r*; *a*, *b*, *c* – коэффициенты уравнения теплоемкости; f_i^r/L – летучесть (фугитивность) *i*-го компонента (во флюиде); ΔG – свободная энергия Гиббса; K_D – коэффициент распределения; K_p – константа реакции; P_f – давление флюида; P_i – парциальное давление *i*-го компонента; P_s – давление на твердые фазы; *R* – универсальная газовая постоянная; *S* – энтропия; *t* – температура, °C; *T* – абсолютная температура, °K; V_i^r – парциальный избыточный объем *i*-го компонента; V_0^i – мольный объем *i*-го компонента; V_s – объем твердых фаз; X_i^r – мольная доля *i*-го компонента в фазе *r*; γ_i^* – коэффициент летучести (фугитивности) *i*-го компонента; γ_i^r – коэффициент активности *i*-го компонента в фазе *r*.



Р и с. 3. Андалузит, сосуществующий с силлиманитом в кордиерит-гранат-биотитовом гнейсе; Ханкайский массив, шл. 8-д-1, николи скрещены, увел. 200

низкотемпературных ступеней метаморфизма обычно замещается мелкоигльчатым силлиманитом и биотитом, а также биотитом и мусковитом. В зонах развития диафторитов весьма характерно замещение кордиерита слюдяковой массой — пинитом.

Биотит в породах рассматриваемой группы имеет различный цвет — от светло-коричневого до красно-бурого. Наиболее светлокрашенные биотиты обычно отмечаются в кордиерит-биотитовых гнейсах.

Анализ парагенезисов железо-магнезиальных минералов методом фазового соответствия показал, что Ханкайский массив формировался в условиях низких давлений при сравнительно невысоких температурах. Поэтому следовало ожидать присутствие в породах андалузита, который ранее не наблюдался в этом районе. Тщательный просмотр шлифов дал положительный результат: в шл. 8-д-1 вместе с крупными кристаллами силлиманита нами обнаружены более мелкие кристаллы андалузита (рис. 3). Этот очень важный результат будет использован нами для оценки давления, при котором формировались метаморфические породы Ханкайского массива.

Породы, пересыщенные кальцием. В эту группу входят мраморы и основные кристаллические сланцы, образовавшиеся за счет габброидов, основных эффузивов и мергелей. Карбонатные породы занимают значительный объем в иманском комплексе, где нередко слагают мощные толщи (ружинская свита, мощность около 1000 м). Значительно менее распространены основные кристаллические сланцы, обычно образующие отдельные маломощные послойные тела. В редких случаях устанавливается их секущее положение в отношении вмещающих сланцев и гнейсов. В настоящей работе мы охарактеризуем только мраморы.

Мраморы слагают основную часть разреза ружинской свиты, залегающей в основании иманского комплекса. Пласты мраморов этой свиты мощностью от первых десятков до первых сотен метров переслаиваются с биотитовыми, пироксеновыми и двупироксеновыми гнейсами и сланцами. В верхней части разреза комплекса (матвеевская свита) количество карбонатных пород резко уменьшается, здесь они встречаются в виде отдельных горизонтов мощностью 10–50 м.

Для мраморов характерна примесь графита и силикатных минералов, в одних случаях равномерно рассеянных в массе породы, в других — концентрирующих-

ся в виде прослоев. Мраморы, содержащие более 10% примеси силикатных и других минералов, уже относятся к кальцифирам. Состав карбонатной части мраморов изучали в шлифах, протравленных раствором треххлорного железа. Отношение кальцита к доломиту в этих мраморах колеблется в широких пределах, однако преобладают кальцитовые разности, с содержанием доломита не более 5–10%. Кальцитовые мраморы составляют основную часть карбонатных пород ружинской свиты. Кальцит-доломитовые мраморы (10–90% доломита) обычно образуют отдельные маломощные пласты в верхней части разреза ружинской и в матвеевской свитах.

Из некарбонатных минералов наиболее часто встречаются моноклинный пироксен, волластонит, кварц, плагиоклаз, скаполит, графит, калиевый полевой шпат. В кальцитовых мраморах, насыщенных кремнеземом, присутствие титана обуславливает появление сфена (обычно не более 1–3%), встречающегося в ассоциации с кварцем, плагиоклазом, скаполитом, салитом.

Редкие минералы — шпинель (бесцветная) и турмалин.

С регрессивными стадиями метаморфизма связано появление в мраморах иманского комплекса тремолита, флогопита, серпентина, паргасита, гроссулярового граната.

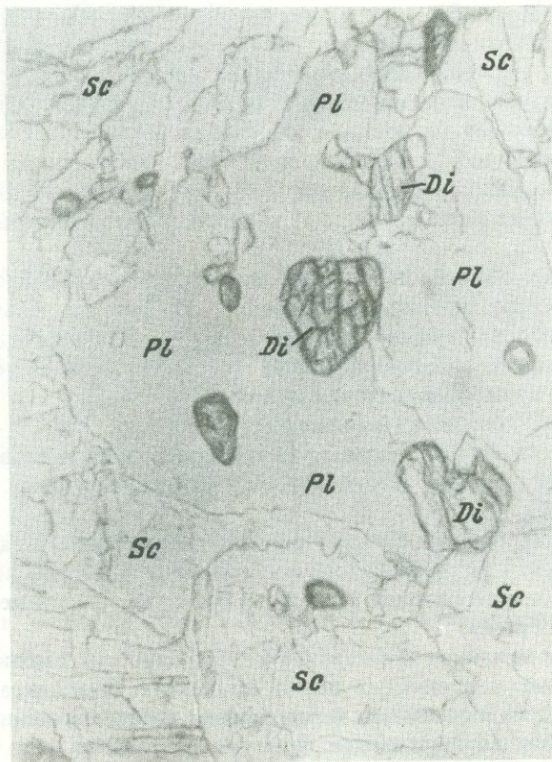
По парагенезисам минералов мраморы иманского комплекса делятся на две группы, относящиеся к различным температурным ступеням, — волластонитсодержащие мраморы (волластонитовая ступень) и безволластонитовые мраморы (кальцит-форстеритовая ступень).

Волластонитовые мраморы представляют собой наиболее высокотемпературную фацию метаморфизма карбонатных пород иманского комплекса. Они имеют полосчатую текстуру, обусловленную чередованием слоев, сложенных кальцитом и салитом, кальцитом и волластонитом. Реже это массивные породы с равномерно распределенными округлыми зернами салита и призматическими кристаллами волластонита. Волластонитовые мраморы наблюдаются в карьерах с. Филино, Пантелеймоновка, Тамги, к северо-востоку от ст. Филаретовки и в других местах. Типичный парагенезис волластонитовых мраморов — $Cal + Wol + Cpx$ (салит). Из кальцит-волластонит-салитового мрамора (обр. 5, карьер в 1 км к востоку от с. Филино) был отобран и химически проанализирован клинопироксен. Анализом установлено следующее содержание компонентов (в вес.%): SiO_2 — 49,07; TiO_2 — 0,40; Al_2O_3 — 2,58; Fe_2O_3 — 7,38; MnO — 0,21; MgO — 7,50; CaO — 22,99; Na_2O — 0,26; K_2O — 0,04; сумма 99,95 (аналитик М.Г. Погорелова, ДВГИ). Кристаллохимическая формула клинопироксена: $(Na_{0,019}Ca_{0,948}) \times X(Mg_{0,430}Fe_{0,305}Fe_{0,213}Al_{0,02}) (Ti_{0,012}Al_{0,096}Si_{1,892}O_6)$. Оптические константы анализированного клинопироксена: $Ng = 1,730$; $Np = 1,702$; $c:Ng = 44^\circ$; $2V = +60^\circ$. Изученный клинопироксен относится к салиту, с общей железистостью 54,6%.

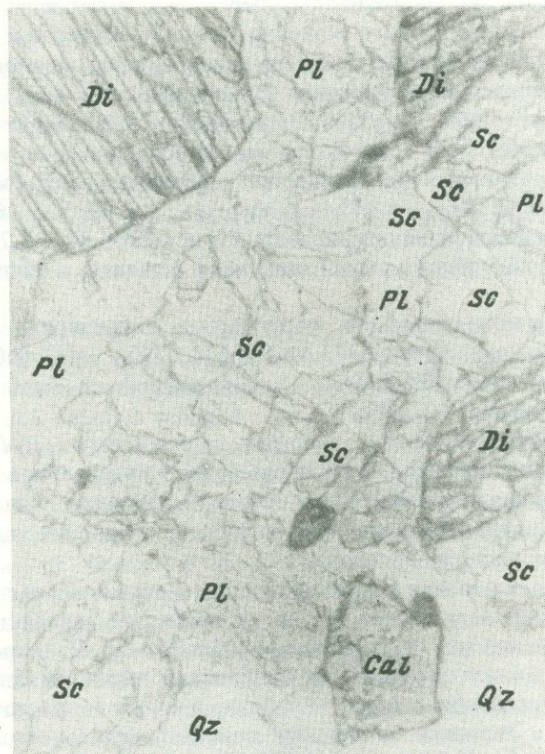
Волластонит в рассматриваемом парагенезисе характеризуется следующими оптическими константами: $Ng = 1,632$; $Np = 1,615$; $2V = -42^\circ$ (обр. 26), что соответствует содержанию около 3% $FeSiO_3$. В кальцитовых мраморах содержание волластонита не превышает 10–20%.

Другой возможный парагенезис с участием волластонита — $Wol + Cpx + Qz$, где кальцит — запрещенный минерал. Этот парагенезис наблюдается в околоскарновых породах, развитых в зонах контакта кальцитового мрамора с жилами аляскитовых и пегматоидных гранитов. Непременным минералом околоскарновых пород является плагиоклаз, а местами и скаполит.

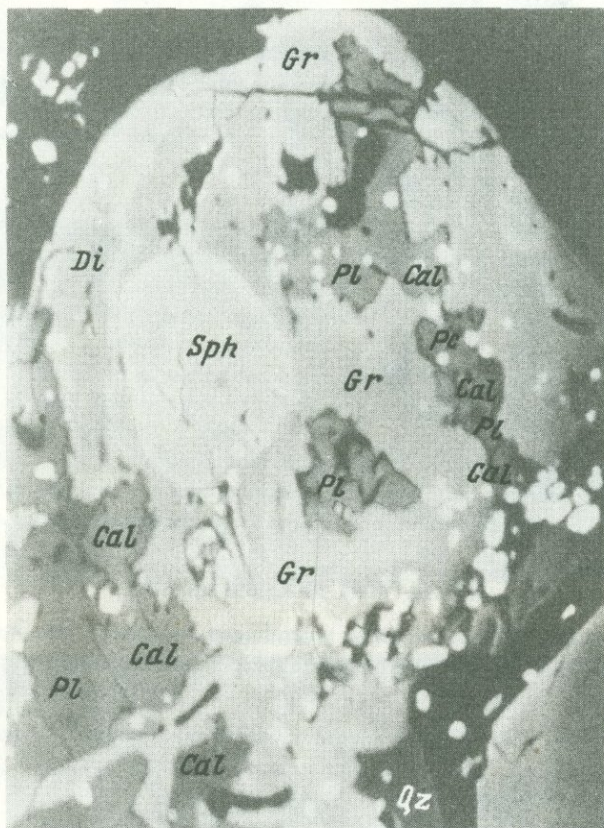
Минеральные парагенезисы с участием оливина в мраморах иманского комплекса встречаются сравнительно редко. Из них в мраморах, относящихся к волластонитовой ступени, отмечен только парагенезис $Cal + Di + Ol$. В кальцит-диопсид-оливиновых мраморах (кальцифирах) моноклинный пироксен значительно более магнезиальный по сравнению с пироксенами из кальцит-волластонитовых, безоливиновых мраморов. Значения оптических констант моноклинного пироксена из этого парагенезиса (обр. К-266; $Ng = 1,702$; $Np = 1,674$; $2V = \pm 57^\circ$) позволяет отнести его к диопсиду с железистостью 11%.



Р и с. 4. Замещение плагиоклаза скаполитом в карбонатно-силикатной породе; обр. Хан-54, без анализатора, увел. 200



Р и с. 5. Замещение скаполита плагиоклазом; обр. Хан-52, без анализатора, увел. 200



Р и с. 6. Соотношения между *Gros*, *An*, *Cal*, *Qz*; обр. Хан-52, снимок сделан на микроскопе в отраженных электронах, увел. 300

Для оливина в обр. К-266 измерено $2V = -72^\circ$, что соответствует составу форстерита с содержанием около 15% фаялитового компонента. Таким образом, в состав рассмотренных парагенезисов *Cal + Wol + Cpx*, *Cal + Di + Ol* входит клинопироксен резко различной железистости.

При понижении температуры метаморфизма кварц становится устойчивым с кальцитом, т.е. образование волластонита не происходит. Этой более низкотемпературной, кальцит-форстеритовой ступени метаморфизма соответствует значительная часть мраморов иманского комплекса. В условиях рассматриваемой ступени сформированы кальцитовые мраморы ружинской свиты, образующие довольно обширные выходы к югу от с. Матвеевки и в других местах. Наиболее распространенный парагенезис мраморов — *Cal + Cpx + Qz*. В обр. 231-3 кальцит-клинопироксенового мрамора, содержащего примесь кварца и плагиоклаза, для клинопироксена измерены: $Ng = 1,726$; $Np = 1,704$; $c:Ng = 43^\circ$; $2V = 62^\circ$, что соответствует содержанию 49% железистого компонента.

В богатых магнем мраморах, образующих отдельные маломощные горизонты в составе матвеевской свиты, установлены парагенезисы с оливином: *Cal + Dol + Ol*. Состав оливина в этих парагенезисах соответствует форстериту с содержанием фаялитовой молекулы 0–10% ($2V = (-74) - (+87)^\circ$, обр. 39-Г, 277-10 и др.).

Из других силикатных минералов, не входящих в рассматриваемую систему $CaO-MgO-SiO_2$, но составляющих местами существенную примесь в безоливиновых кальцитовых мраморах, появляются плагиоклаз, скаполит и калиевый полевой шпат.

Скаполит в кальцитовых мраморах развит по плагиоклазу и калиевому полевому шпату. Реликтовые зрелые имеют характерное зональное строение. Внутренняя

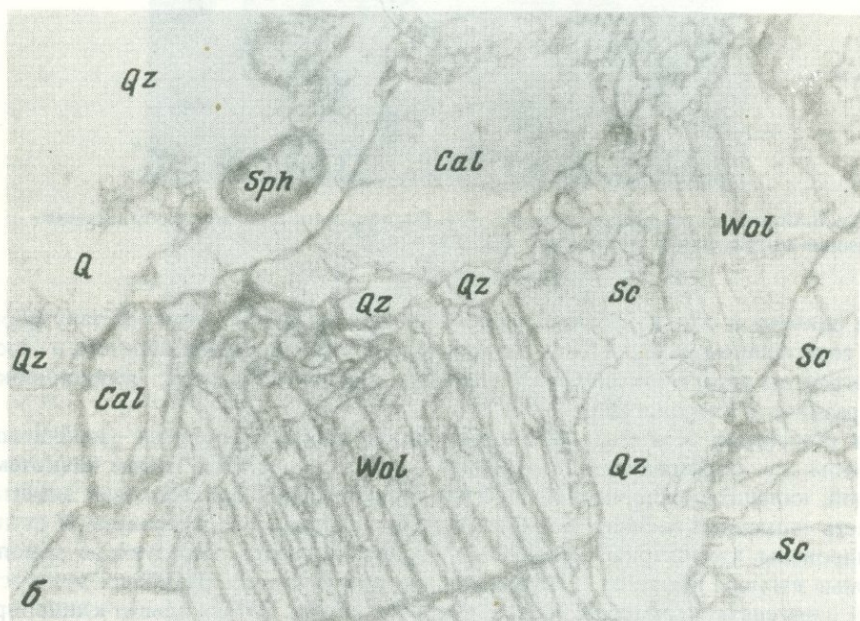
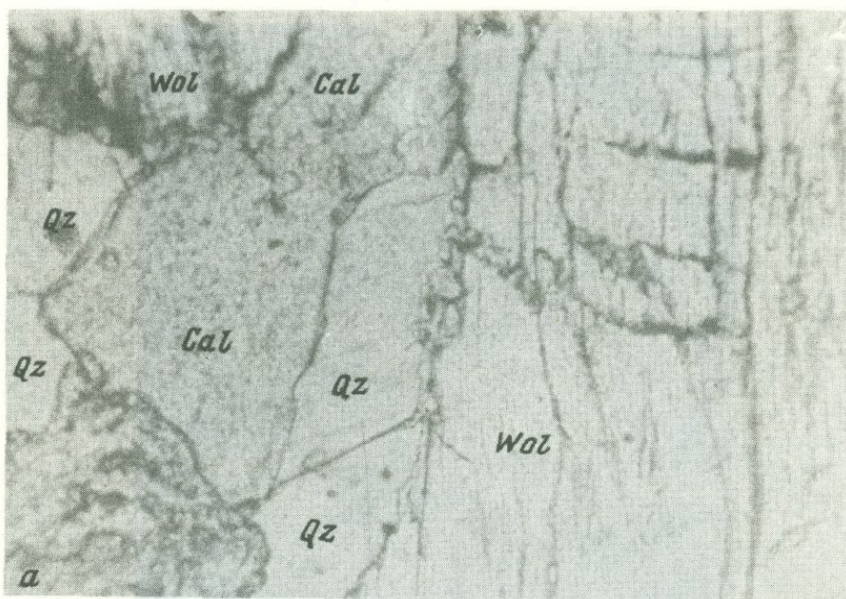


Рис. 7. Взаимоотношения между *Cal*, *Wol*, *Qz* в карбонатно-силикатных породах Ханкайского массива; без анализатора, увел. 200

а – волластонитовый мрамор, обр. Хан-52; *б* – карбонатно-силикатная порода, обр. Хан-78

часть этих зерен обычно сложена кислым плагиоклазом или калиевым полевым шпатом, тогда как внешняя зона образована основным плагиоклазом, находящимся в равновесии со скаполитом. Определения составов плагиоклаза в различных зонах в шл. П-14 показали, что внешняя зона, соприкасающаяся со скаполитом, соответствует лабрадору ($\Delta \alpha = 29^\circ$, № 57), вторая зона сложена олигоклаз-андезином ($\Delta \alpha = 13^\circ$; № 33). Наиболее кислым плагиоклазом сложено ядро, соответствующее альбит-олигоклазу ($\Delta \alpha = -7^\circ$; № 15). Для калиевого полевого

шпата, отмеченного в ассоциации с плагиоклазом и скаполитом, в обр. 5-2 измерены: $\perp (001) \wedge Ng = 86^\circ$; $\perp (001) \wedge Nm = 6^\circ$; $\perp (001) \wedge Np = 86^\circ$; $2V = -68^\circ$.

Обратные структурные взаимоотношения, т.е. с замещением скаполита плагиоклазом, связаны, вероятно, с понижением температуры в регрессивную стадию метаморфизма. При этом образуются характерные венцовые структуры замещения, где зерна скаполита окружены каймой мелких зернышек плагиоклаза. Оптические константы плагиоклаза и скаполита из таких структур замещения описаны ранее [5, с. 59].

Местами в мраморах, вблизи жил аляскитовых и пегматитовых гранатов венцовая кайма анортита, замещающего скаполит (рис. 4), дополняется внешней каймой, сложенной мелкими зернами гроссуляра ($N = 1,796$). Особенно интенсивное замещение скаполита гранатом происходит в зоне скаполит-волластонит-пироксеновых скарнов, развитых на контакте гранитоидных жил с кальцитовыми мраморами.

В обр. Хан-52 скаполит замещается плагиоклазом, образующим венцовые структуры (рис. 5). В нем мы обнаружили крупные каймы гроссуляра, замещающего плагиоклаз, кальцит и кварц (рис. 6).

В пределах волластонитовой зоны обнаружены породы, переходные к кальцит-кварцевой фаши. Они содержат парагенезис $Cal + Wol + Qz$, реакционные соотношения между этими минералами обнаружить не удалось (рис. 7).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В этом разделе мы приводим результаты микросондового анализа сосуществующих минералов из алюмосиликатных и карбонатно-силикатных пород.

Т а б л и ц а 1

Аналитически изученные парагенезисы пород Ханкайского массива

№ обр.	Парагенезис	Анализируемые минералы
Алюмосиликатные породы		
11	$Bi+Cpx+Qz$	Bi, Cpx
15	$Bi+Cor+Gr+Qz+Sil$	Bi, Cor, Gr
22	$Bi+Cor+Gr+Qz+Pl+(Chl \rightarrow Cor)$	Bi, Cor, Gr
23	$Bi+Cor+Gr+Qz+Sil$	Bi, Cor, Gr
24	$Bi+Cor+Gr+Qz+Sil+Pl$	Bi, Cor, Gr
25	$Bi+Cor+Gr+Qz+Sil+Pl$	Bi, Cor, Gr
39	$Ol+Gr+Opx+Qz+Mt+Bi$	Gr, Opx, Ol, Bi
46	$Bi+Gr+Qz+Cor+Sil+(Chl \rightarrow Cor)$	Bi, Gr, Cor
47	$Bi+Gr+Cor+Qz+Sil$	Bi, Gr
58	$Bi+Gr+Cor+Qz+Sil+Fsp+Pl+Ilm$	Bi, Gr, Cor
71	$Bi+Gr+Cor+Qz+Sil+Pl$	Bi, Gr, Cor
73	$Bi+Gr+Cor+Qz+Sil+Fsp+Pl+Ilm$	Bi, Gr, Cor
75	$Cpx+Qz+Pl+Sph+Am+G+Ep+(Bi)$	Am
81	$Bi+Gr+Sp+Qz+Pl+Fsp$	Bi, Gr, Sp
Карбонатно-силикатные породы		
7	$Bi+Cpx+Qz+Pl (+Cal) *$	Bi, Cpx
8	$Bi+Cpx+Qz+Pl (+Cal) *$	Bi, Cpx
9	$Pl+Am+Fsp+Cpx+Qz+Cal+Sph$	Pl, Am, Cpx
13	$Pl+Sc+Fsp+Qz+Cpx+(Am+Cal+Bi+Sph)$	Pl, Sc, Fsp
49	$Pl+Sc+Di+Cal+G$	Pl, Sc
52a	$Pl+Wol+Gros+Sph$	$Pl, Gros$
52b	$Qz+Cal+Wol+Gros+Pl+Sc+Cpx$	Pl, Sc
54	$Pl+Sc+Cpx+Cal+Sph$	Pl, Sc
55	$Pl+Sc+Am+Cpx+Fsp+Cal+G$	Pl, Sc, Am, Cpx, Fsp
65	$Pl+Sc+Cpx+Qz+Cal+G$	Pl, Sc
78	$Pl+Sc+Cpx+Wol+Am+Sph+Bi+G$	Pl, Sc, Cpx

* Прожилки в кальцитовом мраморе.

Т а б л и ц а 2

Результаты химического анализа сосуществующих минералов из пород Ханкайского массива,

Окислы	7		8		9				
	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Am</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Pl₃</i>
SiO ₂	55,736*	37,681	53,375	38,437	53,833	50,085	52,249	48,117	54,314
TiO ₂	0,064	1,414	0,006	1,512	0,079	0,143	0,006	0,006	0,006
Al ₂ O ₃	0,351	11,813	0,142	11,723	0,549	2,654	29,223	32,284	28,136
FeO**	9,273	12,720	11,621	13,839	11,413	5,293	0,121	0,123	0,102
MgO	10,791	13,437	8,678	12,317	9,611	9,923	0,022	0,015	0,013
MnO	0,345	0,204	0,358	0,204	0,254	0,184	0,112	0,051	0,055
CaO	24,243	0,003	23,591	0,003	24,397	13,153	13,153	16,837	11,655
Na ₂ O	0,207	0,126	0,207	0,149	0,101	1,109	3,586	1,782	4,247
K ₂ O	0,021	9,932	0,017	9,613	0,001	0,153	0,114	0,096	0,133
Сумма	101,030	87,060	98,000	87,800	100,240	82,700	98,590	99,310	98,510

* Здесь и далее концентрации окислов в минералах приведены с точностью до третьего знака, что соответствует точности статистической обработки данных, но не их измерения.

** FeO = (Fe₂O₃ + FeO).

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Окислы	22			23			24		
	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
SiO ₂	35,451	47,111	36,532	35,252	47,439	38,616	34,713	48,829	37,510
TiO ₂	3,131	0,236	0,331	3,310	0,006	0,005	3,413	0,024	0,028
Al ₂ O ₃	18,401	32,126	20,271	17,680	30,606	19,787	18,036	32,126	19,539
FeO**	17,203	8,596	33,722	19,265	8,804	36,215	19,705	10,166	34,407
MgO	10,971	7,984	3,792	6,583	5,790	2,901	7,370	6,480	2,953
MnO	0,029	0,094	0,921	0,121	0,136	1,123	0,063	0,087	1,203
CaO	0,003	0,003	1,310	0,003	0,003	1,420	0,003	0,003	1,203
Na ₂ O	0,0983	0,001	0,001	0,118	0,113	0,010	0,077	0,038	0,000
K ₂ O	9,765	0,001	0,001	10,053	0,045	0,012	8,897	0,021	0,001
Сумма	95,052	96,15	96,88	92,39	92,94	100,09	92,277	97,774	96,844

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Окислы	47		49		52			
	<i>Bi</i>	<i>Gr</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Gr</i>
SiO ₂	34,760	37,412	45,511	46,790	42,612	40,771	42,863	37,908
TiO ₂	3,075	0,107	0,006	0,006	0,006	0,008	0,006	0,062
Al ₂ O ₃	17,740	20,706	28,305	33,607	30,801	36,396	36,522	21,984
FeO**	19,481	35,470	0,143	0,068	0,429	0,061	0,092	4,410
MgO	8,769	3,120	0,018	0,019	0,019	0,012	0,002	0,059
MnO	0,040	0,387	0,061	0,066	0,004	0,010	0,048	0,453
CaO	0,003	0,865	20,063	18,951	18,777	19,016	18,621	33,860
Na ₂ O	0,121	0,000	2,320	0,612	2,358	0,582	0,541	0,017
K ₂ O	10,200	0,001	0,113	0,001	0,178	0,016	0,030	0,010
Сумма	94,189	98,080	96,540	100,120	95,180	96,870	98,730	98,763

выполненного на микрозонде "IXA-5A"

11		13				15		
<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Fsp</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Sc</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
51,582	37,886	63,539	44,731	56,788	43,993	33,731	47,539	35,992
0,199	1,151	0,023	0,006	0,006	0,006	3,131	0,006	0,006
1,506	12,348	18,112	33,052	25,641	26,837	18,321	33,431	19,503
9,962	11,647	0,753	0,082	0,060	0,095	19,932	9,273	35,974
10,964	16,634	0,007	0,033	0,003	0,083	5,731	7,324	2,453
0,306	0,099	0,063	0,069	0,067	0,695	0,161	0,175	1,431
24,135	0,063	0,220	16,322	7,160	17,513	0,003	0,003	1,839
0,251	10,074	1,211	1,871	6,673	2,979	0,196	0,0004	0,001
0,023	10,351	15,139	0,045	0,299	0,183	9,332	0,001	0,012
98,930	90,250	99,07	96,21	96,80	92,38	90,54	97,75	97,211

25			39				46		
<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Opx</i>	<i>Ol</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
35,228	48,305	38,430	45,801	29,810	36,820	32,179	33,934	45,083	36,075
2,920	0,006	0,054	0,064	0,005	0,036	3,896	3,550	0,006	0,039
19,549	31,151	19,739	0,300	0,003	18,749	12,250	17,816	30,129	20,029
18,257	9,523	33,310	36,509	54,890	28,271	21,931	19,423	4,458	35,444
7,136	6,884	2,919	8,776	4,731	1,683	7,025	6,858	3,028	3,222
0,101	0,149	0,910	3,590	4,190	8,893	0,562	0,028	0,051	0,670
0,015	0,003	1,340	0,021	0,020	2,059	0,059	0,003	0,003	1,018
0,095	0,000	0,035	0,000	0,017	0,000	0,095	0,088	0,000	0,000
9,568	0,001	0,019	0,045	0,044	0,001	8,049	10,011	0,0012	0,001
92,869	96,022	96,756	95,106	93,710	96,512	86,046	91,711	82,759	96,498

54						55		
<i>Sc</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Am</i>	<i>Cpx</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Sc₁</i>	<i>Or₁</i>	<i>Or₂</i>
46,353	47,529	52,922	40,551	51,047	44,235	43,280	65,376	64,223
0,006	0,006	0,006	0,713	0,098	0,045	0,044	0,123	0,163
27,896	34,260	30,474	10,848	0,600	33,137	24,916	17,778	16,508
0,100	0,090	0,070	22,015	18,273	0,092	0,042	0,002	0,041
0,030	0,023	0,020	5,047	6,173	0,005	0,002	0,002	0,006
0,080	0,068	0,055	0,233	0,363	0,071	0,044	0,004	0,063
19,250	18,170	13,430	11,726	23,243	18,451	18,568	0,039	0,003
2,250	0,912	3,244	0,982	0,074	0,662	2,465	0,556	0,682
0,137	0,006	0,097	1,972	0,001	0,014	0,116	15,888	15,875
96,102	101,060	100,320	94,090	99,872	96,710	89,480	99,760	97,565

Таблица 2 (продолжение)

Окислы	55		58			65	
	<i>Sc</i> ₂	<i>Pl</i> ₂	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl</i>
SiO ₂	47,181	44,809	35,300	48,406	38,098	43,616	46,092
TiO ₂	0,047	0,015	3,238	0,006	0,005	0,029	0,012
Al ₂ O ₃	24,122	32,684	16,905	30,641	19,223	27,925	33,366
FeO**	0,082	0,116	19,382	9,083	36,831	0,311	0,102
MgO	0,002	0,005	6,532	5,474	2,706	0,045	0,006
MnO	0,063	0,070	0,121	0,122	0,992	0,061	0,063
CaO	17,172	18,301	0,003	0,003	1,284	19,462	18,127
Na ₂ O	3,264	0,762	0,104	0,033	0,000	2,225	1,215
K ₂ O	0,280	0,015	10,051	0,001	0,008	0,121	0,036
Сумма	92,210	96,778	91,640	93,770	99,150	93,800	99,020

Таблица 2 (окончание)

Окислы	81			78			H-47/3
	<i>Bi</i>	<i>Gr</i>	<i>Sp</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cor</i>
SiO ₂	35,294	37,144	0,009	42,673	44,645	47,962	44,141
TiO ₂	3,539	1,656	0,017	0,006	0,006	0,086	0,006
Al ₂ O ₃	17,231	17,437	53,240	27,958	31,163	0,796	30,875
FeO**	18,606	33,077	34,436	0,316	0,660	20,165	18,559
MgO	7,907	3,951	2,264	0,038	0,002	4,478	0,122
MnO	0,070	0,687	0,135	0,064	0,437	0,450	0,294
CaO	0,003	0,038	0,007	19,466	18,706	22,713	0,018
Na ₂ O	0,103	0,000	0,000	1,344	0,877	0,090	0,198
K ₂ O	10,022	0,001	0,001	0,112	0,008	0,012	0,036
Сумма	92,780	93,990	90,110	91,980	96,500	96,750	94,250

В табл. 1 представлены парагенезисы минералов в алюмосиликатных и карбонатных породах. В алюмосиликатных породах преобладает парагенезис *Gr + Cor + Bi + Qz + Sil*, для которого достаточно уверенно могут использоваться диаграммы фазового соответствия [8, 11]. Среди карбонатно-силикатных пород подобраны парагенезисы с *Wol, Cal, Qz*, а также *Pl + Sc + Wol + Qz + Cal, An + Cros + Cal + Qz + Wol*, по которым достаточно уверенно можно оценить фугитивность углекислоты. Эвлизитовая ассоциация (см. табл 1) содержит парагенезис *Fa + Mt + Qz*, позволяющий оценить f_{O_2} в процессе метаморфизма.

Таблица 3

Кристаллохимические формулы минералов, сосуществующих в метаморфических породах

Ион	7		8		9				
	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Am</i>	<i>Pl</i> ₁	<i>Pl</i> ₂	<i>Pl</i> ₃
Si	2,058	3,167	2,060	3,223	2,030	8,280	2,401	2,221	2,479
Ti	0,001	0,072	0,000	0,095	0,002	—	0,000	0,000	0,000
Al	0,015	1,170	0,006	1,158	0,024	0,510	1,583	1,756	1,513
Al ^{VI}	—	0,337	—	0,382	—	—	—	—	—
Al ^{IV}	—	0,832	—	0,776	—	—	—	—	—

71			73			75	
<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Am₁</i>	<i>Am₂</i>
35,275	49,583	37,256	33,395	46,224	35,715	51,042	52,745
3,679	0,006	0,005	3,115	0,006	0,039	0,113	0,118
17,418	31,991	19,960	17,281	32,293	20,968	2,427	2,848
19,951	9,226	38,059	17,870	8,720	33,303	16,201	17,164
6,255	5,813	2,558	9,582	9,024	4,382	11,702	9,788
0,121	0,122	1,021	0,044	0,133	0,804	0,573	0,490
0,003	0,003	1,012	0,003	0,003	1,237	11,734	11,173
0,112	0,040	0,000	0,124	0,033	0,000	0,093	0,165
10,133	0,003	0,012	9,828	0,001	0,001	0,117	0,100
92,950	96,780	99,880	91,240	96,420	96,450	94,002	94,590

В табл. 2 приведены результаты микронзондовых определений концентраций элементов в минералах, пересчитанных на окислы. Содержание летучих (H_2O , F_2 , SO_3 , S_2 , CO_2 и др.) не определялось. Поэтому сумма окислов в соответствующих минералах равна 90–92%, что хорошо согласуется с оценкой средних сумм в эталонах. В качестве примера приведем сравнение данных химического и рентгенохимического анализов эталонного диопсида:

Окислы	Химический анализ	Рентгенохимический анализ	Окислы	Химический анализ	Рентгенохимический анализ
SiO_2	51,00	51,02	MnO	0,12	0,15
TiO_2	0,54	0,53	CaO	18,09	19,14
Al_2O_3	7,37	7,16	Na_2O	1,84	1,93
FeO	3,58	3,14	K_2O	0,11	0,01
MgO	16,36	15,28	С у м м а	99,01	98,36

В последнем столбце табл. 2 приведен состав чисто железистого кордиерита из контактового роговика (Черные горы, южнее Ханкайского массива). Этот кордиерит ассоциирует с *Qz*, *And*, *Mt*. Гранат в шлифе не обнаружен. Анализ выполнен непосредственно в шлифе. Кордиерит представляет интерес как самый железистый из известных в литературе.

В табл. 3 приведены результаты пересчета анализов на кристаллохимические формулы соответствующих минералов. Расчет осуществлялся на ЭВМ "Наири" по программам, алгоритмы которых изложены в более ранних работах [9, 12].

Ханкайского массива

11		13				15		
<i>Срх</i>	<i>Bi</i>	<i>Or</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Sc</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
1,969	3,017	2,974	2,137	2,620	6,977	2,845	4,946	3,013
0,005	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000	0,198	0,000	0,000
0,067	1,158	0,999	1,861	1,394	5,023	1,821	4,099	1,923
0,037	0,176	—	—	—	—	0,666	3,045	—
0,030	0,982	—	—	—	—	1,154	1,053	—

Таблица 3 (продолжение).

Ион	7		8		9				
	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Am</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Pl₃</i>
Fe ²⁺	0,285	0,892	0,374	0,969	0,359	0,730	0,004	0,004	0,003
Mg	0,593	1,682	0,449	1,538	0,540	2,440	0,001	0,001	0,000
Mn	0,010	0,014	0,011	0,014	0,008	—	0,004	0,001	0,002
Ca	0,958	0,000	0,975	0,000	0,985	2,320	0,647	0,832	0,569
Na	0,014	0,020	0,015	0,024	0,007	0,360	0,319	0,159	0,378
K	0,001	1,064	0,000	1,028	0,000	0,020	0,006	0,005	0,007
O	—	10,735	—	10,849	—	22,000	—	—	—
OH	—	1,264	—	1,150	—	2,000	—	—	—

Таблица 3 (продолжение)

Ион	22			23			24		
	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
Si	2,750	4,973	3,015	2,918	5,168	3,104	2,825	5,088	3,103
Ti	0,182	0,018	0,020	0,205	0,000	0,000	0,208	0,001	0,001
Al	1,682	3,996	1,971	1,724	3,929	1,874	1,729	3,944	1,905
Al ^{VI}	0,433	2,969	—	0,642	3,097	—	0,554	3,032	—
Al ^{IV}	1,249	1,027	—	1,082	0,831	—	1,175	0,911	—
Fe ²⁺	1,114	0,757	2,323	1,331	0,800	2,430	1,338	0,884	2,376
Mg	1,268	1,255	0,466	0,811	0,939	0,347	0,893	1,005	0,363
Mn	0,001	0,008	0,064	0,008	0,012	0,076	0,004	0,007	0,084
Ca	0,000	0,000	0,115	0,000	0,000	0,122	0,000	0,000	0,106
Na	0,014	0,000	0,000	0,018	0,023	0,001	0,012	0,007	0,000
K	0,966	0,000	0,000	1,061	0,006	0,001	0,923	0,002	0,000
O	10,530	—	—	11,053	—	—	10,733	—	—
OH	1,469	—	—	0,946	—	—	1,266	—	—

Таблица 3 (продолжение)

Ион	46			47		49		52	
	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Gr</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl</i>	<i>Sc</i>	
Si	2,826	5,349	3,013	2,785	3,052	6,928	2,151	6,480	
Ti	0,222	0,000	0,002	0,185	0,006	0,000	0,000	0,000	
Al	1,748	4,212	1,971	1,675	1,990	5,072	1,820	5,520	
Al ^{VI}	0,574	3,561	—	0,461	—	—	—	—	
Al ^{IV}	1,173	0,650	—	1,214	—	—	—	—	
Fe ²⁺	1,350	0,441	2,471	1,303	2,415	0,018	0,002	0,055	
Mg	0,850	0,535	0,400	1,047	0,379	0,005	0,001	0,005	
Mn	0,001	0,005	0,047	0,002	0,026	0,009	0,002	0,001	
Ca	0,000	0,000	0,091	0,000	0,075	3,272	0,933	3,062	
Na	0,014	0,000	0,000	0,018	0,000	0,685	0,054	0,695	
K	1,063	0,000	0,000	1,042	0,000	0,018	0,000	0,037	
O	10,923	—	—	10,679	—	—	—	—	
OH	1,076	—	—	1,320	—	—	—	—	

11		13				15		
<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Or</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Sc</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
0,317	0,774	0,029	0,003	0,002	0,010	1,403	0,805	2,514
0,623	1,973	0,000	0,002	0,000	0,010	0,720	1,135	0,305
0,009	0,006	0,002	0,002	0,002	0,010	0,011	0,015	0,101
0,986	0,005	0,011	0,835	0,353	2,974	0,000	0,000	0,164
0,018	0,011	0,109	0,173	0,596	0,915	0,032	0,000	0,000
0,001	1,051	0,903	0,002	0,017	0,038	1,003	0,000	0,001
-	10,405	-	-	-	-	10,944	-	-
-	1,594	-	-	-	-	1,055	-	-

25			39			
<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Opx</i>	<i>Oi</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>
2,853	5,114	3,153	0,989	1,026	3,096	2,858
0,177	0,000	0,003	0,001	0,000	0,002	0,260
1,865	3,886	1,908	0,007	0,000	1,858	1,282
0,719	3,000	-	-	-	-	0,141
1,146	0,885	-	-	-	-	1,141
1,234	0,841	2,281	0,658	1,578	1,985	1,626
0,861	1,085	0,356	0,282	0,242	0,210	0,929
0,006	0,013	0,063	0,065	0,122	0,633	0,042
0,001	0,000	0,117	0,000	0,000	0,185	0,005
0,014	0,000	0,005	0,000	0,001	0,000	0,016
0,988	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,911
10,934	-	-	-	-	-	10,459
1,065	-	-	-	-	-	1,540

52			54		55			
<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Gr</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Am</i>	<i>Cpx</i>	<i>Pl₁</i>
1,954	2,006	2,930	7,029	2,158	2,386	6,610	2,001	2,110
0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,090	0,002	0,001
2,055	2,014	2,002	4,971	1,833	1,618	2,090	0,027	1,863
0,010	0,021	1,933	-	-	-	0,700	-	-
2,045	1,993	0,069	-	-	-	1,390	-	-
0,002	0,003	0,284	0,009	0,003	0,002	3,000	0,598	0,003
0,000	0,001	0,006	0,005	0,001	0,001	1,230	0,360	0,000
0,000	0,001	0,029	0,009	0,002	0,002	-	0,012	0,002
0,976	0,933	2,803	3,105	0,883	0,648	2,050	0,976	0,942
0,054	0,049	0,002	0,619	0,080	0,283	0,310	0,005	0,061
0,000	0,001	-	0,027	0,000	0,005	0,410	0,000	0,000
-	-	-	-	-	-	22,000	-	-
-	-	-	-	-	-	2,000	-	-

Таблица 3 (продолжение)

Ион	55					58		
	<i>Sc</i> ₁	<i>Or</i> ₁	<i>Or</i> ₂	<i>Sc</i> ₂	<i>Pl</i> ₂	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
Si	7,150	2,727	3,044	7,492	2,134	2,953	5,221	3,106
Ti	0,006	0,005	0,005	0,006	0,000	0,203	0,000	0,000
Al	4,850	1,259	0,922	4,508	1,834	1,666	3,894	1,846
Al ^{VI}	—	—	—	—	—	0,619	3,116	—
Al ^{IV}	—	—	—	—	—	1,047	0,778	—
Fe ²⁺	0,006	0,000	0,001	0,010	0,004	1,353	0,818	2,507
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,814	0,879	0,328
Mn	0,006	0,000	0,002	0,009	0,002	0,008	0,011	0,068
Ca	3,283	0,002	0,000	2,917	0,933	0,000	0,000	0,112
Na	0,788	0,064	0,062	1,004	0,070	0,016	0,006	0,000
K	0,025	1,217	0,959	0,056	0,000	1,072	0,000	0,000
O	—	—	—	—	—	11,070	—	—
OH	—	—	—	—	—	0,929	—	—

Таблица 3 (окончание)

Ион	75		81			78			H-47/3
	<i>Am</i> ₁	<i>Am</i> ₂	<i>Bi</i>	<i>Gr</i>	<i>Sp</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cor</i>
Si	7,820	8,000	2,885	3,145	0,000	6,767	2,149	1,974	4,996
Ti	—	—	0,217	0,105	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Al	0,460	0,510	1,659	1,739	1,985	5,233	1,767	0,038	4,118
Al ^{VI}	0,280	—	0,545	—	—	—	—	0,012	3,114
Al ^{IV}	0,180	—	1,114	—	—	—	—	0,026	1,003
Fe ²⁺	2,070	2,178	1,269	2,338	0,909	0,038	0,026	0,692	1,753
Mg	2,670	2,216	0,962	0,498	0,106	0,009	0,000	0,274	0,020
Mn	0,080	0,063	0,004	0,049	0,003	0,010	0,017	0,015	0,028
Ca	1,920	1,819	0,000	0,003	0,000	3,307	0,964	1,001	0,002
Na	0,027	0,048	0,016	0,000	0,000	0,419	0,081	0,007	0,043
K	—	—	1,044	—	0,000	0,019	0,000	0,000	0,005
O	22,000	22,000	10,926	—	—	—	—	—	—
OH	2,000	2,000	1,073	—	—	—	—	—	—

Таблица 4

Параметры состава минералов, сосуществующих в метаморфических породах Ханкайского

<i>X_i</i>	7		8		9				
	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Cpx</i>	<i>Am</i>	<i>Pl</i> ₁	<i>Pl</i> ₂	<i>Pl</i> ₃
<i>X</i> ₁	0,674	0,653	0,571	0,613	0,600	0,770	—	—	—
<i>X</i> ₂	0,666	0,649	0,563	0,610	0,595	0,770	—	—	—
<i>X</i> ₃	0,012	0,005	0,013	0,005	0,008	0,000	—	—	—
<i>X</i> ₄	0,001	0,027	0,000	0,037	0,002	0,000	—	—	—

65		71			73		
<i>Sc</i>	<i>Pl</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
6,838	2,144	2,922	5,182	3,034	2,739	4,883	2,958
0,001	0,000	0,216	0,000	0,000	0,192	0,000	0,002
5,162	1,829	1,700	3,939	1,915	1,670	4,019	2,046
-	-	0,622	3,121	-	0,410	2,902	2,004
-	-	1,078	0,817	-	1,260	1,117	0,042
-	0,003	1,379	0,804	2,587	1,223	0,769	2,302
0,038	0,000	0,771	0,904	0,310	1,170	1,420	0,540
0,009	0,002	0,008	0,010	0,070	0,003	0,010	0,056
3,268	0,903	0,000	0,000	0,088	0,000	0,000	0,109
0,670	0,109	0,017	0,008	0,000	0,019	0,006	0,000
0,000	0,002	1,070	0,000	0,001	1,028	0,000	0,000
-	-	11,067	-	-	10,582	-	-
-	-	0,932	-	-	1,471	-	-

В табл. 4 приведены параметры составов сосуществующих минералов. Величины мольных долей компонентов определяются следующими формулами:

$$X_1 = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}}; \quad X_2 = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}}; \quad X_3 = \frac{\text{Mn}}{\text{Mn} + \text{Fe} + \text{Mg}};$$

$$X_4 = \frac{\text{Ti}}{\text{Ti} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}}; \quad X_5 = \frac{\text{Al}^{\text{VI}}}{\text{Al}^{\text{VI}} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti}}; \quad X_6 = \frac{\text{Al}^{\text{IV}}}{\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Si}};$$

$$X_7 = \frac{\text{Al}^{\text{IV}}}{\text{Al}^{\text{IV}} + \text{Fe}^{3+}}; \quad X_8 = \frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Fe}^{3+}}; \quad X_9 = \frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti} + \text{Si}};$$

$$X_{10} = \frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}}; \quad X_{11} = \frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Na}}; \quad X_{12} = \frac{\text{Na}}{\text{Na} + \text{Ca} + \text{K}};$$

$$X_{13} = \frac{\text{Na}}{\text{Na} + \text{K}}; \quad X_{14} = \frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}^{2+}}; \quad X_{15} = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}};$$

$$X_{16} = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}^{2+} + \text{Ca}}.$$

Приведенных данных достаточно для оценки внешних условий метаморфизма пород Ханкайского массива.

массива

11		13				15		
<i>Срх</i>	<i>Bi</i>	<i>Or</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Sc</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
0,662	0,718	-	-	-	-	0,339	0,584	0,108
0,655	0,716	-	-	-	-	0,337	0,580	0,104
0,010	0,002	-	-	-	-	0,005	0,007	0,034
0,006	0,025	-	-	-	-	0,092	0,000	0,000

Таблица 4 (продолжение)

X_i	7		8		9				
	Cpx	Bi	Cpx	Bi	Cpx	Am	Pl_1	Pl_2	Pl_3
X_5	0,000	0,112	0,000	0,127	0,000	0,000	—	—	—
X_6	0,000	0,208	0,000	0,194	0,000	0,000	—	—	—
X_9	0,005	0,167	0,002	0,165	0,008	0,043	—	—	—
X_{10}	0,983	0,000	0,983	0,000	0,992	0,859	0,663	0,834	0,596
X_{11}	0,984	0,012	0,984	0,009	0,992	0,866	0,669	0,839	0,601
X_{12}	0,015	0,018	0,015	0,023	0,007	0,133	0,328	0,159	0,395
X_{13}	0,936	0,018	0,948	0,023	0,993	0,947	0,979	0,965	0,979
X_{14}	0,519	0,000	0,539	0,000	0,521	0,423	—	—	—
X_{16}	0,321	0,649	0,268	0,610	0,285	0,444	—	—	—

Таблица 4 (продолжение)

X_i	22			23			24		
	Bi	Cor	Gr	Bi	Cor	Gr	Bi	Cor	Gr
X_1	0,532	0,623	0,167	0,378	0,539	0,125	0,400	0,532	0,132
X_2	0,531	0,621	0,163	0,377	0,536	0,121	0,399	0,529	0,128
X_3	0,000	0,004	0,022	0,003	0,007	0,026	0,001	0,004	0,029
X_4	0,760	0,009	0,007	0,095	0,000	0,000	0,093	0,000	0,000
X_5	0,144	0,592	0,508	0,214	0,638	0,412	0,184	0,614	0,414
X_6	0,312	0,171	0,254	0,270	0,138	0,013	0,293	0,151	0,013
X_9	0,240	0,362	0,250	0,246	0,382	0,239	0,247	0,360	0,243
X_{10}	0,000	0,464	—	0,000	0,011	—	0,000	0,031	—
X_{11}	0,016	0,589	—	0,013	0,014	—	0,021	0,041	—
X_{12}	0,015	0,323	—	0,017	0,783	—	0,012	0,710	—
X_{13}	0,015	0,603	—	0,017	0,792	—	0,012	0,733	—
X_{14}	0,000	0,000	0,038	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,036
X_{16}	0,531	0,620	0,156	0,377	0,535	0,116	0,399	0,529	0,124

Таблица 4 (продолжение)

X_i	46			47		49		
	Bi	Cor	Gr	Bi	Gr	Sc	Pl	Sc
X_1	0,386	0,547	0,139	0,445	0,135	—	—	—
X_2	0,386	0,545	0,137	0,444	0,134	—	—	—
X_3	0,000	0,005	0,016	0,001	0,009	—	—	—
X_4	0,100	0,000	0,000	0,078	0,002	—	—	—
X_5	0,191	0,783	0,406	0,153	0,414	—	—	—
X_6	0,293	0,108	0,013	0,303	0,013	—	—	—
X_9	0,249	0,399	0,249	0,239	0,252	—	—	—
X_{10}	0,000	0,677	—	0,000	—	0,823	0,944	0,807
X_{11}	0,018	—	—	0,013	—	0,827	0,944	0,815
X_{12}	0,013	—	—	0,017	—	0,172	0,055	0,183
X_{13}	0,013	—	—	0,017	—	0,974	0,998	0,949
X_{14}	0,000	0,000	0,030	0,000	0,026	—	—	—
X_{16}	0,386	0,544	0,133	0,444	0,130	—	—	—

11		13				15		
<i>Cpx</i>	<i>Bi</i>	<i>Or</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Sc</i>	<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>
0,037	0,058	-	-	-	-	0,222	0,608	0,504
0,015	0,245	-	-	-	-	0,288	0,175	0,254
0,022	0,165	-	-	-	-	0,260	0,372	0,244
0,980	0,005	0,010	0,825	0,365	0,757	0,000	0,610	-
0,981	0,319	0,091	0,828	0,372	0,765	0,008	0,805	-
0,018	0,010	0,107	0,171	0,616	0,233	0,030	0,147	-
0,943	0,010	0,108	0,984	0,971	0,960	0,030	0,378	-
0,510	0,002	-	-	-	-	0,000	0,000	0,053
0,321	0,715	-	-	-	-	0,337	0,580	0,099

25			39			
<i>Bi</i>	<i>Cor</i>	<i>Gr</i>	<i>Opx</i>	<i>Ol</i>	<i>Gr</i>	<i>Bi</i>
0,410	0,563	0,135	0,300	0,133	0,096	0,363
0,409	0,559	0,132	0,280	0,124	0,074	0,357
0,003	0,006	0,023	0,065	0,062	0,223	0,016
0,084	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,100
0,239	0,607	0,425	0,002	0,598	0,414	0,047
0,286	0,147	0,013	0,010	0,520	0,013	0,285
0,266	0,355	0,245	0,003	0,000	0,238	0,183
0,001	0,715	-	0,281	-	-	0,006
0,080	1,000	-	-	-	-	0,255
0,014	0,000	-	-	-	-	0,017
0,014	0,000	-	-	-	-	0,017
0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,061	0,001
0,409	0,559	0,126	0,280	0,124	0,069	0,356

52			54		55			
<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Gr</i>	<i>Sc</i>	<i>Pl₁</i>	<i>Pl₂</i>	<i>Am</i>	<i>Cpx</i>	<i>Pl₁</i>
-	-	0,023	-	-	-	0,291	0,376	-
-	-	0,021	-	-	-	0,291	0,371	-
-	-	0,092	-	-	-	0,000	0,012	-
-	-	0,011	-	-	-	0,021	0,002	-
-	-	0,856	-	-	-	0,277	0,036	-
-	-	0,023	-	-	-	0,174	0,014	-
-	-	0,380	-	-	-	0,162	0,009	-
0,946	0,948	-	0,828	0,916	0,691	0,740	0,994	0,938
0,947	0,950	-	0,834	0,916	0,695	0,869	0,994	0,939
0,052	0,049	-	0,165	0,083	0,302	0,112	0,005	0,060
0,982	0,964	-	0,958	0,995	0,980	0,431	0,991	0,986
-	-	0,896	-	-	-	0,326	0,499	-
-	-	0,002	-	-	-	0,196	0,185	-

Таблица 4 (продолжение)

X_i	55					58		
	Sc_1	Or_1	Or_2	Sc_2	Pl_2	Bi	Cor	Gr
X_1	—	—	—	—	—	0,375	0,518	0,115
X_2	—	—	—	—	—	0,374	0,514	0,113
X_3	—	—	—	—	—	0,003	0,006	0,023
X_4	—	—	—	—	—	0,093	0,000	0,000
X_5	—	—	—	—	—	0,206	0,645	0,399
X_6	—	—	—	—	—	0,261	0,129	0,021
X_9	—	—	—	—	—	0,238	0,359	0,235
X_{10}	0,445	0,001	0,000	0,733	0,929	0,000	0,046	—
X_{11}	0,445	0,037	0,002	0,744	0,929	0,015	0,047	—
X_{12}	0,107	0,050	0,061	0,252	0,069	0,015	0,934	—
X_{13}	0,787	0,050	0,061	0,947	0,987	0,015	0,980	—
X_{14}	—	—	—	—	—	0,000	0,000	0,037
X_{16}	—	—	—	—	—	0,373	0,514	0,108

Таблица 4 (окончание)

X_i	75		81			78			H-47/3
	Am_1	Am_2	Bi	Gr	Sp	Sc	Pl	Cpx	Cor
X_1	0,563	0,504	0,431	0,175	0,104	—	—	0,283	0,011
X_2	0,554	0,498	0,430	0,172	0,104	—	—	0,279	0,011
X_3	0,017	0,014	0,002	0,017	0,003	—	—	0,015	0,015
X_4	—	—	0,097	0,036	0,000	—	—	0,002	0,000
X_5	0,035	—	0,181	0,401	—	—	—	0,012	0,633
X_6	0,023	—	0,278	0,013	—	—	—	0,012	0,167
X_9	0,035	0,039	0,237	0,220	—	—	—	0,012	0,377
X_{10}	0,985	0,963	0,000	0,969	—	0,922	0,921	0,992	0,042
X_{11}	0,985	0,973	0,015	—	—	0,922	0,921	0,992	0,047
X_{12}	0,015	0,027	0,015	—	—	0,078	0,078	0,007	0,854
X_{13}	1,000	1,000	0,015	—	—	1,000	0,994	0,919	0,893
X_{14}	0,285	0,290	0,000	0,001	—	—	—	0,502	0,001
X_{16}	0,396	0,354	0,430	0,172	—	—	—	0,138	0,011

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАМОРФИЗМА

Температура. Оценку температуры минеральных равновесий в метаморфических породах Ханкайского массива осуществляли на основе диаграмм фазового соответствия — биотит-гранатового, кордиерит-гранатового, амфибол-пироксенового и биотит-клинопироксенового минералогических термометров [8, 10, 17]. Результаты определения температур равновесий приведены в табл. 5, расхождения в оценках температуры для одного и того же образца по различным диаграммам лежат в пределах точности разработанных вариантов термометров. Составы минералов близки к среднестатистическим составам сосуществующих минералов, на основе которых созданы эти термометры [8]. Вместе с тем для матвеевской свиты значения весьма близки, так что среднее значение определяется как $617 \pm 25^\circ\text{C}$ (см. табл. 5).

65		71			73		
Sc	Pl	Bi	Cor	Gr	Bi	Cor	Gr
-	-	0,358	0,529	0,107	0,488	0,648	0,190
-	-	0,357	0,525	0,104	0,488	0,645	0,186
-	-	0,003	0,006	0,023	0,001	0,004	0,019
-	-	0,100	0,000	0,000	0,080	0,000	0,000
-	-	0,207	0,644	0,494	0,136	0,568	0,408
-	-	0,269	0,136	0,269	0,315	0,186	0,013
-	-	0,242	0,363	0,241	0,238	0,362	0,258
0,830	0,889	0,000	0,036	-	0,000	0,046	-
0,830	0,891	0,014	0,039	-	0,013	0,047	-
0,170	0,107	0,016	0,889	-	0,018	0,934	-
-	0,980	0,016	0,924	-	0,018	0,980	-
-	-	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000	0,036
-	-	0,357	0,525	0,101	0,488	0,645	0,179

В большинстве случаев X_{Mg}^{Gr} характеризуют в табл. 5 краевые части зерен гранатов с наиболее низкой магнизиальностью. Вместе с тем химическая зональность в гранатах Ханкайского массива очень сложная: профили через зерна, как правило, асимметричны даже в пределах одного полированного образца, приготовленного для микрозондового анализа. Это видно на примерах, приведенных на рис. 8. Нередко неравномерное распределение компонентов наблюдается даже в пределах одной зоны данного кристалла. При этом состав граната индифферентен к составам контактирующих с ним фаз.

В двух случаях удалось определить состав включений (минералов-узников) в центральных зонах граната. Кордиерит в центральной части зерна граната (см. рис. 8) имеет магнизиальность 0,556, что дает температуру (при $X_{Mg}^{Gr} = 0,17$) около 690°C , т.е. на 80°C выше, чем температура, приведенная в табл. 5. Такая же температура фиксируется по биотит-гранатовому термометру для обр. 81 из ружинской свиты. Следовательно, можно предполагать, что ранний метаморфизм на Ханкайском массиве протекал при температуре 680°C и выше. Еще более высокое значение температуры определяется по биотит-гранатовому парагенезису из ружинской свиты [5, с. 35]: $X_{Mg}^{Bi} = 473$; $X_{Mg}^{Gr} = 0,277$; $t \approx 790^{\circ}\text{C}$ (обр. 49). Нам не удалось

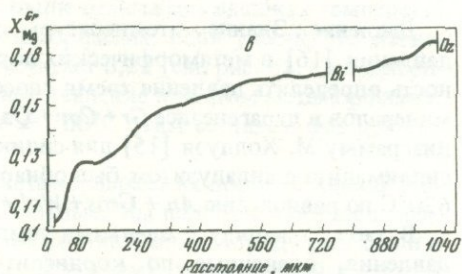
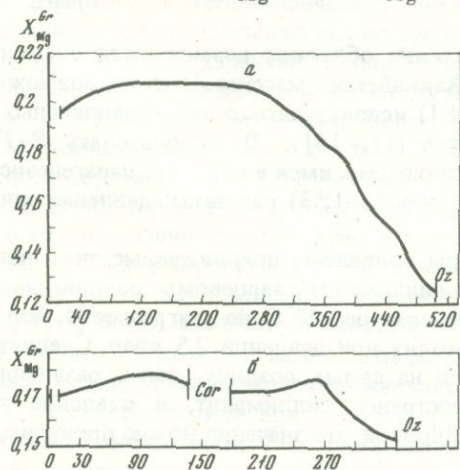


Рис. 8. Три профиля через зерна граната, иллюстрирующие асимметричное распределение $Mg/(Fe + Mg)$ отношения независимо от состава контактирующего минерала

a — обр. 58, по 50 точкам через 10 мкм; *б* — обр. 58, по 20 точкам через 15 мкм; *в* — обр. 81, по 50 точкам через 20 мкм

Таблица 5

Оценка температуры минеральных равновесий в алюмосиликатных породах Ханкайского

№ обр.	X_2^{Bi}	X_2^{Cor}	X_2^{Gr}	$\ln K_D^{Bi-Gr}$	$\ln K_D^{Cor-Gr}$	$\ln \frac{X_2^{Bi}}{X_2^{Gr}}$	$\ln \frac{X_2^{Cor}}{X_2^{Gr}}$
15	0,337	0,580	0,104	1,477	2,476	1,176	1,719
22	0,531	0,621	0,163	1,760	2,130	1,181	1,338
23	0,377	0,536	0,121	1,481	2,127	1,136	1,488
24	0,399	0,529	0,128	1,509	2,035	1,137	1,419
25	0,409	0,559	0,132	1,515	2,120	1,131	1,443
46	0,386	0,545	0,137	1,376	2,021	1,036	1,381
47	0,444	0,565	0,134	1,641	2,128	1,198	1,439
58	0,374	0,514	0,113	1,545	2,116	1,197	1,515
71	0,357	0,525	0,104	1,565	2,254	1,233	1,619
73	0,488	0,645	0,186	1,428	2,073	0,965	1,244
81	0,430	—	0,172	1,290	—	0,918	—

* Пределы вариации: 1 — X_2^{Bi} ; 2 — X_2^{Cor} ; 3 — X_2^{Gr} ; 4 — вес. % CaO в Gr; 5 — вес. % MnO в Gr.

установить такие составы *Bi* и *Gr* на новом этапе исследований. Однако столь высокотемпературный ранний метаморфизм не исключен на Ханкайском массиве. Диафорез, по-видимому, в нем связан с гранитизацией, не проявившейся в пределах иманского комплекса в явном виде.

Значения температуры $\sim 570^\circ\text{C}$, определенные в некоторых кордиерит-гранат-биотитовых гнейсах (см. табл. 5), не случайны. Они отражают условия еще более низкотемпературного диафореза. Минералогически это выразилось в развитии магнезиального биотита по эвлизитам и актинолитовой роговой обманки — по карбонатно-силикатным породам. В таких случаях обычен интервал температуры $550\text{--}570^\circ\text{C}$. Так, в эвлизите обр. 39, найденного вблизи с. Матвеевки, по биотит-гранатовому равновесию $t = 550^\circ\text{C}$. Температуры $550\text{--}570^\circ\text{C}$ устанавливаются по амфибол-пироксеновым парагенезисам из карбонатно-силикатных пород вблизи г. Дальнереченск (обр. 55,9; см. табл. 1, 4).

Все же преобладающая температура равновесий в иманском комплексе варьирует в пределах $600\text{--}650^\circ\text{C}$. Она фиксируется не только *Cor + Gr + Bi* ассоциациями. Такие же значения устанавливаются для трех пироксен-биотитовых парагенезисов (см. табл. 1, 4):

№ обр.	X_{Mg}^{Bi}	X_{Mg}^{Cpx}	$t, ^\circ\text{C}$
7	0,649	0,666	650
11	0,716	0,655	625
8	0,610	0,563	600

Давление. Знание температуры существенно облегчает возможности оценки давления [16] в метаморфических породах Ханкайского массива. Имеется возможность определить давление тремя способами: 1) использовать составы равновесных минералов в парагенезисе *Gr + Cor + Qz + Sil ± Or* [11, 15]; 2) использовать *P-T* диаграмму М. Холдюза [15] для силикатов глинозема, имея в виду, что парагенезис силлиманита с андалузитом был обнаружен в обр. 8-д-1; 3) рассчитать давление при 620°C по равновесию *An + Gros + Wol + Qz*.

В табл. 5 наряду с оценками температуры приведены приближенные значения давления, оцененные по кордиерит-гранат-силлиманит-кварцевому равновесию. Они в среднем составляют 3,5 кбар. При температуре 620°C , по диаграмме М. Холдюза [16], фазовый переход *Sil ↔ And* происходит при давлении 2,5 кбар. Следует еще раз отметить, что андалузит появляется на самых поздних этапах развития Ханкайского массива. Повсеместно распространен силлиманит, и давление в 3,5 кбар представляется более устойчивым. Впрочем, это значение можно проверить независимыми расчетами.

t, °C		Пределы вариаций параметров состава*				
Gr-Bi	Gr-Cor	1	2	3	4	5
625	570	0,335-0,341	0,564-0,585	0,100-0,107	1,84	1,43
570	620	0,512-0,534	0,601-0,620	0,128-0,166	1,31	0,92
625	600	0,369-0,384	0,535-0,542	0,117-0,128	1,42	1,12
630	620	0,386-0,411	0,518-0,543	0,122-0,133	1,20	1,20
625	610	0,400-0,419	0,532-0,590	0,131-0,133	1,34	0,91
650	620	0,377-0,392	0,510-0,592	0,127-0,142	1,02	0,67
600	-	0,426-0,452	-	0,126-0,143	0,87	0,39
610	610	0,366-0,383	0,508-0,525	0,111-0,118	1,28	0,99
600	600	0,350-0,364	0,509-0,544	0,104-0,105	1,01	1,02
650	630	0,485-0,493	0,614-0,623	0,180-0,190	1,23	0,80
675	-	0,425-0,433	-	0,161-0,184	0,03	0,69

Используя данные табл. 6, можно рассчитать равновесие $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:

$$G_T^0 + RT \ln \frac{a_{An}^{Pl}}{(a_{Gros}^{Gr})^3} + P_s \Delta V_s = 0, \quad (1)$$

где $a_i^r = \gamma_i X_i^r$ — активность компонента i в фазе r ; γ_i — коэффициент его активности. Для этого необходимо найти парагенезис $Gros + Qz + Wol + An$. Такой парагенезис был обнаружен в обр. 52, состоящем из прослоев несколько различного минерального состава (см. табл. 1). Однако в светлых прослоях повсеместно сосуществуют названные минералы, и нередко они встречаются в сростках (см. рис. 7). В соответствии с результатами химического анализа минералов (см. табл. 2) в гранате и в плагиоклазе рассчитаны: $X_{An}^{Pl} = 0,95$, $X_{Gros}^{Gr} = 0,97$. Полагая, что при найденных составах Pl и Gr твердые растворы этих минералов близки к идеальным (или же, что соотношение коэффициентов активностей близко к единице), находим из (1) величину P_s :

$$P_s = \frac{\Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{X_{An}^{Pl}}{(X_{Gros}^{Gr})^3} \right]}{\Delta V_s} = - \frac{-2747,3 - 1,987 \cdot 900 \cdot 0,04}{0,7807} = 3611 \text{ бар.}$$

Это значение близко к полученному по равновесию $Gr-Cor$.

Диафорез в метаморфических комплексах, как правило, происходит при понижении не только температуры, но и давления. Выше отмечалась высокая температура ($t > 680^\circ\text{C}$), характерная для раннего метаморфизма. Если учесть, что магнетизальность граната в отдельных частях зерен достигает 0,22 (см. рис. 8), а кордиерита — 0,62, то несложно реставрировать первичное давление при этом метаморфизме. По диаграммам фазового соответствия при $t \sim 700^\circ\text{C}$ этим составам фаз должно соответствовать давление 6–7 кбар.

Таковы теоретические оценки давления в метаморфических породах Ханкайского массива. Однако существуют и экспериментальные. Мы подобрали образец гнейса (обр. 58) с хорошо изученными соотношениями минералов. Породу растирали и в пропорции 3:1 помещали в золотую ампулу ($d = 3 \text{ мм}$) со шавелевой кислотой $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Заваренную ампулу помещали в золотую ампулу большего диаметра ($d = 5 \text{ мм}$), в которую засыпали буфер $Fa + Mt + Qz$, соответствующий по f_{O_2} условиям формирования эвлизитов Ханкайского массива.

Опыты проводили при температуре 700°C и давлении 4 кбар. В нашу задачу входило определение $P-T$ параметров, при которых не происходит какое-либо изменение в составах равновесных фаз: очевидно, что вблизи равновесия реакция

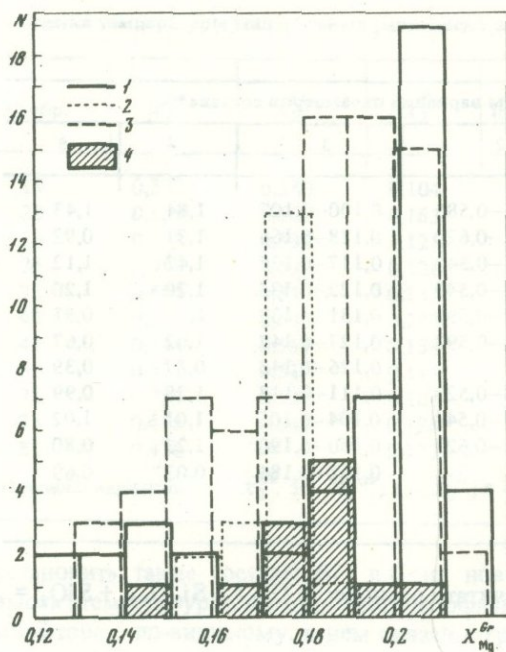


Рис. 9. Распределение магниальностей в гранатах из обр. 58

1 — линии соответствуют профилю на рис. 8,а; 2 — то же, на рис. 8,б; 3 — распределение в дискретных обломках граната (76 измерений); 4 — распределение X_{Mg}^{Gr} после опыта при 700°C и 4 кбар

$Cor \neq Gr + Sil + Qz$ осуществляться не будет. В то же время при давлении больше равновесного Cor должно стать меньше, а его состав окажется более магниальным. При меньшем давлении должны наблюдаться обратные соотношения.

Состав кордиерита после опыта находился в пределах $0,6 < X_{Mg} < 0,642$. Вариация состава граната после опыта показана на гистограмме (рис. 9) (заштрихованное поле). Сопоставление с составами граната до опыта показывает, что после опыта несколько сузился диапазон вариаций, особенно за счет железистой области. Однако

пик на гистограмме строго совпадает с пиком, полученным по дискретным (растертым) обломкам зерен граната. Это свидетельствует о том, что существенных изменений в породе при заданных $P-T-P_{CO_2}-f_{O_2}$ параметрах не произошло, хотя намечается некоторая тенденция к смещению состава граната в магниальную область, т.е. температура опыта несколько выше, чем температура природного равновесия.

Расчет флюидного режима при формировании метаморфических пород Ханкайского массива включает определение летучестей кислорода, H_2O , CO_2 , а также оценку возможного состава метаморфического флюида. Методы расчета фугитивностей летучих компонентов на основе минеральных равновесий неоднократно обсуждались в литературе [11, 15, 18, 14].

Если принять, что $P_{fl} = P_s$, то химический потенциал любого летучего компонента i , участвующего в данной реакции, имеет очень простое выражение:

$$\mu_i = RT \ln f_i = \int_i^{P_i = P_{fl}} V_i dP_i = \Delta G_T^0 + \Delta V_s P_{fl}, \quad (2)$$

откуда

$$f_i = \exp \left[\frac{\Delta G_T^0 + \Delta V_s P_{fl}}{RT} \right]. \quad (3)$$

По этой формуле мы рассчитали фугитивность кислорода, H_2O , CO_2 , используя данные по парагенезисам минералов, их термодинамическим свойствам и $P-T$ параметрам метаморфизма.

Летучесть кислорода. Эвлизиты, залегающие в иманском комплексе Ханкайского массива, сложены весьма информативными парагенезисами (см. табл. 1, № 39). Используя константы минералов из табл. 6, можно рассчитать летучесть кислорода по формуле (3) в приложении к реакции:

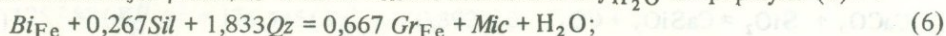


Без особой погрешности можно принять твердый раствор оливина за идеальный. Тогда расчетная формула будет иметь такой вид:

$$-\ln f_{O_2} = \frac{\Delta G_T^0 + 6RT \ln \frac{1}{X_{Fe}^{Ol}} + \Delta V_s P_s}{RT} = \frac{-85613,63 + 6(1,987 \cdot 900 \ln \frac{1}{0,867}) + 0,428 \cdot 3500}{1,987 \cdot 900} = -46,178. \quad (5)$$

Отсюда находим $\lg f_{O_2}^I = -20,05$ бар.

Легучесть воды. В породах Ханкайского массива широко распространена ассоциация $Bi + Sil + Qz + Gr + Fsp$. Средний состав биотита из этих парагенезисов соответствует кристаллохимической формуле $KFe_{1,176}Mg_{0,824}Al_{1,8}Si_{2,9}O_{10}(OH)_2$. Молярная доля пирропа в гранате $X_{Mg}^{Gr} = 0,136$. Исходя из этих составов, можно записать минимальную реакцию и на ее основе вычислить $\ln f_{H_2O}$ по формуле (3):



$$\ln f_{H_2O} = \frac{-\left(\Delta G_T^0 + 2RT \ln \frac{a_{Fe}^{Gr}}{a_{Fe}^{Bi}} + \Delta V_s P\right)}{RT} \quad (7)$$

В табл. 6 константы железистого биотита соответствуют глиноземистости $X_{Al}^{Bi} = 0,265$. К этой величине очень близка глиноземистость ханкайского биотита с $X_{Mg}^{Bi} = 0,412$, $X_{Al}^{Bl} = 0,2686$. Активность железистого компонента в биотите равна 0,595 (вычислено из диаграммы фазового соответствия $Bi + Gr$ при $625^\circ C$ [15]), $V_{Bi}^{Fe} = 3,762$ кал/бар (при $X_{Mg} = 0,412$ мы использовали уравнение $V^{Fe} \approx V_0^{Fe} + (\partial V_{Bi}^e / \partial X_{Mg}^{Bi})$, где $V^e = 0,478 X_{Mg}^{Bi} (1 - X_{Mg}^{Bi})$, выведенный в работе [8]. Гранат — идеальный твердый раствор, так что в уравнении (7) $a_{Fe}^{Gr} = X_{Fe}^{Gr}$. Используя константы из табл. 6, находим:

$$f_{H_2O}^I = \exp\left(-\frac{-11146 + 1331 - 2234}{1,987 \cdot 898}\right) = 856 \text{ бар.}$$

Таблица 6

Термодинамические константы некоторых минералов [2, 4]

Вещество, минерал	V^0 , кал/бар	ΔG_{298}^0 , ккал	S , кал/град	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
O_2	—	—	49,00	7,16	1,0	-0,4
H_2O	—	-54,641	45,11	7,3	2,46	—
CO_2	—	-94,261	51,07	10,57	2,10	-2,06
CH_4	—	-12,127	44,49	5,65	11,44	-0,46
H_2	—	0	31,195	6,52	0,78	0,12
CO	—	-32,781	47,219	6,60	1,20	—
Qz	0,542	-204,64	9,88	11,22	5,31	—
Sil	1,1927	-583,296	23,07	39,07	8,14	-10,92
Ky	1,054	-584,169	20,02	41,05	6,98	-12,46
And	1,2316	-583,780	22,29	41,24	6,26	-12,32
Fa	1,1088	-329,32	34,7	36,51	9,36	-6,7
Bi_{Fe}^*	3,7121	-1211,673	98,68	123,17	4,24	-43,47
Alm	2,7551	-1184,448	81,36	107,82	12,19	-32,27
$Gros$	2,9948	-1496,450**	65,31	100,75	13,38	-20,99
An	2,409	-956,925	48,4	64,42	13,7	-16,89
Cal	0,88274	-269,980	22,2	24,98	5,24	-6,2
Wol	0,9544	-369,415	19,6	26,64	3,6	-6,52
Mt	1,0641	-243,15	36,03	21,88	48,20	—
Mic	2,5984	-892,474	53,26	63,83	12,9	-17,05

* Наши данные для биотита с формулой $KFe_2Al_{1,8}Si_{2,9}O_{10}(OH)_2$.

** Уточнение на 0,7 ккал сделано нами.

При $P = 3500$ бар и $t \approx 625^\circ\text{C}$ коэффициент фугитивности равен 0,566 [4]. При $f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 856$ бар и найденной $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{*\text{fl}} = 0,566$ [4] получаем $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 1513$ бар (идеальная газовая смесь), т.е. $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 0,432$.

Летучесть углекислоты оценивали по устойчивой ассоциации $\text{Cal} + \text{Wol} + \text{Qz}$ в карбонатно-силикатных породах:



$$f_{\text{CO}_2} = \exp\left[-\frac{\Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s}{RT}\right]. \quad (9)$$

По данным табл. 6 $\Delta G_T^0 = -11187$ кал, $\Delta V_s P_s = -1649$ кал. Поэтому при 625°C $f_{\text{CO}_2} = 1331,089$ бар.

По справочным данным [4], при $P_{\text{fl}} = 3500$ бар, $t = 625^\circ\text{C}$ $\gamma_{\text{CO}_2}^{*\text{fl}} = 3,513$; в случае идеальной газовой смеси $P_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} = 378,9$ бар, т.е. $X_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} = 0,108$.

Сумма парциальных давлений H_2O и CO_2 равна $P_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} + P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 1511 + 379 = 1890$ бар, т.е. $X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{CO}_2} = 0,54$. Следовательно остальная часть флюида приходится на долю иных газов, таких, как CH_4 , N_2 , CO , H_2 и др.

Есть еще один способ оценки состава флюида: расчет газовых равновесий в присутствии графита. Он менее точный, но дает возможность в первом приближении определить $\lg f_{\text{O}_2}$ и содержание во флюиде таких газов, как метан, водород, окись углерода.

В ряде карбонатно-силикатных пород, в том числе и в обр. 52, содержится графит. Если принять, что флюид состоит из H_2O , CO_2 , H_2 , CO , CH_4 , O_2 , то, используя модель идеальной газовой смеси, можно рассчитать мольные доли этих газов на основе их термодинамических свойств (см. табл. 6, коэффициенты фугитивности по [4]).

Для карбонатно-силикатных пород мы определили $X_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} = 0,108$. На основе реакций:



легко рассчитать, что при $t = 620^\circ\text{C}$, $P = 3,5$ кбар $\lg f_{\text{O}_2} = 19,944$, $X_{\text{CO}}^{\text{fl}} = 0,0013$. Для газовой фазы можно записать три уравнения с тремя неизвестными:

$$X_{\text{CH}_4}^{\text{fl}} + X_{\text{H}_2}^{\text{fl}} + X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 0,892; \quad (12)$$



$$K_p^{(13)} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{O}_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{(13)}}{RT}\right); \quad (15)$$

$$K_p^{(14)} = \frac{f_{\text{CH}_4}}{f_{\text{H}_2}^2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{(14)}}{RT}\right). \quad (16)$$

Логарифмируем уравнения (15) и (16):

$$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot P_{\text{fl}} + \lg X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} - \lg \gamma_{\text{H}_2}^* \cdot P_{\text{fl}} - \lg X_{\text{H}_2}^{\text{fl}} - 1/2 \lg f_{\text{O}_2} = \frac{\Delta G_T^{(13)}}{2,303}; \quad (17)$$

$$\lg \gamma_{\text{CH}_4}^* \cdot P_{\text{fl}} + \lg X_{\text{CH}_4}^{\text{fl}} - 2 \lg \gamma_{\text{H}_2}^* \cdot P_{\text{fl}} - 2 \lg X_{\text{H}_2}^{\text{fl}} = -\frac{\Delta G_T^{(14)}}{2,303}. \quad (18)$$

Подставляя значения $\Delta G_T^{(13)}$, $\Delta G_T^{(14)}$, P_{fl} , $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^*$, $\gamma_{\text{CH}_4}^*$, $\gamma_{\text{H}_2}^*$, можно получить соотношения между водой и водородом:

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} / X_{\text{H}_2}^{\text{fl}} = 176,95; \quad (19)$$

метаном и водородом:

$$X_{\text{CH}_4}^{fl} / (X_{\text{H}_2}^{fl})^2 = 1257,88. \quad (20)$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (12), получаем уравнение второй степени с одним неизвестным ($X_{\text{H}_2}^{fl}$):

$$1257,88 (X_{\text{H}_2}^{fl})^2 + 176,945 (X_{\text{H}_2}^{fl}) - 0,892 = 0. \quad (21)$$

Решая (21), получаем $X_{\text{H}_2}^{fl} = 0,0048$. Подстановкой в (20) и (19) находим $X_{\text{CH}_4}^{fl} = 0,029$; $X_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} = 0,859$. Эта величина $X_{\text{H}_2\text{O}}^{fl}$ значительно превышает оценку содержания воды по реакции (6). Вместе с тем $X_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} = 0,859$ лучше соответствует статистическим данным по режиму воды при метаморфизме [18, 14]. Видимо, термодинамические данные для минералов — участников реакции (6) недостаточно точны. Привлекает внимание хорошая сходимости значений f_{O_2} , полученных при расчете разных реакций — (4) и (10).

ВЫВОДЫ

1. Детально изучены алюмосиликатные и карбонатно-силикатные породы Ханкайского кристаллического массива. В гнейсах массива впервые обнаружен андалузит.

2. Проведены рентгенохимические (микронзондовые) определения составов сосуществующих минералов в этих породах.

3. По составам равновесных минералов методом фазового соответствия оценены температура ($620 \pm 25^\circ\text{C}$) и давление ($3,5 \pm 0,5$ кбар).

4. Методом термодинамического расчета соответствующих реакций определены мольные доли и летучести компонентов в метаморфическом флюиде.

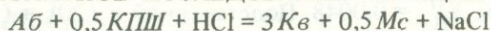
5. Доказано, что гнейсы Ханкайского массива претерпели диафторез, связанный, по-видимому, с протерозойскими гранитами. Первичные термодинамические параметры соответствовали гранулитовой фазии метаморфизма: $t \geq 680^\circ\text{C}$, $P > 4$ кбар.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беляевский Н.А., Громов Ю.Я.* Геология Приморского края. М.: Госгеолтехиздат, 1955.
2. *Карнов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А.* Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976.
3. *Леликов Е.П., Мишкина И.В., Милов Н.П.* Новые данные о возрасте метаморфических пород Ханкайского массива. — В кн.: Геология и магматизм Дальнего Востока. Владивосток: ДВГИ ДВНЦ АН СССР, 1977.
4. *Мельник Ю.П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев: Наукова думка, 1972.
5. *Мишкин М.А.* Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. М.: Наука, 1969.
6. *Мишкин М.А., Леликов Е.П., Овчарек Э.С.* Новые данные о метаморфических породах побережья Японского моря в Южном Приморье. — Докл. АН СССР, 1970, 190, № 6.
7. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960.
8. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970.
9. *Перчук Л.Л.* Сосуществующие минералы. Л.: Недра, 1971.
10. *Перчук Л.Л.* Минеральные равновесия и проблемы термо- и барометрии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, ч. 1, вып. 1.
11. *Перчук Л.Л.* Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973.
12. *Перчук Л.Л.* Парагенезисы и химические анализы сосуществующих минералов. М.: Наука, 1976.
13. *Перчук Л.Л.* Термометрия и барометрия минеральных равновесий (теоретический аспект и приложение). — В кн.: Проблемы биоминеральной геотермометрии. Свердловск: ИГиГ УНЦ АН СССР, 1976.
14. *Перчук Л.Л.* Режим воды и углекислоты при метаморфизме и гранитизации. — В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
15. *Перчук Л.Л., Зырянов В.Н., Лаврентьева И.В.* и др. Термометрия минеральных равновесий. — В кн.: Труды советских геологов на 26 сессии МГК. М., 1980.
16. *Holdaway M.J.* Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. — Amer. J. Sci., 1971, 271, N 2.
17. *Perchuk L.L.* Thermodynamic regime of metamorphic processes. — In: Energetics of geological processes. N.Y.: Springer-Verlag, 1977.
18. *Perchuk L.L.* Gas-mineral equilibria and a possible geochemical model of the Earth's interior. — Phys. Earth a. Planet. Inter., 1976, 13.

А.Ф. РЕДЬКИН

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА:



Экспериментальное изучение реакций гидролиза представляет собой трудную задачу. Это связано с тем, что в области низких температур ($< 350^\circ\text{C}$) реакции идут в слабокислой среде, и для получения заметного сдвига реакции по твердым фазам необходим либо большой объем раствора, либо применение рН буфера. Поэтому использование общеизвестной методики определения равновесия рентгенофазовым методом анализа [2] применительно к реакциям гидролиза в низкотемпературной области может привести к значительным погрешностям эксперимента [4].

Наиболее удачный метод определения равновесия простейших реакций гидролиза, в частности реакции серицитизации калиевого полевого шпата, приведен в работах Дж. Хемли [9] и Д. Шейда [12]. Они анализировали закалочные растворы на содержание кислоты и щелочей, а также исследовали твердые навески после опытов и на основании этого определяли равновесную валовую концентрацию соли KCl (ΣK) и валовую концентрацию кислоты HCl (ΣH) в режиме опыта. Эти авторы использовали для опытов сравнительно большие объемы растворов (1–6 мл), большие навески, а это ведет к техническим трудностям: необходим большой реакционный безградиентный объем. Использование дивариантной ассоциации минералов [9] требует многочисленных и продолжительных опытов.

Нельзя пренебрегать временем закалки опытов. Так, медленное охлаждение продуктов опытов (20 мин) в экспериментах Д. Шейда [12], по-видимому, привело к завышению результатов $\Sigma K/\Sigma H$.

Все указанные недостатки учтены в настоящей работе, а методика усовершенствована для сложной реакции гидролиза: реакции замещения альбита ассоциацией¹ $Kв + Сер$ в присутствии калиевого полевого шпата при избытке кварца.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили на модернизированной гидротермальной установке [6], снабженной электромагнитным инициатором реакции. Предварительные кинетические опыты [5] позволили определить оптимальный режим электромагнитного встряхивания навески в растворе. При этом режиме скорость насыщения раствора компонентами навески возрастает в 2–6 раз, и, таким образом, оптимальное время проведения опыта при 300–400°C составило 7–14 суток.

Реакции проводили в герметически запаянных платиновых ампулах диаметром 7–8 мм, длиной 50 мм и с толщиной стенок 0,2 мм, куда предварительно помещали навеску и определенное количество раствора, так что вес раствора превышал вес навески в 10–30 раз.

Введение опыта в режим занимало в среднем 2 ч. Закалку до комнатной температуры осуществляли за 2–3 мин специальным приспособлением с использованием холодной воды [6].

Все реакции изучали при постоянном общем давлении $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$ при избытке кварца методом моновариантной ассоциации [3], т.е. одновременно вводили все фазы, принимающие участие в исследуемой реакции. Преимущество

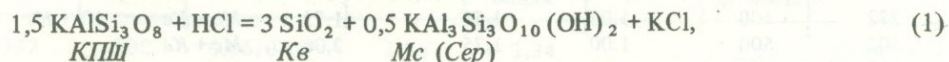
¹ Приняты следующие условные сокращения: *Ab* – альбит; *KPlш* – калиевый полевой шпат; *Kв* – кварц; *Mc (Сер)* – мусковит (серицит).

этого метода в том, что он не лимитируется стадией образования зародышей фаз исследуемой реакции и позволяет подойти к положению равновесия с двух сторон.

В опытах по изучению минеральных равновесий использовали синтетические и природные минералы, причем расхождения в результатах опытов с использованием тех или иных фаз не отмечены.

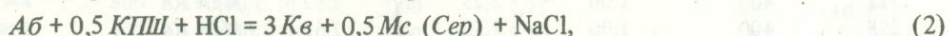
Для определения равновесия реакции разложения альбита на кварц с серицитом в присутствии калиевого-полевого шпата разработана методика буферирования раствора в ампуле.

В качестве кислотно-основного буфера использовали реакцию гидролиза:



которая при заданных значениях T , P должна была поддерживать в растворе постоянное отношение $[\text{KCl}]/[\text{HCl}] = K_p(1)$, где $K_p(1)$ — константа равновесия реакции (1).

Для упрощения задачи отыскания равновесия реакции:



где Ab — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, раствор составляли из NaCl , KCl , HCl , причем $[\text{KCl}]/[\text{HCl}] = \text{const} = K_p(1)$, а концентрацию NaCl варьировали в широких пределах.

Равновесие определяли по результатам анализа растворов, а также анализом твердых фаз.

Основным методом определения равновесия был метод рН-индикации, который основан на сравнении кислотности закалочного и исходного растворов и который при подходе с двух сторон к положению равновесия позволяет с высокой точностью установить состав раствора, равновесного с данными фазами. Эта методика несколько усовершенствована по сравнению с предлагаемой Д. Шейдом [12], так как позволяет работать с малыми объемами растворов (0,4–0,6 мл). Важно отметить, что метод рН-индикации применим только для моновариантной ассоциации минералов.

Метод рН-индикации контролировали другими методами: анализом раствора на содержание Na^+ , K^+ и в некоторых опытах — на SiO_2 .

Дополнительно проводили анализ твердых фаз рентгенофазовым методом и в иммерсии, это позволило контролировать образование новых фаз и судить о соотношении компонентов навески.

Содержание HCl в растворе определяли с помощью комбинированного стеклянного электрода в специальных стеклянных пробирках на рН-метре марки "ОР-205" фирмы "Radelkis"; K^+ , Na^+ — на пламенном фотометре "Plaphakol" фирмы "Carl Zeiss Jena"; SiO_2 — на фотоэлектрокалориметре ФЭК-56 по методике [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Реакция: $1,5 \text{ КПШ} + \text{HCl} = 3 \text{ Кв} + 0,5 \cdot \text{Мс(Сер)} + \text{KCl}$ (1). В связи со значительными расхождениями данных по реакции (1) [4, 9, 11, 12], которая несет основную методическую нагрузку, проведено более 40 опытов, результаты которых представлены в табл. 1. Исследованы три изобарно-изотермических сечения: при 500, 400°C в 1 М растворе KCl и при 300°C в широкой области концентраций KCl (0,1–3,0 М). Исследования при 300°C показывают, что в интервале 0,1–0,3 М KCl константа равновесия практически не зависит от солевой нагрузки.

Для указанных температур определили концентрационные константы равновесия, которые в координатах $1/T - \lg [\text{KCl}]/[\text{HCl}]$ представлены на рис. 1. Значения констант равновесия в изученном интервале температур с высокой точностью согласуются с данными Дж. Хемли [9].

В навесках после опытов под микроскопом наблюдается замещение калиевого полевого шпата тонкощупчатым серицитом в области стабильности последнего. Обратный процесс — калишпатизация серицита — осуществляется путем растворения серицита с образованием каемок калиевого полевого шпата вокруг зернышек исходного полевого шпата.

Т а б л и ц а 1

Результаты опытов по реакции $1,5 \text{ КПШ} + \text{HCl} = 3 \text{ Кв} + 0,5 \text{ Мс (Сер)} + \text{KCl}$ (кварц в избытке, $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$)

№ опыта	Условия опыта		-lg [HCl]		Устойчивая ассоциация	
	t, °C	[KCl], M	до опыта	после опыта	pH-индикация	рентгенофазовый анализ
272	500	1,00	1,50	1,72	Mc + Kв	Mc + Kв
302	500	1,00	1,75	2,06	Mc + Kв	
273	500	1,00	2,00	2,00	Равновесие	
303	500	1,00	2,25	2,20	КПШ	
274	500	1,00	2,50	2,00	КПШ	
304	500	1,00	3,50	2,16	КПШ	КПШ
310	400	1,00	2,00	2,63	Mc + Kв	Mc + Kв
311	400	1,00	2,25	2,52	Mc + Kв	
298	400	1,00	2,50	2,61	Mc + Kв	
297	400	1,00	3,00	2,65	КПШ	
296	400	1,00	3,50	2,30 (?)	КПШ	КПШ
148	300	0,10	2,01	3,62	Mc + Kв	
149	300	0,10	3,00	4,78	Mc + Kв	
150	300	0,10	4,28	4,82	Mc + Kв	
151	300	0,10	5,21	4,93	КПШ	
182	300	1,00	1,00	1,32	Mc + Kв	Mc + Kв (Kл)
197	300	1,00	2,00	2,83	Mc + Kв	Mc + Kв
198	300	1,00	3,00	3,49	Mc + Kв	
180	300	1,00	3,50	3,50	Равновесие	
181	300	1,00	4,05	3,70	КПШ	
174	300	1,00	5,00	3,80	КПШ	
175	300	1,00	6,00	3,93	КПШ	
296	300	2,00	2,00	2,78	Mc + Kв	Mc + Kв
232	300	2,00	2,25	3,46	Mc + Kв	
238	300	2,00	3,00	3,55	Mc + Kв	
234	300	2,00	3,30	3,74	Mc + Kв	
239	300	2,00	3,50	3,70	Mc + Kв	
235	300	2,00	3,75	3,60 (?)	Равновесие	
240	300	2,00	4,00	3,32 (?)	КПШ	
241	300	2,00	4,50	3,70	КПШ	
222	300	3,00	1,00	1,20	Mc + Kв	Mc + Kв
223	300	3,00	1,75	2,06	Mc + Kв	Mc + Kв
224	300	3,00	2,00	2,70	Mc + Kв	
225	300	3,00	3,00	3,10	Mc + Kв	
226	300	3,00	3,50	3,11	КПШ	
227	300	3,00	4,00	3,08	КПШ	

Реакция: $\text{Аб} + 0,5 \text{ КПШ} + \text{HCl} = 3 \text{ Кв} + 0,5 \text{ Мс (Сер)} + \text{NaCl}$ (2). Реакция (2) изучена в интервале температур 200–500°C (табл. 2) при отношении $[\text{KCl}]/[\text{HCl}] = K_p(1)$, что достигалось введением в систему указанного ранее буфера $\text{КПШ} + \text{Кв} + \text{Мс (Сер)}$. Предварительные исследования показали, что нет необходимости разделять исследуемую навеску и твердофазовый буфер, так как они содержат одни и те же минералы.

На рис. 2 показан принцип работы pH-индикатора для реакции (2). Неизменность состава раствора до опытов и после них соответствует положению равновесия. При изменении pH раствора в режиме опыта изменяется соотношение щелочей, т.е. возрастанию [HCl] соответствуют увеличение [KCl] (буферное действие) и уменьшение [NaCl]. Вариации щелочей очень незначительны, поэтому, чтобы исключить ошибку разбавления и для большего контраста, выбрано калий-натриевое отноше-

Т а б л и ц а 2. Результаты опытов по реакции $Аб + 0,5 \text{ КПШ} + \text{HCl} = 3 \text{ Кв} + 0,5 \text{ Мс (Сер)} + \text{NaCl}$ (кварц в избытке, $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$)

№ опыта	Условия опыта		-lg [HCl]		[SiO ₂], мг/мл	[NaCl]/ /[KCl] после опыта	Устойчи- вая ми- нераль- ная ассоциация
	t, °C	[NaCl]/[KCl]	до опыта	после опыта		[NaCl]/ /[KCl] до опыта	
342	500	0,15/0,10	3,00	3,34		1,20	Кв+Мс+ + (КПШ)
343	500	0,30/0,10	3,00	3,23		1,07	Кв+Мс+ + (КПШ)
351	500	0,40/0,10	3,00	3,00		0,99	Равновесие
350	500	0,50/0,10	3,00	2,83		0,94	Аб+КПШ
344	500	0,60/0,10	3,00	2,75		0,86	Аб+КПШ
406	450	0,7/0,1778	3,00	3,20	1,738	1,03	Кв+Мс+ + (КМШ)
407	450	0,9/0,1778	3,00	3,07	1,765	1,00	Кв+Мс+ + (КПШ)
408	450	1,1/0,1778	3,00	2,92	2,246	0,97	Аб+КПШ
386	424	0,3/0,1	2,5			1,005	Кв+Мс+ + (КПШ)
387	424	0,4/0,1	2,5			1,007	Кв+Мс+ + (КПШ)
388	424	0,5/0,1	2,5			1,17	Кв+Мс+ + (КПШ)
389	424	0,6/0,1	2,5			0,925	Аб+КПШ
391	424	0,8/0,1	2,5			0,88	Аб+КПШ
361	354	0,5/0,1	4,00	4,35		1,00	Кв+Мс+ + (КПШ)
362	354	0,6/0,1	4,00	4,25		1,01	Кв+Мс+ + (КПШ)
383	354	0,7/0,1	4,00	4,15		1,005	Кв+Мс+ + (КПШ)
374	354	0,7/0,1	4,00	4,30		1,018	Кв+Мс+ + (КПШ)
375	354	0,8/0,1	4,00	4,15		0,98	Кв+Мс+ + (КПШ)
376	354	0,9/0,1	4,00	3,90		0,98	Аб+КПШ
404	354	0,9/0,1	4,00	3,80	1,533	0,87	Аб+КПШ
405	354	1,5/0,1	4,00	3,50	1,776	0,88	Аб+КПШ
281	300	0,5/0,1	4,5			1,4	Кв+Мс+ + (КПШ)
282	300	0,6/0,1	4,5			1,15	Кв+Мс+ + (КПШ)
364	300	0,6/0,1	4,5			1,06	Кв+Мс+ + (КПШ)
283	300	0,8/0,1	4,5			1,08	Кв+Мс+ + (КПШ)
284	300	1,0/0,1	4,5			1,03	Кв+Мс+ + (КПШ)
285	300	1,5/0,1	4,5			0,98	Аб+КПШ
409	200	0,5/0,1	6,0		0,396	2,0	Кв+Мс+ + (КПШ)
410	200	0,7/0,1	6,0		0,364	1,5	Кв+Мс+ + (КПШ)
411	200	1,0/0,1	6,0		0,257	1,2	Кв+Мс+ + (КПШ)
412	200	1,4/0,1	6,00		0,449	-	Равновесие
413	200	2,0/0,1	6,0		0,289	0,9	Аб+КПШ
414	200	3,0/0,1	6,0		0,267	0,75	Аб+КПШ

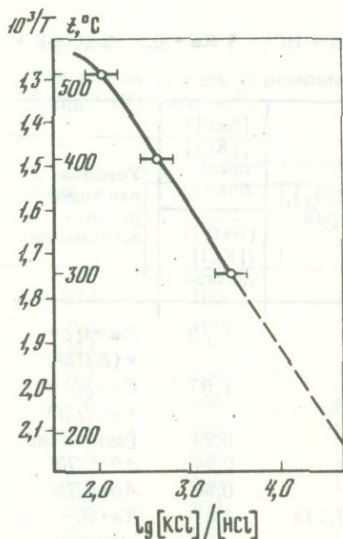
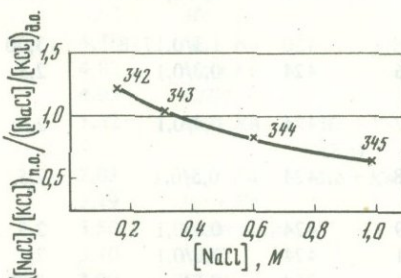
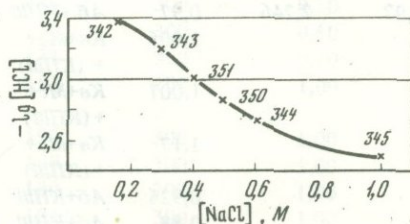


Рис. 1. Равновесие реакции: $1,5 \text{ КПШ} + \text{HCl} = 3\text{Кв} + 0,5\text{Мс}(\text{Сер}) + \text{KCl}$ при $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$. Отрезком горизонтальной прямой обозначен интервал неопределенности.

Рис. 2. Типичная кривая изменения содержания HCl (рН-индикация) в зависимости от концентрации NaCl в опытах по определению равновесия реакции гидролиза: $\text{Аб} + 0,5\text{КПШ} + \text{HCl} = 3\text{Кв} + \text{Мс}(\text{Сер}) + \text{NaCl}$ при $t = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$. Здесь и далее даны экспериментальные точки M — концентрация, моль/л; 342–345, 350, 351 — номер опыта; линия, параллельная оси абсцисс, отвечает исходному составу раствора.

Рис. 3. Типичная кривая изменения соотношения щелочей (К–Na-индикация) в зависимости от концентрации NaCl в опытах по определению равновесия реакции гидролиза: $\text{Аб} + 0,5\text{КПШ} + \text{HCl} = 3\text{Кв} + 0,5\text{Мс}(\text{Сер}) + \text{NaCl}$ при $t = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$.

M — концентрация, моль/л; п.о. — после опыта; д.о. — до опыта; 342–345 — номер опыта; линия, параллельная оси абсцисс, отвечает исходному составу раствора.



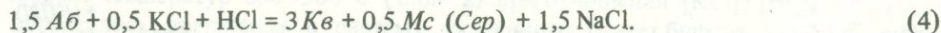
ние (рис. 3). Отмечается высокая согласованность результатов применения методов рН и К–Na индикации, поэтому эти два метода анализа равновесий хорошо дополняют друг друга. Интервал неопределенности оценить трудно, но, принимая во внимание данные Дж. Монтоя и Дж. Хемли [11], он, по-видимому, не превышает $\pm 0,1$ ед. $\lg [\text{NaCl}] / [\text{HCl}]$.

Можно отметить, что К–Na отношение стремится к равновесному значению, определяемому реакцией:



константу равновесия которой в интервале температур $200\text{--}500^\circ\text{C}$ также можно рассчитать, исходя из данных по реакциям (1) и (2), причем $\lg K_p(3) = \lg [\text{NaCl}] / [\text{KCl}] = \lg K_p(2) - \lg K_p(1)$ для $t = 200^\circ\text{C} - 1,2$; для $300^\circ\text{C} - 0,95$; для $400^\circ\text{C} - 0,80$; для $450^\circ\text{C} - 0,75$; для $500^\circ\text{C} - 0,60$. Эти значения в пределах точности эксперимента $\Delta \lg K_p = \pm 0,1$ согласуются с данными М. Лагаш [10].

В связи с тем, что в системе одновременно протекают две реакции — основная (2) и буферная (1), изменения в составе раствора носят такой характер, что их можно было бы выразить реакцией:



Однако реакция (4) не отражает происходящих в системе изменений. Так, по результатам анализа навесок после опыта под микроскопом отмечается преимущественный рост Сер по КПШ, а не по Аб.

Определение концентрации кремниеслоты в закалочных растворах в некоторых опытах показало, что в большинстве случаев максимум растворимости SiO_2 совпадает с равновесным составом раствора (рис. 4). Это объясняется тем, что одновременное присутствие Кв, Мс (Сер), КПШ предполагает насыщенность раствора всеми компонентами, входящими в указанные минералы.

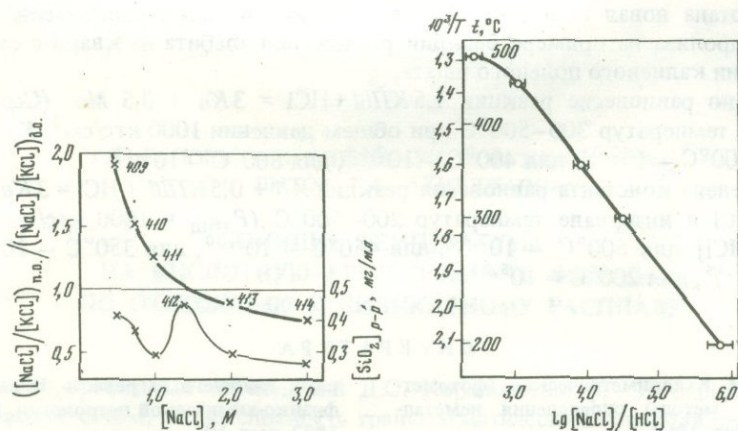


Рис. 4. Сопоставление результатов определения содержания SiO_2 в закалочных растворах и щелочей (К-Na-индикация) в зависимости от концентрации NaCl в опытах по определению равновесия реакции гидролиза: $Ab + 0,5KPlш + HCl = 3Kв + 0,5Mc(Cep) + NaCl$ при $t = 200^\circ C$, $P_{общ} = 1000 \text{ кгс/см}^2$
 M — концентрация, моль/л; 409—411, 413, 414 — номер опыта; линия, параллельная оси абсцисс, отвечает исходному соотношению щелочей

Рис. 5. Равновесие реакции: $Ab + 0,5KPlш + HCl = 3Kв + 0,5Mc(Cep) + NaCl$ при $P_{общ} = 1000 \text{ кгс/см}^2$. Отрезком горизонтальной прямой дан интервал неопределенности

Кварц, обладая значительной растворимостью при высоких параметрах, насыщает раствор кремнекислотой. Вместе с тем инконгруэнтная растворимость $Mc, KPlш$ приводит к тому, что раствор насыщается глиноземом $Al(OH)_2^+, Al(OH)_3$ и пересыщается кремнекислотой H_4SiO_4 по отношению к $Kв$. Пересыщение не снимается, так как примесь (глинозем и калий) создает условие локального голодания [8]. Это связано с соизмеримыми величинами интенсивностей поступления частиц вещества (кремнекислоты) и примеси к растущему кристаллу кварца при условии равновесия, что в свою очередь может способствовать возникновению ячеистой структуры кварца (наблюдалось в некоторых опытах).

Рост $KPlш$ за счет растворения $Mc(Cep)$ идет с изъятием кремнекислоты из раствора, что исключает возможность образования пересыщенных кремнекислых растворов.

Обратный процесс — замещение $KPlш$ мусковитом (серицитом) — идет непосредственно по кристаллу $KPlш$; одновременно с этим образуется $Kв$. Можно предположить, что вдали от равновесия скорость серицитизации $KPlш$ больше скорости роста кварца, а это может вести к накоплению кремнекислоты в растворе.

На основе экспериментального изучения реакции $Ab + 0,5 KPlш + HCl = 3Kв + 0,5 Mc(Cep) + NaCl$ построена температурная зависимость константы равновесия при $P_{общ} = 1000 \text{ кгс/см}^2$ (рис. 5). Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что равновесие реакции $Ab + 0,5 KPlш + HCl = 3Kв + 0,5 Mc(Cep) + NaCl$ характеризуется более высокими отношениями соли к кислоте по сравнению с равновесием реакции: $1,5 KPlш + HCl = 3Kв + 0,5 Mc(Cep) + KCl$, тогда как общий характер кривых равновесия (см. рис. 1, 5) остается таким же, т.е. уменьшению температуры соответствует увеличение поля устойчивости $Mc(Cep)$ и уменьшение полей устойчивости полевых шпатов. Это, по Д.С. Коржинскому [7], можно объяснить уменьшением суммарной основности указанных минералов при понижении температуры.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Усовершенствована методика определения равновесия реакций гидролиза, предложенная Дж. Хемли [9].

2. Отработана новая методика определения минеральных равновесий сложных реакций гидролиза на примере реакции разложения альбита на кварц с серицитом в присутствии калиевого полевого шпата.

3. Уточнено равновесие реакции $1,5 K\text{ПШ} + \text{HCl} = 3K\text{в} + 0,5 Mc (\text{Сер}) + \text{KCl}$ в интервале температур 300–500°C при общем давлении 1000 кгс/см², $K_p = [\text{KCl}]/[\text{HCl}]$ для 500°C – $10^{2,03}$, для 400°C – $10^{2,65}$, для 300°C – $10^{3,50}$.

4. Определена константа равновесия реакции $A\text{б} + 0,5 K\text{ПШ} + \text{HCl} = 3K\text{в} + 0,5 Mc (\text{Сер}) + \text{NaCl}$ в интервале температур 200–500°C ($P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$): $K_p = [\text{NaCl}]/[\text{HCl}]$ для 500°C – $10^{2,40}$, для 450°C – $10^{3,00}$, для 350°C – $10^{3,90}$, для 300°C – $10^{4,45}$, для 200°C – $10^{5,85}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А.И. Калориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М.: Мир, 1968.
2. Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е. и др. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л.: Недра, 1975.
3. Иванов И.П., Гусынин В.Ф. Устойчивость парагонита в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. – Геохимия, 1970, № 7.
4. Иванов И.П., Беляевская О.П., Потехин В.Ю. Уточненная диаграмма равновесий гидролиза и гидратации в открытой мульти-системе $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $P = 1000 \text{ кг/см}^2$. – Докл. АН СССР, 1974, 219, № 3.
5. Иванов И.П., Дмитренко Л.Т., Гуревич Л.П. Проблема увеличения скорости гидротермальных реакций в петрологических экспериментах. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 10.
6. Иванов И.П., Сорокин В.И., Фонарев В.И. и др. Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий и процессов минералообразования. I. Установки высокого давления с реакто-рами внешнего нагрева. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI.
7. Коржинский Д.С. Проблема оценки основности минералов и пород. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 6.
8. Кузнецов Ю.Б., Шефталъ Н.Н. Моделирование роста кристаллов с участием примеси. – В кн.: Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977.
9. Hemley J.J. Some mineralogical equilibria in the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. – Amer. J. Sci., 1959, 257.
10. Lagache M., Weisbrod A. The system: the alkali feldspars $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ at moderate to high temperatures and low pressures. – Contribs Mineral. and Petrol., 1977, 62.
11. Montoya J.W., Hemley J.J. Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. – Econ. Geol., 1975, 70.
12. Shade J.W. Hydrolysis reactions in the SiO_2 -excess portion of the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ in chloride fluids at magmatic conditions. – Econ. geol., 1974, 69.

Т.П. САЛОВА, М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ, В.И. ТИХОМИРОВА,
В.С. ЛЮТОВ, Г.А. АХМЕДЖАНОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНУЮ АГРЕССИВНОСТЬ ФЛЮИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К СИЛИКАТНОМУ РАСПЛАВУ

На основе природных наблюдений Д.С. Коржинским [1-3] было высказано предположение о том, что кислотность трансмагматических флюидов при их подъеме и охлаждении повышается. Благодаря взаимодействию такого флюида с магмой может происходить ее дебазификация (метамагматическая дебазификация). Она наиболее характерна для гранитоидов. Некоторые из них совершенно не содержат фемических и рудных минералов, что затрудняет отнесение их к эвтектическим породам. Такие породы могли образоваться в результате дебазификации гранитной магмы под воздействием потока трансмагматических флюидов.

Механизм повышения кислотной агрессивности флюида в области магматических температур, согласно Д.С. Коржинскому [3], заключается в том, что при понижении температуры происходит уплотнение — как бы частичная конденсация надкритического флюида, вызывающая повышение фугитивности кислоты, подобно тому, как это происходит при истинной конденсации флюида в области более низких температур.

По инициативе Д.С. Коржинского нами была проделана экспериментальная работа по оценке изменения кислотной агрессивности флюида по отношению к силикатному расплаву в зависимости от температуры. В качестве объекта для эксперимента были выбраны расплав состава $0,2\text{K}_2\text{O} \cdot 0,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,4\text{SiO}_2$ и природный гранит. Хотя расплав состава $0,2\text{K}_2\text{O} \cdot 0,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,4\text{SiO}_2$ довольно далек от природных, мы выбрали его в связи с тем, что он имеет низкую температуру плавления и, следовательно, позволяет экспериментировать в области, где значительно меняется плотность сосуществующего с расплавом флюида. Он имеет простой химический состав, что также удобно для отработки методики химического анализа флюидной части. Гранит был выбран потому, что явление метамагматизма наиболее характерно для гранитных массивов.

В качестве кислого флюида мы использовали в опытах со щелочносиликатным расплавом раствор $0,5\text{M}\text{HCl}$, а с расплавом гранита — $3\text{M}\text{HCl}$. Для сравнения проведены также эксперименты с чистой H_2O . Опыты проводили в автоклавах в интервале температур $600-900^\circ\text{C}$ и постоянном давлении, равном 1000 атм . Ошибка измерения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$. Продолжительность опыта 1 сутки. Такие и меньшие экспозиции использовались в работе [5] при изучении равновесных отношений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 400°C . Этого времени тем более достаточно для установления равновесия между расплавом и флюидом при более высоких температурах. Плотность воды изменяется в указанном диапазоне температур примерно от $0,4$ до $0,25\text{ г/см}^3$. К сожалению, плотность водного раствора HCl при данных температурах не известна, и мы можем только предположить, что она не слишком сильно отличается от плотности воды. Схема проведения опыта представлена на рис. 1.

Опыты проводили в золотых ампулах. Во внешнюю ампулу заливали требуемое, исходя из условий заполнения при $P-T$, количество раствора, затем подвешивали в нее золотую ампулу меньшего диаметра с порошком предварительно наплавленного стекла. Внешнюю ампулу заваривали. Таким образом, во время опыта расплав находился в малой ампуле, а равновесный флюид заполнял большую. Такая система необходима для отделения и анализа флюидной части после опыта. Опыты с водой

Таблица 1

Содержание и соотношение компонентов во флюиде, равновесном с расплавом состава

№ опыта	Состав флюида	t, °C	Вес. %		
			Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂
1	0,5 M HCl	800	30,30	12,24	52,48
2	H ₂ O	800	9,99	7,35	51,48
3	0,5 M HCl	800	27,28	12,31	45,49
4	H ₂ O	700	16,51	4,70	53,11
5	0,5 M HCl	700	27,57	12,97	51,07
6	0,5 M HCl	700	30,26	13,95	48,01
7	0,5 M HCl	600	30,76	9,95	26,44
8	0,5 M HCl	600	32,21	12,68	29,70
9	0,5 M HCl	600	26,18	9,31	19,33
10	H ₂ O	600	21,26	4,50	59,16
11	0,5 M HCl	600	29,33	10,14	25,44
12	H ₂ O	600	17,67	4,18	45,11

Таблица 2

Содержание (в мол. %) и соотношение компонентов в расплаве гранита, равновесном с флю

№ пп	Состав флюида	t, °C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO
Исходное стекло	—	900	79,35	8,51	1,95	1,43	1,91
1	3 M HCl	900	79,06	9,35	1,28	1,02	1,02
2	3 M HCl	900	81,77	8,72	0,76	0,73	0,92
3	3 M HCl	800	81,90	8,79	0,32	0,69	0,99
4	3 M HCl	800	81,03	9,05	0,73	0,59	0,98
5	3 M HCl	750	83,14	8,70	0,79	0,54	0,85
6	3 M HCl	750	81,44	9,37	0,68	0,50	0,75
7	H ₂ O	900	78,43	8,67	1,56	1,51	1,80
8	H ₂ O	800	80,37	8,59	0,92	1,39	1,80
9	H ₂ O	750	80,13	8,60	0,98	1,38	1,70
Средний состав аплита	—		80,83	8,59	1,30	0,42	1,74

проводили по такой же схеме. В серии опытов с составом $0,2K_2O \cdot 0,8Na_2O \cdot 4SiO_2$ после закалки химическим путем анализировали вещество, содержащееся в большой ампуле. Трудности химического анализа связаны с очень малым количеством анализируемого вещества (1–7 мг сухого остатка). Первая стадия химического анализа флюида заключалась в последовательной отгонке воды и кремнекислоты из ампулы, в которой проводили опыт. Точность определения SiO₂ весовым методом при отгонке до 5 отн.%. После отгонки SiO₂, H₂O щелочные металлы из флюида анализировали пламенно-фотометрическим методом из сухого остатка с точностью до 1–3 отн.%. Взвешивание в процессе анализа проводили на весах фирмы "Mettler" в одинаковых температурных и влажностных условиях. Так как данная методика химического анализа включала последовательный ряд взвешиваний микроколичеств вещества, то общая относительная ошибка при определении компонентов

0,2 K₂O · 0,8 Na₂O · 4 SiO₂ при P = 1 кбар

Мол. %			R ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/SiO ₂	K ₂ O/SiO ₂
Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂			
32,72	8,72	58,56	0,71	0,56	0,15
14,69	7,13	78,17	0,28	0,19	0,09
33,1	9,86	57,01	0,75	0,58	0,17
22,16	4,16	73,68	0,36	0,30	0,06
31,01	9,62	59,36	0,68	0,52	0,16
33,97	10,33	55,70	0,79	0,61	0,18
47,58	10,15	42,27	1,37	1,12	0,24
45,20	11,74	43,06	1,32	1,05	0,27
50,06	11,74	38,19	1,62	1,31	0,31
24,90	3,48	71,62	0,40	0,35	0,05
47,07	10,74	42,19	1,37	1,12	0,25
26,36	4,11	69,53	0,44	0,38	0,06

идом при P = 1 кбар

Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	K ₂ O/Al ₂ O ₃	CaO/Al ₂ O ₃	MgO/Al ₂ O ₃	FeO/Al ₂ O ₃	R ₂ O/Al ₂ O ₃	RO/Al ₂ O ₃
2,63	4,18	0,62	0,40	0,17	0,23	0,23	0,80	0,62
3,08	5,21	0,33	0,56	0,11	0,11	0,14	0,89	0,35
2,69	4,37	0,31	0,50	0,08	0,11	0,09	0,81	0,28
2,63	4,05	0,30	0,46	0,08	0,11	0,10	0,76	0,30
3,04	4,58	0,34	0,51	0,06	0,11	0,08	0,84	0,25
2,27	3,66	0,26	0,42	0,06	0,10	0,09	0,68	0,25
2,55	4,71	0,27	0,50	0,05	0,08	0,07	0,77	0,21
2,89	4,36	0,30	0,50	0,17	0,21	0,18	0,86	0,56
2,43	4,08	0,29	0,47	0,16	0,21	0,11	0,76	0,48
1,96	4,09	0,23	0,48	0,16	0,20	0,11	0,70	0,47
3,86	3,26	0,45	0,38	0,05	0,20	0,15	0,83	0,40

за счет многократных взвешиваний увеличилась примерно на 1 отн.%. Применимость такого метода анализа проверена на анализе соли Na₂O · SiO₃ · 3 H₂O, взятой примерно в таких микроколичествах, какие имелись в сухом флюиде.

Экспериментальные данные для состава 0,2 K₂O · 0,8 Na₂O · 4 SiO₂ и рассчитанные по ним соотношения окисных компонентов во флюиде приведены в табл. 1. На рис. 2 изображена зависимость отношения R₂O/SiO₂ во флюиде от температуры. Это отношение для кислых флюидов увеличивается при уменьшении температуры от 0,7 до 1,6. Для водного флюида оно также увеличивается, но гораздо меньше по сравнению с кислым флюидом. Таким образом, приведенные на рис. 2 данные подтверждают повышение кислотной агрессивности флюида при понижении температуры. Из табл. 1 видно, что отношения K₂O/SiO₂, Na₂O/SiO₂ в интервале температур 800–700°C изменяются мало, тогда как в области 600–700°C они более

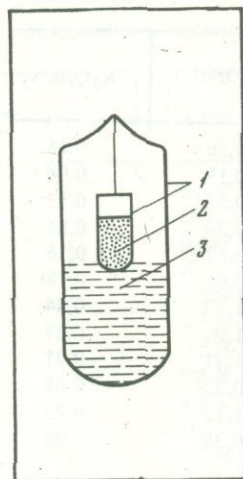


Рис. 1

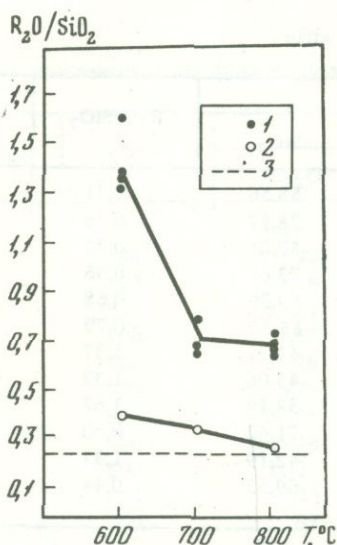


Рис. 2

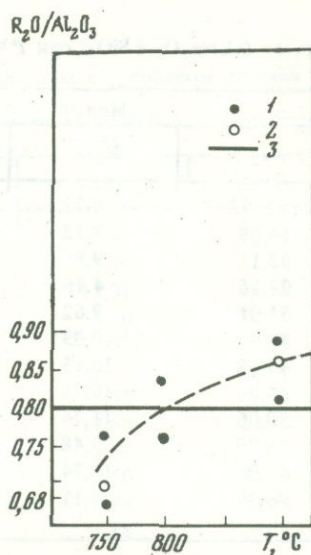


Рис. 3

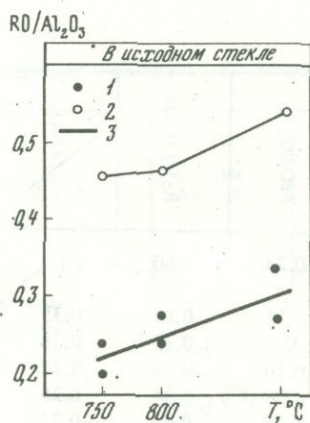


Рис. 4

Рис. 1. Схема заполнения ампул

1 - золотая ампула; 2 - шихта; 3 - флюид

Рис. 2. Мольные отношения R_2O/SiO_2 во флюиде, равновесном со щелочно-силикатным расплавом, в зависимости от температуры

1 - с 0,5M HCl в качестве флюида; 2 - с H_2O в качестве флюида; 3 - в исходном стекле

Рис. 3. Мольные отношения R_2O/Al_2O_3 в граните в зависимости от температуры

1 - с 3M HCl в качестве флюида; 2 - с H_2O в качестве флюида; 3 - в исходном граните

Рис. 4. Мольные отношения RO/Al_2O_3 в граните в зависимости от температуры

1 - с 3M HCl в качестве флюида; 2 - с H_2O в качестве флюида; 3 - отношения в исходном граните

резко возрастают. Такое изменение можно объяснить тем, что плотность флюида (и, значит, степень конденсации) увеличивается более значительно в интервале температур 600–700°C, а следовательно, и усиливается кислотная агрессивность флюида.

В опытах с гранитным расплавом нам пришлось отказаться от метода химического анализа силикатов во флюидах, так как растворимость компонентов гранита во флюидной части была мала, а число определяемых компонентов велико. Предполагая, что поверхностный слой расплава находится в равновесии с флюидом, мы определяли содержание элементов в расплаве с помощью микрозонда непосредственно у поверхности образца. Общая относительная ошибка такого метода определения примерно 1%.

На основе полученных экспериментальных данных о гранитных расплавах были рассчитаны мольные отношения RO/Al_2O_3 , R_2O/Al_2O_3 , Na_2O/Al_2O_3 , K_2O/Al_2O_3 , CaO/Al_2O_3 , MgO/Al_2O_3 , FeO/Al_2O_3 . Эти данные приведены в табл. 2 и на рис. 3, 4. При уменьшении температуры отношения R_2O/Al_2O_3 , RO/Al_2O_3 в расплаве уменьшаются. Надо отметить, что при температуре 900°C щелочные металлы практически не выносятся, тогда как щелочноземельные и железо выносятся в заметных количествах. Таким образом, происходит дебазификация расплава. При более низких температурах кислотная агрессивность флюида растет, что приводит к усилению дебазификации и обеднению расплава не только кальцием, магнием, железом, но и калием, натрием.

Сравнив данные о действии кислого флюида и воды, можно утверждать, что эффект выщелачивания водой гораздо меньше, но при понижении температуры степень выщелачивания также увеличивается. В результате дебазификации расплав по составу приближается к лейкократовым гранитам. Для сравнения в табл. 3 приведен средний химический состав аплита, по С.П. Соловьеву [4]. Видно, что исходный гранит под воздействием кислого флюида при понижении температуры опыта изменяется и становится близким по составу к аплиту.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы: 1) в результате понижения температуры повышается кислотная агрессивность флюида; 2) вследствие повышения кислотной агрессивности флюида происходит вынос из расплава щелочноземельных металлов и железа. Из гранитного расплава образуется расплав, близкий к аплитам.

Опыты подтверждают представления Д.С. Коржинского о возможности происхождения некоторых аплитов, полностью лишенных фемических и рудных минералов, в результате метамагматической дебазификации гранитной магмы под воздействием флюидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, 2.
2. Коржинский Д.С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозь-магматическими растворами и гранитизацией. — В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
3. Коржинский Д.С. Магматические процессы. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, 12.
4. Соловьев С.П. Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. Л.: Наука, 1970.
5. Morey G.W., Hesselgesser J.M. The system $H_2O-Na_2O-SiO_2$ at $400^\circ C$. — Amer. J. Sci., 1952, Bowen vol.

В.И. ВИНОГРАДОВ, Б.Г. ПОКРОВСКИЙ, В.А. СУВорова

**УСТАНОВКА ДЛЯ ФТОРИРОВАНИЯ СИЛИКАТОВ
С ЦЕЛЮ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА КИСЛОРОДА**

Прецизионный анализ изотопного состава кислорода проводится из газовой фазы. Обычно в качестве анализируемого газа используется CO_2 , иногда молекулярный кислород. Выделение кислорода из силикатов представляет собой достаточно сложную задачу. Чтобы исключить возможность искажения результатов за счет изотопного фракционирования, необходимо стремиться к получению 100%-ного выхода кислорода в ходе реакции. При этом нужно избежать загрязнения пробы воздушным кислородом. Для этого реакция должна проводиться в вакуумной установке и образец предварительно обезгаживаться. Последнее достигается его тренировкой, т.е. нагреванием в течение определенного времени при вакуумировании.

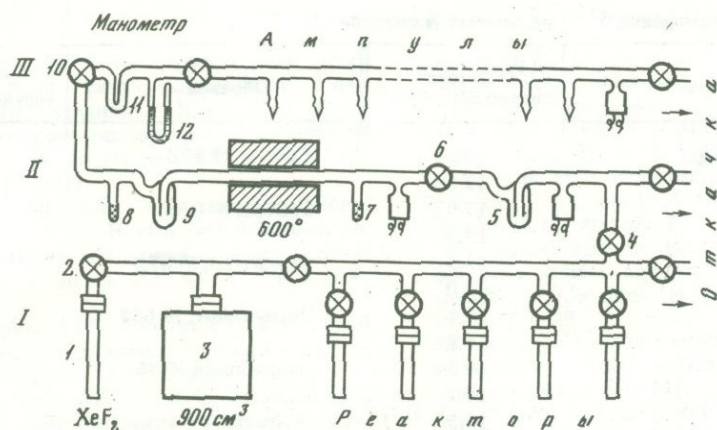
В самых ранних установках выделение силикатного кислорода проводили при высокотемпературном нагреве (до 2000°C) образца с графитом [3, 9]. Кислород выделялся в виде CO , который затем переводили в CO_2 . Выход реакции составлял около 80%. В дальнейшем удалось поднять выход реакции до 95–100% [7].

Позже были разработаны различные способы фторирования силикатов. Вначале в качестве фторирующего агента использовали газообразный фтор [5, 6, 10]. Выход реакции составлял 80–100%. Впоследствии был предложен более безопасный и удобный в обращении пятифтористый бром [8]. Выход кислорода при фторировании силикатов с помощью BrF_5 составляет 100%. В настоящее время этот метод доминирует в зарубежных лабораториях.

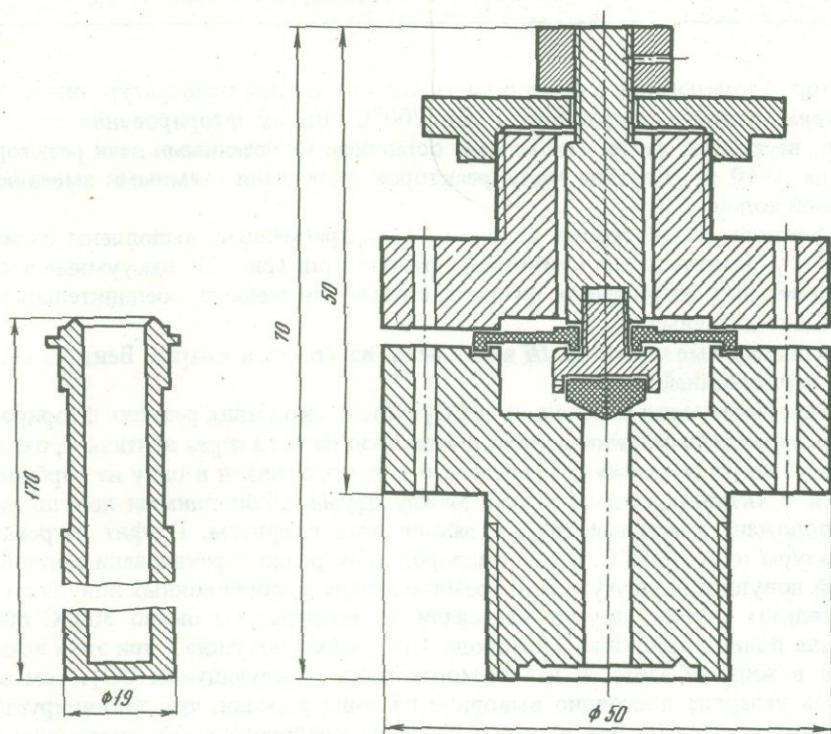
В 1967 г. Ю.А. Борщевский и др. предложили использовать в качестве фторирующего агента синтезированный в СССР [4] двухфтористый ксенон. Он представляет собой кристаллический порошок, быстро разлагающийся на воздухе. Были разработаны специальные устройства, позволяющие дозировать его без контакта с воздухом [2, 1]. Для этого использовали специальный бокс, заполняемый инертным газом. В боксе фтористый ксенон фасовали в реакторы с предварительно помещенным туда образцом или в небольшие автоклавы. Последние вакуумно плотно соединяли в боксе с капсулой, где находится образец. Затем это устройство помещали в печь, нагреваемую до температуры, необходимой для фторирования. После реакции автоклавное устройство подсоединяли к вакуумной системе и тонкую перегородку, разъединяющую реакционные сосуды с образцом и фтористым ксеноном, прокалывали иглой, смонтированной на сильфонном механизме.

Таким образом, вся эта система довольно громоздка и сложна в эксплуатации. Однако ее главным недостатком является невозможность предварительной тренировки образца при откачке.

В предлагаемой установке, как нам представляется, удалось сочетать положительные стороны установки по фторированию образцов фторидом брома и положительные качества фтористого ксенона. Фтористый ксенон обладает довольно высокой упругостью пара (~ 3 мм рт.ст. при нормальных условиях). Это позволяет просто решить проблему дозировки XeF_2 без нарушения герметичности всей установки. Схема ее изображена на рис. 1. Функционально установка разбивается на три линии. Линия 1 предназначена для работы с фтористым ксеноном. Реактив хранится в никелевом сосуде 1. Этот сосуд с помощью вакуумного вентиля 2 может быть соединен с большим (900 см^3) объемом 3, выполненным из фторопласта. Оба сосуда и соединительные коммуникации между ними нагревали до температуры около 40°C . При этой температуре равновесное давление паров фтористого



Р и с. 1. Схема установки



Р и с. 2. Схема реактора

Р и с. 3. Схема вентиля с фторопластовой прокладкой

ксенона в объеме отвечает количеству, необходимому для проведения реакции (100–120 мг).

Образцы загружали в показанные на рис. 1, 2 никелевые реакторы. Навески образцов около 10 мг, что соответствует 2–3 см³ кислорода в них. Таким образом, используемое для реакции количество фтористого ксенона примерно в 5 раз больше, чем требуется по стехиометрическому соотношению.

После тренировки образцов в выбранном режиме в каждый из реакторов поочередно перемораживали порцию фтористого ксенона из большого объема. Время достижения равновесного давления паров XeF₂ в емкости 3 после соединения ее с хранилищем фтористого ксенона 2–3 мин. Также быстро газ перемораживали

Результаты измерений $\delta^{18}\text{O}$ различных силикатов

Образец	$\delta^{18}\text{O}$ относительно SMOW, ‰	Образец	$\delta^{18}\text{O}$ относительно SMOW, ‰	
Кварц	13,6	Габбро, № 128	+7,0	
	13,8		+6,2	
	13,9	Габбро, № 656	+5,3	
	13,9		+5,9	
	13,9	Серпентин, № 875	+3,3	
	14,0		+3,7	
	14,1	Пироксенит, № 657	+4,9	
	14,2		+4,4	
	14,2	Амфиболит, № 36	+3,4	
	14,2		+2,6	
	14,5			
	14,6			
		14,3		

в реактор. Фторирование кварца и плагиоклаза идет при температуре около 500°C , пироксена, оливина, амфибола — при 700°C . Время фторирования составляет, видимо, несколько часов. Реально мы оставляем включенными печи реакторов на ночь (на 8–10 ч). Верхние части реакторов охлаждали съемными змеевиками с проточной водой.

Все вентили, используемые в линии I, диафрагменные, выполнены из монель-металла с уплотнительным конусом из фторопласта (рис. 3). Вакуумные прокладки в разъемных соединениях фторопластовые или медные, соединительные коммуникации никелевые.

Функциональные линии II, III выполнены из стекла и кварца. Вентили сильфонные, из нержавеющей стали.

В линии II кислород переводили в CO_2 . После окончания реакции фторирования реактор охлаждали жидким азотом и кислород из него через вентиль 4, охлаждаемую стеклянную ловушку 5 и вентиль 6 перемораживали в одну из сорбционных ловушек с активированным углем. Между двумя сорбционными ловушками (7, 8) расположена кварцевая трубка, заполненная графитом. Графит нагревали до температуры около 600°C . Затем кислород поочередно перекачивали с одной сорбционной ловушки на другую. В то время как одну из сорбционных ловушек охлаждали жидким азотом, другую нагревали до температуры около 300°C съемной печью для полной десорбции кислорода. Стеклянная ловушка 9 при этом всегда находится в жидком азоте. В нее вымораживали образующуюся CO_2 . Тем самым двуокись углерода постоянно выводили из зоны реакции, что ликвидирует опасность образования CO. Для полноты перевода кислорода в CO_2 достаточно пяти-, семикратного пропускания газа над раскаленным графитом.

Функциональная линия III служит для измерения количества CO_2 и расфасовки газа в стеклянные ампулы. Через вентиль 10 газ из ловушки 9 перемораживали в ловушку 11, а затем его количество измеряли ртутным манометром 12. Точность измерения объема $\pm 3\%$.

Предлагаемая установка очень компактна, относительно проста в изготовлении, удобна и совершенно безопасна в обращении. В пределах точности измерения объема ($\pm 3\%$) она обеспечивает 100%-ный выход кислорода.

В таблице приведены данные о воспроизводимости результатов измерений $\delta^{18}\text{O}$ из параллельных навесок. Измерения проводили на масс-спектрометре МИ-1201 "Юпитер". Реальную точность измерения легко оценить по 14 определениям одного и того же образца кварца, выполненным примерно в течение 3 месяцев. Среднеквадратичное отклонение от среднего результата по этим 14 определениям $\pm 0,2^\circ/00$.

ЛИТЕРАТУРА

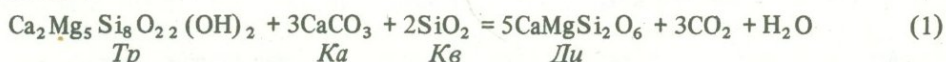
1. Амосова Х.Б. Новое устройство для реализации методов разложения минералов для изотопного анализа. — В кн.: Тез. докл. VI Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1976, 233.
2. Борщевский Ю.А., Амосова Х.Б., Борисова С.Л. и др. Новый метод выделения элементов из минералов для изотопного анализа. — Докл. АН СССР, 1971, 196, № 5.
3. Виноградов А.П., Донцова Е.И. Изотопный состав кислорода алюмосиликатных горных пород. — Докл. АН СССР, 1947, 58, № 1.
4. Климов В.Д., Легасов В.А., Чайванов Б.Б. Исследования соединений благородных газов. — Вестн. АН СССР, 1968, № 7.
5. Baertschi P. Isotopic composition of the oxygen in silicate rocks. — *Nature*, 1950, 166, p. 112.
6. Baertschi P., Silverman S.R. The determination of relative abundance of the oxygen isotopes in silicate rocks. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1951, 1, p. 317.
7. Clayton R.W., Epstein S.Y. The use of oxygen isotopes in high temperature geological thermometry. — *J. Geol.*, 1958, 66, p. 352.
8. Clayton R.W., Mayeda T.K. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1963, 27, p. 43.
9. Schwander H.C. The isotopic chemistry of some silicate rocks. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1953, 4, p. 261.
10. Taylor H.R., Epstein S. Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting minerals of igneous und metamorphic rocks. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1962, 73, p. 461.

Л.И. ХОДОРЕВСКАЯ, К.И. ШМУЛОВИЧ

РЕАКЦИИ КАРБОНАТИЗАЦИИ ПИРОКСЕНОВ РЯДА ДИОПСИД – ГЕДЕНБЕРГИТ

Исследованию карбонатных равновесий в системах, моделирующих составы скарнов и роговиков, посвящено много экспериментальных работ [6, 7, 12], но практически все они относятся к фазам постоянного состава, к тому же без участия железа. Железистые пироксены ряда диопсид – геденбергит являются основными минералами известковых скарнов, формирование которых в значительной степени определяется режимом CO_2 . Интерпретация условий формирования скарновых парагенезисов возможна лишь при известных граничных параметрах существования минеральных ассоциаций. Для этого предпринято изучение реакций карбонатизации диопсид-геденбергитовых пироксенов при общем давлении 2 кбар.

Карбонатизация магнезиального минала – диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – неоднократно исследовалась экспериментально [12, 14]. По последним данным [15], при 2 кбар реакция¹:



имеет координаты: при $X_{\text{CO}_2} = 0,5, 0,8, 0,2$ – соответственно 525, 535, 490°C. Поскольку при образовании диопсида по реакции (1) выделяются CO_2 , H_2O , это равновесие слабо зависит от X_{CO_2} в широком интервале составов флюида [12].

Железистый минал – геденбергит – исследован несравненно хуже, известны лишь границы его устойчивости в координатах $T\text{--lg}P_{\text{O}_2}$. Не только параметры равновесия, но и альтернативную карбонатсодержащую ассоциацию трудно определить. Здесь чрезвычайно сложный комплекс переменных: в зависимости от активности кислорода возможны изменения не только парагенетических соотношений из-за $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, но и состава флюида (главным образом в отношении $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, CO/CO_2). Поэтому для характеристики условий формирования с учетом существования твердых растворов как в пироксеновой, так и в актинолитовой сериях необходима информация о давлении, температуре, концентрации компонентов во флюиде и неидеальности серий твердых растворов. При изучении карбонатизации пироксенов диопсид-геденбергитового ряда мы пытались фиксировать хотя бы часть параметров: P_{O_2} , $P_{\text{общ}}$, X_{CO_2} .

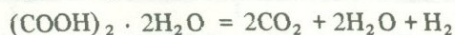
ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Все опыты проводили при давлении 2 кбар на установке с холодным затвором в нижней части реактора. Калибровка реакторов с термопарами внешней и введенной внутрь реактора в зону ампулы с навеской дали величины поперечного градиента $\pm 2^\circ\text{C}$ при $P = 2$ кбар. Продольный градиент составлял $\pm (3\text{--}5)^\circ\text{C}$. Ряд опытов проведен на аналогической установке с импульсным встряхивателем [1]. Интенсивное встряхивание проводили каждый час в течение 15 с. Продолжительность опытов 7–20 суток. Исходными материалами служили гелевые и окисные смеси, синтетические пироксены и полиминеральные ассоциации, полученные в предыдущих опытах.

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Tr* – тремолит; *Ka* – кальцит; *Kв* – кварц; *Ди* – диопсид; *Фа* – фаялит; *Mt* – магнетит; *Гед* – геденбергит; *Ол* – оливин; *Ta* – тальк; *Сид* – сидерит; *Дол* – доломит; *Кри* – кристобалит; *Пр* – пироксен.

Первоначально эксперименты проходили со смесями, соответствующими стехиометрии пироксенов Di_0Ged_{100} . Возможное при предварительном синтезе или в ходе опыта изменение состава навески за счет инконгруэнтной растворимости учесть не удалось. Принимая во внимание высокую концентрацию CO_2 , можно предполагать, что изменение состава навески не слишком велико.

Во всех опытах состав флюида задавался щавелевой кислотой, при разложении которой по реакции:



образуется смесь с $X_{CO_2} = 0,4$, без учета диффузии водорода через стенки ампулы и реакций в газовой фазе, константы равновесия которых определяются в значительной степени P_{O_2} . Первоначально предполагали, что в золотых ампулах с толщиной стенки 0,2 мм при температурах ниже $500^\circ C$ состав газовой фазы соответствует равновесному при значениях P_{O_2} , промежуточных между $Ni-NiO$ и $Kv-Фa-Mt$ [15]. Наша проверка буферности продуктов разложения щавелевой кислоты при $400^\circ C$ показала, что соотношение твердых фаз в буферной ассоциации $Kv+Фa+Mt+(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ практически не изменилось. Однако во время обработки результатов опытов с железистыми составами выяснилось, что во всех случаях P_{O_2} меньше, чем P_{O_2} буфера $Kv-Фa-Mt$, причем точное значение определить не удалось. Поэтому расчеты равновесного состава газовой смеси в наших опытах не проведены. Результаты Г. Скипшена [14] не могут быть использованы, так как они получены для систем со свободным графитом.

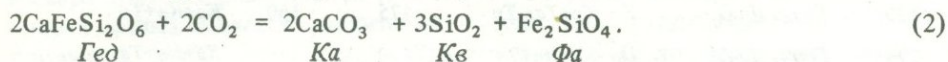
Подойти к оценке X_{CO_2} в продуктах разложения щавелевой кислоты удалось иным способом: были сопоставлены температуры равновесия реакции карбонатизации чистого диоксида, полученные в опытах со щавелевой кислотой и оксалатом серебра. Температуры равновесия совпадают в пределах $\pm 10^\circ C$, что соответствует погрешности в величинах $X_{CO_2} \approx 10$ мол.%. Поэтому полученные данные отнесены к флюиду с $X_{CO_2} = 0,4-0,5$.

Составы фаз определены рентгенометрически с идентификацией характеристических рефлексов на $TUR-M-62$ на Co -излучении с Fe -фильтром. Для пироксенов диаграмма состав — свойства взята по данным Е. Гюнтера [9]. Зависимость межплоскостного расстояния отражения (531) от состава проверена Т.Н. Жуковской и полностью подтверждена. Составы фаз тремолит-актинолитовой серии определяли точным измерением межплоскостных расстояний отражений (110), (251) [11]. Составы оливинов, полученных в опытах с геденбергитовыми пироксенами, устанавливали по положению рефлекса (130) [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Всего проведено около 300 опытов в интервале температур $350-570^\circ C$. Наиболее достоверные результаты получены для температур выше $450^\circ C$. Для области $350-450^\circ C$ данных недостаточно, их получение сопряжено с опытами очень большой продолжительности. Результаты части опытов приведены в таблице, по данным которой составлена диаграмма (рис. 1).

Получить ферроактинолит в железистых составах не удалось, во всех опытах с геденбергитовым составом и составом $Ged_{90}Di_{10}$ образуется оливинсодержащая ассоциация, причем, по данным рентгенометрического исследования (оп. 83, 76), железистость оливина заметно выше, чем амфибола ($f_{Ol} = 0,9$, $f_{Tb} = 0,65-0,7$). Таким образом, карбонатизация железистых пироксенов ($f_{Pr} \geq 0,7$) происходит в соответствии с уравнением реакции без участия воды:



Возможно, что отсутствие в продуктах опытов ферроактинолита обусловлено кинетическими причинами, однако, вероятнее всего, что область исследованных параметров находится вне поля его устойчивости. В соответствии с экстраполя-

Результаты экспериментов с исходными смесями состава клинопироксенов ряда диопсид – геденбергит при $P_{\text{общ}} \approx 2$ кбар

№ опыта	Исходное вещество		$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Полученная ассоциация
	состав	состояние			
1	2	3	4	5	6
10	$\text{Гед}_{25}\text{Ди}_{75}$	Механические смеси окислов	480	430	$\text{Тр}+\text{Кв}+\text{Ка}$
6	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$		450	430	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}+\text{Тр}$
12	$\text{Гед}_{40}\text{Ди}_{60}$		500	430	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Пр}+\text{Тр}$
30	$\text{Гед}_{75}\text{Ди}_{25}$		350	336	$\text{Кв}+\text{Ка}+\text{Сид}+\text{Дол}$
29	$\text{Гед}_{75}\text{Ди}_{25}$		450	336	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Ол}+\text{Та}$
42	$\text{Гед}_0\text{Ди}_{100}$		550	188	$\text{Ди}+\text{Кв}(\text{сл.})+\text{Ка}(\text{сл.})+\text{Тр}(\text{сл.})$
48	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$		550	188	Пр
47	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$		525	188	Пр
46	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$		480	188	$\text{Ка}+\text{Пр}+\text{Кв}+\text{Тр}+\text{Та}(\text{сл.})$
45	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$		465	188	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Та}$
60	$\text{Гед}_{100}\text{Ди}_0$		570	240	$\text{Пр}+\text{Кв}(\text{сл.})$
61	$\text{Гед}_{100}\text{Ди}_0$		540	240	$\text{Пр}+\text{Кв}(\text{сл.})$
62	$\text{Гед}_{100}\text{Ди}_0$		510	240	$\text{Пр}+\text{Кв}(\text{сл.})$
83	$\text{Гед}_{80}\text{Ди}_{20}$		465	240	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Ол}+\text{Та}+\text{Тр}$
75	$\text{Гед}_{70}\text{Ди}_{30}$		460	240	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Та}+\text{Ол}$
76	$\text{Гед}_{70}\text{Ди}_{30}$		465	240	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Тр}+\text{Ол}$
77	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$		505	240	Пр
78	$\text{Гед}_{45}\text{Ди}_{55}$		505	240	Пр
124	$\text{Гед}_{100}\text{Ди}_0$		450	430	$\text{Кв}+\text{Ка}+\text{Ол}$
125	$\text{Гед}_{100}\text{Ди}_0$		400	430	$\text{Кв}+\text{Сид}+\text{Ка}$
Смеси минералов					
143	$\text{Гед}_{90}\text{Ди}_{10}$	$\text{Кри}+\text{Ка}+\text{Сид}+\text{Ол}$	450	430	$\text{Кв}+\text{Ка}+\text{Ол}$
144	$\text{Гед}_{90}\text{Ди}_{10}$	$\text{Ка}+\text{Сид}+\text{Кв}$	400	430	$\text{Сид}+\text{Ка}+\text{Кри}$
145	$\text{Гед}_{80}\text{Ди}_{20}$	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Сид}+\text{Та}$	450	430	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Кри}+\text{Та}+\text{Ол}$
146	$\text{Гед}_{80}\text{Ди}_{20}$	$\text{Ка}+\text{Сид}+\text{Та}+\text{Кри}$	400	430	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Сид}$
147	$\text{Гед}_{70}\text{Ди}_{30}$	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Та}+\text{Ол}(\text{сл.})$	450	430	$\text{Ка}+\text{Та}+\text{Кв}+\text{Ол}$
148	$\text{Гед}_{70}\text{Ди}_{30}$	$\text{Ка}+\text{Сид}+\text{Кв}+\text{Та}(\text{сл.})$	400	430	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Та}+\text{Сид}+\text{Кв}$
149	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$	$\text{Ка}+\text{Та}+\text{Кри}+\text{Кв}$	450	430	$\text{Ка}+\text{Та}+\text{Кв}$
150	$\text{Гед}_{60}\text{Ди}_{40}$	$\text{Ка}+\text{Кри}+\text{Та}+\text{Кв}$	400	430	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}$
151	$\text{Гед}_{50}\text{Ди}_{50}$	$\text{Ка}+\text{Та}+\text{Кв}$	450	430	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}$
152	$\text{Гед}_{50}\text{Ди}_{50}$	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}(\text{сл.})$	400	430	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}$
171	$\text{Гед}_{30}\text{Ди}_{70}$	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Тр}$	490	160	$\text{Пр}+\text{Тр}+\text{Кв}+\text{Ка}$
177	$\text{Гед}_{10}\text{Ди}_{90}$	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Тр}$	480	160	$\text{Тр}+\text{Кв}+\text{Ка}$
178	$\text{Гед}_0\text{Ди}_{100}$	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Тр}$	500	160	$\text{Тр}+\text{Кв}+\text{Ка}$
179	$\text{Гед}_{45}\text{Ди}_{55}$	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}+\text{Тр}$	475	160	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Тр}$
274	$\text{Гед}_{25}\text{Ди}_{75}$	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}$	430	190	$\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}$
275	$\text{Гед}_{25}\text{Ди}_{75}$	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Та}$	510	190	$\text{Пр}+\text{Кв}+\text{Ка}(\text{сл.})+\text{Тр}(\text{сл.})$
255	$\text{Гед}_{80}\text{Ди}_{20}$	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Ол}$	510	190	Пр
227	$\text{Гед}_{44}\text{Ди}_{56}$	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Тр}$	490	190	$\text{Пр}+\text{Ка}+\text{Кв}+\text{Тр}$

Таблица (окончание)

1	2	3	4	5	6
		Смеси минералов			
170	$Ged_{30}Di_{70}$	$Pr+Ka+Kv+Tr$	510	190	$Ka+Pr+Tr+Kv+$ $+Ta$ (сл.)
266	$Ged_{70}Di_{30}$	$Ka+Pr+Ol+Kv$	475	160	$Kv+Ka+Pr+Ol+Tr$
256	$Ged_{100}Di_0$	$Pr+Kv+Ol$	510	160	$Pr+Kv+Ol+Ka$
260	$Ged_{90}Di_{10}$	$Pr+Ol+Kv+Kри+$ $+Ka$	490	160	$Pr+Ol+Ka+Kv$
259	$Ged_{90}Di_{10}$	$Pr+Ol+Kv+Kри+$ $+Ka$	475	160	$Kv+Ka+Ol$
257	$Ged_{90}Di_{10}$	$Pr+Ol+Kv+Kри+$ $+Ka$	510	160	$Pr+Kv$ (сл.) $+Ka$
258	$Ged_{80}Di_{20}$	$Pr+Ka+Kри+Ol$	475	160	$Pr+Kv$ (сл.) $+Ka$ (сл.)
268	$Ged_{80}Di_{20}$	$Pr+Ka+Kри+Ol$	430	160	$Kv+Ka+Ol+Ta+Tr+Сид$
262	$Ged_{70}Di_{30}$	$Ka+Pr+Ol+Kv$	490	160	Pr
288	$Ged_{70}Di_{30}$	$Pr+Tr+Ta+Kри$	460	160	$Ka+Kри+Tr+Ta+Pr+Ol$
272	$Ged_{60}Di_{40}$	$Ka+Pr+Ta+Kv+Tr$	430	160	$Kv+Ka+Ta+Tr$
271	$Ged_{30}Di_{70}$	$Pr+Ka+Kv+Tr$	500	160	$Pr+Tr+Kv+Ka$
273	$Ged_{30}Di_{70}$	$Pr+Ka+Kv+Tr$	430	160	$Ka+Kv+Ta$

Примечание. Оп. 12 - $f_{Pr} = 0,5$, $f_{Tr} = 0$; оп. 46 - $f_{Pr} = 0,64$, $f_{Tr} = 0,53$; оп. 76 - $f_{Ol} = 0,88$, $f_{Tr} = 0,66$; оп. 145-149, 274, 275, 255, 227, 170 - опыты со встряхиванием; оп. 266, 288 - нет равновесия; оп. 260 - $f_{Pr} = 0,87$, $f_{Ol} = 0,94$.

цией данных В.И. Фонарева и Г.Я. Королькова [5] на низкие температуры в исследуемой области параметров (P_{O_2} меньше, чем P_{O_2} буфера $Kv-Фa-Mт$, $T = 500^\circ C$) устойчива ассоциация фаялита с кварцем. Температура карбонатизации чистого диопсида определена в $525^\circ C$ [15], наши данные не противоречат этому. При понижении температуры карбонатизации пироксенов промежуточного состава идет закономерное изменение железистости сосуществующих фаз: в оп. 13 при $500^\circ C$ исходный состав ($Ged_{60}Di_{40}$) дал ассоциацию $Ka+Kv+Pr+Tr$ с железистостью минералов: $f_{Pr} = 0,51$; $f_{Tr} = 0,30$. Этот же исходный состав при $480^\circ C$ дал $f_{Pr} = 0,61$; $f_{Tr} = 0,56$. Таким образом, соотношение железистости пироксенов и актинолитов, очевидно, правильное.

Установлено, что карбонатизация пироксенов промежуточного состава (вблизи $f_{Pr} = 0,5$) происходит лишь при температурах, на $30-40^\circ C$ меньших, чем чистого диопсида.

Сравнительно широко поле первичного синтеза Ta . В опытах с составами пироксена $f_{Pr} = 0-0,8$ тальк образуется даже при $500-525^\circ C$. Для проверки того, является тальк стабильной или метастабильной фазой, в высокотемпературной области были проделаны оп. 275, 179, в которых исходные фазы содержали тальк; после опытов в продуктах реакции появляется тремолит. Метастабильная кристаллизация талька вне поля его устойчивости уже отмечалась в литературе [2]. Довольно часто из механических смесей окислов синтезировался кристобалит, переходящий в кварц при повторных опытах (№ 143, 145, 147, 149). Интересной деталью полученных данных является сравнительно высокая температура образования $Сид$, достигающая $450^\circ C$ при 2 кбар и $X_{CO_2} = 0,4-0,5$ (исходные минеральные смеси оп. 143-146, 148). Повторные опыты с этими исходными составами (оп. 143-146 и др.) показали, что выше $420^\circ C$ сидерит метастабильен, а устойчива ассоциация $Ol+Kv+Ka$. Таким образом, система характеризуется большим развитием метастабильных фаз.

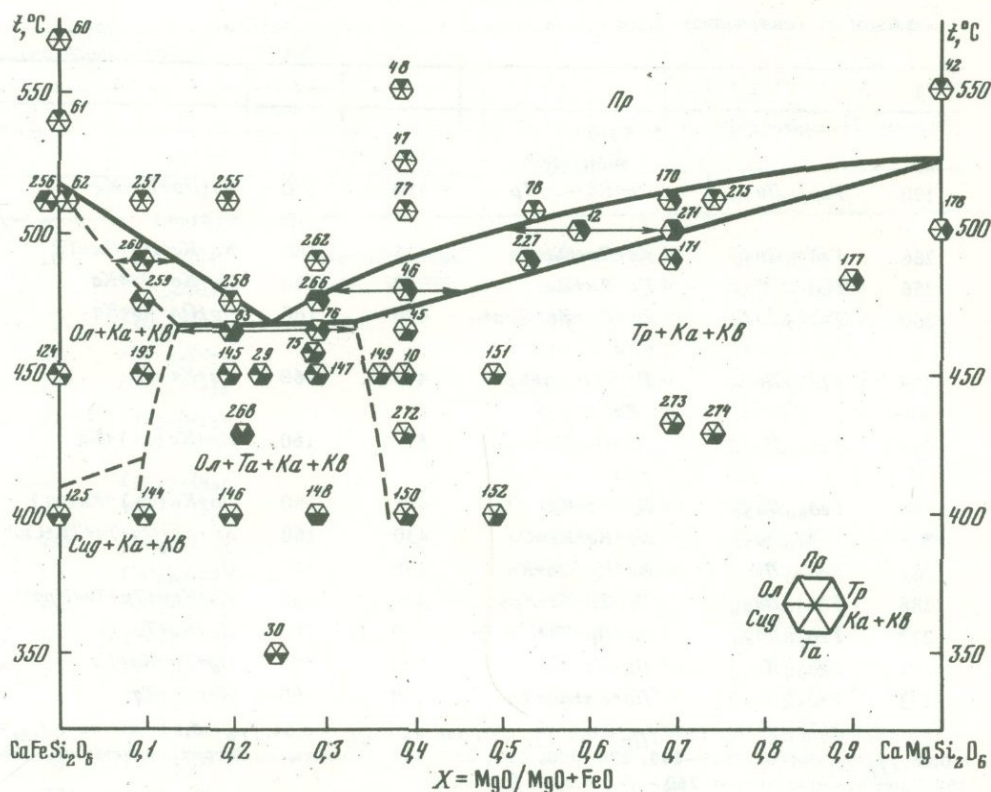


Рис. 1. Экспериментальные результаты изучения карбонатизации пироксенов ряда диопсид - геденбергит при $P_{\text{общ}} = 2$ кбар, $X_{\text{CO}_2} = 0,4-0,5$

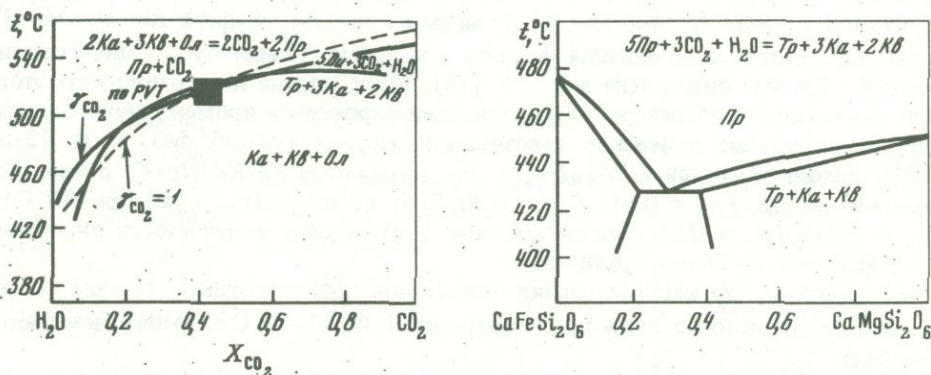


Рис. 2. Зависимость температуры равновесия реакций (1) и (2) от состава флюида. Реакция $Tr + 3Ka + 2Kb = 5Di + 3CO_2 + H_2O$ по [15]

Рис. 3. Диаграмма карбонатизации пироксенов при $X_{\text{CO}_2} = 0,1$

Выбор сравнительно высокой исходной концентрации углекислоты во флюиде ($X_{\text{CO}_2} = 0,4-0,5$) обусловлен лишь попыткой ускорить реакции за счет повышения температур равновесия без принципиального изменения топологии диаграммы. На более реальные в постмагматическом процессе значения $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ [4] полученные данные можно пересчитать, используя экспериментальную зависимость температуры реакции (1) от X_{CO_2} [15] и термодинамические свойства системы H_2O-CO_2 , использованной в реакции (2) [8]. Реакция (2) была вычислена в предположении идеальности флюида H_2O-CO_2 и с учетом коэффициентов активности CO_2 при соответствующей температуре (рис. 2).

Оказалось, что при $X_{\text{CO}_2} = 0,1$, $P = 2$ кбар температуры реакций (1) и (2) близки к 450°C . При еще более низких X_{CO_2} температура краевой реакции (1) ниже, чем реакции (2), за счет большого изменения энтропии, обусловленного коэффициентом 3 при CO_2 в уравнении реакции (1). Гипотетическая диаграмма для $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ приведена на рис. 3, где указаны крайние точки карбонатизации геденбергита и диопсида. Детальный анализ топологии диаграммы осложняется возможным выходом на кривую карбонатизации фаз, не входящих в уравнения реакций (1) и (2) (талък, сидерит и др.). Сопоставляя диаграмму на рис. 3 с данными Н.Н. Перцева [4, фиг. 37], получаем, что реальные скарновые парагенезисы образуются при существенно более высоких P_{O_2} (на 5–6 порядков), чем было реализовано в условиях проведенных опытов.

Повышение P_{O_2} приведет к появлению ассоциаций с магнетитом, к неустойчивости фаялита и других сильно железистых оливинов. В этом случае топология железистой части диаграммы существенно изменится, и температуры карбонатизации геденбергитовых пироксенов будут иными. В магнезиальной части полученные результаты удовлетворительно согласуются с природными данными. Действительно, железистость амфиболов в 1,2–1,6 раза меньше, чем сосуществующих пироксенов, что согласуется с наблюдениями Н.Н. Перцева [4, с. 131].

Поскольку разложение пироксенов широкого интервала составов происходит при близких температурах ($480\text{--}525^\circ\text{C}$), то исследованная реакция может служить надежным температурным репером при фаціальном анализе.

ЛИТЕРАТУРА

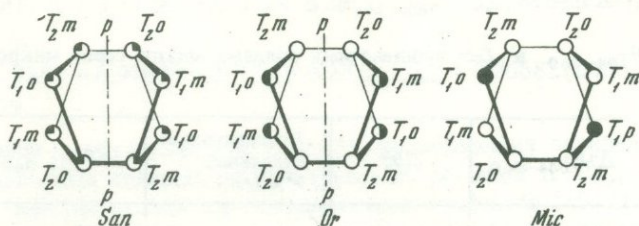
1. Иванов И.П. Проблема увеличения скорости гидротермальных реакций в петрологических экспериментах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, 10.
2. Калинин Д.В., Исаева М.В. Механизм реакций и кинетика гидротермального синтеза ферроактинолита в метастабильной области. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск: Наука, 1969.
3. Куршакова Л.Д. Физико-химические условия образования скарно-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976.
4. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977.
5. Фонарев В.И., Корольков Г.Я. Твердые растворы ромбических пироксенов энстатит-ферросилитового ряда. — В кн.: Породообразующие минералы и их равновесия. М.: МГУ, 1979.
6. Шмулович К.И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$ и некоторые ее приложения к процессам контактового метаморфизма. — В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973.
7. Шмулович К.И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. V.
8. Шмулович К.И. Термодинамическая характеристика компонентов метаморфического флюида. — В кн.: Тез. докл. на X Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрофаии. Киев: Наукова думка, 1978.
9. Cunter E. An experimental study of iron-magnesium exchange between biotite and clinopyroxene. — Can. Miner., 1974, 12, p. 258–261.
10. Fisher G.W., Medaris L.G. Cell dimension and X-ray determinative curve for synthetic Mg-Fe olivines. — Amer. Miner., 1969, 54, p. 741–753.
11. Hellner E., Schurmann K. Stability of metamorphic amphiboles the tremolite – ferroactinolite series. — J. Geol., 1966, 74, N 3.
12. Kerrick D.M. Review of metamorphic mixed volatile equilibria. — Amer. Miner., 1974, 59, p. 729–762.
13. Metz P. Experimental Untersuchung der Metamorphose von Kieseling dolomitischen Sedimenten. — Contrs Mineral. and Petrol., 1970, 28, p. 221.
14. Skippen G.B. Experimental data reactions in siliceous marbles. — J. Geol., 1971, 79, N 4.
15. Slaughter J., Kerrick D., Wall V. Experimental thermodynamic study of equilibria system $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. — Amer. J. Sci., 1975, 275, p. 143.

В. Н. ЗЫРЯНОВ

СТРУКТУРНЫЕ СЕРИИ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Щелочные полевые шпаты представляют собой твердые растворы с полной или ограниченной смесимостью компонентов, отличающиеся по структурному состоянию. Последнее характеризуется распределением Si, Al по структурно различным положениям кристаллической решетки и является функцией температуры. По мере развития вначале оптических, а затем рентгеновских методов исследования был предложен ряд классификаций этой группы минералов, детальный обзор которых приведен в работе Дж. Смита [27]. К сожалению, некоторые классификации, основанные на достижениях кристаллохимии, не всегда соответствовали терминам и понятиям, используемым в практике петрографических исследований. Наиболее перспективно направление, связанное с выделением серий щелочных полевых шпатов. Начатое Е. Спенсером [28], оно было продолжено Ч. Офтедалем [24] и детально развито О. Таттлом [34]. Серии О. Таттла, выделяемые по величине угла оптических осей, получили широкое признание на доструктурном этапе и сохранились до настоящего времени в несколько модифицированном варианте вследствие использования при их характеристике данных рентгеновских исследований. Значительный прогресс в практическом применении результатов структурных исследований при использовании серий щелочных полевых шпатов наметился благодаря работам Ф. Орвиля [25], Т. Райта [39] и Д. Стьюарта [40]. Эти авторы на основе экспериментов по синтезу и ионному обмену показали возможность определения структурного состояния и состава щелочных полевых шпатов по параметрам элементарной ячейки или по положению характерных рефлексов на дифрактограммах. Исходя из установленных зависимостей структурного состояния от концентрации Al в тетраэдрических позициях, Д. Стьюарт и П. Рибби [30] и несколько позже П. Кросби [13] предложили практический метод оценки структурного состояния по величине Δbc , соответствующей концентрации Al в позиции T_1 . Линии равных значений Δbc , были получены на диаграмме, построенной в координатах $b-c$, в результате деления на равные части интервала между линией, соединяющей точки максимального микроклина — низкого альбита, и линией санидина, — высокого альбита [13]. Серия ортоклаза — промежуточный альбит на этой диаграмме занимает положение, соответствующее изолинии с $\Delta bc = 0,73$. При нанесении на такие диаграммы точки природных щелочных полевых шпатов располагаются в соответствии со своим структурным состоянием по всей их площади, и в этом случае не ясно, к какой серии отнести полевые шпаты, попадающие между линиями¹ $Mic-Ab^l$, $Or-Ab^{im}$, $San-Ab^h$. Отмеченное обстоятельство позволяет предположить, что областям существования структурных серий на диаграммах в координатах $b-c$ должны соответствовать не линии, а полосы, определяющиеся допустимыми пределами колебаний их структурного состояния (Δbc). Существование пределов изменения структурного состояния щелочных полевых шпатов для каждой серии следует из данных о расфировке структур этих минералов. Схема распределения Si, Al по структурно различным тетраэдрическим позициям в щелочных полевых шпатах различного структурного состояния (рис. 1) отражает интерпретацию Т. Барта [11]. Согласно его представлениям, основанным на данных В. Тэйлора [32] и С. Чао и др. [12], санидины характеризуются равномерным, статисти-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: Ab — альбит; Ab^h — высокий альбит; Ab^l — низкий альбит; Ab^{im} — промежуточный альбит; Mic — микроклин; San — санидин.



Р и с. 1. Схема распределения алюминия и кремния по структурно различным тетраэдрическим позициям щелочных полевых шпатов

чески полностью неупорядоченным распределением алюминия по четырем позициям: $t_1(o) = t_1(m) = t_2(o) = t_2(m) = 0,25$, в ортоклазах имеет место частично упорядоченное распределение алюминия с максимально возможной концентрацией в позициях: $T_1(o), T_1(m), t_1(o) = t_1(m) = 0,50, t_2(o) = t_2(m) = 0$ при сохранении моноклинной симметрии, а в микроклинах, в случае полного упорядочения, весь алюминий концентрируется в позициях: $T_1(o), t_1(o) = 1,00, t_1(m) = t_2(o) = t_2(m) = 0$, а симметрия снижается до триклинной. Эта интерпретация представляла собой идеализированную схему, с которой часто не совпадали данные, полученные при изучении природных образцов. Так, в максимальном микроклине, по данным В. Тэйлора [33], было определено распределение Al, заметно отличающееся от теоретического: $t_1(o) = 0,93, t_1(m) = 0,03, t_2(o) = t_2(m) = 0,01$. В обр. Спенсер-С при уточнении структуры типичного ортоклаза И. Джонс и В. Тэйлор [20] обнаружили концентрацию Al в $t_1(o) = t_1(m) = 0,36$ вместо 0,50, ожидаемой по схеме Т. Барта. Подобные отклонения характерны также и для санидинов. Для оценки таких колебаний в распределении Al по тетраэдрическим позициям в структуре О. Таттл и Н. Боуэн [34], а позднее А.С. Марфунин [7] широко применяли понятия "высокий", "промежуточный", "низкий" (микроклин, ортоклиз или санидин). Эти характеристики не имеют количественного выражения и произвольно используются различными исследователями.

В этой работе предпринята попытка определить области стабильности серий щелочных полевых шпатов в величинах $\Delta bc, \Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$, отражающих содержание Al в позиции T_1 . На основании структурных обобщений [31], экспериментальных данных [4] и установления температурных границ фазовых переходов [5, 6] представляется целесообразным в группе щелочных полевых шпатов выделять три серии в отличие от четырех серий О. Таттла. К высокотемпературной серии санидин — высокий альбит, включающей аноклазы, следует относить моноклинные калиевые полевые шпаты, триклинные аноклазы и высокие альбиты, наиболее часто встречающиеся в эффузивах и пирокластах и образовавшиеся при $T \geq 700^\circ\text{C}$. В среднетемпературную серию ортоклиз — промежуточный альбит входят моноклинные существенно калиевые полевые шпаты и их структурные аналоги — промежуточные альбиты, встречающиеся в гипабиссальных малоглубинных интрузивах, контактовых частях крупных массивов, реже в пегматитах и метаморфических породах, в температурном интервале $400-700^\circ\text{C}$. Низкотемпературная серия микроклин — низкий альбит объединяет триклинные натриевые и калиевые щелочные полевые шпаты, характерные для пород глубинных гранитных массивов, пегматитов, гнейсов и кристаллических сланцев, а также для метасоматически измененных пород, стабильные при температурах ниже 400°C . Для установления границ между этими сериями щелочных полевых шпатов были статистически рассчитаны пределы колебаний величин $\Delta bc, \Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ в каждой серии по формуле: $a_{\min}^{\max} = \bar{X} \pm dS$, где a_{\min}^{\max} — максимальное и минимальное значения соответствующей величины; \bar{X} — среднее арифметическое; d — значение нормированной функции Лапласа с уровнем значимости 0,01, равное 2,33 в случае выборки с числом наблюдений более 30; S — среднее квадратичное отклонение. Приведенная формула размаха колебаний позволяет вычислять с 99%-ной вероятностью возможность появления величин больших или меньших, чем любая заданная в выборке.

Таблица 1

Значения $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ и Δbc субщелочных полевых шпатов серии микроклин – низкий альбит

Литературный источник, № обр.	$\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$	Δbc	Литературный источник, № обр.	$\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$	Δbc
[25]					
128-62	8,642	0,947	K-50 Ab	8,553	1,000
55-63	8,641	0,981	K-31	8,727	0,855
157-63	8,703	0,960	K-31 Ab	8,652	0,990
49-63	8,716	0,964	K-235	8,788	0,970
51-63	8,724	0,964	T-31	8,620	0,970
158-63	8,742	0,960	T-74	8,701	0,940
57-63	8,742	0,961	T-116	8,752	0,946
50-63	8,736	0,986	T-116 Ab	8,627	0,970
156-63	8,735	0,969	[29]		
56-63	8,736	0,980			
P31-62	8,718	1,009	4b	8,844	0,920
[28]			[31]		
Sp E	8,970	0,810	1	8,760	0,970
Sp U	8,791	0,960	MP-3-Mi	8,743	0,990
[17]			P-63-Mi	8,757	0,973
E	8,870	0,870	WS 2-3	8,780	0,940
[22]			PS 4-3	8,780	0,960
K-10 ⁵	8,708	0,930	Blue Mth	8,700	1,000
K-50	8,818	0,920	57-69	8,630	0,990
			5814	8,884	0,940
			5846	8,860	0,820

По этой формуле были рассчитаны минимальные и максимальные значения $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ и Δbc для каждой структурной серии щелочных полевых шпатов из данных для синтетических ионообменных и природных минералов, приведенных в табл. 1–3, исключая аномальные образцы. Максимально допустимая аномальность $\Delta a = a_{\text{набл}} - a_{\text{выч}}$ не превышала 0,05 Å. При отнесении к соответствующей серии учитывали возможные пределы колебания Δbc для микроклинов, ортоклазов, санидинов и их натриевых аналогов, известные из структурных исследований, а также условия синтеза или образования минералов в природе. Величины Δbc для всех образцов вычисляли по формуле: $\Delta bc = (c - 0,45132b - 1,22032) : (1,6095 - 0,11252b)$ [31]. Пределы колебаний значений Δbc и $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$, полученные по результатам проведенной статистической обработки для каждой серии, приведены в табл. 4. По этим данным на диаграмме, построенной в координатах $b-c$ (рис. 2), пунктирными линиями нанесены границы структурных серий щелочных полевых шпатов. Среднее значение величин Δbc для границы серий микроклин – низкий альбит и ортоклаз – промежуточный альбит составляет 0,85, а для границы серий ортоклаз – промежуточный альбит и санидин – высокий альбит оно равно 0,63.

С помощью диаграммы легко классифицировать щелочные полевые шпаты, если известны параметры элементарной ячейки. При массовых определениях обычно известны значения углов 2θ для рефлексов $\bar{2}04$ и 060 . Из них по величине $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ можно определить структурную серию, а по приведенным ниже уравнениям – Δbc . Уравнения получены по методу наименьших квадратов из данных для природных и синтетических щелочных полевых шпатов, приведенных в табл. 1–3:

$$\Delta bc (\text{Mic}-\text{Ab}^I) = 31,35005 - 6,55883 \Delta 2\theta_{\bar{2}04-060} + 0,35241 (\Delta 2\theta_{\bar{2}04-080})^2, \\ \sigma = \pm 0,006;$$

$$\Delta bc (Or-Ab^{im}) = 3,57287 + 0,2028 \Delta 2\theta_{\bar{2}04-060} - 0,05696 (\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060})^2,$$

$$\sigma = \pm 0,003;$$

$$\Delta bc (San-Ab^h) = 6,97639 - 0,75765 \Delta 2\theta_{\bar{2}04-060} + 0,00682 (\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060})^2,$$

$$\sigma = \pm 0,004.$$

По уравнениям построен график (рис. 3), позволяющий определять структурное состояние щелочных полевых шпатов (Δbc) по величине $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$. Предложенный график заметно отличается от аналогичных графиков [10, 1], построенных по шести образцам. Использование при выводе уравнений данных о значительном количестве образцов (более 30 для каждой серии) позволило установить зависимости Δbc от $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$, отличающиеся для всех трех серий.

Приведенные зависимости относятся к щелочным полевым шпатам, исключая "аномальные", у которых величины a и $\bar{2}01$, измеренные непосредственно и полученные по диаграммам из значений b, c или $\bar{2}04, 060$, не совпадают. Аномальность, оцениваемая по величине a , выражается в несоответствии значений линейных (b, c) и угловых (α, γ) параметров решеток.

Нашими экспериментами показано значительное различие в К-Na составе упорядоченных и неупорядоченных щелочных полевых шпатов, равновесных с сухим расплавом (K, Na)Cl одного и того же состава при 800–1000°C [4]. Известно влияние состава на геометрию решетки внутри серии щелочных полевых шпатов. В результате К-Na изоморфизма в твердых растворах серий санидин – высокий альбит и ортоклаз – промежуточный альбит происходит превращение моноклин-

Таблица 2

Значения $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ и Δbc щелочных полевых шпатов серии ортоклаз – промежуточный альбит

Литературный источник, № обр.	$\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$	Δbc	Литературный источник, № обр.	$\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$	Δbc
[40]					
1	9,045	0,751	75	9,013	0,770
2	9,070	0,721	5	8,934	0,840
3	9,085	0,739	[16]		
4	9,046	0,717	963P	9,109	0,700
5	9,079	0,710	963G	9,060	0,740
6	9,095	0,712	745	9,050	0,730
7	9,073	0,722	832	9,085	0,720
8	9,067	0,710	792	9,090	0,706
9	9,072	0,731	828	9,060	0,726
10	9,069	0,718	687	9,110	0,716
11	9,039	0,684	819	9,120	0,696
12	9,045	0,691	[21]		
[28]			L2148	9,082	0,740
Sp.A	9,022	0,776	P26,4	8,976	0,830
Sp.G	9,067	0,726	1B3,5	9,023	0,810
[17]	9,009	0,790	[26]		
B	9,022	0,790	P50-52F	9,056	0,750
C	8,909	0,870	P50-53F	9,000	0,770
D	8,895	0,860	P50-56F	9,046	0,740
18	9,045	0,740	[31]		
46	9,091	0,700	Мр-3 Or	9,000	0,800
82	9,070	0,730	P63-1 Or	8,999	0,786
86	9,050	0,730	USNM113188	9,057	0,760
[38]					
32	9,035	0,756			

Таблица 3

Значения $\Delta 2\theta_{204-060}$ и Δbc щелочных полевых шпатов серии санидин – высокий альбит

Литературный источник, № обр.	$\Delta 2\theta_{204-060}$	Δbc	Литературный источник, № обр.	$\Delta 2\theta_{204-060}$	Δbc
[25]			2	9,220	0,551
1	9,211	0,555	3	9,233	0,556
2	9,219	0,540	4	9,215	0,570
3	9,219	0,542	5	9,255	0,558
4	9,238	0,544	6	9,270	0,551
5	9,240	0,537	7	9,300	0,500
6	9,234	0,551	[16]		
7	9,254	0,541	70	9,130	0,690
8	9,270	0,559	843	9,150	0,556
9	9,262	0,545	560	9,230	0,590
10	9,249	0,559	[31]		
11	9,252	0,553	2	9,336	0,500
12	9,271	0,541	37		
13	9,268	0,544	1a	9,204	0,610
14	9,299	0,529	M-9	9,180	0,630
15	9,277	0,540	[19]		
16	9,294	0,532	64ahr 35	9,302	0,500
17	9,277	0,548	64ahr 42	9,258	0,520
18	9,273	0,557	64ahr 48	9,247	0,540
19	9,278	0,550	64ahr 50	9,300	0,500
20	9,268	0,559			
[14]					
1	9,273	0,527			

Таблица 4

Структурные характеристики серий щелочных полевых шпатов

Серия	Δbc	$\Delta 2\theta_{204-060}$
Микроклин – низкий альбит	1,00–0,85	8,600–8,927
Ортоклаз – промежуточный альбит	0,85–0,63	8,927–9,158
Санидин – высокий альбит	0,63–0,50	9,156–9,350

ной симметрии в триклинную при менее 40 мол. % $KAlSi_3O_8$. Влияние состава на параметры ячейки было обнаружено и в серии микроклин – низкий альбит, когда не происходит изменение симметрии [36]. Структурные преобразования щелочных полевых шпатов сопровождаются изменением K–Na состава, которое происходит быстрее, чем Si–Al упорядоченность. Параметр a , зависящий от состава, раньше реагирует на изменение T – P условий, в то время как параметры b , c , связанные с перераспределением Si, Al по позициям, могут еще соответствовать прежнему структурному состоянию. Одновременно с изменением параметра a происходит изменение углов α , γ , определяющих симметрию элементарной ячейки. Вследствие этого микроклины и ортоклазы с равными значениями Δbc , но отличающиеся по K–Na составу, могут наблюдаться при одинаковых P – T условиях в виде стабильных или метастабильных фаз. Экспериментально показано [18] проявление несоответствия линейных и угловых параметров решетки щелочных полевых шпатов при изменении внешних условий. Возрастание гидростатического давления вызывает в санидинах моноклинно-триклинный переход при неизменности величины Δbc . Отклонение углов α , γ от 90° происходит при давлениях выше 12 и 18 кбар

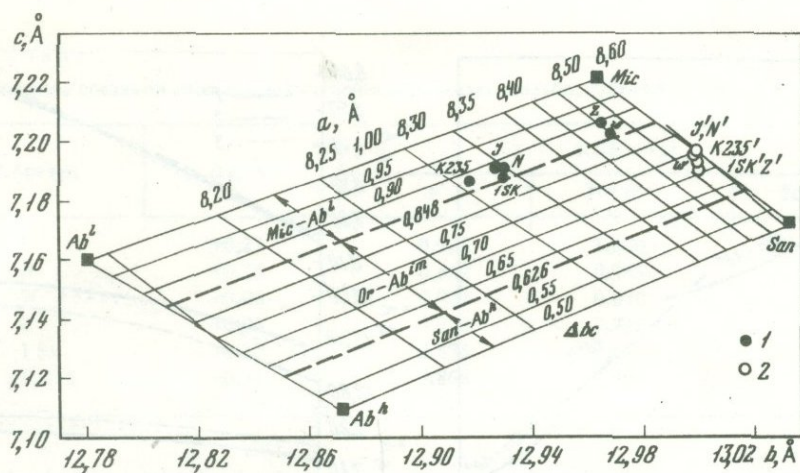


Рис. 2. Области стабильности структурных серий щелочных полевых шпатов на диаграмме в координатах b - c . Пунктирные линии – границы между структурными сериями
 1 – аномальные Fsp ; 2 – они же, после уточнения их по параметру a (см. рис. 4)

соответственно для составов с 67 или 82 мол. % $KAlSi_3O_8$. Вероятно, аналогичное влияние на метрику элементарной ячейки оказывает изменение параметра a , опережающее изменение величин b, c . Значения последних у аномальных щелочных полевых шпатов следует корректировать по параметру a для оценки их структурного состояния по величине Δbc . В качестве примера рассмотрим аномальные щелочные полевые шпаты ($\Delta a > 0,05 \text{ \AA}$) с величинами $0,90 \geq \Delta bc \geq 0,85$, но с углами $\alpha = \gamma = 90^\circ$: I, N, W, Z [28], 1Sk, K 235 [22]. На диаграмме b - c (см. рис. 2, 1) эти образцы попадают в поле стабильности серии микроклин – низкий альбит, располагаясь вблизи границы перехода к серии ортоклаз – промежуточный альбит. Считая, что параметр a этих образцов соответствует ортоклазовой серии, так как $\alpha = \gamma = 90^\circ$, можно определить соответствующие ему параметры b, c с помощью диаграмм состав–параметр (рис. 4). Значения b, c снимаются с кривых для серии ортоклаз – промежуточный альбит относительно состава, определенного по параметру a для этой же серии. Величины Δbc , рассчитанные по полученным с помощью диаграммы (см. рис. 4) значениям b, c для приведенных выше образцов, попадают в поле стабильности ортоклазовой серии, изменяясь от 0,71 до 0,75 (см. рис. 2, 2). Необходимо отметить, что составы этих образцов, определенные по объему элементарной ячейки и по рефлексу $\bar{2}01$, обнаруживают лучшее совпадение при использовании в последнем случае графика состав– $\bar{2}01$ для ортоклазовой серии по сравнению с аналогичным графиком для серии микроклин – низкий альбит [25] (табл. 5). По мнению Д. Стьюарта и Т. Райта [31], составы как обычных, так и аномальных щелочных полевых шпатов могут быть определены по объему элементарной ячейки

из формулы: $KAlSi_3O_8$ (мол. %) = $\frac{0,2962 - \sqrt{0,953131 - 0,0013V}}{0,0018062}$. По-видимому,

несоответствие параметров a, b, c аномальных образцов компенсируется при вычислении V , и мы получаем объективную оценку состава. В рассмотренном выше примере более близкие значения составов аномальных полевых шпатов (см. табл. 5), полученные по V и по графику $\bar{2}01$ –состав для ортоклазовой серии, подтверждают правильность отнесения их к этой серии.

Аномальные щелочные полевые шпаты могут появляться в процессе образования пертитов. В том случае, когда распад на фазы не прошел до конца, а существуют области, обогащенные K и Na, но не разобщенные четкими границами (квазигомогенные пертиты), структуры этих областей воздействуют друг на друга, создавая напряжения и деформации в решетке.

Влияние кристалла-хозяина на структуру образующейся в нем фазы распада было установлено С. Чао и В. Тэйлором [12] при анализе их взаимной ориенти-

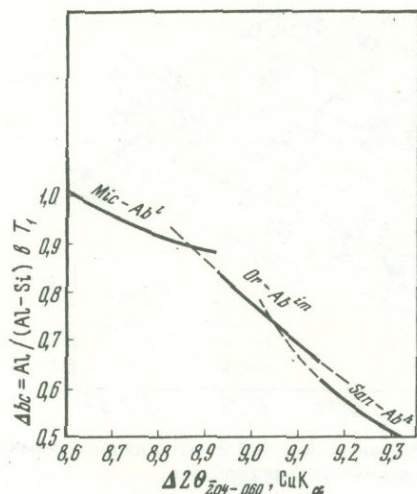


Рис. 3. Зависимость $\Delta 2\theta_{204-060}$ от концентрации Al в T_1 (Δbc) для серий щелочных полевых шпатов

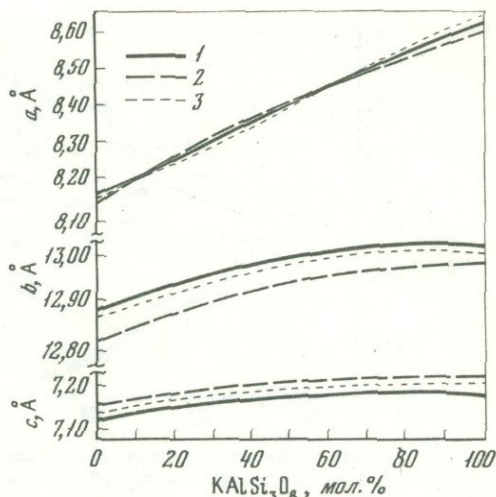


Рис. 4. Кривые состав - параметр для серий санидин - высокий альбит (1) и микроклин - низкий альбит (2), по [25], для серии ортоклаз - промежуточный альбит (3), по [40] и нашим экспериментам

ровки. Развивая это положение, можно допустить, что небольшие отклонения углов α и γ от 90° в ортоклазе являются следствием образования его за счет распада и эволюции исходного триклинного анортоклаза. Аналогично углы α и γ , равные 90° , в полевом шпате, соответствующем по Δbc области устойчивости микроклина, могут быть унаследованы в результате распада, начавшегося в структуре первичного санидина.

Аномальность в пертитах может быть связана с появлением когерентного сольвуса [41], в этом случае область несмесимости фаз пертитов уже, чем в сосуществующих в породе, но разобценных калиевых и натриевых фазах. В последних обмен щелочными ионами прекращается при исчезновении флюида, а в пертитах может продолжаться, подобно наблюдаемому в опытах по сухой гомогенизации.

Из кинетических факторов, влияющих на появление аномальности, можно отметить образование щелочных полевых шпатов при недостатке воды во флюиде, когда, подобно опытам с безводными расплавами солей, катионный обмен продолжается до установления равновесия в отношении K и Na, а перераспределение Si и Al не достигает равновесных значений из-за отсутствия воды, необходимой для перестройки каркаса. Противоположной причиной аномальности может быть присутствие избытка разбавленного флюида (случай, типичный для условий эксперимента), когда нарушение Si-Al упорядоченности происходит за счет недостатка кремнезема при иконгруэнтном растворении минерала. В этих условиях неупорядоченные щелочные полевые шпаты образуются в поле устойчивости низкотемпературных форм. По данным [8], аномальные санидины кристаллизовались в поле стабильности микроклина из аморфной шихты в 0,2M растворе КОН при 300°C . Повышение концентрации щелочи в растворе до 2 M уменьшало степень аномальности образцов. Еще одной причиной аномальности может быть влияние минерализаторов, нарушающих механизм каталитического влияния воды на процессы Si-Al обмена. Подтверждением может служить синтез аномального ортоклаза из геля с добавкой KF при 325°C и 4000 бар, в аналогичных опытах с добавками $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ аномальность не наблюдалась [23].

Рассмотренные причины появления аномальных щелочных полевых шпатов, несомненно, нуждаются в дальнейшем экспериментальном изучении. При исследовании щелочных полевых шпатов аномальность следует учитывать, чтобы не допустить ошибок в определении их состава по параметру a или рефлексу $\bar{2}01$. При

Таблица 5

Сравнение составов аномальных щелочных полевых шпатов, найденных по V и $\bar{201}$

Образец	$\Delta a, \text{Å}$	K:(K + Na)		
		V	$\bar{201} Or$	$\bar{201} Mic$
I	+0,23	0,902	1,000	1,000
N	+0,25	0,862	0,965	1,000
W	+0,08	0,901	0,870	0,955
Z	+0,06	0,901	0,865	0,970
ISK	+0,27	0,875	0,970	1,000
K 235	+0,31	0,868	0,995	1,000

обнаружении значительной аномальности $\Delta a > 0,05 \text{ Å}$ или $0,12^\circ < \Delta 2\theta_{\bar{201}}$, $\text{CuK}\alpha$ для определения состава следует использовать объем элементарной ячейки.

Выделение структурных серий щелочных полевых шпатов по предложенным пределам значений Δbc или $\Delta 2\theta_{\bar{204}-060}$ особенно удобно при изучении синтетического материала, когда возможности оптических методов ограничены и вся необходимая информация о составе и структурном состоянии полевых шпатов может быть получена только по дифрактометрическим измерениям. Использование границ структурных серий при изучении природных объектов может быть проиллюстрировано на примере щелочных полевых шпатов из гранитоидов Северо-Западного Кавказа. Используя структурные характеристики, приведенные в работе [2], по диаграмме рис. 2 щелочные полевые шпаты из липаритов Кыртыкского лакколита и Тырныауза ($0,56 \geq \Delta bc \geq 0,60$) следует отнести к серии санидин – высокий альбит, из лейкократовых гранит-порфиров Тырныауза, эльдждуртинских порфиридных гранитов и гранодиоритов массива Тепли ($0,64 \geq \Delta bc \geq 0,76$) – к серии ортоклаз – промежуточный альбит, из двуслюдяных гранитов Кти-Теберды, гранодиоритов и аляскитов Даховского массива, Кассарских и Садонских гранитов ($0,92 \geq \Delta bc \geq 0,98$) – к серии микроклин – низкий альбит. Показанное распределение генетических групп щелочных полевых шпатов в полях стабильности соответствующих структурных серий хорошо согласуется с геологическими условиями образования массивов и может использоваться при расчленении разновозрастных интрузий, формировавшихся при различных T – P условиях. Приведенный пример показывает возможность практического приложения установленных областей стабильности структурных серий для приближенной оценки температурных условий образования и эволюции пород на основании определений структурного состояния щелочных полевых шпатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афонина Г.Г., Шмакин Б.М., Макогон В.Т. Экспрессный метод определения упорядоченности моноклинных и триклинных калиевых полевых шпатов. – Докл. АН СССР, 1976, 231, № 2.
2. Бычков А.М., Сендеров Э.Э., Гаранин А.В. О структурном состоянии калиевых полевых шпатов гранитоидов Северо-Западного Кавказа. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 10.
3. Зырянов В.Н. Определение составов щелочных полевых шпатов по отражению $\bar{201}$. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, вып. 5.
4. Зырянов В.Н., Перчук Л.Л. Экспериментальное исследование фазового соответствия в системе нефелин – щелочной полевой шпат. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. V.
5. Зырянов В.Н. Температура микроклин-ортоклазового перехода по экспериментальным данным и природным парагенезисам. – Докл. АН СССР, 1977, 233, № 6.
6. Зырянов В.Н. Температура санидин-ортоклазового перехода. – Докл. АН СССР, 1978, 241, № 4.
7. Марфунин А.С. Полевые шпаты – фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. – Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 78.
8. Сендеров Э.Э., Яскин Г.М. О стабильности моноклинных калиевых полевых шпатов. – Геохимия, 1976, № 7.

9. Сендеров Э.Э., Яськин Г.М., Бычков А.М. Влияние щелочного раствора на упорядочение Si-Al в калиевом полевоом шпате. — Геохимия, 1976, № 12.
10. Соседко Т.А. Рентгеновский экспресс-метод определения степени упорядоченности калиевых полевых шпатов. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, 1974.
11. Barth T.F.W. The interrelations of the structural variants of the potash feldspars. — Ztschr. Kristallogr., 1959, 112.
12. Chao S.H., Taylor W.H. Isomorphous replacement and superlattice structures in the plagioclase feldspars. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1940, 176, N 964.
13. Crosby P. Composition and structural state of alkali feldspars from charnokitic rocks on Witeface Mountain, New York. — Amer. Miner., 1971, 56, N 5.
14. Donnay G., Donnay J.D.H. The symmetry change in the high-temperature alkali feldspar series. — Amer. J. Sci., Bowen vol., 1952.
15. Emeleus C.H., Smith J.V. The alkali feldspars VI. Sanidine and orthoclase perthites from the Slieve Gullion areas, Northern Ireland. — Amer. Miner., 1959, 44, N 11/12.
16. Fournier R.O. The porphyry copper deposit exposed in the Liberty open-pit mine near Ely, Nevada, pt 1. Syngenetic formation. — Econ. Geol., 1967, 62.
17. Fox P.E., Moore J.M., Jr. Feldspars from Admant pluton, British Columbia. — Can. J. Earth Sci., 1969, 6.
18. Hazen R.M. Sanidine: predicted and observed monoclinic-to-triclinic reversible transformations at high pressure. — Science, 1976, 194.
19. Hoare J.M., Condon W.H., Cox A., Dalrymple G.B. Geology, paleomagnetism, and potassium-argon ages of basalts from Nunivak Island, Alaska. — Geol. Soc. Amer. Mem., 1968, 116.
20. Jones I.B., Taylor W.H. The structure of orthoclase. — Acta crystallogr., 1961, 14, p. 443-456.
21. Leonard B.F., Buddington A.F. Ore deposits of the St. Lawrence Country magnetite district, northwest Adirondacks, New York. — Geol. Surv. Prof. Paper, 1964, 377.
22. MacKenzie W.S., Smith J.V. Single crystall X-ray studies of crypto- and micropertthites. — Norsk. geol. tidssk., 1962, 42.
23. Martin R.F. Hydrothermal synthesis of low albite, orthoclase, and non-stoichiometric albite. Ph.D. Dissert. Stanford Univ, 1968.
24. Oftedahl Chr. Studies on the igneous rock complex of the Oslo-region, 9. The feldspars. — Norske videnskaps acad. Oslo scrift. Math-natur., 1948, 1, N 3.
25. Orville Ph.M. Unit-cell parameters of the microcline — low albite and the sanidine — high albite solid solution series. — Amer. Miner., 1967, 52, N 1/2.
26. Pecora W.T. Carbonatite problem in the Bearpaw Mountains, Montana. — Petrologic studies. — Geol. Soc. Amer., 1962, vol. in honour of A.F. Buddington.
27. Smith J.V. Feldspar minerals. B., 1974, vol. 1/2.
28. Spencer E. The potash-soda-feldspars. I. Thermal stability. — Miner. Mag., 1937, 24.
29. Stewart D.B. Rapakivi granite from eastern Penobscot Bay Maine. — In: XX Congress Geol. Intern. Mexico City, 1959, 11A.
30. Stewart D.B., Ribbe P.H. Structural explanation for variations in cell parameters of alkali feldspar with Al/Si ordering. — Amer. J. Sci., 1969, 267A.
31. Stewart D.B., Wright Th.L. Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. — Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1974, 97, N 2-5.
32. Taylor W.H. The structure of sanidine and other feldspars. — Ztschr. Kristallogr., 1933, 85, N 425.
33. Taylor W.H. The structures of the principal feldspars. — Norsk. geol. tidssk., 1962, B42 (feldspar vol.), h. 2.
34. Tuttle O.F. Optical studies on alkali feldspars. — Am. J. Sci., 1952, Bowen vol.
35. Tuttle O.F., Bowen N.L. High temperature albite and contiguons feldspars. — J. Geol., 1950, N 5.
36. Vogel T.A., Ehrlich R., Luth W.C. Non-linear variation of cell parameters with composition in alkali feldspar series. — Amer. Miner., 1973, 58, N 9/10.
37. Woodard H.H. Syngenetic sanidine beds from Middle Ordovician Saint Peter sandstone, Wisconsin. — J. Geol., 1972, 80.
38. Wright Th.L. The alkali feldspars of the Tatoosh pluton, Mount Rainer National Park. — Amer. Miner., 1964, 49.
39. Wright Th.L. X-ray and optical study of alkali feldspar. X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of 2θ values for three reflections. — Amer. Miner., 1968, 53, N 1/2.
40. Wright Th.L., Stewart D.B. Determination of composition and structural state from refined unit cell parametry and $2V$. — Amer. Miner., 1968, 53, N 1/2.
41. Yound R.A. Subsolidus phase relations in the alkali feldspars with emphasis on coherent phases. Feldspar mineralogy. — Miner. Soc. Amer. Short Course Notes, 1975, 2.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.</i>	
Экспериментальное и теоретическое исследование транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах	5
<i>Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я.</i>	
Условия синтеза фаз и фазовые соотношения в системах Pd_3Sn-Cu_3Sn и $Pd-Sn-Cu-NCI$	20
<i>Конников Э.Г., Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С., Лютов В.С.</i>	
Транспортные характеристики главных петрогенных окислов в расплаве габбро-норита	36
<i>Коржинский М.А.</i>	
Исследование буфера $Ag-AgCl$ в области низких значений μ_{H_2}	41
<i>Куршакова Л.Д.</i>	
Условия гидротермального синтеза ферроаксинита	52
<i>Лихойдов Г.Г.</i>	
Устойчивость акмита в растворе $H_2O-NaCl$ и характеристика равновесного флюида	62
<i>Некрасов И.Я.</i>	
Гидротермальные процессы и некоторые закономерности образования эндогенных месторождений	70
<i>Некрасов И.Я., Чевычелов В.Ю.</i>	
Парагенезисы серебро-сурьмяных минералов и экспериментальное изучение системы $Ag-Sb-S$ в сухих и гидротермальных условиях при $110-400^\circ C$	98
<i>Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б.</i>	
Исследование вязкости водно-альбитового расплава при высоких давлениях	134
<i>Перчук Л.Л., Мишкин М.А., Котельников А.Р., Лаврентьева И.В., Гирнис А.В., Подлеский К.К., Герасимов В.Ю.</i>	
Термодинамические условия метаморфизма пород Ханкайского массива	139
<i>Редькин А.Ф.</i>	
Экспериментальное исследование реакции гидролиза: $Ab + 0,5 KPl + HCl = 3 Kv + 0,5 Mc + NaCl$	168
<i>Салова Т.П., Эпельбаум М.Б., Тихомирова В.И., Лютов В.С., Ахмеджанова Г.А.</i>	
Влияние температуры на кислотную агрессивность флюида по отношению к силикатному расплаву	175
<i>Виноградов В.И., Покровский Б.Г., Суворова В.А.</i>	
Установка для фторирования силикатов с целью изотопного анализа кислорода	180
<i>Ходоревская Л.И., Шмулович К.И.</i>	
Реакции карбонатизации пироксенов ряда диопсид - геденбергит	184
<i>Зырянов В.Н.</i>	
Структурные серии щелочных полевых шпатов	190

Экспериментальное и теоретическое исследование транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах. А л е х и н Ю.В., В а к у л е н к о А.Г., Л а к ш т а н о в Л.З. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Рассмотрены различные транспортные явления, возникающие при изотермической фильтрации растворов электролитов через заряженные пористые среды. С помощью методов термодинамики необратимых процессов выведено уравнение для плотности полного потока i -го компонента в изотермической системе при наличии вязкого течения. Плотность потока i -го компонента рассматривается как сумма плотностей потоков диффузионной и конвективной природы. Результаты экспериментов на простых модельных системах показывают наличие концентрационной дифференциации компонентов порового раствора, диффузионный характер процессов разделения и подтверждают концепцию фильтрационного эффекта Д.С. Коржинского. Библ. 23 назв. Илл. 8.

УДК 549.5; 550.89

Условия синтеза фаз и фазовые соотношения в системах $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$ и $\text{Pd}-\text{Sn}-\text{Cu}-\text{HCl}$. Е в с т и г н е е в а Т.Л., Н е к р а с о в И.Я. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Методом ДТА экспериментально изучена система $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$, в которой, кроме краевых фаз, получены три тройных соединения: $\text{Pd}_{13}\text{Sn}_5\text{Cu}_2$, $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}$, Pd_2SnCu . Приведены рентгенограммы, состав и физические свойства всех фаз. Рассмотрены фазовые соотношения в субсолидусной части системы. Определены пределы растворимости Cu в Pd_3Sn (атоките). При 300 и 400°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар в тройной системе $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Cu}-\text{HCl}$ получены твердые растворы Sn и Cu в Pd, Cu в атоките (Pd_3Sn) и паоловите (Pd_3Sn), а также Sn в фазе PdCu. Синтезированы тройные соединения $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Cu}$, Pd_7SnCu_2 , Pd_2SnCu . Рассмотрены их фазовые соотношения с атокитом, паоловитом, твердым раствором Pd и фазами PdSn, PdCu. Определены поля устойчивости всех фаз. Предложены две схемы изоморфизма Cu в соединениях со структурами A_3B , A_3B_2 . Экспериментальные данные использованы для интерпретации условий образования минералов платиновых металлов. Табл. 9. Библ. 11 назв. Илл. 9.

УДК 552.11+553.216

Транспортные характеристики главных петрогенных окислов в расплаве габбро-норита. К о н и к о в Э.Г., Э п е л ь б а у м М.Б., Ч е х м и р А.С., Л ю т о в В.С. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Экспериментально определены коэффициенты диффузии главных петрогенных окислов в расплаве габбро-норита при $P = 1$ атм, $T = 1300^\circ\text{C}$ и коэффициенты диффузии SiO_2 при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 2$ кбар и $T = 1200^\circ\text{C}$ с использованием в качестве флюида H_2O и водных растворов HF и HCl. Показано, что диффузионная подвижность окислов в расплаве габбро-норита на 1–1,5 порядка выше, чем в водно-альбитовом расплаве. Установлено, что в присутствии флюида коэффициент диффузии SiO_2 в 3,5–4 раза выше, чем в безводном расплаве. Проведены единичные эксперименты по растворению минералов в процессе их движения относительно расплава и установлено, что интенсивность массообмена возрастает на несколько порядков по сравнению со статическими условиями. Табл. 1. Библ. 10 назв. Илл. 4.

УДК 552.18:549.621.9:549.642.21:550.89

Исследование буфера $\text{Ag}-\text{AgCl}$ в области низких значений μ_{H_2} . К о р ж и н с к и й М.А. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

При $T = 500-700^\circ\text{C}$ и $P = 1-2$ кбар с помощью окислительно-восстановительных пар $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ в совокупности с $\text{Ag}-\text{AgCl}$ расширен интервал действия комбинированного HCl-буфера в область низких значений a_{HCl^0} (до $-4 \lg a_{\text{HCl}^0}$) и уточнены значения a_{HCl^0} с использованием окислительно-восстановительных пар $\text{Ni}-\text{NiO}$, $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$. По термодинамическим данным проведен теоретический расчет значений a_{HCl^0} и с учетом экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости $\lg a_{\text{HCl}^0}$. Изучение действия HCl-буфера дало качественное

представление о скоростях окислительно-восстановительных реакций и позволило установить способность сосудов высокого давления на никелевой основе проявлять буферирующее действие по водороду. При $T = 700^\circ\text{C}$ и $P = 1-2$ кбар изучено действие HCl-

буфера на твердом апатитовом растворе, обладающем полной изоморфной смесимостью групп OH^- , Cl^- ($\text{Cl} - \text{An} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} - \text{An} + \text{HCl}^0$). При изучении хлористости апатита в зависимости от a_{HCl^0} была установлена идеальность водного и апатитового растворов

$$\left(\lg K_D = \frac{X_{\text{HCl}^0} \cdot X_{\text{OH}-\text{An}}}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{Cl}-\text{An}}} = -3,52 \pm 0,1 \right) \text{ и тем самым подтверждена работоспособность}$$

кислотного буфера $\text{Ag}-\text{AgCl}$ в области низких значений μ_{H_2} . Табл. 2. Библ. 13 назв. Илл. 4.

УДК 04.00.20

Условия гидротермального синтеза ферроаксинита. Куршакова Л.Д. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Синтезирован аксинит чисто железистого состава $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{BO} \cdot (\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OH}$ в интервале температуры $350-550^\circ\text{C}$ при концентрации H_3BO_3 в растворе 0,3–6,0 моль на 1000 г H_2O . При более низкой концентрации бора аксинит разлагается по реакции $\text{Акс} = \text{Гед} + \text{Ан}$, а при более высокой концентрации бора — по реакции $\text{Акс} = \text{Ан} + \text{Дб} + \text{Мт}$. Поле стабильности ферроаксинита частично перекрывается полем стабильности данбурита и геденбергита, что подтверждает возможность их совместного образования в определенных физико-химических условиях. Табл. 2. Библ. 11 назв. Илл. 4.

УДК 549+541.123.6

Устойчивость акмита в растворе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и характеристика равновесного флюида. Лиходов Г.Г. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

На основе термодинамических расчетов по экспериментально изученной реакции разложения акмита на гематит и кварц описан флюид, равновесный с моновариантной ассоциацией минералов, на изотермах $350, 400, 450, 500^\circ\text{C}$ при $P_{\text{общ}} = 1, 2, 4, 6$ кбар. Вычислен

$\lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ флюида и показана закономерность его изменения в зависимости от T и P при

параллельном изменении концентрации NaCl . Качественно установлено изменение pH раствора в зависимости от изученных параметров и отмечена тенденция изменения активности ионов Na . Появление флюида, подобного описанному, возможно при формировании железисто-кремнистых формаций, в обстановке начальных этапов метаморфизма базитовых толщ эвгеосинклиналей и в связи с петрогенезисом щелочных интрузивных образований. Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 3.

УДК 553.21; 554.4

Гидротермальные процессы и некоторые закономерности образования эндогенных месторождений. Некрасов И.Я. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Рассмотрены физико-химические условия образования редкометалльных гранитных пегматитов, олово-вольфрам-молибденовых, золото-полисульфидных и сурьмяно-ртутных месторождений. Выявлена общая закономерность смены минеральных ассоциаций в рудных телах и рудных полях при эволюции физико-химических параметров (t , pH , Eh , a_{K_1}) во времени от ранних стадий рудообразования к поздним или от начала стадии к ее концу. Для каждого месторождения приведены пределы измерения t , pH , Eh растворов, а также f_{O_2} , f_{S_2} в них. Обсуждены причины возникновения зональности в эндогенных месторождениях. Показано, что в зависимости от градиента изменения главных физико-химических параметров гидротермального процесса целесообразно выделять температурную, щелочно-кислотную, окислительно-восстановительную, концентрационную и комплексную эндогенную зональность. Табл. 3. Библ. 78 назв. Илл. 14.

УДК 541.121/123+549.07:549.3

Парагенезисы серебро-сурьмяных минералов и экспериментальное изучение системы $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$ в сухих и гидротермальных условиях при $110-400^\circ\text{C}$. Некрасов И.Я., Чельцов В.Ю. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Рассмотрены парагенезисы серебро-сурьмяных минералов с сульфидами и сульфосолями свинца, меди, олова и железа. В низкотемпературных условиях для полиметаллических месторождений характерна такая последовательность выделения минералов:

пираргирит + буланжерит (или цинкениит) \longrightarrow миаргирит + акантит \longrightarrow стефанит + полибазит \longrightarrow пиростильнит + самородное серебро. На телетермальных золото-серебряных месторождениях она иная: пирит + галенит + халькопирит \longrightarrow алларгентум + фрейбергит \longrightarrow кюстелит + полибазит + канфильдит \longrightarrow стефанит + агвиларит + науманнит.

В гидротермальных и сухих условиях исследованы фазовые соотношения системы Ag-Sb-S. В системе устойчивы пять сульфоселей, четыре сульфида, три интерметаллида, самородные серебро и сурьма. Впервые синтезирован стефанит. Определены пределы устойчивости Sb-биллингслеита и интерметаллидов (анимикита, алларгентума, дискразита). Установлена стехиометричность состава синтезированных сульфидов и сульфоселей. Определены содержания Ag и Sb в растворах, равновесных с соединениями системы Ag-Sb-S при 300 и 400°C. Рассчитана и построена диаграмма фазовых равновесий в пятивариантной мультисистеме Ag-Sb в зависимости от $\lg f_{S_2}$ и $1000/T, ^\circ K$. Экспериментально установлено положение линий трех моновариантных равновесий в зависимости от фугитивности серы и температуры. Результаты изучения моновариантных равновесий применены для оценки условий образования некоторых месторождений. Табл. 10. Библ. 74 назв. Илл. 18.

УДК 532.13; 539.83

Исследование вязкости водно-альбитового расплава при высоких давлениях. Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Впервые осуществлено систематическое экспериментальное исследование температурной и барической зависимости вязкости водно-альбитового расплава при содержаниях воды до 20 мол.% в температурном диапазоне 1000-1250°C и давлениях до 4000 атм. Показан экспоненциальный характер температурной зависимости вязкости водно-альбитового расплава. Приводятся зависимости реологических параметров расплава от мольной доли воды, а также вязкости от давления воды при P_{H_2O} , равном общему давлению.

Обнаружен эффект существенного уменьшения вязкости водно-альбитового расплава постоянного состава с ростом общего давления в системе. Библ. 15 назв. Илл. 5.

УДК 552.11:536

Термодинамические условия метаморфизма пород Ханкайского массива. Перчук Л.Л., Мишкин М.А., Котельников А.Р., Лаврентьева И.В., Гирнис А.В., Подлесский К.К., Герасимов В.Ю. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Проведено детальное изучение парагенезисов карбонатно-силикатных и алюмосиликатных пород Ханкайского метаморфического массива. Большой фактический материал, включающий более 70 полных анализов сосуществующих минералов (из 26 образцов), позволил восстановить термодинамический режим метаморфизма в этом регионе. Ранний метаморфизм соответствовал здесь условиям гранулитовой фации ($t \approx 680^\circ C, P \approx 6-7$ кбар). Об этом свидетельствуют магнезиальные участки зональных гранатов, включающие зерна первичных кордиерита и биотита - минералы-узники. Главная фаза повторного метаморфизма, связанного, по-видимому, с протерозойской гранитизацией, проявилась в изменении составов сосуществующих минералов, а в крайнем случае - в появлении андалузита, актинолитовых роговых обманок и натриевых скаполитов. Для главной фазы повторного метаморфизма установлены следующие термодинамические параметры: $620 \pm 25^\circ C$; $P \approx 3,5$ кбар, $f_{O_2}^{fl} = 10^{-20}$ бар; $f_{H_2O}^{fl} = 1500$ бар; $f_{CO_2}^{fl} = 850$ бар. Заключительные стадии этого метаморфизма проходили при 550-570°C и давлении 2,5 кбар. Табл. 6. Библ. 18 назв. Илл. 9.

УДК 549.0

Экспериментальное исследование реакции гидролиза: $Ab + 0,5 K\text{ПШ} + HCl = 3 Kв + 0,5 Mc + NaCl$. Редькин А.Ф. - В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Изложена методика определения равновесия указанной реакции, основанная на измерении концентрации HCl (рН-индикация) и соотношения щелочей K-Na (Ka-Na-индикация) в растворе после опыта. Определена константа равновесия $K_p = [NaCl]/[HCl]$ при $P_{общ} = 1000$ кгс/см² в интервале температур 200-500°C: для 500°C - $10^{2,40}$, для 450°C - $10^{3,00}$, для 350°C - $10^{3,90}$, для 300°C - $10^{4,45}$, для 200°C - $10^{5,85}$. Табл. 2. Библ. 12 назв. Илл. 5.

УДК 552.002.2+54-143+552.11

Влияние температуры на кислотную агрессивность флюида по отношению к силикатному расплаву. Салова Т.П., Эпельбаум М.Б., Тихомирова В.И., Люттов В.С., Ахмеджанова Г.А. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Исследовано изменение кислотной агрессивности флюида по отношению к силикатному расплаву в зависимости от температуры. Экспериментально установлено, что в результате понижения температуры повышается кислотная агрессивность флюида. Вследствие повышения кислотной агрессивности флюида происходит вынос из расплава щелочно-земельных металлов и железа. Табл. 2. Библ. 5 назв. Илл. 4.

УДК 550.40

Установка для фторирования силикатов с целью изотопного анализа кислорода. Виноградов В.И., Покровский Б.Г., Суворова В.А. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Описана установка для фторирования силикатов с целью изотопного анализа содержащегося в них кислорода. Дифторид ксенона, используемый в качестве фторирующего агента, дозируется непосредственно в вакуумной системе. Перевод кислорода в двуокись углерода достигается реакцией его над раскаленным графитом, но здесь циркуляция газа проводится поочередным перемораживанием между двумя ловушками с активированным углем. Это, а также возможность обезгаживать образцы в вакуумной системе сделали установку компактной и удобной в эксплуатации. Табл. 1. Библ. 10 назв. Илл. 3.

УДК 552.18:549.621.9:550.89

Реакции карбонатизации пироксенов ряда диопсид — геденбергит. Ходоревская Л.И., Шмулович К.И. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

Изложены результаты экспериментального изучения карбонатизации пироксенов диопсид-геденбергитового ряда в присутствии флюида H_2O-CO_2 . Установлено, что карбонатизация пироксенов широкого состава идет в узком интервале температур. Продуктами карбонатизации железистых пироксенов при низком P_{O_2} являются оливин, кальцит, кварц. Отмечено широкое развитие метастабильных фаз в системе. Получена экспериментальная диаграмма карбонатизации пироксенов при $X_{CO_2} = 0,4-0,5$. Табл. 1. Библ. 15 назв. Илл. 3.

УДК 550.89

Структурные серии щелочных полевых шпатов. Зырянов В.Н. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX.

По данным экспериментов и расчетов пределов колебаний величин Δbc , $\Delta 2\theta_{204-060}$, характеризующих структурное состояние щелочных полевых шпатов, определены области существования трех структурных серий: микроклин — низкий альбит, ортоклаз — промежуточный альбит и санидин — высокий альбит. Для каждой серии выведены уравнения, связывающие концентрацию алюминия в позиции T_1 (Δbc) и $\Delta 2\theta_{204-060}$. Рассмотрены причины появления аномальных щелочных полевых шпатов и способы оценки их структурного состояния и состава. Показано приложение полученных выводов к анализу условий образования щелочных полевых шпатов в природе. Табл. 5. Библ. 41 назв. Илл. 4.

Очерки физико-химической петрологии

В ы п. IX

*Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии*

Редактор издательства *Т.А. Николаева*

Художественный редактор *С.А. Литвак*

Технические редакторы *Г.П. Каренина,
Н.А. Посканная*

ИБ № 17207

Подписано к печати 06.09.80. Т – 15835

Формат 70x108 1/16

Бумага офсетная № 1. Печать офсетная

Усл.печ.л. 17,9+0,3 вкл. Уч.-изд.л. 19,3

Тираж 600 экз. Тип. зак. 1533

Цена 3р. 40к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени

1-я типография издательства "Наука",

199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

3 р. 40 к.

18456



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»