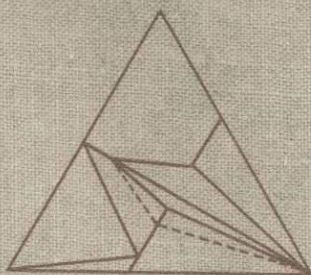

ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

552.11

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск VIII

3709



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1978



В сборник включены труды сотрудников ИЭМ АН СССР, отражающие результаты последних теоретических и экспериментальных исследований в области физико-химической петрологии, минералогии и рудогенеза. Приведены новые данные по изучению минеральных равновесий в силикатных и рудных системах, по термодинамическим свойствам минералов и физико-химическим условиям формирования отдельных геологических объектов.

Ответственные редакторы
В.А. ЖАРИКОВ, В.В. ФЕДЬКИН

Очерки физико-химической петрологии

Вып. VIII

Утверждено к печати Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

Редактор *С.П. Кориковский*. Редактор издательства *Т.А. Николаева*
Художественный редактор *С.А. Литвак*. Технический редактор *Н.М. Бузова*

ИБ № 7120

Подписано к печати 25.10.78. Т — 15063. Усл.печ.л. 18,9 + вкл. 1,3. Уч.-изд.л. 21,6
Формат 70 x 108 1/16. Бумага офс. № 1. Тираж 750 экз. Тип. зак. 581. Цена 3р. 60к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94^а
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

Сборник трудов сотрудников Института экспериментальной минералогии АН СССР "Очерки физико-химической петрологии", вып. VIII посвящен актуальным вопросам физико-химической петрологии и экспериментальной минералогии. Крут проблем, затрагиваемых в статьях сборника, чрезвычайно обширен. Он включает исследования фазовых соотношений в силикатных и рудных системах (статьи Р.А. Некрасовой; Л.Т. Хануховой; В.И. Сорокина, Ю.В. Алехина, Т.П. Дадзе; И.Я. Некрасова и Т.П. Дадзе), условий синтеза и стабильности минералов (Л.Д. Куршакова, В.Ф. Каминский), данные по изучению их термодинамических свойств (Т.А. Столярова).

В нем помещены интересные статьи сотрудников Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР К.В. Подлесского и А.А. Глаголева и В.А. Боронихина, посвященные физико-химическому анализу природных ассоциаций минералов и выявлению термодинамических условий скарнообразования и генезиса амфиболитов. Принципиально новой работой в области экспериментальной минералогии является статья А.Д. Кузнецова и М.Б. Эпельбаума, посвященная исследованию эффекта кислотно-основного взаимодействия в магматических расплавах, открытого академиком Д.С. Коржинским. Данные, полученные авторами в системах кварц + ортоклаз и кварц + ортоклаз + биотит, подтверждают существенное влияние кислотности флюида на смещение эвтектик.

В статье М.Б. Эпельбаума на количественной основе обсуждаются условия массообмена между магматическим расплавом и пузырьками флюидной фазы. Полученные экспериментальные данные имеют большое значение для понимания режима вполне подвижного поведения воды и щелочей в магматических процессах.

Интересны по своему подходу к решению важных петрологических задач статьи, обобщающие экспериментальные данные и результаты природных наблюдений, полученные одними и теми же исследователями (Н.С. Горбачев, И.Я. Некрасов; В.И. Сорокин, Ю.В. Алехин, Т.П. Дадзе). Всесторонний анализ геологических и экспериментальных фактов позволил авторам максимально сократить разрыв между природными закономерностями и экспериментальными результатами.

Теоретическому вопросу фазового разделения химических элементов и их изотопов в геохимических процессах посвящена статья А.А. Маракушева. Обнаруженные автором закономерности поведения химических элементов переменной валентности и их

изотопов дополняют и расширяют наши представления о периодическом характере изменения их свойств, позволяют предсказывать условия локализации и концентрации химических элементов в геохимических процессах.

Важная задача построения диаграмм состояния сложных систем с минералами постоянного состава в зависимости от температуры, давления и химических потенциалов компонентов решена с помощью ЭВМ И.П. Ивановым, Н.И. Безменом и Г.Д. Ступаковой. Предложенный ими алгоритм построения диаграмм в значительной мере упрощает традиционную работу исследователей-петрологов при анализе многокомпонентных систем.

Представленные статьи характеризуют результаты теоретического, экспериментального и полевого изучения минеральных равновесий и геохимических процессов, составляющих главное научное направление ИЭМ АН СССР.

В.А. Жариков, В.В. Федькин

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА ОСНОВНЫХ И УЛЬТРАОСНОВНЫХ РУДНО-СИЛИКАТНЫХ МАГМ (ПО ГЕОЛОГИЧЕСКИМ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

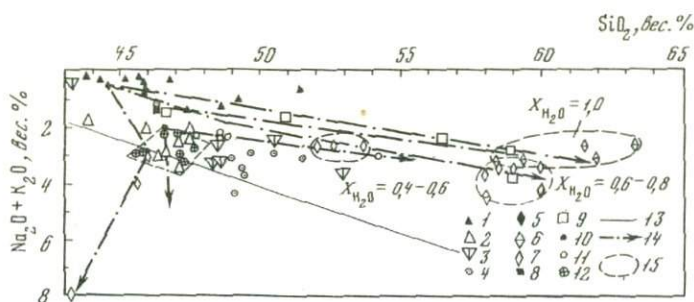
К основным и ультраосновным породам подвижных областей и активизированных платформ приурочены магматические месторождения черных (Cr, Ti, V, Fe), цветных (Cu, Ni, Co), благородных (Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir) и редких (TR, Ta, Nb, Zr) металлов. Их образование неразрывно связано с процессами выплавления рудно-силикатных расплавов из пород мантийного субстрата и дальнейшей их эволюцией при подъеме и кристаллизации в верхних горизонтах земной коры. Металлогеническая специализация этих магм зависит от исходного состава пород мантии и от физико-химических условий выплавления — температуры, литостатического давления (глубинности), состава флюида и фугитивности его компонентов ($f_{\text{H}_2\text{O}}$, f_{CO_2} , f_{O_2} , f_{S_2} , f_{Cl} , $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и т.д.).

О характере мантийного субстрата мы можем судить по составу метеоритов, ксенолитов глубинных пород в кимберлитах и базальтоидах, а также на основании экспериментальных данных. Изучение ксенолитов в кимберлитах и базальтоидах из различных районов показало, что состав верхней мантии весьма неоднороден по глубине и по площади, изменяясь от типично гипербазитового (с преобладанием лерцолитов) через пироксениты вплоть до базитового (эклогиты). В зависимости от глубины залегания, а следовательно, и от давления в верхней мантии выделяются следующие фации пород: анортит-форстеритовая, шпинель-пироксеновая, графит-пироповая и алмаз-пироповая [29]. По данным Т.Х. Грина и А.Э. Рингвуда [13], состав мантийных пород на глубине 30–40 км близок к шпинель-оливин-энстатит-диоксидовому перидотиту, а на глубинах 120–150 км соответствует малоглиноземистому гранатовому перидотиту.

Гетерогенность мантийного вещества проявляется и в наличии каплевидных выделений рудных минералов (хромшпинелидов, пирротина, халькопирита, пентландита и др.) в основных и ультраосновных мантийных породах [6, 50, 34, 35]. Нередко в этих же породах можно наблюдать и пойкилитовые вростки рудных минералов в породообразующих силикатах как следствие распада рудно-силикатных твердых растворов. Явление несмесимости рудной и силикатной жидкостей имеет место во многих генерируемых магмах, о чем свидетельствуют многочисленные наблюдения окисных и сульфидных выделений в базальтоидных магмах [5, 4, 25, 43]. Наиболее ярко и в большом масштабе несмесимость рудного и силикатного расплавов проявлялась в основных и ультраосновных породах рудоносных массивов расслоенного типа. Вследствие этого в них были сформированы крупные магматические месторождения хрома, титано-ванадиевых руд, никеля, меди, кобальта, платиноидов.

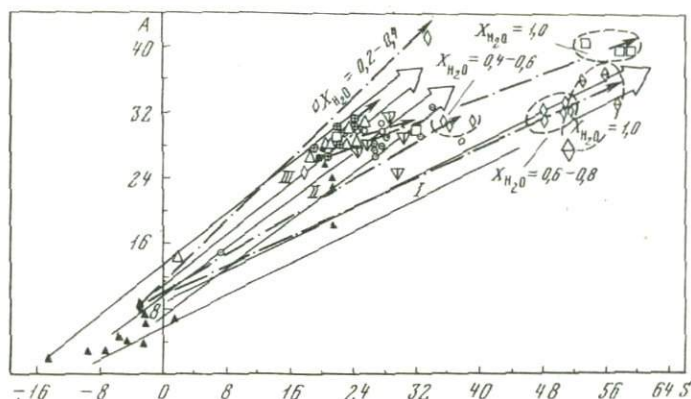
В данной работе на основе анализа литературных материалов, личных исследований дифференцированных интрузивов, а также экспериментальных данных мы попытались рассмотреть некоторые аспекты генезиса рудно-силикатных магм. При этом главное внимание уделено анализу условий выплавления рудно-силикатных магм, из которых были сформированы расслоенные рудоносные интрузивы с медно-никелевой и платиноидной минерализацией.

Поскольку разнообразие химического состава рудоносных массивов обусловлено гетерогенностью исходного мантийного вещества и различием физико-химических условий выплавления из него рудно-силикатных магм, важным представляется



Р и с. 1. Корреляция между кремнекислотностью и щелочностью в основных и ультраосновных породах

1 – породы мантии; 2–3 – средние составы дифференцированных массивов различных типов; 4 – базальтоиды; 5–12 – породы, плавление которых изучено экспериментально: 5 – перцолит шпинельный, 6 – выплавки из перцолита при $X_{H_2O} = 1,0$, 7 – выплавки из перцолита при $X_{H_2O} = 1,10$ – эклогит (средний состав), 11 – выплавки из эклогита при $P_s > 9$ кбар, 12 – выплавки из эклогита при $P_s < 9$ кбар; 13 – граница, разделяющая поля пород с нормальной и повышенной щелочностью; 14 – линии, характеризующие изменение состава пород при селективном плавлении; 15 – контуры полей выплавки при различной мольной доле H_2O (X_{H_2O})



Р и с. 2. Корреляция петрохимических параметров A и S в основных и ультраосновных породах

Условные обозначения те же, что и на рис. 1; ооконтурены области комплементарности

выявление генетической связи между ними, субстратом мантии и условиями их выплавления. Поэтому в табл. 1–3 внесены химические составы не только расчлененных массивов базальтоидов, но и базальтов, гипербазитов верхней мантии и экспериментальных выплавки из них. На основании данных табл. 1–3 нами построены два корреляционных графика. На первом из них (рис. 1) отражена корреляция между SiO_2 и суммой щелочей ($Na_2O + K_2O$), а на втором (рис. 2) – корреляция петрохимических параметров A и S , где A – сумма содержаний $Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O$, $S = SiO_2 - (Mg, Fe)O$ в этих породах.

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что среди рудоносных дифференцированных массивов по составу выделяются три группы: а) гипербазитовые, наиболее обедненные SiO_2 и щелочами [< 44 вес. % SiO_2 и 1% ($Na_2O + K_2O$)]; б) массивы с умеренной кремнекислотностью и щелочностью [$44-48$ вес. % SiO_2 и 1–3,0 вес. % ($Na_2O + K_2O$)], близкие по составу к пикритам, оливиновым или щелочным оливиновым базальтам; в) обогащенные SiO_2 и щелочами [> 48 вес. % SiO_2 и до 4 вес. % ($Na_2O + K_2O$)] массивы, близкие по составу к толлитовым базальтам. С первыми генетически связаны месторождения хромитов, а иногда и платиноидов (Ir, Os). В массивах с относительно высоким содержанием SiO_2 (третья группа) ярко выражена тенденция к формированию окисных руд Fe, Ti, V. Для рас-

слоенных массивов промежуточного состава характерно сульфидное медно-никелевое оруденение. В свою очередь среди этой группы наблюдаются существенные вариации состава: от наиболее основных, отвечающих пикриту, через промежуточные разности (типа оливинового или щелочно-оливинового базальта) до нормальных габброидов. При увеличении количества SiO_2 в массивах данной группы содержание рудных компонентов (Ni, Co, Cu) сначала возрастает, достигая максимума при составах, близких к оливиновому или щелочно-оливиновому базальтам, а затем снижается до непромышленных содержаний.

Признаком генетической связи рудоносных массивов с породами мантии может служить комплементарность их составов. Так, сопоставляя различные петрохимические параметры, М.Н. Годлевский [10] смог установить родство пород в ряду дунит-хондрит-рудоносные расслоенные интрузивы — толеитовый базальт. Л.В. Дмитриевым для этой цели предложено несколько типов диаграмм комплементарности, один из которых, на основе петрохимических параметров A и S , использован нами (см. рис. 2).

На диаграмме рис. 2 выделяются три области комплементарности, связывающие составы мантийных гипербазитов и изверженных пород. В пределах области I лежат составы легкоплавких пород, отвечающих андезитам. В области II группируются породы толеитового типа. Точки, соответствующие составам более основных массивов, от щелочно-оливинового до пикритового типов, лежат в пределах области III. Вдоль узкой линейной области расположены составы рассматриваемых пород и мантийных пироксенитов, эклогитов, что также может служить признаком комплементарности их состава.

Попытаемся оценить условия выплавления магм, близких по составу к рудоносным массивам, используя экспериментальные данные по плавлению мантийных пород (табл. 2, 3). Из табл. 2, 3 и рис. 1, 2 видно, что весь спектр рассматриваемых пород может быть получен при плавлении ультраосновного субстрата в широком интервале T и P в присутствии H_2O - и CO_2 -содержащего флюида при изменении его состава. Преобладание во флюиде H_2O ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8-1,0$) способствует выплавлению кислых андезитовых магм. Уменьшение $X_{\text{H}_2\text{O}}$ приводит к появлению все более основных магм: толеитового типа — при $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4-0,6$, щелочно-оливинового типа — $0,2-0,4$. Аналогичный характер изменения состава выплавки с изменением состава H_2O - и CO_2 -содержащего флюида имеет место и при плавлении субстрата основного (пироксенитового) состава. Сходная тенденция наблюдается также при плавлении эклогита в сухих условиях с повышением общего давления P_s . При $P_s < 9$ кбар образуются расплавы толеитового типа, при большем P_s — щелочно-оливинового типа.

Таким образом, проведенный анализ особенностей химизма рудоносных интрузий, мантийных пород и экспериментальных выплавки из них не позволяет однозначно связать выплавление рудно-силикатных магм с каким-либо типом мантийных пород. Более того, он дает основание полагать, что генерация подобных магм возможна из мантийного субстрата любого типа при благоприятных физико-химических условиях — высоком P_s , преобладании во флюиде трудно-растворимых летучих типа CO_2 . Немаловажная роль в этом принадлежит содержанию в исходном субстрате микрокомпонентов. Рассмотрим этот вопрос более детально, так как он имеет важное значение для генезиса магматических месторождений.

Содержание главнейших микрокомпонентов в изверженных породах-выплавках представлено в табл. 4, а их распределение показано на графиках рис. 3. Из них следует, что поведение металлов различных групп в процессе плавления мантийного вещества разное. Содержание литофильных элементов (редких щелочей, Ba, Sr) закономерно возрастает от мантийных пород к породам толеитовой серии. Это естественно, если учесть, что эти "легкоплавкие" элементы обладают высоким сродством к кремнекислородному тетраэдру и изоморфно входят главным образом в полевые шпаты базитов. Аналогично ведут себя Ti, V, B. Наоборот, содержание Cr, Ni, Co уменьшается от мантийных пород к толеитовым базальтам.

Таблица 1

Химический состав (в вес. %) метеоритов, основных и ультраосновных пород (в пересчете)

№ пп	Группа пород	Формация, порода, интрузив, литературный источник	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
1	2	3	4	5	6	7	
1	Метеориты	Хондриты (силикатная часть) [7]	47,38	0,14	3,11	—	
2		Ахондриты полевошляковые (силикатная часть) [7]	49,16	0,50	11,83	—	
3		Пиролит III [50]	45,48	0,71	3,56	0,46	
4		Перидотит на глубинах 50—100 км [38]	44,30	0,10	2,71	1,10	
5		Перидотит [42]	45,78	0,37	4,17	—	
6	Породы верхней мантии	Лерцолиты океанические [1]	45,85	0,20	3,51	5,21	
7		Лерцолиты из кимберлитов [28]	46,75	0,12	1,90	—	
8		Перидотиты шпинелевые [19]	45,73	0,08	1,93	1,64	
9		Гарцбургиты океанические [1]	45,24	0,10	1,70	6,83	
10		Гипербазиты альпинотипные [19]	43,80	0,04	1,61	3,11	
11		Дунит по Дэли [8]	41,71	0,02	0,89	2,93	
12		Вебстериты из базальтов [18]	51,43	0,43	4,48	2,26	
13		Пироксениты гранатовые из базальтов [18]	48,59	0,61	10,24	2,91	
14		Эклогиты из кимберлитов [26]	47,15	0,60	14,67	4,64	
15		Норильск-1 [9]	45,87	0,73	15,41	5,15	
16		Талнах [14]	46,44	1,00	14,82	4,60	
17		Нижне-Талнахский [14]	46,57	0,67	15,30	2,50	
18	Средний состав пород	Гора Зуб [9]	47,13	0,88	15,94	3,62	
19	рас-	Норильск-2 [15]	47,52	1,27	15,50	3,54	
20	слоенных мас-	Гора Черная [16]	47,09	0,76	17,30	2,22	
21	сивов	Имангда [16]	47,37	0,70	15,83	1,25	
22		Интрузии курейского типа [30]	48,76	1,47	14,69	2,86	
23		Аламджах [20]	48,40	1,86	14,15	4,22	
24		Стиллуотер [31]	51,10	0,45	17,78	0,26	
25		Скергаард [31]	48,54	1,21	17,38	1,33	
26		Бушвельд [31]	50,64	0,66	15,25	1,04	
27		Инсизва [34]	52,68	0,60	12,97	1,86	
28		Печенга [10]	43,73	2,72	6,50	7,31	
29		Гарцбургитовая формация Урала [27]	43,07	0,09	2,27	5,16	
30	Средний состав ультраосновных и ос-	Дунит-пироксенит-габбровная формация Урала [27]	48,42	0,76	17,39	4,54	
31	новных пород	Толейты континентов [2]	49,00	1,70	14,50	—	
32		Толейты островных дуг [2]	50,50	1,00	19,40	—	
33		Толейты океанов [2]	51,52	1,36	15,15	—	
34		Трахибазальт северо-запада Сибирской платформы [30]	49,37	2,99	15,38	5,58	
35		Оливинофировый базальт [30]	49,70	0,92	14,85	3,89	

на 100 вес. % безводного остатка)

	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O + + K ₂ O	Петрохимические ко- эффициенты	
								A	S
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	15,52	0,31	29,70	2,42	1,21	0,21	1,42	6,95	2,16
	16,49	0,47	9,95	10,50	0,83	0,27	1,10	23,43	21,75
	8,09	0,14	37,76	3,10	0,57	0,13	0,70	7,36	-1,68
	7,32	0,15	41,50	2,40	0,25	0,02	0,27	5,38	-6,87
	11,19	0,16	33,57	4,07	0,69	-	0,69	8,93	0,49
	3,61	0,20	38,52	2,50	0,30	0,10	0,40	6,41	-1,89
	6,86	0,11	42,34	1,62	0,17	0,14	0,31	3,83	-2,68
	6,39	0,14	41,96	1,92	0,16	0,05	0,21	4,06	-4,48
	2,21	0,10	42,82	0,70	0,20	0,10	0,30	2,70	-6,82
	5,46	0,11	44,69	1,07	0,08	0,03	0,11	2,79	-9,61
	5,71	0,10	47,32	0,72	0,10	0,04	0,14	1,75	-14,83
	5,68	0,14	21,58	13,35	0,54	0,11	0,65	18,48	21,34
	6,09	0,16	17,55	12,57	1,18	0,02	1,20	24,01	21,27
	7,30	0,20	13,89	9,80	1,30	0,49	1,79	26,26	20,52
	9,13	0,14	11,28	10,25	1,31	0,68	1,99	27,65	19,44
	8,85	0,19	10,99	10,03	1,93	1,10	3,03	27,88	20,81
	9,11	0,22	12,86	9,85	1,59	1,29	2,88	28,03	21,21
	9,63	0,18	9,78	9,36	2,29	1,15	3,44	28,74	23,04
	8,84	0,20	10,00	10,63	1,91	0,54	2,45	28,58	23,67
	7,77	0,14	11,09	11,24	1,82	0,58	2,40	30,94	25,17
	8,70	0,14	12,50	11,38	1,69	0,43	2,12	29,33	24,08
	10,40	0,20	7,98	10,50	2,31	0,76	3,07	28,26	25,87
	11,46	0,19	6,45	10,04	2,40	0,79	3,19	27,38	24,22
	9,96	-	7,77	10,56	1,88	0,24	2,12	30,46	32,66
	8,52	0,20	8,70	11,48	2,39	0,25	2,64	31,50	28,58
	10,08	0,23	8,31	11,32	2,24	0,19	2,43	29,00	30,32
	7,01	0,28	13,41	7,75	2,63	0,77	3,40	24,12	29,52
	10,18	0,20	21,27	6,35	1,11	0,58	1,69	14,54	2,06
	4,64	0,10	42,81	1,52	0,24	0,10	0,34	4,13	-9,73
	6,41	0,10	7,26	11,89	2,63	0,60	3,23	32,51	29,35
	14,00	-	7,00	10,70	2,40	0,70	3,10	28,30	26,30
	11,00	-	4,60	10,60	2,30	0,60	2,90	32,90	33,90
	9,90	-	7,68	11,31	2,83	0,25	3,08	29,54	32,58
	9,67	0,27	4,22	7,81	2,99	1,67	3,66	27,85	26,64
	6,15	0,17	12,02	9,89	1,77	0,60	2,37	27,11	26,55

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
36		Пикритовый базальт [30]	46,28	1,08	7,08	5,91
37		Средний сибирский трапп [17]	49,31	1,50	15,62	3,65
38		Континентальный базальт щелочно-оливиновой формации [17]	49,14	2,28	15,76	4,20
39		Океанический щелочно-оливиновый базальт [17]	46,71	3,11	15,27	3,97
40		Базальты андезитовой формации [17]	51,41	1,06	17,92	3,96

Таблица 2

Состав (в вес. %) исходных пород и выплавов из них (в пересчете на 100 вес. %)

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	Кислородный буфер	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
<i>Лерцолит шпинелевый и выплавка из него</i>							
—	—	—	<i>Mt, Ht</i>	44,52	0,21	4,08	9,11
1050	15	1,0	<i>Mt, Ht</i>	59,3	0,5	24,4	2,4
1150	15	1,0	<i>Fe, Ws</i>	61,5	0,6	16,2	5,9
1050	15	1,0	<i>Mt, Ws</i>	58,3	0,1	22,9	1,3
1050	15	1,0	<i>Ni, NiO</i>	61,9	0,2	20,4	1,5
1050	15	1,0	<i>Mt, Ht</i>	63,3	0,5	23,1	0,6
1100	15	0,75	<i>Mt, Ht</i>	58,9	0,6	17,5	5,4
1150	15	0,75	<i>Mt, Ht</i>	58,0	0,4	16,1	5,2
1100	15	0,60	<i>Mt, Ht</i>	58,4	1,0	20,4	4,5
1150	15	0,40	<i>Mt, Ht</i>	52,0	0,7	14,1	9,4
1150	15	0,20	<i>Mt, Ht</i>	43,2	0,5	10,5	13,0
1150	10	0,60	<i>Mt, Ht</i>	52,6	0,6	13,5	8,4
1150	20	0,40	<i>Mt, Ht</i>	53,7	0,6	15,2	9,0
1100	10	0,5	<i>Mt, Ht</i>	45,6	1,0	18,9	6,0
1100	20	0,5	<i>Mt, Ht</i>	45,9	0,7	12,0	9,9
1100	15	0,75	<i>Mt, Ht</i>	58,9	0,6	17,5	5,4
1100	10	0,60	<i>Mt, Ht</i>	57,9	0,7	17,9	5,4

Вебстерит гранатовый и выплавка из него

—	—	—	—	46,34	0,81	13,91	9,75
1010	15	1,0	—	58,9	0,4	24,0	0,07
1100	15	1,0	—	56,4	1,0	22,7	1,5
1130	15	1,0	—	50,9	0,9	15,5	2,9
1150	15	1,0	—	46,2	1,0	14,7	5,7
1080	17	1,0	—	58,8	0,6	23,6	0,7

Примечание. Для кислородных буферов приняты следующие обозначения: *Ws* — вюстит, *Ht* — гематит, *Fe* — железо металлическое, *Mt* — магнетит, *Ni* — никель металлический, *NiO* — бузенит.

Сульфидоносные расслоенные массивы по содержанию Cr, Ni, Co, Ti, V, В сравнении с мантийными породами эклогитового состава. Экспериментальными работами установлено [32], что добавки даже небольших количеств Cr_2O_3 (0,025 вес. %) и NiO (0,1 вес. %) могут резко (на 170°C) понижать температуру кристаллизации стекол в системах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$. Это связано с тем, что Ni^{2+} в расплавах обладает высокой способностью к образованию устойчивых комплексов с Al_2O_3 . Это препятствует кристаллизации

при различном соотношении H_2O и CO_2 [45, 46]

	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	(Na, K) ₂ O	A	S
--	-----	-----	-----	-------------------	------------------	------------------------	---	---

Лерцолит шпинелевый и выплавка из него

0,12	38,11	3,57	0,39	0,01	0,40	8,05	-2,91
0,1	0,8	9,4	2,9	0,2	3,1	36,9	55,5
0,1	3,7	9,4	2,5	0,1	2,6	28,2	51,1
0,2	3,1	10,0	2,9	0,2	3,1	36,0	52,4
0,2	2,9	9,8	2,9	0,2	3,1	33,3	57,1
-	0,8	9,6	2,4	0,2	2,6	32,3	
0,5	2,4	11,4	3,3	0,1	3,4	32,30	50,00
0,1	4,7	12,0	3,8	0,5	4,3	32,40	47,60
0,1	2,4	9,8	3,3	0,1	3,4	33,60	50,40
0,2	6,7	14,3	2,5	0,1	2,6	31,0	35,0
0,3	10,7	13,8	7,6	0,4	8,0	32,3	18,7
0,2	7,7	14,4	2,5	0,1	2,6	30,5	35,7
0,2	5,1	13,5	2,5	0,1	2,6	31,3	38,8
0,2	5,9	18,5	3,8	0,1	3,9	41,3	32,5
0,2	18,3	10,2	2,8	0,1	2,9	25,10	16,8
0,5	2,4	11,4	3,3	0,1	3,4	32,3	50,0
0,2	4,5	9,8	3,5	0,1	3,6	31,3	47,7

Вебстерит гранатовый и выплавка из него

0,16	16,21	11,88	1,28	0,02	1,30	27,09	20,22
0,3	0,3	11,8	3,7	0,1	3,8	39,5	58,13
0,2	0,7	15,1	2,4	-	2,4	40,2	53,0
0,2	15,2	12,8	1,6	0,1	1,7	30,0	31,9
0,2	18,4	12,8	1,3	0,1	1,4	28,9	22,1
0,1	0,3	12,8	2,8	0,1	2,9	39,3	57,3

из него силикатов, алюмосиликатов и алюмотитанатов, что в свою очередь приводит к накоплению Ni в высокотемпературном расплаве. В конечном итоге это способствует образованию обогащенных Ni рудно-силикатных магм по мере плавления исходных мантийных пород.

Для халькофильных (Cu, Zn, Pb и др.) и самородных (Au, Ag, Pt, Pd) элементов в ходе плавления мантийного вещества ярко проявлена тенденция к накоплению в породах сульфидоносных расслоенных массивов (см. рис. 3). Это свидетельствует

Таблица 3

Состав исходного эклогита и выплавки из него [41] и рассчитанный состав рестита (в

Порода	T, °C	P, кбар	Степень плавления	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
Эклогит	—	—	—	46,51	0,40	16,44	12,11
Выплавка	1210	10 ⁻³	0,3	54,45	0,61	16,40	7,27
Рестит				43,12	0,31	16,46	14,19
Выплавка	1230	10 ⁻³	0,7	48,84	0,38	17,97	10,29
Рестит				41,09	0,43	12,87	18,37
Выплавка	1305	5,5	0,8	48,48	0,53	18,28	11,42
Рестит				38,40	0,01	9,04	14,75
Выплавка	1208	8,4	0,2	48,50	0,57	17,83	13,07
Рестит				46,04	0,35	16,10	11,87
Выплавка	1258	8,4	0,5	47,74	0,41	17,80	12,34
Рестит				45,28	0,38	15,09	11,89
Выплавка	1209	11,1	0,1	45,65	0,64	16,07	19,59
Рестит				45,89	0,37	16,59	11,74
Выплавка	1260	11,1	0,3	47,16	0,49	17,17	14,95
Рестит				46,22	0,35	14,95	10,89
Выплавка	1310	11,1	0,6	47,60	0,51	17,84	12,15
Рестит				44,83	0,22	12,15	12,07
Выплавка	1360	11,1	0,8	47,02	0,42	17,05	12,20
Рестит				44,45	0,35	12,20	11,77
Выплавка	1364	13,9	0,6	47,06	0,42	16,70	13,20
Рестит				45,71	0,28	13,28	10,35
Выплавка	1365	16,6	0,7	45,82	0,49	17,37	13,16
Рестит				48,03	0,27	13,16	9,65
Выплавка	1470	20,8	0,8	46,52	0,46	16,19	12,24
Рестит				46,50	0,20	12,24	11,61
Выплавка	1499	25,0	0,1	51,09	0,34	17,04	8,44
Рестит				35,84	0,53	8,44	20,68

о том, что столь высокая концентрация халькофильных и самородных элементов в сульфидоносных массивах была бы невозможна без эффективного механизма их экстракции из мантийного субстрата в процессе его плавления.

Так как главным концентратором халькофильных и самородных элементов в породах мантийного субстрата является сульфидная фракция, то для выплавления рудно-силикатных магм необходима близость температуры плавления силикатов и сульфидов. Это может быть достигнуто лишь при определенных давлениях ($P_{общ}$), температуре и режиме летучих компонентов во флюиде. На рис. 4 показаны T - P условия плавления главнейших разновидностей мантийных пород (перидотита, пироксенита, эклогита, базальтов), а также пирротина, который является главным рудным минералом медно-никелевых месторождений. В сухих условиях совместное плавление пирротина и эклогита может осуществляться только при $P_{общ}$ порядка 35–40 кбар, т.е. на глубинах свыше 100 км. В условиях умеренных глубин (40–60 км) из эклогита будет выплавляться легкоплавкая базальтоидная магма, в то время как пирротин остается в твердом состоянии.

Следовательно, при этих условиях генерация рудной магмы не происходит. На очень больших глубинах картина иная: раньше, чем образуется силикатная магма, бедная в отношении SiO₂, будет выплавляться пирротин, и, естественно, генерация сульфидной жидкости в "твердом" субстрате произойти также не может.

Несомненно, что на условия совместного выплавления сульфидной и силикатной магм из мантийного субстрата существенное влияние оказывают различные летучие компоненты флюида. Одни из них при этом могут существенно понижать температуру солидуса силикатов и сульфидов (F, Cl, P), а другие — повышать

пересчете на 100 вес. %)

МпО	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O + + K ₂ O	A	S
0,33	14,21	7,98	1,89	0,90	1,98	26,40	19,46
0,57	8,52	9,09	2,75	0,21	2,96	28,45	37,48
0,93	16,64	7,50	1,51	0,04	1,55	25,51	11,75
0,36	10,41	9,41	2,17	0,11	2,28	29,66	24,40
0,27	23,08	4,63	1,23	0,03	1,26	18,76	0,94
0,37	8,55	10,11	2,10	0,11	2,21	30,60	27,61
0,15	36,62	0,01	1,04	—	1,04	10,08	13,12
0,39	7,76	9,56	2,16	0,12	2,28	96,67	27,71
0,31	15,85	7,59	1,82	0,07	1,89	25,78	17,66
0,37	9,40	9,57	2,21	0,12	2,33	29,70	25,22
0,28	19,04	6,41	1,57	0,06	1,63	23,13	13,69
0,67	5,70	8,71	2,70	0,22	2,92	27,70	19,05
0,28	15,29	7,96	1,81	0,07	1,88	26,43	18,21
0,36	6,92	9,65	3,11	0,13	3,24	30,06	24,44
0,31	17,37	7,27	1,38	0,07	1,45	24,86	17,30
0,31	8,48	10,31	2,63	0,11	2,74	30,89	24,15
0,35	22,89	4,47	0,77	0,05	0,82	19,64	9,30
0,34	11,77	8,91	2,14	0,10	2,24	28,20	22,29
0,25	23,94	4,29	0,86	0,05	0,91	19,24	8,14
0,36	9,23	9,88	2,85	0,11	2,96	29,54	23,70
0,28	21,70	5,13	0,45	0,05	0,50	21,68	13,10
0,40	9,89	9,94	2,78	0,13	2,91	30,22	21,91
0,17	24,25	3,39	—	—	—	17,63	13,69
0,38	13,36	8,62	2,12	0,09	2,21	27,02	20,09
0,15	17,62	5,40	0,95	0,10	1,05	23,92	16,92
0,29	12,02	8,04	2,61	0,90	2,70	27,78	30,00
0,43	19,34	7,83	0,20	0,10	0,30	23,17	5,14

ее по сравнению с чистым водным флюидом. Эффект снижения температуры плавления силикатов и сульфидов обычно значителен только при P до 5 кбар. При более высоком давлении он снижается, поскольку величина $dT_{пл}/dP_{фл}$ экспоненциально стремится к константе (рис. 5).

Влияние главного летучего компонента флюида (H_2O) на температуру плавления силикатов экспериментально хорошо изучено для многих систем, а данные о роли воды при плавлении сульфидов крайне ограничены. Нам известны, например, только экспериментальные данные Налдретта и Ричардсона [47, 48], которые изучили влияние H_2O на температуру пирротин-магнетитового солидуса. Они установили, что изменение P_{H_2O} до 2 кбар незначительно снижает температуру пирротин-магнетитового солидуса (на $20^\circ C$). Следовательно, при плавлении исходного мантийного вещества в присутствии H_2O температура солидуса силикатной части может значительно понизиться, в то время как для сульфидной части она останется такой же высокой, как и в сухой системе (для пирротина с 47–48 атомн. % Fe она составляет $1180\text{--}1190^\circ C$ при $P_{общ} = 3\text{--}5$ кбар). При таком варианте в первую очередь образуются обогащенные SiO_2 легкоплавкие магмы андезито-базальтового и андезито-дацитового состава, которые, естественно, будут бедны рудными компонентами (Ni, Cu, Co и др.) и недосыщены серой (S). Поэтому плавление мантийного субстрата (даже заведомо рудносного) в присутствии флюида, в котором доминирующая роль принадлежит H_2O , неблагоприятно для генерации рудных расплавов.

Преобладание во флюидах таких труднорастворимых в магмах компонентов, как CO_2 , CO, Cl_2 , N_2 и др., не приводит к одностороннему снижению температуры солидуса силикатов, и тем самым создаются необходимые предпосылки

Таблица 4

Средние содержания микроэлементов (в г/т) в метеоритах, ультраосновных и основных породах

Порода, интрузив.	Va	Rb	Sr	Pb	Zn	Ag	Au	Cu
Метеориты								
Хондриты* [7]	6	5	10	0,2	50	0,094	0,17	100
Хондриты [20]	Не анал.	3	11	Не анал.	Не анал.	Не анал.	Не анал.	100
Породы верхней мантии								
Перидотит шпинелевый [19]	7,5	0,75	18	''	''	''	0,0043	Не анал.
Перидотит шпинелевый [28]	Не анал.	40	165	''	100	''	Не анал.	47
Перидотит гранат-шпинелевый [19]	''	35	200	''	100	''	''	130
Перидотит гранатовый [28]	18	2,9	30	''	Не анал.	''	0,0042	Не анал.
Гипербазиты альпинотипные [19]	1,5	0,27	2,7	''	''	''	0,0022	''
Гипербазиты океанические [19]	8,5	0,5	17	''	''	''	0,0014	''
Дуниты и лерцолиты шпинелевые [28]	Не анал.	40	165	''	100	''	Не анал.	47
Кимберлиты [28]	''	100	70	''	Не анал.	''	''	100
Ультраосновные породы (средние) [7]	1	2	10	0,1	30	0,05	0,065	20
Эклогиты [28]	38	5,5	41	''	100	''	0,03	49
Эклогиты алмазоносные [28]	Не анал.	40	Не анал.	Не анал.	Не анал.	Не анал.	Не анал.	Не анал.
Мантия Урала [27]	''	30	140	''	''	''	''	''
Норильск-1 [10]	100	10	500	''	25	2,8	0,1	1870
Талнахский [33]	150	7,7	640	''	130	2,3	0,127	8700
Интрузив горы Черной [23]	450	15	650	18	48	Не анал.	Не анал.	151
Аламджахский [23]	180	20	840	13	48	''	''	134
Скергаардский [31]	40	45,8	267	30	132	0,11	0,0046	126
Базальты Норильского района [28]	650	41	725	Не анал.	Не анал.	0,012	Не анал.	27
Трапы Сибирской платформы [28]	Не анал.	9	600	''	50	Не анал.	''	100
Толситы океанические [28]	''	10	130	''	Не анал.	''	''	77
Основные породы [7]	300	45	440	8	130	0,1	0,004	100

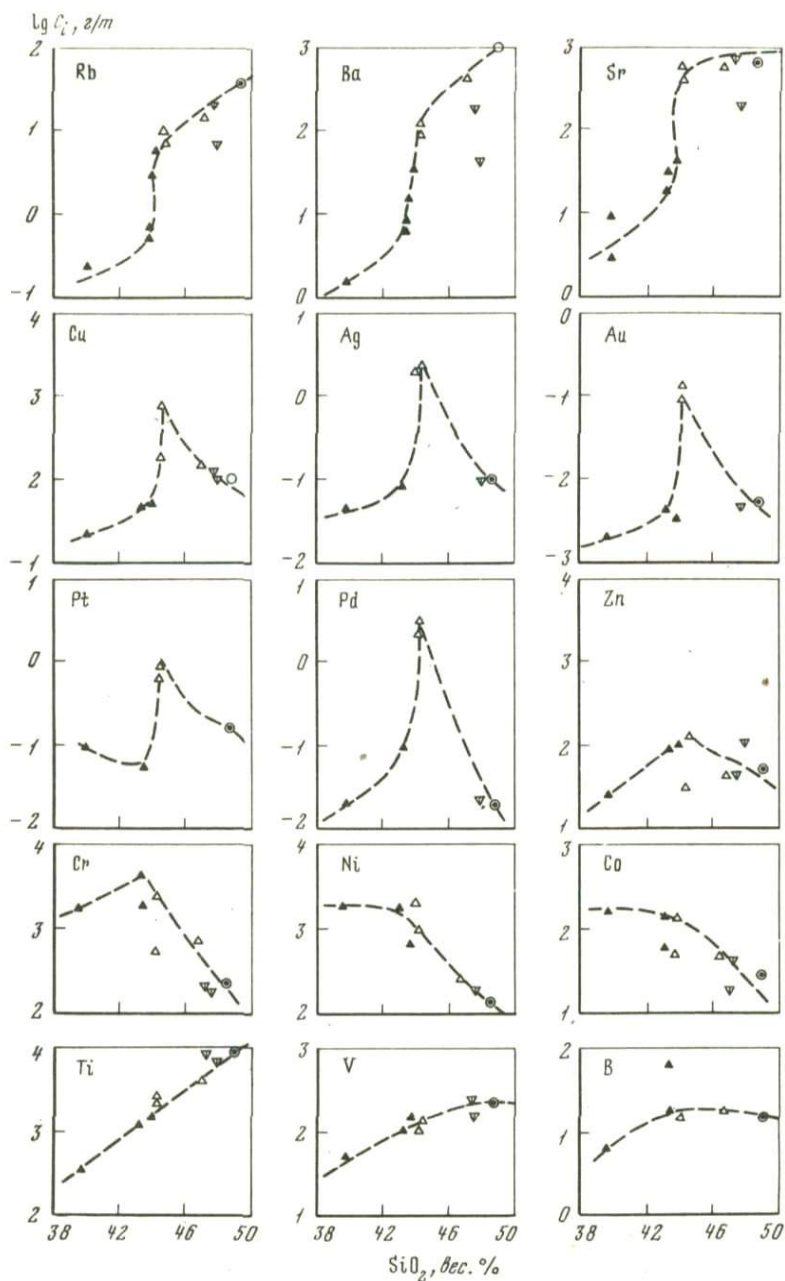
* В хондритах этой группы содержание S = 20 000 г/т.

Т а б л и ц а 4 (окончание)

Порода, интрузив	Pt	Pd	Ni	Co	Cr	Ti	V	B
Метеориты								
Хондриты* [7]	2	1	13500	800	2500	500	70	Не анал.
Хондриты [20]	Не анал.	Не анал.	16800	1000	3500	800	65	1,6
Породы верхней мантии								
Перидотит шпинелевый [19]	”	”	2000	140	3000	660	70	Не анал.
Перидотит шпинелевый [28]	”	”	1800	175	3200	730	50	90
Перидотит гранат-шпинелевый [19]	”	”	830	140	2500	3800	115	Не анал.
Перидотит гранатовый [28]	”	”	2500	112	3000	960	90	100
Гипербазиты альпинотипные [19]	”	”	2000	110	2500	960	70	Не анал.
Гипербазиты океанические [19]	”	”	2300	120	3900	660	45	”
Дуниты и лерцолиты шпинелевые [28]	”	”	1800	175	3200	730	50	90
Кимберлиты [28]	”	”	1000	70	1500	14000	140	150
Ультраосновные породы (средние) [7]	0,2	0,12	2000	200	2000	300	40	Не анал.
Эклогиты [28]	Не анал.	Не анал.	750	75	2000	2700	200	”
Эклогиты алмазоносные [28]	”	”	120	Не анал.	390	2500	250	12
Мантия Урала [27]	”	”	1000	30	3100	900	80	8
Норильск-1 [10]	0,79	3,32	1240	70	2900	4300	170	Не анал.
Талнахский [33]	0,709	2,36	2730	130	430	3500	160	”
Интрузив горы Черной [23]	—	—	322	64	720	5900	40	”
Аламджакский [23]	—	—	40	22	208	11300	370	”
Скергаардский [31]	0,018	0,018	193	56	170	7020	190	”
Базальты Норильского района [28]	Не анал.	Не анал.	131	16	170	9980	117	”
Трапы Сибирской платформы [28]	”	”	165	34	210	8150	186	”
Толейты океанические [28]	”	”	97	32	297	8900	292	”
Основные породы [7]	0,1	0,019	160	45	200	9000	200	”

Т а б л и ц а 4 (окончание)

Порода, интрузив	Pt	Pd	Ni	Co	Cr	Ti	V	B
Метеориты								
Хондриты* [7]	2	1	13500	800	2500	500	70	Не анал.
Хондриты [20]	Не анал.	Не анал.	16800	1000	3500	800	65	1,6
Породы верхней мантии								
Перидотит шпинелевый [19]	”	”	2000	140	3000	660	70	Не анал.
Перидотит шпинелевый [28]	”	”	1800	175	3200	730	50	90
Перидотит гранат-шпинелевый [19]	”	”	830	140	2500	3800	115	Не анал.
Перидотит гранатовый [28]	”	”	2500	112	3000	960	90	100
Гипербазиты альпинотипные [19]	”	”	2000	110	2500	960	70	Не анал.
Гипербазиты океанические [19]	”	”	2300	120	3900	660	45	”
Дуниты и лерцолиты шпинелевые [28]	”	”	1800	175	3200	730	50	90
Кимберлиты [28]	”	”	1000	70	1500	14000	140	150
Ультраосновные породы (средние) [7]	0,2	0,12	2000	200	2000	300	40	Не анал.
Эклогиты [28]	Не анал.	Не анал.	750	75	2000	2700	200	”
Эклогиты алмазоносные [28]	”	”	120	Не анал.	390	2500	250	12
Мантия Урала [27]	”	”	1000	30	3100	900	80	8
Норильск-1 [10]	0,79	3,32	1240	70	2900	4300	170	Не анал.
Талнахский [33]	0,709	2,36	2730	130	430	3500	160	”
Интрузив горы Черной [23]	—	—	322	64	720	5900	40	”
Аламджакский [23]	—	—	40	22	208	11300	370	”
Скергаардский [31]	0,018	0,018	193	56	170	7020	190	”
Базальты Норильского района [28]	Не анал.	Не анал.	131	16	170	9980	117	”
Трапы Сибирской платформы [28]	”	”	165	34	210	8150	186	”
Толейты океанические [28]	”	”	97	32	297	8900	292	”
Основные породы [7]	0,1	0,019	160	45	200	9000	200	”

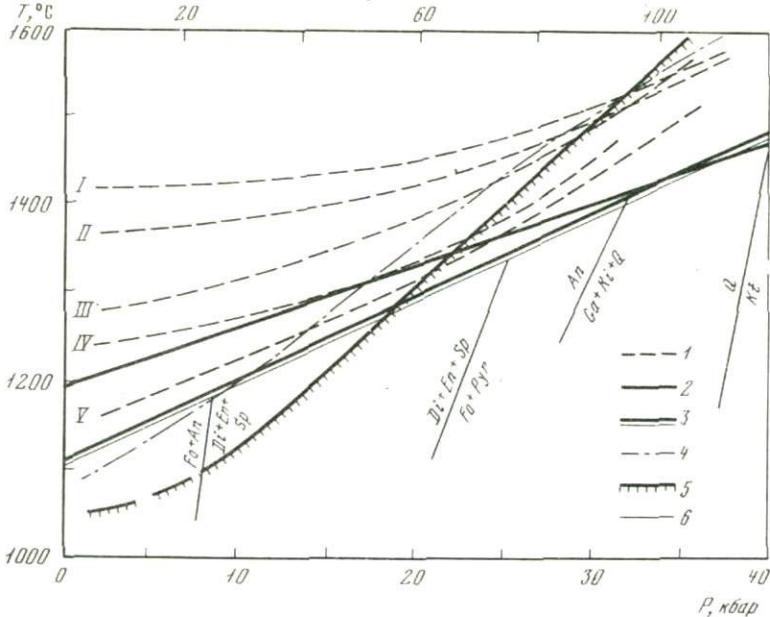


Р и с. 3. Зависимость содержаний микроэлементов от SiO_2 в основных и ультраосновных породах

Условные обозначения те же, что и на рис. 1

для совместного выплавления из мантийных пород рудно-силикатных расплавов.

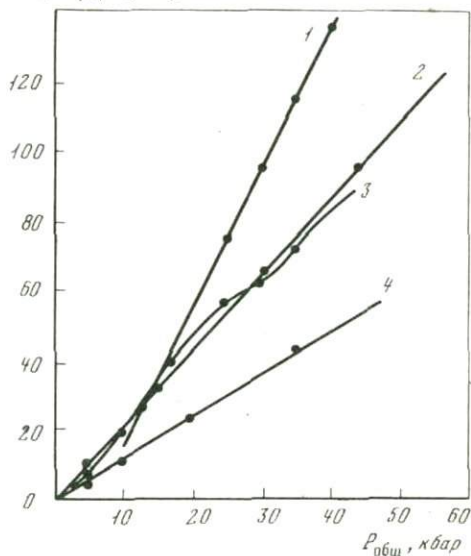
Изучение состава газово-жидких включений в породообразующих минералах из рудоносных интрузивов свидетельствует о преобладании в них CO_2 , затем HCl , NH_4Cl , H_2S (95–98%). Следовательно, на выплавление рудно-силикатных магм из мантийного субстрата наряду с CO_2 большое влияние могли оказывать и другие летучие, в том числе и H_2S , S_2 . В свою очередь этот параметр в высокотемпературных магмах взаимосвязан с f_{O_2} , и поэтому формирование рудно-силикатных расплавов в большей мере регулируется их соотношением, что уже



Р и с. 4. $T - P$ диаграмма плавления пирротина, основных и ультраосновных пород в сухих условиях

1 - ликвидус базальтов (I - пикритового, II - базанитов, III - оливнинового, IV - щелочно-оливнинового, V - тошеитового); 2 - солидус пирротина; 3 - солидус перидотита; 4 - солидус эклогита; 5 - солидус пироксенита; 6 - линии моновариантных реакций (An - анортит, Ga - гранат, Di - диопсид, Q - кварц, Kfs - кианит, Kt - коэссит, Pyr - пироп, Fo - форстерит, Sp - шпинель, En - энстатит)

dT/dP , град/кбар



Р и с. 5. Зависимость скорости плавления пород (dT/dP) от общего давления ($P_{общ}$)

1 - пироксенит; 2 - перидотит; 3 - эклогит; 4 - пирротин

частично рассматривалось нами при анализе физико-химических условий образования основных пород и медно-никелевых руд [22]. Эти два параметра (f_{S_2} и f_{O_2}) как бы отображают конкуренцию между двумя компонентами за одну и ту же вакансию в структуре расплавов. Повышение f_{S_2} увеличивает растворимость S в расплаве, а это приводит к разрыву связей Me-O и образованию связей Me-S. Повышение f_{O_2} снижает растворимость S, и прочность связей в Me-O в расплаве возрастает. Именно в тот момент, когда в магме достигается насыщение S, начинается генерирование сульфидной жидкости, т.е. экстракция металлов из магмы и зарождение рудно-силикатного расплава, состоящего из двух несмешивающихся жидкостей. Повышение f_{O_2} в расплаве приводит к усилению связей Me-O, следовательно, и к повышению содержания окислов железа в магме. В свою очередь увеличение FeO в расплаве влечет за собой повыше-

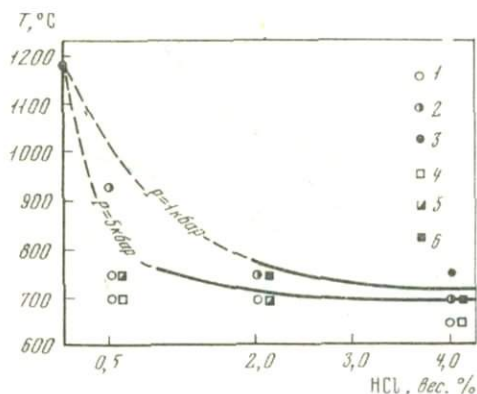


Рис. 8. Зависимость температуры ликвидуса пирротина (в присутствии кварц-фаялит-магнетитового буфера) от концентрации HCl

1-3 — при 1 кбар: 1 — не плавится, 2 — частичное плавление, 3 — полное плавление; 4-6 — при 5 кбар: 4 — не плавится, 5 — частичное плавление, 6 — полное плавление

ние растворимости серы, препятствуя этому эффекту. Максимальная растворимость S в базальтоидных магмах толеитового состава при 1200°C составляет 0,05–0,2 вес. % при содержании FeO от 5 до 20 вес. % [39]. В природе эти содержания S регулируются посредством экстракции металлов, генерации их в виде сульфидной жидкости.

В настоящей работе мы попытаемся оценить влияние этих параметров на температуру ликвидуса главного минерала сульфидных расплавов пирротина. Температура его ликвидуса в сухих условиях известна — 1180–1190°C. Влияние других летучих компонентов (хлора, фтора, бора и др.) на температуру плавления сульфидов экспериментально не изучено, хотя очевидно, что их содержание во флюидах, равновесных с расплавами, в ряде случаев было достаточно высокое (до 1500, 500 и 700 г/л соответственно), о чем свидетельствуют и многочисленные исследования состава газовой-жидких включений в породообразующих и рудных минералах расслоенных интрузивов. Чтобы оценить влияние щелочно-хлоридных водных растворов на температуру плавления пирротина и сосуществующего с ним силиката (фаялита) в системе FeO–FeS–SiO₂, мы провели две серии опытов на УВД с внешним давлением в реакторах 1 и 5 кбар. Кислородным буфером служила ассоциация фаялит + кварц + магнетит, а сульфидным индикатором — пирротин. Это позволило нам определять такие важные термодинамические параметры, как f_{O_2} и f_{S_2} . Критерием определения температуры ликвидуса фаялита было появление или отсутствие стекла в продуктах опыта. Сложнее оказалось для нас определение температуры ликвидуса пирротина. Чтобы определить начало плавления пирротина, мы в опытах использовали не тонкоистертый его порошок, а хорошо ограненные кристаллы (рис. 6, вкл.), по оплавлению граней которых (рис. 7, вкл.) можно было судить о температуре ликвидуса.

Условия постановки опытов и их результаты приведены в табл. 5, по данным которой построен рис. 8. В этих экспериментах для нас неожиданным оказался большой эффект снижения температуры ликвидуса в системе FeO–FeS–SiO₂ щелочно-хлоридных водных растворов.

Из табл. 5 видно, что в 4%-ном растворе HCl пирротин плавится при 700°C и давлении 5 кбар или при 750°C и давлении 1 кбар. Снижение концентрации HCl в растворе до 0,5 вес. % приводит к повышению температуры его ликвидуса на 100–120°C по сравнению с плавлением в 4%-ном растворе HCl. Полное плавление пирротина и фаялита с образованием двух несмешивающихся жидкостей (силикатной и сульфидной) было достигнуто в 0,5%-ном растворе HCl при 925°C и давлении 1 кбар. Примерно при этих же T–P условиях совместно плавятся фаялит и пирротин в 5%-ном растворе NaCl. Все это свидетельствует о существенном влиянии щелочно-хлоридных водных растворов на температуру плавления силикат-сульфидной ассоциации.

На основании наших экспериментальных данных можно сделать вывод, что совместное плавление силикатов и сульфидов и образование рудно-силикатного расплава, состоящего из двух несмешивающихся жидкостей, возможны не только при определенных величинах T и P, но и при определенном количественном соот-

Таблица 5

Условия постановки и результаты опытов по изучению влияния летучих компонентов на плавление пирротина при кварц-фаялит-магнетитовом буфере

T, °C	Состав флюида, (раствора, вес.%)			Фугитивность		Фазовый состав продуктов опыта
	HCl	NaCl	Na ₂ S	-lg f _{S₂}	-lg f _{O₂}	
1	2	3	4	5	6	7
Давление P _{общ} = P _{фл} = 1 кбар						
650	4,0	—	—	6,81	18,78	Po, Q, Fa, Mt
750	0,5	—	—	6,18	17,36	Po, Q, Fa, Mt
700	2,0	—	—	6,18	17,36	Po, Q, Fa, Mt
700	4,0	—	—	6,18	17,36	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
750	0,5	—	—	5,61	16,07	Po, Q, Fa, Mt
750	2,0	—	—	5,61	16,07	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
750	4,0	—	—	5,61	16,07	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
925	0,5	—	—	4,02	12,40	L ₁ + L ₂
750	—	5	—	5,61	16,07	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
850	—	5	—	4,62	13,84	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
875	—	5	—	4,44	13,34	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
950	—	5	—	3,80	11,96	L ₁ + L ₂
650	—	—	5	6,81	18,78	Po, Q, Fa, Mt
800	—	—	5	5,09	14,89	Po, Q, Fa, Mt
950	—	—	5	3,80	11,96	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
1000	—	—	5	3,43	11,15	L ₁ + L ₂

Давление P_{общ} = P_{фл} = 5 кбар

650	4	—	—	6,61	18,48	Po, Q, Fa, Mt
700	0,5	—	—	6,00	17,00	Po, Q, Fa, Mt
700	2,0	—	—	6,00	17,00	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
700	4,0	—	—	6,00	17,00	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
750	0,5	—	—	5,41	15,71	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
750	2,0	—	—	5,41	15,71	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
750	4,0	—	—	5,41	15,71	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
800	—	5	—	4,90	14,43	Po, Q, Fa, Mt
900	—	5	—	4,01	12,54	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
925	—	5	—	3,81	12,08	L ₁ + L ₂
850	—	—	5	4,42	16,52	Po, Q, Fa, Mt
950	—	—	5	3,63	11,64	Po, Q, Fa, Mt, L ₁ , L ₂
1000	—	—	5	3,25	10,87	L ₁ + L ₂
1050	—	—	5	2,95	10,10	L ₁ + L ₂
1100	—	—	5	2,63	9,40	

Символы минералов: Q — кварц, Mt — магнетит, Po — пирротин, L₁ — расплав сульфидный, L₂ — расплав силикатный, Fa — фаялит.

ношении всех трех составных частей таких расплавов: силикатной, сульфидной и флюида. Это положение мы можем более детально рассмотреть на примере модельной тройной системы силикат (Si) — сульфид (S) — летучий компонент (f), изобарическое сечение которой представлено на рис. 9 и 10.

Бинарные разрезы данной системы (силикат — летучий и сульфид — летучий) имеют большое сходство. На обоих разрезах в области существования расплавов имеются два поля: расплавы, насыщенные летучими компонентами; расплавы, недосыщенные ими. Положение границы между этими полями расплавов в каждом конкретном случае зависит от T-P условий плавления, состава силиката или сульфида и состава летучих компонентов флюида. В настоящее время многие системы силикат — летучий компонент (Si-f) экспериментально хорошо изучены при высоком давлении (до 30 кбар), и положение границы насыщения силикатных расплавов флюидом для них известно.

Если флюид состоит из чистой H_2O , то растворимость ее в силикатных расплавах может варьировать от 3 до 30% в зависимости от T и P условий плавления и состава силиката. В альбитовом расплаве растворимость H_2O при 1 кбар составляет, например, около 6%, а в форстеритовом расплаве (система $Mg_2SiO_4-H_2O$) при $1265^\circ C$ и $P = 30$ кбар она достигает 27% [40]. Количество H_2O , необходимое для насыщения диоксидового расплава при 30 кбар, составляет 21,5 вес. % [36]. При равновесии силикатного расплава с труднорастворимым в нем летучим компонентом величина насыщения может достигать лишь 6 вес. %. Так, растворимость CO_2 в альбитовом расплаве при 5 кбар составляет 0,6 вес. %, а при 20 кбар она возрастает до 1,5 вес. %. В диоксидовом расплаве при $1580^\circ C$ и 10 кбар может раствориться 2,0 вес. %, при $1625^\circ C$ и 10 кбар — около 3,5 вес. %, при $1625^\circ C$ и 30 кбар — до 5,2 вес. % CO_2 [44, 45]. В общем случае растворимость летучих компонентов в расплавах закономерно возрастает от кислых к основным и увеличивается при повышении давления.

Количественные данные о фазовых соотношениях в системах сульфид — летучий ($S-fl$) при высоких T и P практически отсутствуют. По нашим оценкам, растворимость водно-хлоридного флюида в сульфидном расплаве не превышает 2 вес. % при $750-800^\circ C$ и флюидном давлении 15–20 кбар.

На рис. 9 и 10 представлены схемы модельных тройных систем ($Si-S-fl$) для двух крайних случаев, которые могут иметь место при плавлении мантийных пород: с легкорастворимым; с труднорастворимым летучим компонентом. Эти диаграммы представляют собой проекцию поверхности ликвидуса бинарных систем на треугольник составов. Фигуративные точки составов пород мантии на треугольнике $Si-S-fl$ расположены в углу, обогащенном силикатной фракцией, так как содержание сульфидов в них не превышает 5 вес. %. В зависимости от соотношения сульфида и летучего компонента на этих схемах можно выделить четыре области и рассмотреть условия плавления в них мантийных пород.

Пусть в области I , наиболее богатой флюидом, выплавление расплава происходит из вещества, соответствующего составу точки l . Допустим также, что флюид состоит из труднорастворимого в расплавах летучего компонента (например, CO_2), что приводит к обогащению эвтектики сульфидным компонентом. При плавлении мантийной породы в таких условиях сначала образуется силикатный расплав состава L_1 , насыщенный флюидом (точка fl_1). При дальнейшем повышении температуры, а следовательно, и степени плавления породы состав флюида будет изменяться от fl_1 до fl_2 , а состав силикатного расплава вдоль линии L_1-L_2 до L_2 . Дальнейшее возрастание температуры приведет к исчезновению флюида, и с нерасплавившимся силикатом будет сосуществовать расплав L_2 , недосыщенный флюидом. Его состав при этом меняется вдоль конноды L_2-Si до точки 1, в которой и произойдет полное плавление силиката без образования рудно-силикатного расплава.

Для составов, лежащих в области II , например в точке 2, сначала выплавляется расплав L_2 , насыщенный флюидом fl_2 и немного обогащенный сульфидом (S). Здесь ассоциация $Si + S + L_2 + fl_2$ инвариантна. Повышение температуры приводит к исчезновению сульфида (S) и образованию моновариантной ассоциации $Si + L_2 + fl_2$. Состав расплава L_2 при этом меняется вдоль линии L_2-N_3 , а флюида — вдоль линии fl_2-N_1 (точки N_1, N_2 и N_3 неинвариантны). Достигнув при заданной T поля $N_1-N_2-N_3$, устойчивой становится инвариантная ассоциация $Si + L_S$ (состава N_3) + L_{Si} (состава N_2) + fl (состава N_1). Повышение температуры приводит к исчезновению сульфидного расплава L_S и образованию моновариантной ассоциации $Si + L_{Si}$ (состава от N_2 до L_2) + fl (состава от N_1 до fl'_2). В конечном счете силикатный расплав достигнет точки L_2 , а флюид — точки fl'_2 . При дальнейшем повышении температуры образуется ассоциация $Si + L_{Si}$. При этом состав расплава будет изменяться вдоль конноды L_2-S до точки 2, где и произойдет полное плавление исходного силиката. Таким образом, хотя во второй области этой тройной системы и возникает сульфидная жидкость, она сосуществует с силикатным расплавом только в инвариантных условиях. Незначительное изменение одного из факторов состояния системы

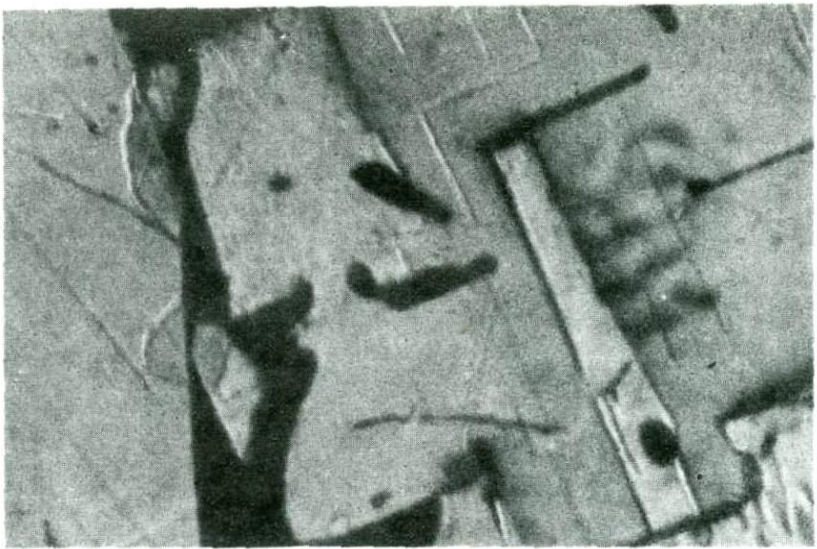


Рис. 6. Выделения пирротина после плавления и закалки. Увел. 35

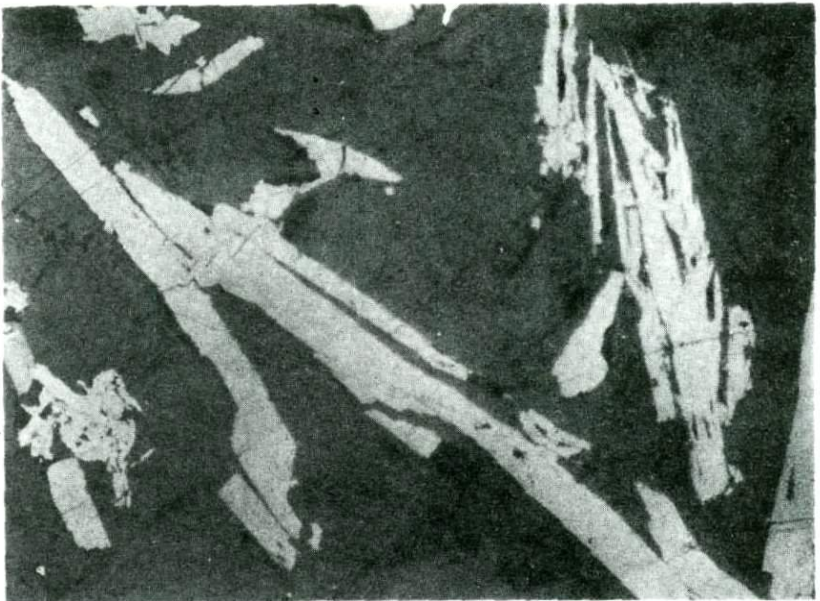
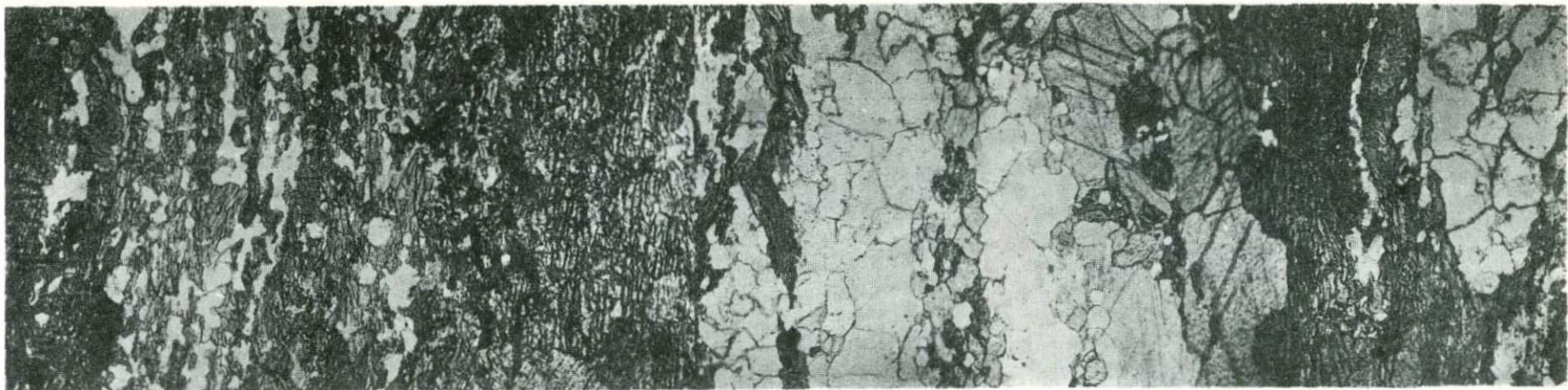


Рис. 7. Кристаллы пирротина до плавления. Увел. 35

К ст. Н.С. Горбачева, И.Я. Некрасова



3

4

5

6



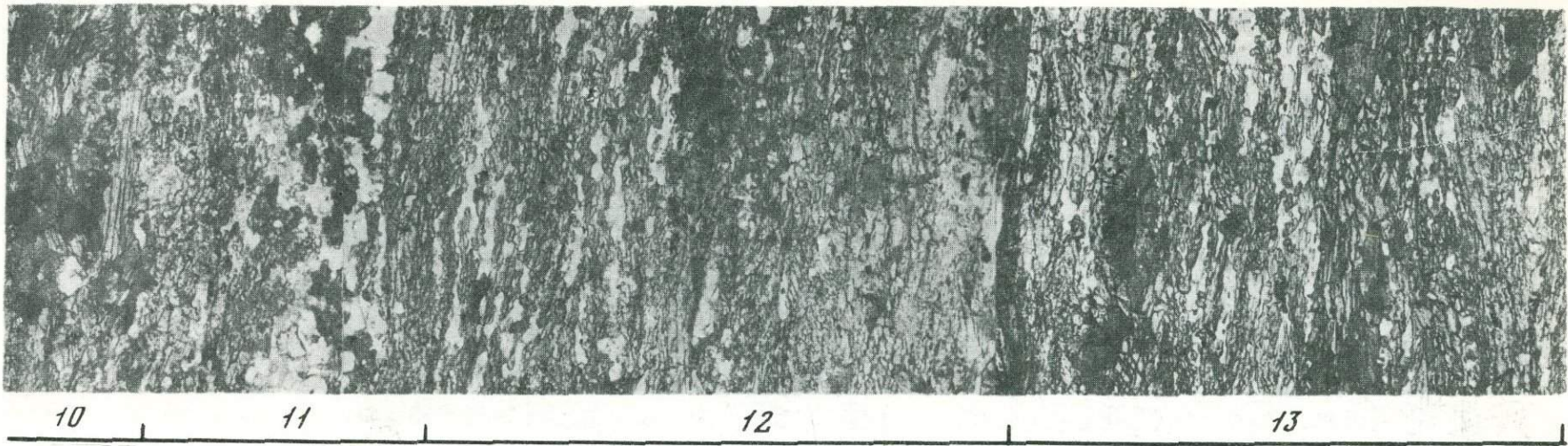
6

7

8

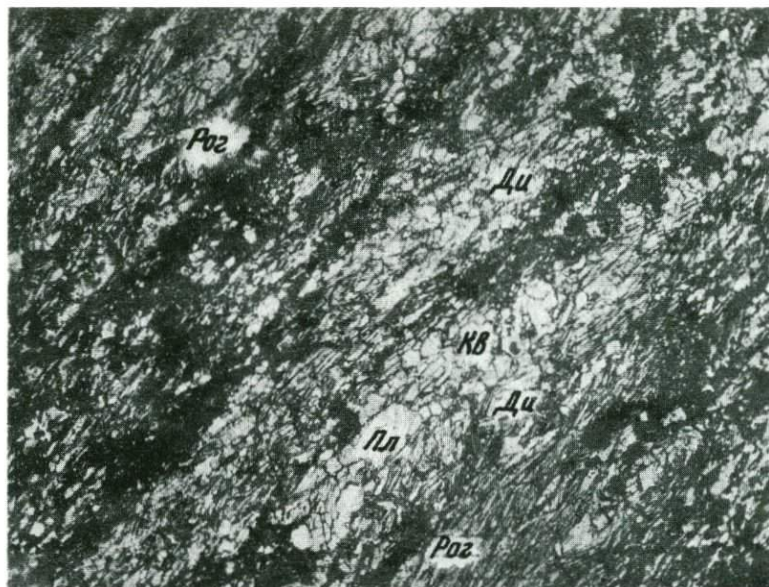
9

10



Р и с. 3. Микрофотопанорама большого шлифа (обр. 822/66,4) с чередованием куммингтонитовых и диопсидовых амфиболитов. Общая длина 35 мм. Описание см. в тексте. Увел. 30, при одном николе

К ст. А.А. Глаголева, В.А. Боронихина

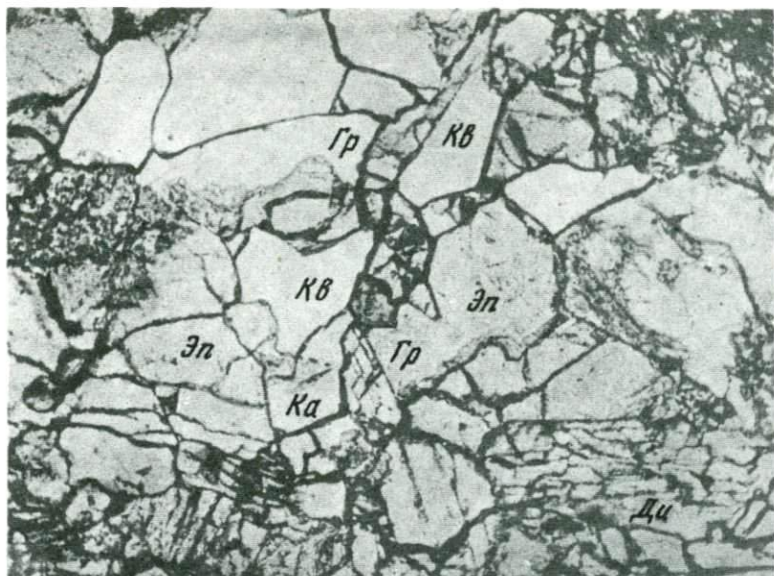


Р и с. 4. Микрофото диопсидового амфиболита с анализированными зернами минералов. Прозр. полир. шлиф (обр. 822/66,4). Увел. 30, при одном никеле



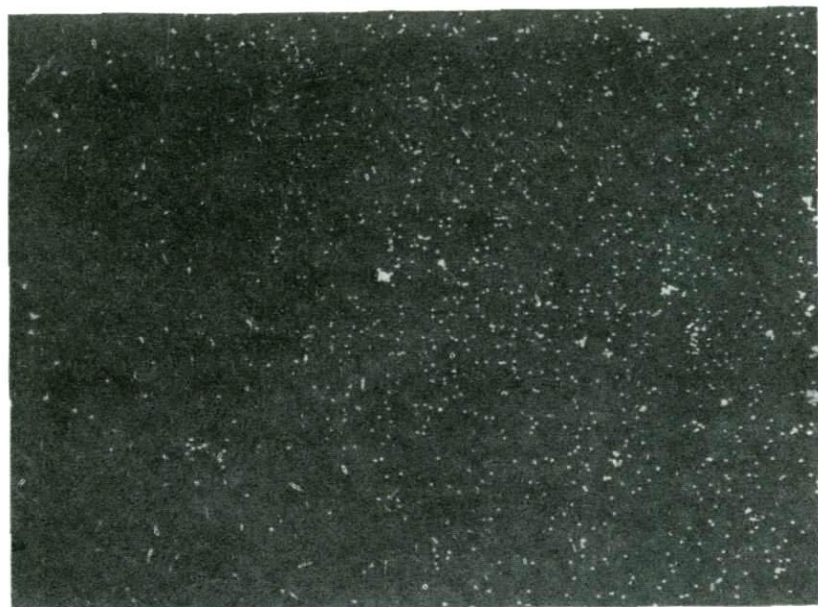
Р и с. 5. Микрофото диопсид-гранатового амфиболита. Прозр. шлиф (обр. 820/217,6). Увел. 70, при одном никеле

К ст. А.А. Глаголева, В.А. Боронихина



Р и с. 6. Микрофото диопсид-гранат-кальцитовой известково-силикатной породы с зернами анализированных минералов. Прозр. полир. шлиф (обр. 241п). Увел. 70, при одном николе

К ст. А.А. Глаголева, В.А. Боронихина

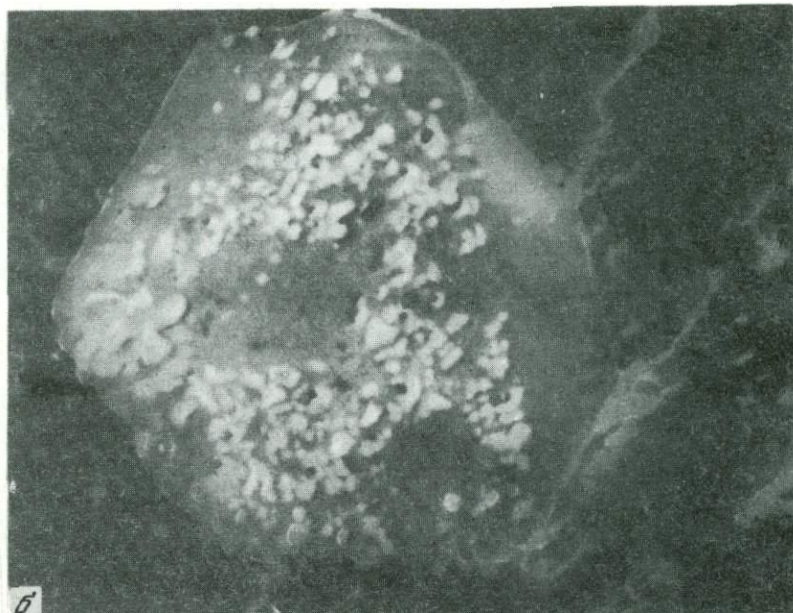
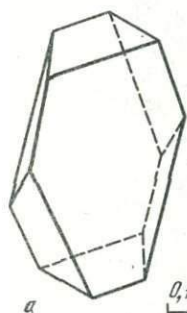


Р и с. 4. Распределение Fe в кварц-ортоклаз-биотитовом стекле. Фотография снята в рентгеновских лучах на микрозонде "Camebax". Увел. 800

К ст. А.Д. Кузнецова, М.Б. Энельбаума



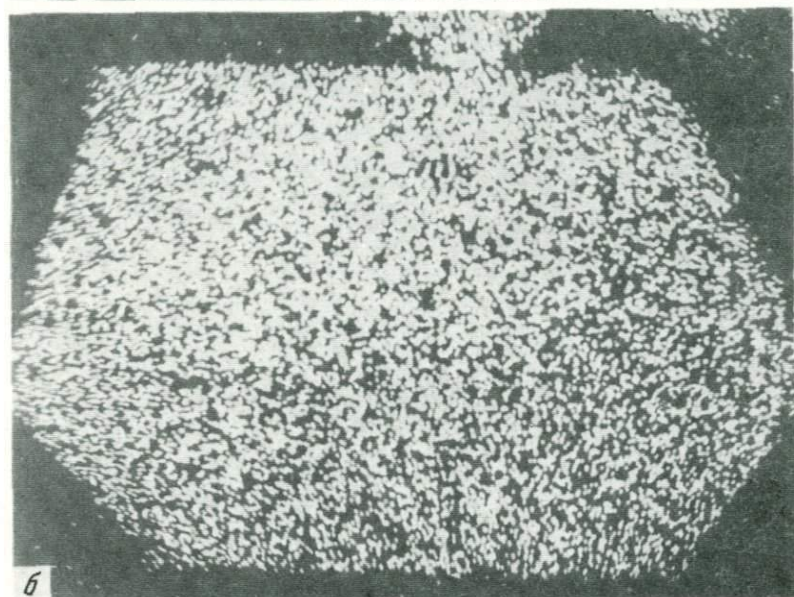
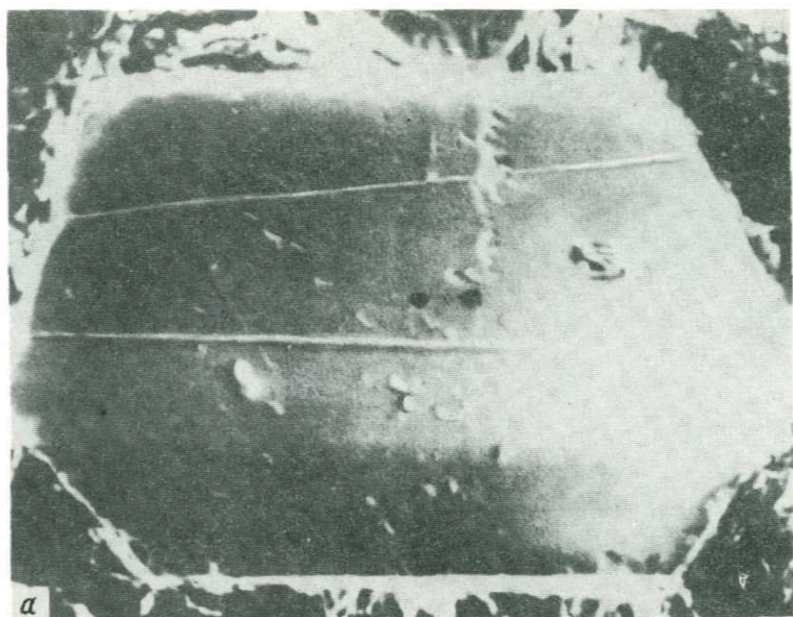
Р и с. 1. Споления мусковита в пустотах касситерита. Месторождение Иульгин (Чукотка, СССР). Никולי скрещены, увел. 37



Р и с. 8. Кристаллы силиката олова 2 (S_2)

а — зарисовка под бинокляром; б — изображение поверхности кристалла в отраженных электронах на микроанализаторе "Самбах", увел. 300; белые точечные включения в силикате — касситерит

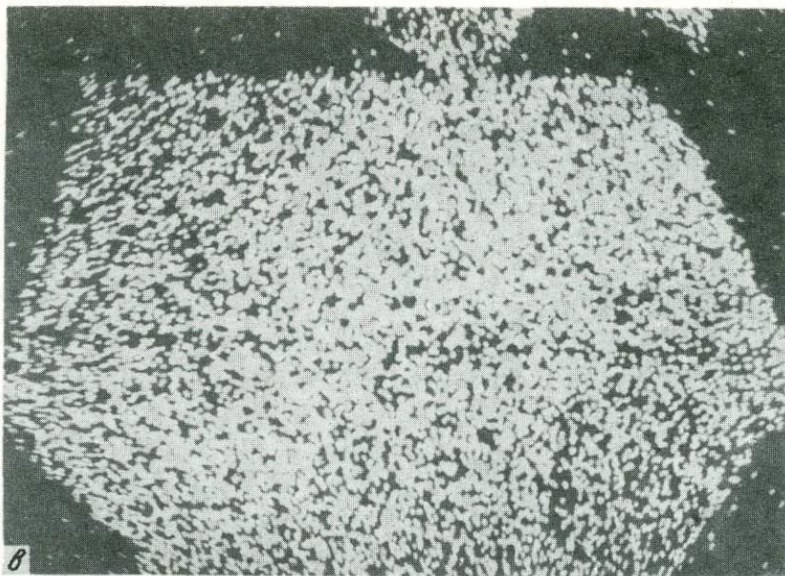
К ст. И.Я. Некрасова, Т.П. Дадзе



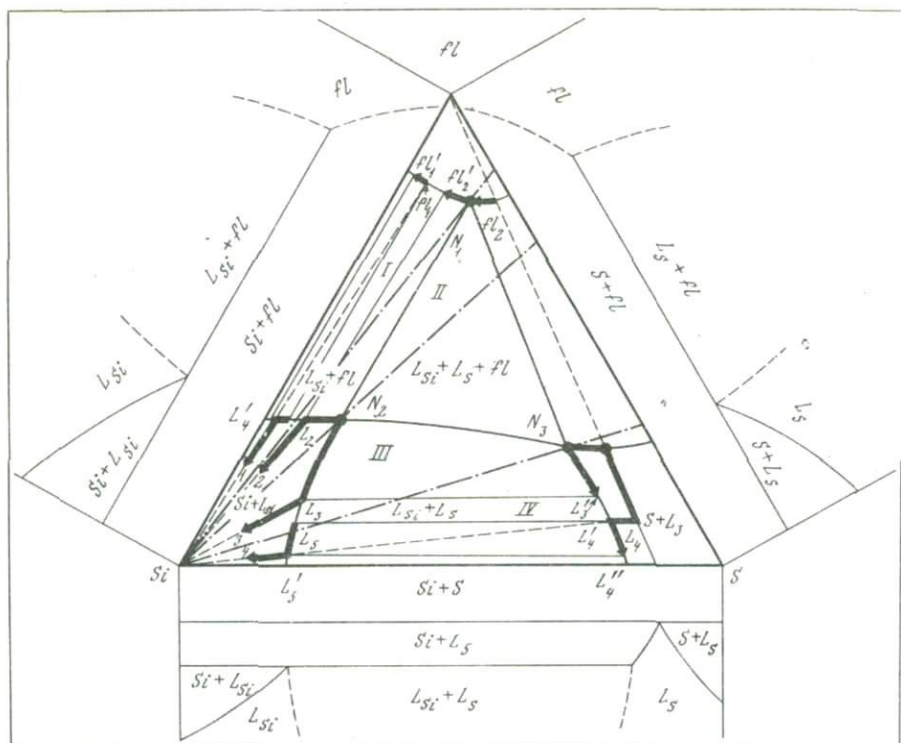
Р и с. 10. Распределение компонентов в силикате олова 3 (S_3)

а — изображение поверхности в отраженных электронах на микроанализаторе "Самбах", увел. 300; *б* — растровая картина распределения Na в характеристических рентгеновских лучах NaK_L ; *в* — растровая картина распределения Sn в характеристических рентгеновских лучах SnK_L

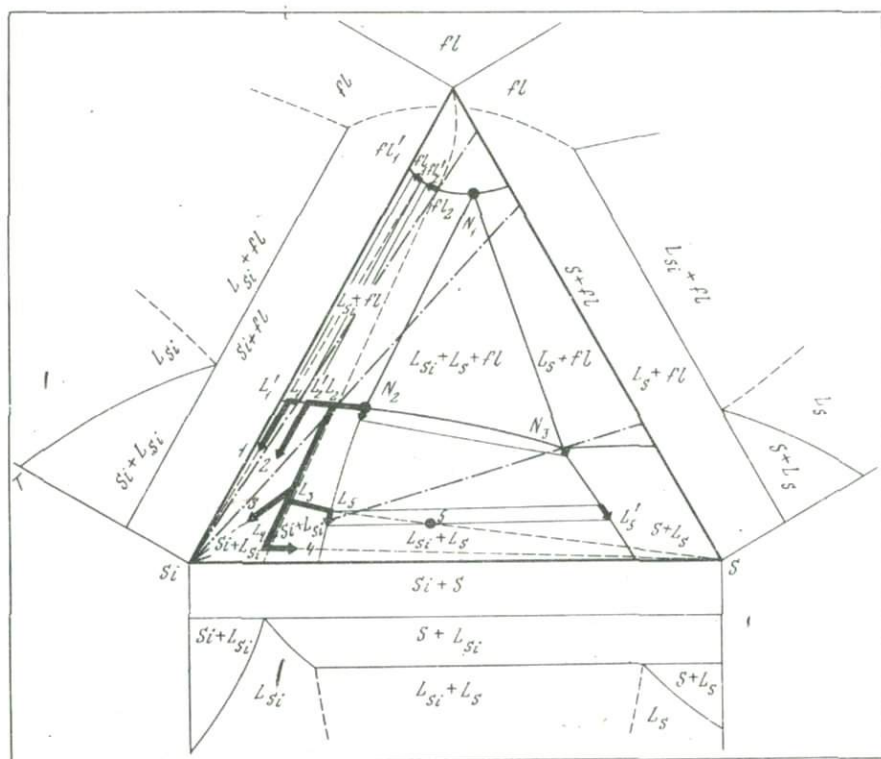
К ст. И.Я. Некрасова, Т.П. Дадзе



Р и с. 10. (окончание)



Р и с. 9. Изобарическое сечение диаграммы системы силикат (Si) – сульфид (S) – летучий компонент (fl) для случая с труднорастворимым флюидом в силикатном расплаве. Стрелками показаны пути плавления пород с составами в фигуративных точках 1–4



Р и с. 10. Изобарическое сечение диаграммы системы силикат (Si) – сульфид (S) – летучий компонент (fl) для случая с легкорастворимым компонентом в силикатном расплаве. Стрелками показаны пути плавления пород с составами в фигуративных точках 1–5

(T , μ_k и др.) неизбежно приводит к ее исчезновению, а следовательно, при таких условиях образование рудно-силикатного расплава не произойдет.

В области III при составе породы, соответствующем точке 3, плавление начнется с образования инвариантной ассоциации $Si + S + L_2 + fl_2$ (как и в области II). По мере плавления субстрата она сменяется ассоциацией $Si + L_S$ (состава от L_2 до N_3) + fl (состава от fl_2 до N_1) и в конечном счете инвариантной ассоциацией $Si + L_{Si}$ (состава N_2) + L_S (состава N_3) + fl (состава N_1). При дальнейшем плавлении флюид исчезает, и в равновесии с силикатом будут два расплава, т.е. моновариантная ассоциация $Si + L_{Si}$ (состав меняется от N_2 до N_3) + L_S (состав меняется от N_3 до L'_3). При достижении точки L_3 сульфидный расплав исчезнет, а состав силикатного расплава будет меняться по конноде L_3-S до точки 3. Как видим, при плавлении мантийной породы, состав которой лежит в области III, вполне возможно выплавление рудно-силикатных расплавов.

Однако наиболее оптимальные условия для их образования существуют в области IV, где последовательность смены ассоциаций, согласно рис. 9, будет соответствовать схеме: $Si + S + L_2 + fl_2$, $Si + S + L_S$ (состава от L_2 до L_4), $Si + L_S$ (состава от L_4 до L'_4) + L_{Si} . Ассоциация $Si + L_S + L_{Si}$ устойчива до точки L'_4 , в которой происходит ликвация расплава на сульфидную (L_S) и силикатную жидкости (L_{Si}). При этом состав сульфидного расплава будет меняться от L_4 до L'_4 , а силикатного — от L_5 до L'_5 до точки 4 (по конноде L'_5-Si). Данный случай наиболее благоприятен для формирования рудно-силикатных магм из мантийных пород, так как в течение длительного периода времени в области IV (см. рис. 9) могут сосуществовать две несмешивающиеся жидкости.

Иной характер плавления мантийной породы будет иметь место в присутствии летучего компонента, хорошо растворимого в силикатном расплаве и сильно снижающего его температуру солидуса и ликвидуса. В то же время такой летучий компонент индифферентен в отношении сульфидного расплава. Эти его особенности и приводят к резкому смещению эвтектик в сторону силикатных расплавов и не способствуют образованию рудно-силикатных магм практически при любом соотношении компонентов в системе $Si-S-fl$. Фазовые соотношения и последовательность плавления мантийных пород для крайнего случая видны из диаграммы рис. 10.

При плавлении пород мантии реально существуют флюиды, представляющие собой смесь H_2O с CO_2 , HCl , H_2S , NH_3 и другими газами. Однако ведущее место в этих смесях имеют H_2O и CO_2 , что подтверждается и результатами газового анализа включений в породообразующих и рудных минералах из основных-ультраосновных пород [3]. Следовательно, при воздействии реального флюида, состоящего из смеси $H_2O + CO_2$, на гетерогенную мантийную породу выплавление рудно-силикатных магм возможно при умеренных температурах (1000–1200°C) и давлениях (порядка 15–18 кбар), т.е. на глубинах 40–60 км. Поскольку объем сульфидов в мантийных породах несопоставимо мал по сравнению с объемом их силикатной части, для выплавления значительного количества рудного вещества необходимы условия, при которых металлы непрерывно экстрагировались бы из породы или силикатного расплава и накапливались в сульфидной жидкости. Этот процесс возможен при условии, если флюид, сосуществующий с силикатным и сульфидным расплавами, будет постоянно насыщен S_2 , т.е. чем выше f_{S_2} в системе $Si-S-fl$, тем больше сульфидов будет экстрагироваться из породы и накапливаться в сульфидной жидкости. Возрастание f_{O_2} в системе приведет к увеличению окислов в расплаве, а в конечном счете к образованию иных рудно-силикатных расплавов по сравнению с теми, из которых сформировались расслоенные интрузивы и связанные с ними медно-никелевые месторождения.

Флюидный режим в мантии регулируется, с одной стороны, равновесием расплава с субстратом мантии, а с другой — привнесом летучих компонентов из

более глубоких ее горизонтов и выносом в верхние горизонты земной коры, поскольку система мантия — расплав является открытой в отношении флюида. Несомненно, что рудно-силикатная магма сама по себе служит весьма эффективным буфером в отношении f_{S_2} и f_{O_2} . Очевидно также, что в зависимости от флюидного режима в мантии могут существовать условия для выплавления рудно-силикатных расплавов и условия, при которых значительная часть металлов экстрагируется из пород и расплавов и уносится с летучими компонентами в верхние горизонты земной коры. Однако рассмотрение процесса экстракции металлов из мантийных пород и расплавов разного состава выходит за рамки данной статьи и является объектом самостоятельной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В. О роли мантийных источников рудного вещества в формировании и размещении некоторых месторождений полезных ископаемых. — Геол. рудн. месторожд., 1975, № 4.
2. Бондаренко В.Н., Золотарев Б.П. Основные тенденции петрохимической эволюции толентовых серий. — В кн.: Эволюция вулканизма в истории Земли. М., 1974.
3. Булгакова Е.Н. Физико-химические условия формирования Норильских дифференцированных трапповых интрузий. — В кн.: Траппы Сибирской платформы и их металлогения. Новосибирск, "Наука", 1971.
4. Вахрушев В.А. Рудные минералы изверженных пород и их значение при петрологических исследованиях. Новосибирск, "Наука", 1973.
5. Вахрушев В.А., Лапин Б.Н. Первично-магматические сульфидные образования в лавах Камчатки и Курильских островов. — Геол. рудн. месторожд., 1969, № 6.
6. Вахрушев В.А., Соболев Н.В. Сульфидные образования в глубинных ксенолитах из кимберлитовых трубков Якутии. — Геол. и геофиз., 1971, № 11.
7. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7.
8. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. М., "Недра", 1970.
9. Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М., Госгеолтехиздат, 1959.
10. Годлевский М.Н. Источники оруденения, связанного с траппами Сибирской платформы. — В кн.: Петрология траппов Сибирской платформы. Л., "Недра", 1967.
11. Горячев Н.С. О физико-химических условиях образования рудоносных интрузий Норильского района. М., 1975.
12. Горбачев Н.С., Гриненко А.Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Октябрьского медно-никелевого месторождения (Норильский район) и некоторые вопросы его генезиса. — Геохимия, 1973, № 8.
13. Грин Т.Х., Рингвуд А.Э. Поля устойчивости глиноземисто-пироксеновых и гранатовых перидотитов и их значение в строении верхней мантии. — В кн.: Происхождение главных серий изверженных пород. Л., 1970.
14. Долин Д.А., Батуев Б.Н. Геология и петрология Талнахских дифференцированных интрузий и их метаморфического ореола. — В кн.: Петрология и рудоносность Талнахских и Норильских дифференцированных интрузий. Л., "Недра", 1971.
15. Золотухин В.В., Васильев Ю.Р. Особенности механизма образования рудоносных трапповых интрузий северо-запада Сибирской платформы. М., "Наука", 1967.
16. Коровяков И.А., Нелюбин Е.Е., Райкова З.А., Хартова Л.К. Происхождение Норильских трапповых интрузий, несущих сульфидные медно-никелевые руды. М., Госгеолтехиздат, 1963.
17. Кутолин В.А. Проблемы петрохимии и петрологии базальтов. Новосибирск, "Наука", 1972.
18. Кутолин В.А., Фролова В.М. Пироксениты в верхней мантии. — Геол. и геофиз., 1974, № 2.
19. Лутц Б.Г. Химический состав континентальной коры и верхней мантии Земли. М., "Наука", 1975.
20. Масайтис В.А. Петрология Аламджахской трапповой интрузии (бассейн р. Вилюй). — Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1958, 22.
21. Майсон Б. Метеориты. М., "Мир", 1965.
22. Некрасов И.Я., Горбачев Н.С. Физико-химические условия образования дифференцированных интрузий и медно-никелевых руд Норильского района. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VII. М., "Наука", 1977.
23. Нестеренко Г.В., Альмухамедов А.И. Геохимия дифференцированных траппов (Сибирская платформа). М., "Наука", 1973.
24. Ольшанский Я.И. Растворимость FeS в железистых силикатных расплавах, содержащих добавки CaO, MgO, Al₂O₃. — Труды ГИН АН СССР, серия петрогр., 1951, 37.
25. Скиннер Б.Дж., Пек Д.Л. Несмешивающийся сульфидный расплав с острова Гавайи. — В кн.: Магматические рудные месторождения. М., "Недра", 1973.
26. Соболев Н.С. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, "Наука", 1974.

27. *Соболев С.Ф.* Особенности генезиса и состава пород дунит-пироксенит-габбровой формации Урала. — В кн.: Кора и верхняя мантия, М., 1968.
28. *Соболев С.Ф., Золотарев Б.Л.* Геохимия и петрология главных формационных типов ультраосновных и основных пород. — В кн.: Редкие элементы в формациях изверженных пород. "Недра", 1975.
29. *Соболев В.С., Добрецов Н.Л., Соболев Н.В.* Типы верхней мантии. — В кн.: Глубинные ксенолиты и верхняя мантия, Новосибирск, "Наука", 1975.
30. *Старицына Г.Н., Томановская Ю.И.* Основные этапы развития траппового магматизма Енисейской рудной провинции (северо-западная часть Сибирской платформы). М., "Наука", 1967.
31. *Уэйджер Л., Браун Г.* Расслоенные изверженные породы. М., "Мир", 1970.
32. *Ходаковская Р.Я., Павлушкин Н.М., Герстнер И.Н.* Влияние малых добавок Cr_2O_3 , NiO и MgO на процесс кристаллизации натриево-алюминиевых стекол. — Физика и химия стекла, 1976, 2, № 5.
33. *Юшко-Захарова О.Е., Воробьева М.С., Иванов В.В.* и др. Элементы-примеси медно-никелевого оруденения Талнахской интрузии. — Геохимия, 1973, № 4.
34. *Desborough G.A., Anderson A.T., Wright T.Z.* Mineralogy of sulfides from Certain Hawaiian Basalts. — Econ. Geol., 1968, 63, N 6.
35. *De Waal S.A., Calk L.C.* Sulfides in the garnet pyroxenite xenoliths from Salt Lake crater, Oahu. — J. Petrol., 1975, 16, N 1.
36. *Eggler D.H.* Role of CO_2 in melting processes in the mantle. — Carnegie Inst. Wash., 1973, Year Book, 72.
37. *Greig J.W., Jenson E., Merwin H.E.* The system copper-iron-sulfur. — Carnegie Inst. Wash., 1955, Year Book, 54.
38. *Harris P.G., Reay A., White I.G.* Chemical composition of the upper mantle. — J. Geophys. Res., 1967, 72, N 24.
39. *Haughton D.R., Roeder P.L., Skinner B.I.* Solubility of sulfur in mafic magmas. — Econ. Geol., 1974, 69, N 4.
40. *Hodges F.H.* The solubility of H_2O in silicate melts. — Carnegie Inst. Wash., 1973, Year Book, 72.
41. *Ito K., Kennedy C.C.* The composition of liquids formed by partial melting of eclogites at high temperatures and pressure. — J. Geol., 1974, 82, N 3.
42. *Kuno H., Aochi K.J.* Chemistry of ultramafic nodules and their bearing on the origin of basaltic magmas. — Phys. Earth. Planet. Interiev., 1970, 3.
43. *MacDonald G.A.* Hawaiian petrographic province. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, 60, N 3.
44. *Mysen B.O., Boettcher A.L.* Melting of a hydrous mantle. I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. II. Geochemistry of crystals and liquids formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and high temperatures as a function of controlled activities of water, hydrogen, and carbon dioxide. — J. Petrol., 1975, 16, N 3.
45. *Mysen B.O., Boettcher A.L.* Melting of a hydrous mantle. III. Phase relations of garnet websterite + H_2O at high pressures and temperatures. — J. Petrol., 1976, 17, N 1.
46. *Mysen B.O., Eggler D.H., Seitz M.G., Holloway J.R.* Carbon dioxide in silicate melts and crystals. I. Solubility measurement. — Amer. J. Sci., 1976, 276, N 4.
47. *Naldrett A.J.* Melting relations over a portion of the Fe-S-O system and their bearing on the temperature of crystallization of natural sulfide-oxide liquids. — Carnegie Inst. Wash., 1968, Year Book, 66.
48. *Naldrett A.J., Richardson S.W.* Effect of water on the melting of pyrrhotite-magnetite assemblages. — Carnegie Inst. Wash., 1967, Year Book, 66.
49. *Nagamori M., Kameda M.* Equilibria between iron-sulfur-oxygen system melts and $\text{Co-CO}_2\text{-SO}_2$ gas mixtures at 1200°C . — Jap. Inst. Met. Trans., 1965, 6, N 1.
50. *Ringwood A.E.* The chemical composition and origin of the Earth. — In: Advances in Earth Science. M.I.T. Press, 1966.
51. *Sharp W.E.* Pyrrhotite: a common inclusion in South Africa Diamonds. — Nature, 1966, 211, N 5047.

ПЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМФИБОЛИТОВ И АССОЦИИРУЮЩИХ С НИМИ ПОРОД РАЙОНА ВОРОНЫХ ТУНДР (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Амфиболитам района Вороньих тундр было посвящено несколько статей [6, 15, 4, 1]; их разносторонней характеристике и генезису значительное место уделено в книге А.В. Сидоренко с соавторами [14]. Во всех работах подробно описаны встречающиеся в районе разновидности амфиболитов и их минералов, приведены химические анализы и рассмотрены вопросы генезиса.

Большинство исследователей разделяют амфиболиты района на две группы. Амфиболиты первой группы слагают удлиненные, близкие к послойным тела с резкими и четкими контактами и представлены, как правило, слабо рассланцованными или массивными крупнозернистыми разновидностями; для них характерен равномерный состав. В подавляющем большинстве они сложены роговой обманкой с плагиоклазом и аксессуарными минералами. Эти амфиболиты расцениваются всеми исследователями как метаморфизованные послойные интрузивные тела габброидов. Типичные проявления таких амфиболитов наблюдаются в Оленьем хребте, где они образуют серию почти согласных с вмещающими породами тел.

Другая группа амфиболитов, слагающих в Вороньетундровском районе полмостундровскую свиту, объединяет более тонкозернистые, полосчатые (слоистые) и сланцеватые разновидности. Для амфиболитов второй группы характерна значительная неравномерность состава от слоя к слою, переслаивание в приконтактных частях с вмещающими свиту гнейсами и более сложный минеральный состав. Относительно происхождения амфиболитов этой группы существует несколько точек зрения, главные из которых следующие.

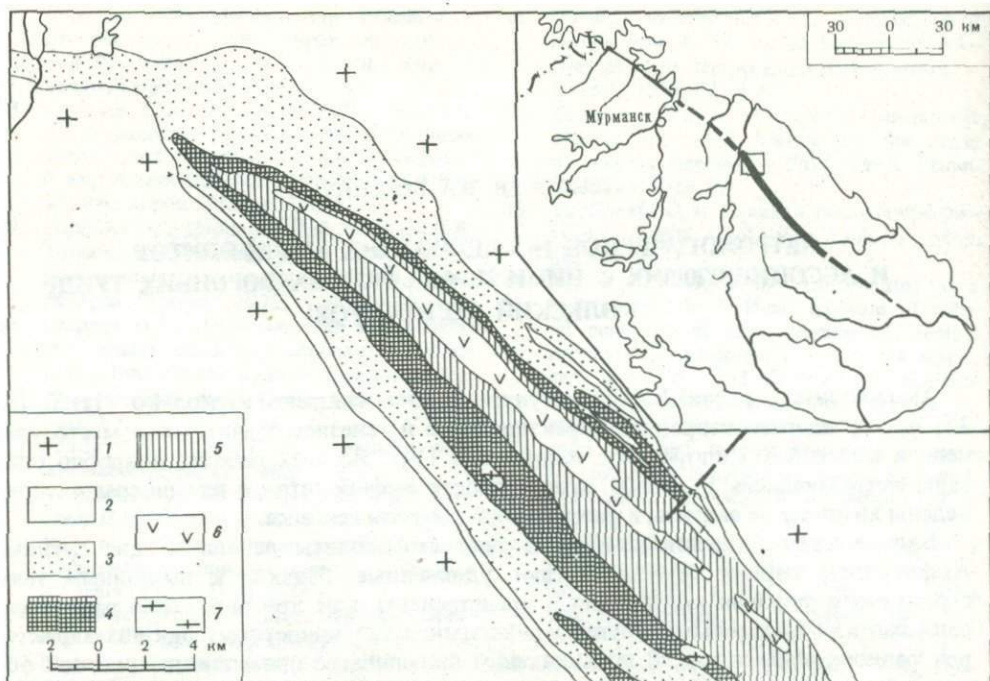
1. Амфиболиты являются метаморфизованными основными эффузивами (частью туфами) с переслаиванием лав и туфов то более кислого, то более основного состава [6].

2. Свита амфиболитов представляет собой метаморфизованную осадочную слоистую карбонатно-глинистую толщу, возможно, содержащую прослой, обогащенные сидеритом [14].

3. Амфиболиты являются метаморфизованными эффузивами (лавами и туфами) основного состава, которые под воздействием метасоматических процессов нескольких типов приобрели химическую неоднородность [1].

Термин "амфиболиты" нами понимается в традиционном его значении. Он охватывает породы, состоящие в основном из плагиоклаза и роговой обманки. При сравнительно небольших количествах добавочных минералов к нему может быть присоединено простое или сложное определение, например куммингтонитовый или эпидот-диопсидовый амфиболит. Амфиболовые породы без плагиоклаза называются амфиболовыми (роговообманковыми, куммингтонитовыми и т.д.) сланцами. Под ассоциирующими с амфиболитами породами подразумеваются именно такие амфиболовые, амфибол-гранатовые и другие сланцы, клинопироксен-эпидотовые, пироксен-гранатовые, кварц-кальцитовые и другие породы, а также железистые кварциты, встречающиеся в виде прослоев среди амфиболитов полмостундровской свиты.

Несмотря на то что амфиболитам района Вороньих тундр посвящено большое число работ, парагенетические ассоциации и составы минералов амфиболитов разобраны недостаточно полно. Эти вопросы и рассматриваются в предлагаемой статье.



Р и с. 1. Схематическая геологическая карта замыкания Воронье-Колмозерской синклинали, по Н.В. Карпинской и др.

1 — архейские гранито-гнейсы, γA ; 2—4 — тундровая серия нижнего протерозоя: 2 — лязозерская свита, Pt_1lv , 3 — полмостундровская свита, Pt_1pl , 4 — вороньетундровская свита, Pt_1vi ; 5 — кейвская серия, червуртская свита, Pt_1cr ; 6 — тела и скопления тел метагаббро и метадиабазов, Pt_1 ; 7 — нижнепротерозойские пегматоидные граниты, γPt_1 . На врезке — схема расположения Воронье-Колмозерской синклинали; квадратом отмечен район Вороньих тундр

Краткий геологический очерк. Вороньи тундры можно считать хорошо изученным районом (его геологическое строение приводится по Н.В. Карпинской, Е.Г. Минининой, В.В. Носикову, Л.А. Кириченко и В.П. Зуевой, проводившими в районе геологическую съемку). Вороньи тундры расположены в северо-западной части так называемой полосы Колмозеро-Воронья, на правом берегу р. Воронья. Полоса Колмозеро-Воронья имеет северо-западное простирание и представляет собой узкий синклиорий, сложенный комплексом нижнепротерозойских (?) пород осадочного и вулканогенного происхождения. Синклиорий приурочен к прогибу архейского фундамента, породы которого вблизи синклиория отвечают плагио-клазовым гранито-гнейсам (рис. 1). Ширина синклиория в районе Вороньих тундр 10–12 км.

Нижнепротерозойские породы синклиория разделяются на две серии: нижнюю — тундровую и верхнюю — кейвскую. Первая представлена тремя свитами (разрез дан по А.В. Сидоренко и др. [14] для участка горы Средней, снизу вверх):

	Мощность, м
1. Лязозерская свита биотитовых плагиогнейсов с прослоями биотит-гранатовых гнейсов и линзами метакогломератов	300
2. Полмостундровская свита, сложенная полосчатыми амфиболитами с многочисленными прослоями гнейсов в верхней и нижней частях. В ее состав входят маломощные прослои и линзы куммингтонитовых, роговообманковых и пироксеновых магнетитовых сланцев и железистых кварцитов	340
2. Вороньетундровская свита, представленная биотитовыми и амфиболовыми гнейсами (по мнению ряда исследователей — метазэффузивами кислого и среднего, реже основного составов), кварцитами и бластогравелитовыми (?) гнейсами	400

Вторая кейвская серия залегает с небольшим несогласием на породах тундровой серии и состоит в этом районе из одной червуртской свиты. В состав последней входят высокоглиноземистые кристаллические сланцы и гнейсы; ее мощность 120 м.

Все перечисленные породы прорваны доскладчатыми и дометаморфическими интрузиями кислого, основного и ультраосновного состава и синметаморфическими интрузиями двуполевошпатовых пегматоидных гранитов.

Упомянутые свиты образуют синклиналиную складку, которая замыкается в северо-западной части Вороньегундровского района (см. рис. 1). На крыльях складки наблюдается проявление складок второго и более мелкого порядков.

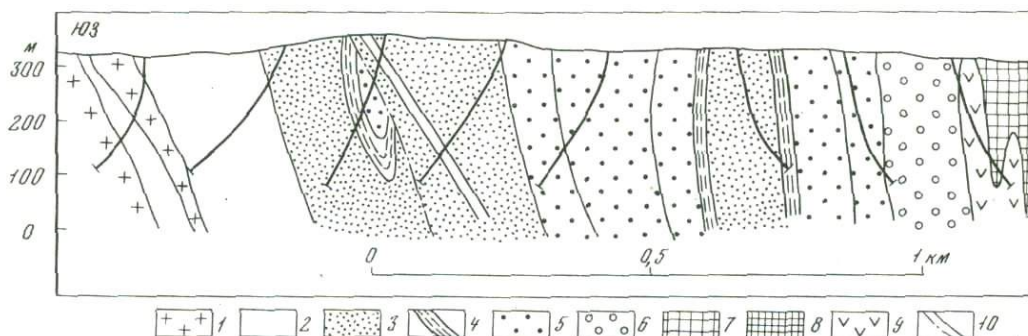
В настоящей статье наиболее детально рассматриваются амфиболиты полмостундровской свиты, их парагенезисы и состав минералов. В распоряжении автора имеется материал по серии скважин, образующей разрез через юго-западное крыло синклинали и полностью пересекающей полмостундровскую свиту в районе горы Васин-Мыльк (рис. 2). Менее представительный материал собран в центральной части синклинали (хребет Олений), где распространены амфиболиты, являющиеся метаморфизованными габброидными породами. Они слагают зону шириной до 2 км при длине более 20 км и представлены серией вытянутых пластовых (послойных) интрузий, отдельные тела которых имеют мощность несколько десятков метров [14]. Внедрение этих интрузий произошло до метаморфизма, и габброиды метаморфизованы одновременно со всеми породами синклинали.

Классификация амфиболитов Вороньих тундр. Все исследователи Вороньегундровского района предлагали свои классификации амфиболитов как по структурно-текстурным признакам, так и по минеральному и химическому составу пород. Выделяли полосчатые, сланцеватые и массивные амфиболиты, мелко- и крупнозернистые, Меланократовые и лейкократовые и т.д. По минеральному составу выделяли биотитовые, куммингтонитовые, диопсидовые и другие амфиболиты. Обоснованную, но довольно громоздкую химическую классификацию предложил К.А. Жук-Почекутов [11]. Для парагенетического анализа минералов амфиболитов и ассоциирующих с ними пород удобно разделить эти породы следующим образом (близкие разновидности были выделены В.В. Андроновым и др. [1]): 1) бедные кальцием амфиболиты и амфиболовые гнейсы; 2) амфиболиты средней или нормальной кальциевости; 3) обогащенные кальцием амфиболиты; 4) известково-силикатные породы.

К амфиболитам нормальной кальциевости относятся обычные роговообманково-плагиоклазовые амфиболиты, к бедным кальцием — куммингтонитовые и жедритовые, а к богатым кальцием — эпидитовые и клинопироксеновые амфиболиты. Каждая из этих групп разделяется на подгруппы по присутствию в амфиболитах граната и биотита, что связано с определенными соотношениями в амфиболитах FeO , MgO , Al_2O_3 и K_2O .

Следует отметить, что использованная здесь классификация построена скорее по минералогическому, чем по химическому принципу, хотя, конечно, появление тех или иных минералов в амфиболитах жестко связано с критическими соотношениями молекулярных количеств слагающих компонентов. Для появления в породах бедных кальцием (куммингтонита, жедрита, алмандина) или богатых кальцием минералов (эпидота, клинопироксена, гроссудяра, кальцита) очень важно отношение в амфиболитах $CaO : (Al_2O_3 + MgO + FeO)$.

Некоторые петрографические особенности полосчатых амфиболитов. Минералого-петрографическую и химическую характеристику амфиболитов района Вороньих тундр можно найти во многих работах. Поэтому мы лишь коротко остановимся на некоторых петрографических особенностях наиболее обычных типов полосчатых и массивных амфиболитов. Широкополосчатые разновидности амфиболитов можно рассматривать как чередование различных типов амфиболитов, характеризуя отдельно каждую из полос; тонкополосчатые амфиболиты считаются в целом единой породой. Полосчатость и даже ритмичность отмечались в амфиболитах полмостундровской свиты неоднократно. Самая тонкая полосчатость (толщиной в одно зерно плагиоклаза) представляет собой чередование полосок рого-



вой обманки (или другого амфибола) и плагиоклаза. Она, несомненно, возникла одновременно с развитием сланцеватости и является продуктом метаморфической дифференциации.

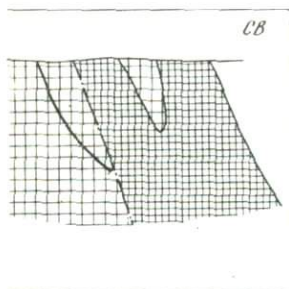
Более широкая полосчатость (от нескольких миллиметров до десятков сантиметров) интересна тем, что иногда ритмично чередуются "прослои" с химически неравновесными ассоциациями минералов, т.е. бедных и богатых кальцием амфиболитов. Пример такого полосчатого амфиболита приведен ниже.

Амфиболиты нормальной кальциевости — наиболее распространенная разновидность даже среди полосчатых амфиболитов, они составляют подавляющее большинство амфиболитов, представляющих интрузивные тела. Среди полосчатых амфиболитовых толщ нормальные амфиболиты, сложенные роговой обманкой, плагиоклазом, часто с примесью кварца и аксессуарными минералами (титаномагнетитом или сфеном), образуют пограничные прослойки между богатыми и бедными кальцием прослойками или отдельные более мощные прослои. Полосчатость таких амфиболитов обусловлена чередованием лейкократовых и меланократовых разновидностей или (более тонкая) — чередованием цепочек плагиоклазовых и роговообманковых зерен. Среди этих амфиболитов наиболее широко распространены биотитовые разности. При этом биотит развит в амфиболитах по отдельным прослойкам (зонкам по сланцеватости), иногда образуя тонкие послойные мономинеральные скопления.

Амфиболиты нормальной кальциевости содержат иногда гранат в виде изометричных крупных зерен. Состав граната — альмандин с небольшим содержанием гроссуляровой составляющей. Гранат также концентрируется по прослойкам, но это менее четко выражено. Обычно он обогащает слои амфиболита мощностью 0,2–0,5 м, образуя в них редкую и более или менее равномерную вкрапленность.

Бедные кальцием амфиболиты, полосчатые и массивные, частично были описаны в предыдущей статье [8], посвященной жедрит-куммингтонитовым (трехамфиболовым) амфиболитам. Куммингтонитовые (двухамфиболовые) амфиболиты, встречающиеся значительно чаще трехамфиболовых, от обычных амфиболитов отличаются присутствием куммингтонита. Как и обычные амфиболиты, они могут быть полосчатыми или массивными, сланцеватыми или с беспорядочно ориентированными минералами. Количество куммингтонита различно. При уменьшении содержания роговой обманки эти породы переходят в плагиоклаз-куммингтонитовые породы или куммингтонитовые сланцы.

Обогащенные кальцием амфиболиты чаще всего полосчатые и имеют неравномерный состав. Неполосчатые и равномерные по составу богатые кальцием амфиболиты отличаются от нормальных только содержанием эпидота. Обычно в ассоциации с роговой обманкой встречаются эпидот и клинопироксен. Иногда эти минералы вместе с плагиоклазом слагают отдельные прослойки. Часто в этой ассоциации вместо обыкновенной роговой обманки встречается актинолит или актинолитовая роговая обманка, более светлая, чем обыкновенная. Актинолит в этом случае нельзя считать возникшим в результате более низкотемпературных



Р и с. 2. Схематический разрез через юго-западное крыло синклинали. Геологические границы даны по Ф.М. Ройзенману и др.

1 — гранито-гнейсы архея, А; 2 — лязовзерская свита, Ptlv; 3–6 — полмостундровская свита: 3 (Ptpl₁), 5 — (Ptpl₂), 6 (Ptpl₃) — нижняя, средняя и верхняя толщи, 4 — маркирующий горизонт между нижней и средней толщами, М₁; 7 (Ptv₁), 8 (Ptv₂) — нижняя и верхняя толщи вороньетуандровской свиты; 9 — тела метадиабазов; 10 — геологические границы

процессов, так как плагиоклаз при этом остается обычным андезином и не альбитизирован. Появление актинолита вместо роговой обманки вызвано особенностями первичного состава метаморфизовавшейся породы.

В обогащенных кальцием амфиболитах иногда встречаются биотит и гранат. Последний представлен разновидностью, промежуточной между альмандином и гроссуляром.

Довольно часто в середине прослоев обогащенных кальцием амфиболитов наблюдаются небольшие зонки кварц-кальцитового состава с клинопироксеном, эпидотом или гранатом. В полосчатых амфиболитах такие зонки имеют толщину не более 10 см, но изредка достигают 1 м или даже нескольких метров [1]. Эти известково-силикатные породы нельзя считать амфиболитами, но они являются закономерными конечными членами химического ряда амфиболитов, обогащенных кальцием. Гранат известково-силикатных пород представлен гроссуляр-андрадитом и содержит мало других гранатовых составляющих. Иногда в состав известково-силикатных зон входит калиевый полевой шпат с хорошо выраженной микроклиновой решеткой.

Приведем более детальные описания образцов обогащенных кальцием пород, минералы которых проанализированы с помощью электронного микроанализатора.

Для рассмотрения парагенетических ассоциаций минералов наиболее интересны полосчатые амфиболиты, полосчатость которых обусловлена чередованием прослоев с химически неравновесными ассоциациями минералов (бедных и богатых кальцием и амфиболитов). Одним из примеров такой полосчатости является порода с тонкими прослойками трехамфиболового (куммингтонит-жедритового) амфиболита и прослойками клинопироксен-эпидотового амфиболита, разделяемыми зонками обычного амфиболита [8]. В прозрачном шлифе нормального размера наблюдаются два-три таких чередования.

Гораздо чаще устанавливается столь же тонкая или более широкая полосчатость с чередованием также неравновесных куммингтонитовых и эпидот- и (или) клинопироксенсодержащих амфиболитов. Примером такого тонкополосчатого амфиболита, типичного для полмостундровской свиты, может служить обр. 822/66,4. В большом прозрачном шлифе из этого образца длиной (поперек полосчатости) около 35 мм наблюдается чередование тонких прослоев обогащенных и обедненных кальцием амфиболитов. В одном из прослоев диопсид-эпидотового амфиболита этого образца проанализированы все главные минералы (см. табл. 2)¹. Ниже приведено послойное описание этого шлифа (большая часть его показана на микрофотопанораме (рис. 3, вкл.), номера прослоев на фотографии и в тексте совпадают). Шлиф с анализированными минералами показан на рис. 4, вкл.

¹ На диаграммах, в таблицах и в тексте приняты следующие условные обозначения: *Акт* — актинолит, *Альм* — альмандин, *Анд* — андалузит, *Андр* — андрадит, *Ан* — анортит, *Би* — биотит, *Гр* — гранат, *Грос* — гроссуляр, *Жед* — жедрит, *Ильм* — ильменит, *Кал* — кальцит, *Ди* — клинопироксен ряда диопсид-геденбергит, *Корд* — кордиерит, *Кум* — куммингтонит, *Мг* — магнетит, *Пл* — плагиоклаз, *Рог* — роговая обманка, *Ст* — ставролит, *Сф* — сфен, *Цо* — цоизит, *Эп* — эпидот.

Полосчатый биотитовый амфиболит (обр. 822/66,4) сложен следующими про-
слоями:

Мощность, мм

1. Роговообманко-плаггиоклазовый амфиболит. Призмы роговой обманки длиной 0,3–0,5 мм ориентированы параллельно полосчатости	2
2. Биотит-плаггиоклазовая мелкозернистая порода, пластинки биотита размером 0,3–0,5 мм ориентированы параллельно сланцеватости	0,4
3. Полосчатый роговообманково-плаггиоклазовый амфиболит, чередуются полосы плаггиоклаза и роговой обманки	4,1
4. Диопсид-роговообманковая порода с эпидотом, плаггиоклазом, сфеном и апатитом; размер зерен 0,3–0,5 мм; зерна диопсида изометричны, без ориентировки; эпидот в табличках.	1,3
5. Диопсид-кварц-карбонатный прослой с небольшим количеством мелких зерен плаггиоклаза и сфена; размер зерен карбоната и кварца 0,5–0,8 мм, диопсида – до 0,5 мм	2,6
6. Меланократовый амфиболит с небольшим количеством диопсида и серицитизированным плаггиоклазом	2,2
7. Куммингтонитовый лейкократовый амфиболит с кварцем, ильменитом и магнетитом.	1,7
8. Меланократовый биотитовый полосчатый амфиболит с ильменитом. Выделяются полосы, обогащенные роговой обманкой и биотитом, и полосы, богатые плаггиоклазом и кварцем; кое-где видны призмы куммингтонита	4,0
9. Куммингтонит-роговообманковый амфиболит	0,8
10. Меланократовый нормальный амфиболит.	1,8
11. Лейкократовый роговообманково-диопсид-кварцевый амфиболит. Плаггиоклаз частично серицитизирован.	1,5
12. Полосчатый нормальный кварцсодержащий амфиболит; местами роговая обманка имеет актинолитовый характер	2,9
13. Тонкополосчатый биотит-кумингтонитовый амфиболит; чередуются прослой куммингтонита с плаггиоклазом, биотита, плаггиоклаза и роговой обманки и куммингтонита с роговой обманкой и плаггиоклазом.	Более 5

Диопсид-гранатовый амфиболит (обр. 821/217,6) представляет собой неправильно-полосчатую породу, в которой чередуются полосы нормального (роговообманково-плаггиоклазового) амфиболита с полосами пироксен-эпидот-гранатсодержащих амфиболитов, в которых наблюдаются кальцит-кварц-пироксеновые тонкие зонки по сланцеватости. Размер зерен роговой обманки 1–2 мм, пироксена до 3, кальцита 1–1,5, плаггиоклаза и кварца 0,3–0,7 мм (рис. 5, вкл.).

Известково-силикатная порода (обр. 241п любезно передан нам для анализа Ф.М. Ройзенманом) взята из полосчатой зоны в метагаббро в районе хребта Оленьего. Минеральный состав: пироксен, гранат, плаггиоклаз, эпидот, кварц, кальцит. Среди плаггиоклаз-диопсид-эпидотовой зернистой массы проходят полосы, обогащенные кварцем, кальцитом, эпидотом и гранатом. Размеры зерен клинопироксена и эпидота 0,5–1 мм, плаггиоклаза 0,1–0,2, в отдельных прослоях до 0,3–0,4 мм. В полосах зерна карбоната достигают 2–2,5 мм, зерна граната 1,5–2 мм. Кое-где в небольших количествах в кварц-карбонатных зонах появляется калиевый полевой шпат, судя по двойниковой размытой решетке – микроклин. В качестве аксессуарного минерала встречается сфен. Полосчатость породы определяется параллельным расположением кварц-карбонат-гранатовых зонков (рис. 6, вкл.).

Описания бедных кальцием амфиболитов приведены в нашей предыдущей статье [8].

Количественные соотношения различных типов амфиболитов в полмостундровской серии можно грубо оценить по результатам обсчета примерно 150 шлифов, взятых главным образом из скважин разреза через полмостундровскую свиту в районе горы Васин-Мыльк (см. рис. 2).

Как видно из табл. 1, амфиболиты, сложенные только роговой обманкой и плаггиоклазом (не считая аксессуарных минералов), составляют 22,9%, т.е. наибольшую группу. Если к ним причислить биотитовые, биотит-гранатовые и гранатовые амфиболиты, т.е. нормальные по кальциевости (см. табл. 1, группа А), они составят 39,6% всех амфиболитов. На долю бедных кальцием амфиболитов

Таблица 1

Приблизительные количественные соотношения различных парагенетических ассоциаций амфиболитов полмостундровской свиты

№ пп	Нормальные (А) и бедные кальцием (Б) амфиболиты (в избытке <i>Рог</i> , <i>Пл</i> , <i>Кв</i>)					
	<i>Гр</i>	<i>Би</i>	<i>Кум</i>	<i>Жед</i>	Число минералов	%
А						
1					3	22,9
2	+				4	2,0
3		+			4	8,7
4	+	+			5	6,0
						39,6
Б						
5			+		4	0,7
6				+	4	0,7
7			+	+	5	1,3
8	+		+		5	2,0
9	+		+	+	5	—
10		+	+		5	11,6
11		+		+	5	0,6
12	+	+	+		6	6,0
13	+	+		+	6	—
14	+	+	+	+	7	1,3
						38,9

Таблица 1 (окончание)

№ пп	Богатые кальцием амфиболиты (В) (в избытке <i>Рог</i> , <i>Пл</i> , <i>Кв</i>)						
	<i>Гр</i>	<i>Би</i>	<i>Эп</i>	<i>Ди</i>	<i>Ка</i>	Число минералов	%
В							
15			+			4	2,0
16	+		+			5	0,7
17		+	+			5	1,3
18	+	+	+			6	0,7
19			+	+		5	2,7
20				+		4	—
21	+			+		5	—
22		+		+		5	1,3
23	+	+		+		6	—
24	+		+	+		6	0,7
25	+	+	+	+		7	0,6
26		+	+	+		6	0,7
27	+			+	+	6	—
28	+	+			+	6	—
29		+	+	+	+	7	0,6
30			+	+	+	5	3,4
31			+	+	+	6	3,4
32				+	+	5	2,7
33	+			+	+	6	0,7
							21,5

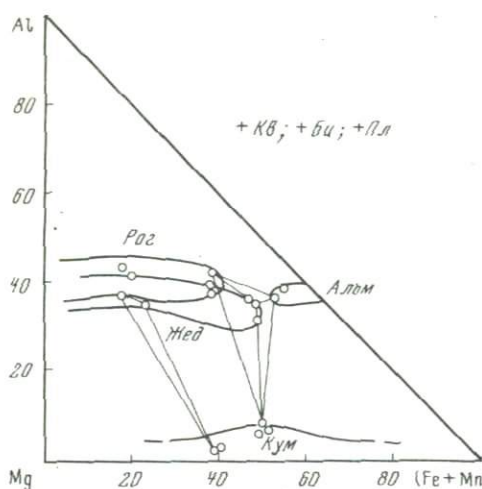


Рис. 7. Проекция на плоскость Mg - (Fe + Mn) - Al части системы Ca - Mg - (Fe + Mn) - Al, соответствующей жедрит-куммингтонитовым амфиболитам с нанесенными (кружки) анализами минералов [8]

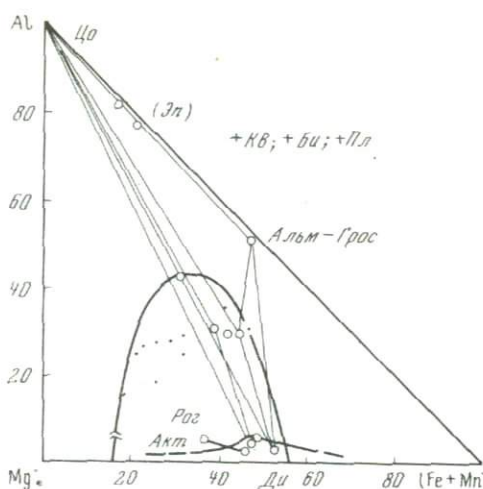


Рис. 8. Проекция на плоскость Mg - (Fe + Mn) - Al части системы Ca - Mg - (Fe + Mn) - Al, соответствующей пироксен- и эпидотсодержащим амфиболитам с нанесенными анализами минералов (кружки - анализы авторов, точки - анализы А.П. Белопипецкого и др. [4])

(группа Б) приходится 38,9%, а богатых кальцием амфиболитов и известково-силикатных пород (группа В) - 21,5%. Приведенные соотношения, конечно, очень приблизительны, но другие методы количественного подсчета были бы слишком трудоемкими и вряд ли более точными.

Распространенность минералов в амфиболитах характеризуется следующими цифрами, выведенными из табл. 1. Наиболее распространены амфиболиты с биотитом (39,5%), с куммингтонитом (37,4%) и с гранатом (22,6%). Амфиболиты с жедритом составляют всего 2,6% и могут считаться редкими. Амфиболиты с диопсидом и эпидотом составляют по 13,4%.

Кроме того, из табл. 1 можно сделать также выводы относительно числа минералов в изученных полосчатых амфиболитах. Хотя маломинеральные ассоциации амфиболитов составляют самые крупные группы (трехминеральные - 22,9%; а четырех (и менее)-минеральные - 36%), амфиболиты, представляющие многофазовые (более пяти минералов) ассоциации, достаточно многочисленны - 64%. Самые многофазовые (семь минералов) ассоциации амфиболитов составляют всего 2,5%. Большое количество маломинеральных ассоциаций в амфиболитах будет объяснено ниже.

Составы минералов амфиболитов. Составы минералов бедных кальцием амфиболитов частично охарактеризованы ранее [8]. Было показано, что в зависимости от соотношения Mg, (Fe + Mn) и Al в амфиболитах этого типа, кроме роговой обманки, плагиоклаза, кварца и биотита, появляются то куммингтонит, то жедрит, то гранат (рис. 7). Возможно одновременное присутствие двух или трех из этих минералов. Из таких многоминеральных ассоциаций были проанализированы амфиболы, гранат, биотит и плагиоклаз (кружки на рис. 7, 9).

Установлено, что минимальная магнезиальность ($m = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn})$) или максимальная железистость) роговой обманки, жедрита и куммингтонита (соответственно $m = 0,36-0,44$; $0,44-0,48$; $0,25-0,39$) наблюдается в ассоциации их с гранатом (с величиной $m = 0,10-0,14$). При отсутствии граната состав этих амфиболов зависит от железистости породы, но является более магнезиальным, чем с гранатом ($m = 0,67-0,75$; $0,63-0,64$; $0,58$ соответственно). Состав биотита ($m = 0,77$) зависит, по-видимому, от состава породы. Плагиоклаз в куммингтонит-жедритовых амфиболитах имеет разнообразную основность, и простой зависимости от состава породы не наблюдается.

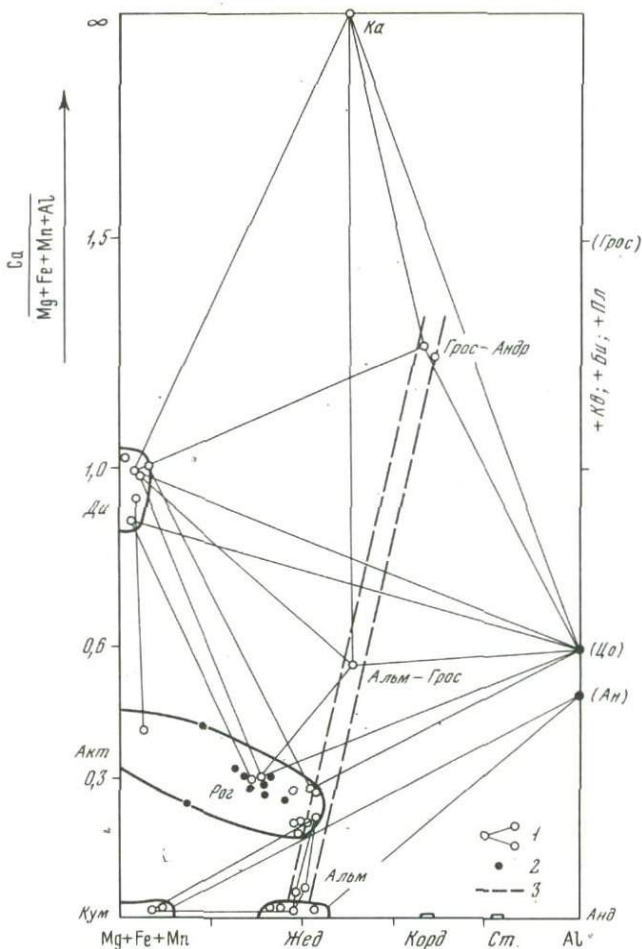


Рис. 9. Диаграмма системы Ca - (Mg + Fe + Mn) - Al для амфиболитов

1 - анализы сосуществующих минералов; 2 - анализы А.П. Белолипецкого и др. [4]; 3 - возможные составы твердых растворов гранатов ряда альмандин - гроссуляра

В обогащенных кальцием амфиболитах в зависимости от соотношения тех же компонентов (Mg, (Fe + Mn) и Al) появляются следующие минералы (дополнительно к роговой обманке, плагиоклазу, кварцу и часто биотиту): эпидот (при увеличении Al), гранат (при обогащении Fe и Al) или клинопироксен (в богатых Fe и Mg и бедных Al амфиболитах). Как и в случае бедных кальцием амфиболитов, эти минералы могут присутствовать по одному, по два или все три вместе. В последнем случае, как показано в следующем разделе, должен существовать фиксированный состав роговой обманки и клинопироксена, которые в этой ассоциации должны иметь максимальную железистость. В той же ассоциации, но без граната роговая обманка и клинопироксен должны быть более магнезиальны.

С помощью электронного микроанализатора¹ изучены составы (рис. 8 и 9) роговой обманки, клинопироксена, эпидота, биотита и плагиоклаза в последней

¹ Рентгеноспектральный анализ проведен на микроанализаторе MS-46 "Cameca". Ускоряющее напряжение 15 кв, ток зонда 20-30 ма. В качестве эталонов использованы природные минералы, близкие по составу к исследуемым образцам. Для определения истинных концентраций в значения относительных интенсивностей с помощью ЭВМ вводили поправки на атомный номер, абсорбцию, непрерывную и характеристическую флуоресценцию. Относительная ошибка анализа $\pm 2\%$. Определяли суммарное железо, которое, как правило, дано в форме FeO.

Таблица 2

Химический состав (в вес. %) пироксенов, роговых обманок, биотита, эпидота

Компоненты	Ди-1	Ди-2	Ди-3	Рог-1
SiO ₂	51,51	51,14	50,82	46,44
TiO ₂	0,08	0,14	0,07	0,73
Al ₂ O ₃	0,91	1,25	0,74	10,53
FeO	13,96	14,67	14,40	18,08
MnO	0,50	0,43	0,47	0,35
MgO	8,13	7,61	8,61	8,03
CaO	23,35	23,69	22,63	11,47
Na ₂ O	0,23	0,19	0,13	0,77
K ₂ O	—	—	—	0,70
Сумма	98,67	99,12	97,87	97,10
Si	2,00	2,00	1,97	6,96
Al	—	—	0,03	1,04
Al	0,04	0,07	0,01	0,82
Ti	—	—	—	0,08
Fe ³⁺	—	—	—	—
Fe ²⁺	0,46	0,48	0,48	2,27
Mn	0,02	0,01	0,02	0,05
Mg	0,47	0,44	0,51	1,79
Ca	0,99	0,99	0,97	1,84
Na	0,02	0,01	0,01	0,22
K	—	—	—	0,12
Mg	0,49	0,47	0,50	0,44
Mg + Fe + Mn				

* Железо пересчитано как Fe₂O₃.

из упомянутых ассоциаций (табл. 2) и тех же минералов и граната, но без биотита (табл. 3).

Как видно из табл. 2 и 3, проанализированные в обоих образцах клинопироксены представлены довольно железистыми разновидностями и могут называться салитами. В менее железистом амфиболите (обр. 822/66,4) пироксен имеет магнезиальность 0,47–0,50, а в ассоциации с гранатом (обр. 820/217,6) $m = 0,45$. Роговая обманка содержит разное количество глинозема, и салит может сосуществовать с актинолитом. Глиноземистая роговая обманка в обоих образцах имеет магнезиальность ниже, чем салит, а актинолит более магнезиален, чем сосуществующий с ним клинопироксен. Значит, должны существовать малоглиноземистые роговые обманки, железистость которых должна быть одинаковой с клинопироксеном. В ассоциации с гранатом (см. табл. 3) салит и роговая обманка более железисты, чем при отсутствии граната. Магнезиальность пироксена и роговой обманки в отсутствие граната равна 0,49–0,47 и 0,44–0,45 соответственно, а в присутствии граната — 0,45 и 0,39–0,37. Если составы минералов при отсутствии граната отражают какой-то случайный состав первичной породы и могут быть еще более магнезиальными при большей магнезиальности породы, то в ассоциации с гранатом салит и роговая обманка должны иметь фиксированный состав с максимальной железистостью (для данных условий метаморфизма и состава граната).

Как видно из диаграммы рис. 9, роговые обманки, сосуществующие с жедритом и куммингтонитом, химически отличаются от роговых обманок, сосуществующих с клинопироксеном и эпидотом. В первых отношении Ca : (Mg + Fe + Mn + Al) несколько выше, чем во вторых, а глиноземистость немного меньше. В ассо-

Рог-2		Рог-3		Бу		Эп		Пл		
43,45		53,35		35,48		36,84		54,63		
0,50		0,03		2,33		0,01		—		
15,88		1,47		18,56		26,20		27,97		
16,63		15,38		19,12		11,34*		—		
0,27		0,27		0,10		0,12		—		
7,91		13,82		12,52		—		—		
11,91		13,58		0,07		22,95		9,46		
1,30		0,36		—		—		6,41		
0,45		0,19		8,78		0,02		0,07		
98,30		98,45		96,96		97,48		98,54		
6,40	8,00	7,76	8,00	2,69	4,00	2,92	3,00	2,48	3,98	
1,60		0,24		1,31		0,08		1,50		
1,38	5,07	0,01	4,91	1,01	3,71	2,37	3,05	—	—	
0,06		—		0,08		—		—		
—		1,87		—		1,21		—		—
2,05		0,03		—		—		—		—
0,04	2,34	3,00	2,25	1,41	0,72	—	1,95	—	1,02	
1,74		2,12		—		1,95		0,46		
1,88		0,10		—		—		0,56		
0,37		0,03		0,72		—		—		
0,09										
0,45		0,61		0,54		F = 21,7%		An = 45,1%		

циации с куммингтонитом (без жедрита), однако, возможно также появление в малокальциевых амфиболитах актинолитовой роговой обманки.

Химический состав минералов известково-силикатных пород отражен в табл. 4. В этих безамфиболовых породах состав клинопироксена представлен еще более железистой разновидностью ($m = 0,34-0,39$), чем в гранатовых амфиболитах. Гранат содержит всего 5,3–6,7% альмандиновой составляющей и относится к ряду гроссуляр — андрацит (табл. 5); в высококальциевых амфиболитах (см. табл. 3, 5) состав граната промежуточный между альмандином (27,4%) и гроссуляр-андрацитом (соответственно 41,6 и 17,8%).

Таким образом, в обедненных кальцием амфиболитах в ассоциации с куммингтонитом и жедритом гранат представлен разновидностью, близкой к альмандину (73–75% Альм). В нормальных амфиболитах в ассоциации с роговой обманкой (и эпидотом) гранат, по-видимому, может иметь любой состав, промежуточный между альмандином и альмандин-гроссуляром (42% Грос, 20% Андр). В известково-силикатных породах в ассоциации с пироксеном (без роговой обманки) состав граната меняется от альмандин-гроссуляра до гроссуляр-андрацита (более 90% грандита). В распоряжении авторов слишком мало данных для категорического утверждения о наличии всех промежуточных разновидностей гранатов, однако такое предположение может быть сделано. Это подтверждается также тем, что приведенный В.В. Ждановым и Т.П. Малковой [10] состав граната из "гранат-диопсидового пироксенита" Оленегорского месторождения (по нашему мнению — аналогичной известково-силикатной породы) промежуточный между альмандином и нашим альмандин-гроссуляром (35,4% Грос, 51,6% Альм).

Таблица 3

Химический состав (в вес. %) граната, клинопироксена, роговой обманки и эпидота из диопсид-гранатовых амфиболитов (обр. 820/217,6)

Компоненты	Гр	Ди	Роз-1	Роз-2	Эп
SiO ₂	36,88	52,21	46,42	46,25	36,83
TiO ₂	0,14	0,05	0,60	0,50	0,05
Al ₂ O ₃	17,33	0,60	10,83	10,30	27,40
FeO	17,77	16,92	21,23	21,92	9,39*
MnO	5,44	0,85	0,48	0,41	0,21
MgO	0,27	8,27	7,91	7,30	—
CaO	20,90	23,02	11,61	11,39	24,55
Na ₂ O	—	—	0,32	0,27	—
K ₂ O	—	—	0,14	0,11	—
Сумма	98,73	101,92	99,54	98,45	98,43
Si	2,96	1,99	6,81	6,88	2,88
Al	—	0,01	1,19	1,12	0,12
Al	1,64	0,02	0,68	0,69	2,40
Ti	0,01	—	0,07	0,05	—
Fe	0,35	—	—	—	0,55
Fe	0,84	0,54	2,60	2,73	—
Mn	0,37	0,03	0,06	0,05	0,01
Mg	0,03	0,47	1,73	1,62	—
Ca	1,80	0,94	1,82	1,82	2,04
Na	—	—	0,09	0,08	—
K	—	—	0,02	0,02	—
Mg	0,02	0,45	0,39	0,37	F = 18%
Mg + Fe + Mn					

* Железо пересчитано как Fe₂O₃.

Биотит проанализирован, к сожалению, только в безгранатовой ассоциации. Железистость биотита промежуточная между железистостями клинопироксена и роговой обманки ($m = 0,54$) и, вероятно, ближе, чем в других минералах, отвечает железистости амфиболита в целом. В ассоциации с гранатом биотит должен, очевидно, иметь несколько более железистый состав.

Эпидоты из двух образцов амфиболитов дали близкие результаты: $F = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \times 100\% = 18,0$ и $21,7$ мол. %. При этом более железистый эпидот встречается в менее железистой ассоциации (без граната). Такое несоответствие железистости эпидота и амфиболита объясняется тем, что железистость первых рассмотренных минералов и амфиболитов в целом определяется прежде всего соотношением закисного железа и магния. Окисное железо в этих минералах, а также в амфиболитах играет подчиненную роль. При определении состава минералов с помощью электронного микроанализатора, как известно, получают только общее, суммарное железо. В некоторых случаях в результате пересчета, по соотношениям катионов в различных позициях или исходя из более общих соображений, можно было бы (приблизительно и предположительно) разделить общее железо на закисное и окисное, что, однако, внесло бы в рассмотрение элемент субъективности. Подобные пересчеты нами сделаны лишь для граната, в котором окисное железо андрадитовой составляющей обособляется при распределении катионов по группам. Однако на диаграммы гранат нанесен все же по суммарному железу; в то же время вместо реального состава эпидота для простоты фигурирует теоретический состав цоизита.

Эпидот из известково-силикатной породы (см. табл. 4) имеет еще более железистый состав ($F = 25$ и 24%), что отвечает повышенному содержанию Fe_2O_3 в гранате.

Основность плагиоклаза амфиболитов, судя по показателям преломления, в большинстве случаев колеблется от андезина до лабрадора; это отмечается также и другими исследователями. В рассмотренной многоминеральной ассоциации роговой обманки с диопсидом и эпидотом (см. табл. 2) плагиоклаз имеет состав основного андезина № 45. По-видимому, состав плагиоклаза в амфиболитах может быть разным. Следует отметить, что в бедных кальцием амфиболитах [8] встречаются как более кислые плагиоклазы (№ 27–30), так и более основные (№ 52). В анализированном образце известково-силикатной породы (см. табл. 4) плагиоклаз представлен альбитом ($4\% An$), тогда как в других образцах таких пород, по оптическим данным, встречаются плагиоклазы с 50 и 60% анортитовой составляющей. Таким образом, какая-либо определенная зависимость между кальциевостью амфиболита и основностью плагиоклаза не наблюдается.

Компоненты, фазы и графический анализ их соотношений. Применение правила фаз со времен В. Гольдшмидта и П. Эскола стало обязательным для анализа парагенезисов минералов. Наиболее распространено так называемое минералогическое правило фаз в формулировке Д.С. Коржинского [12, с. 30]: "в равновесной ассоциации при произвольных внешних условиях максимальное возможное число минералов равно числу инертных компонентов". Соотношение числа фаз (минералов в породе) и общего числа компонентов часто используется для выяснения метаморфического или метасоматического характера породы. Действительно, если породы многоминеральны, то в них должно быть большое число инертных компонентов и породы вряд ли являются метасоматическими. Для метасоматических пород, особенно образовавшихся при интенсивном метасоматическом процессе, характерны малоинертные ассоциации.

Конечно, взятый отдельно критерий малоинертности или многоминеральности не может быть надежным для характеристики процесса. На число минералов влияют и другие факторы. При большой изоморфной емкости некоторых минералов или ограниченном колебании химизма породы число минералов может уменьшаться. В каждом отдельном случае необходимо всестороннее рассмотрение парагенетических ассоциаций минералов с учетом их структурных соотношений, общего химизма породы и других необходимых данных.

Анализ парагенетических ассоциаций амфиболитов Вороних тундр начнем с многоминеральных парагенезисов. Среди амфиболитов и близких к ним пород можно отметить три ассоциации с максимальным числом минералов. Одна из них уже была охарактеризована ранее [8], две остальные описаны здесь. Первая относится к бедным кальцием амфиболитам, вторая — к богатым кальцием амфиболитам, третья — к безамфиболовым высококальциевым (известково-силикатным) породам. Три многоминеральные ассоциации вместе с соответствующими минералам компонентами приведены в табл. 6.

О связи минерала с определенным компонентом однозначно можно говорить только в простых случаях, таких как кварц или ильменит (см. табл. 6). Чаше же связь между минералом и компонентом устанавливается неоднозначно. Иногда можно лишь утверждать, что с тремя такими-то компонентами связаны три таких-то минерала.

В наших многоминеральных породах девять минералов связаны с девятью компонентами. Из породообразующих компонентов не использован только MnO . В большинстве случаев он является компонентом-примесью, обычно сочетается с FeO и в рассматриваемых породах не дает отдельных минералов. Однако если его количество больше, чем допускает изоморфная емкость каких-либо железистых минералов, появляется дополнительный минерал, связанный с марганцем, чаще всего богатый MnO гранат — спессартин. В этом случае с FeO связан другой минерал. Fe_2O_3 входит в состав роговой обманки, биотита, граната, эпидота и других минералов, и только при большом его количестве возникает отдельный минерал — магнетит. В известково-силикатных образованиях присутствуют несколь-

Т а б л и ц а 4

Химический состав (в вес. %) граната, клинопироксена, эпидота и плагиоклаза из

Компоненты	Гр-1	Гр-2	Ди-1
SiO ₂	37,71	38,05	51,82
TiO ₂	0,67	0,52	—
Al ₂ O ₃	15,48	16,77	0,65
FeO	11,48*	11,26*	18,08
MnO	0,37	0,38	0,34
MgO	—	—	6,63
CaO	32,23	32,99	23,78
Na ₂ O	—	—	—
K ₂ O	—	—	—
С у м м а	97,94	99,97	101,30
Si	3,02	2,98	2,01
Al	—	—	—
Al	1,47	1,54	0,03
Ti	0,04	0,03	—
Fe	0,49	0,43	—
Fe	0,20	0,23	0,58
Mn	0,02	0,02	0,01
Mg	—	—	0,38
Ca	2,76	2,77	0,99
Na	—	—	—
K	—	—	—
	F = 0,32	F = 0,30	m = 0,39

* Железо пересчитано как Fe₂O₃.

ко минералов, содержащих Fe₂O₃ в заметных количествах: эпидот, гранат с андрадитовой составляющей и магнетит. В этой ассоциации с Fe₂O₃ предположительно связывается эпидот, а магнетит — с FeO.

В ходе настоящего анализа не учитываются различные сульфидные минералы, иногда присутствующие в амфиболитах, такие как пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит и др. Их присутствие обусловлено содержанием серы, мышьяка и различных металлов.

Следует отметить, что представить графически связь девяти минералов с девятью компонентами невозможно. Ряд компонентов, изменение количества которых в некоторых пределах ведет не к качественному изменению минерального состава (т.е. к появлению новых минералов), а только к изменению количества соответствующего минерала, могут быть из диаграммы исключены как избыточные компоненты. К ним в разбираемых ассоциациях относятся SiO₂ (кварц), TiO₂ (ильменит, сфен), Fe₂O₃ (магнетит), K₂O (биотит, микроклин), Na₂O (плагиоклаз).

Значительная часть изученных амфиболитов содержит кварц, хотя и в небольших количествах; другие не содержат кварца, но не имеют и признаков недосыщенности кремнеземом.

Такие признаки вообще наблюдаются в амфиболитах Вороньих тундр довольно редко. В недосыщенных SiO₂ малокальциевых амфиболитах вместо кварца и куммингтонита появляются минералы, более бедные кремнеземом: хлорит и шпинель.

Отнесение к этой категории TiO₂ сомнений не вызывает. Fe₂O₃ в двух первых ассоциациях (см. табл. 6) является избыточным компонентом, но в известково-силикатной породе вместо Fe₂O₃ избыточным становится FeO. По-другому об-

	Ди-2	Эп-1	Эп-2	Пл	Ка
	52,41	39,64	40,54	68,65	—
	—	0,05	0,56	—	—
	0,31	23,86	24,93	18,80	—
	19,45	12,29*	12,11*	—	0,21
	0,48	—	—	—	0,14
	5,80	—	—	—	—
	24,00	23,26	23,79	0,84	55,38
	—	—	—	11,02	—
	—	—	—	0,08	—
	102,45	99,10	101,93	99,39	
	2,02 } 2,02	3,11 } 3,11	3,09 } 3,09	3,03 } 4,01	—
	— } —	— } —	— } —	0,98 } —	
	0,02 } —	2,20 } 2,93	2,24 } 2,97	— } —	
	— } —	— } —	0,03 } —	— } —	
	— } —	0,73 } —	0,70 } —	— } —	
	0,62 } —	— } —	— } —	— } —	
	0,02 } —	— } —	— } —	— } —	
	0,33 } 0,99	— } —	— } —	— } —	
	0,99 } —	1,96 } 1,96	1,94 } 1,94	0,04 } 0,99	1,00
	— } 0,99	— } —	— } —	0,94 } —	—
	— } —	— } —	— } —	0,01 } —	—
	$m = 0,34$	$F = 0,25$	$F = 0,24$	$Ан = 4\%$	

стоит дело с K_2O (биотитом) и Na_2O (плагиоклазом). Биотит в подавляющем большинстве амфиболитов — единственный калиевый материал. Особенно ясно видно, что количество биотита обусловлено только содержанием калия для амфиболитов с жедритом. Этот минерал отличается по составу от биотита лишь отсутствием K_2O и при привносе достаточного количества калия легко им замещается. В отсутствие жедрита роль K_2O как избыточного компонента не столь очевидна.

При увеличении содержания K_2O в амфиболитах жедрит полностью заменяется биотитом прежде, чем в породах появится мусковит. При еще большем содержании калия в породах должен появиться калиевый полевой шпат. В амфиболитах Вороньих тундр метаморфический мусковит встречается исключительно редко, а калиевого полевого шпата нет совсем. Только в крайне кальциевых известково-силикатных породах (эпидот-диопсид-кварц-кальцитовых) изредка появляется микроклин вместо-биотита. Во всяком случае при небольших количествах K_2O (а таких амфиболитов подавляющее большинство) этот компонент можно считать избыточным условно.

Исключение Na_2O (плагиоклаза) из графического рассмотрения связано с еще большими трудностями. Хотя плагиоклаз — единственный минерал в амфиболитах, содержащий натрий в значительных количествах, он связывает также заметное количество Са и Al, и поэтому переменность состава плагиоклаза приводит к изменению равновесий между остальными силикатами кальция и глинозема. Однако меланократовость большинства амфиболитов, т.е. низкое содержание в них плагиоклаза, позволяет пренебречь этим обстоятельством и компонент Na_2O условно считать избыточным.

Составы гранатов амфиболитов и метаморфических известково-силикатных пород
Вороних тундр (в мол. %)

Миналы	Обр. 356а			Обр. 820/217,6	Обр. 241п	
	1	2	3		1	2
Альмандин	74,8	73,0	72,7	27,4	5,3	6,7
Пироп	10,9	12,9	13,8	1,0	0,0	0,0
Гроссуляр	4,2	—	2,6	41,6	67,7	69,8
Андрадит	4,6	8,3	5,1	17,8	26,3	22,8
Спессартин	6,5	5,8	5,8	12,2	0,7	0,7

Обр. 356а (1–3) — гранаты из жедрит-куммингтонитовых (трехамфиболовых) амфиболитов [8]; обр. 820/217,6 — гранат из пироксен-эпидотового амфиболита; обр. 241п (1,2) — гранаты из известково-силикатной породы, ассоциирующей с амфиболитами.

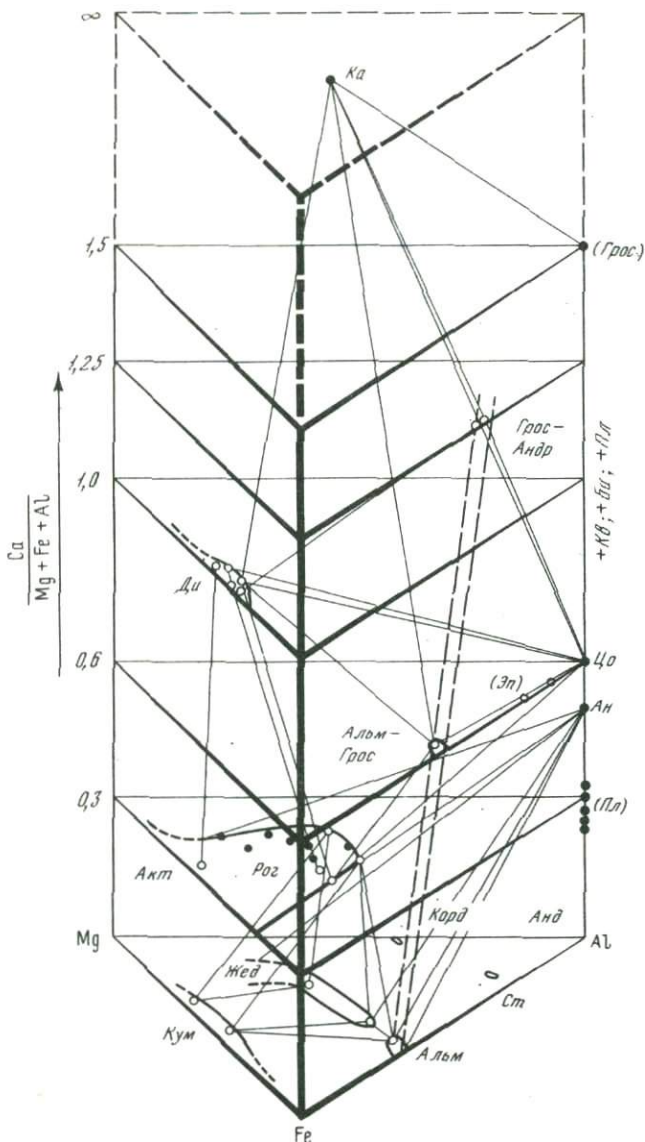
Т а б л и ц а 6

Многоминеральные равновесные ассоциации двух видов амфиболитов и известково-силикатной породы

Компоненты	Бедные Са амфиболиты	Богатые Са амфиболиты	Известково-силикатные породы
SiO ₂	Кварц	Кварц	Кварц
K ₂ O	Биотит	Биотит	Микроклин
MgO	Куммингтонит	Роговая обманка	Диопсид
FeO	Альмандин	Альмандин-гроссуляр	Магнетит
CaO	Роговая обманка	Диопсид	Кальцит
Al ₂ O ₃	Жедрит	Эпидот	Гроссуляр-андрадит
Na ₂ O	Плаггиоклаз	Плаггиоклаз	Плаггиоклаз
TiO ₂	Ильменит	Сфен	Сфен
Fe ₂ O ₃	Магнетит	Магнетит	Эпидот

Исключив из графического рассмотрения перечисленные компоненты, можно оперировать с оставшимися четырьмя виртуальными компонентами: MgO, FeO, Al₂O₃ и CaO. В качестве геометрической фигуры для графического анализа парагенетических ассоциаций минералов выбраны треугольная призма (рис. 10) и проекции ее на разные плоскости (см. рис. 7–9). Такая диаграмма должна отражать зависимость минерального состава породы от ее химического состава. Основанием призмы является прямоугольная барицентрическая диаграмма Mg–Al–(Fe + Mn), а вертикально откладывается отношение Ca/(Al + Mg + Fe + Mn) в минералах. Для большей наглядности на диаграмме обозначены уровни значений этого отношения — 0,3; 0,6; 1,0; 1,25; 1,5 и бесконечность (условно). На уровень 0,3 спроектированы составы роговой обманки и актинолита, расположенные по обе стороны от этой плоскости, но близки к ней. Составы граната (альмандин-гроссуляр) и эпидота обозначены на уровне 0,6, хотя эпидот расположен несколько выше, а гранат — несколько ниже этого уровня. Состав диопсида соответствует отношению Са к сумме других виртуальных компонентов, равному 1,0, а состав граната известково-силикатных пород (гроссуляр-андрадита) почти попадает на плоскость 1,25 (теоретический состав гроссуляра — 1,5). Кальцит, естественно, будет находиться в бесконечности. Он изображен условно на уровне 2,0.

На плоскостях различных уровней оконтурены сплошными линиями установленные и штриховыми — предполагаемые поля твердых растворов рассматривае-



Р и с. 10. Упрощенная объемная диаграмма системы Ca – (Fe + Mn) – Mg – Al с анализами со-
 сущестующих минералов. Пояснения в тексте

мых минералов. Точки сосуществующих анализированных минералов соединены коннодами. Составы гранатов от альмандина до гроссуляра-андрадита соединены пунктирной линией, так как существование непрерывного ряда этих твердых растворов в наших условиях только предполагается.

Парагенезисы отдельных разновидностей амфиболитов можно рассматривать на проекциях частей этой четверной системы на основание призмы, т.е. на плоскость Mg–Al–(Fe + Mn). При этом надо иметь в виду, что кальцийсодержащие минералы возвышаются над этой плоскостью тем больше, чем выше молекулярное отношение Ca к сумме Fe, Mg и Al. Рассмотрим две такие диаграммы, одна из которых была опубликована раньше [8] (см. рис. 7), а другая построена по приведенным в настоящей статье анализам (см. табл. 2, 3; рис. 8). На первой диаграмме (см. рис. 7) показаны парагенезисы минералов малокальциевых амфиболитов. На этой диаграмме удобно рассмотреть одну из трех упоминавшихся многоминеральных ассоциаций – с девятью минералами: Рог + Альм + Кум + Жед +

+ *Би* + *Пл* + *Кв* + *Ильм* + *Мт* (см. табл. 6). Если учитывать только порообразующие минералы, то можно ее назвать семиминеральной. Как показано ранее, амфиболы этой ассоциации представлены крайними железистыми разновидностями. Составы остальных минералов также фиксированы. Ассоциация содержит максимально возможное при равновесии число минералов и является невариантной в отношении внутренних степеней свободы системы. На диаграмме (см. рис. 10) и проекциях (см. рис. 7, 9) ассоциация выражается тетраэдром *Рог* + *Альм* + *Кум* + *Жед*. Эта ассоциация встречается довольно редко (см. табл. 1).

Шестиминеральные парагенезисы в пределах малокальциевых пород могут быть двух видов. При весьма небольшом содержании СаО шестиминеральные ассоциации (без роговой обманки) остаются невариантными (*Кум* + *Жед* + *Альм* + *Би* + *Кв* + *Пл* или ассоциации с высокоглиноземистыми минералами — *Корд*, *Ст*, *Анд*). Шестиминеральные ассоциации другого вида, как, например, *Жед* + *Рог* + *Кум* + *Би* + *Кв* + *Пл*, становятся моновариантными, и их минералы меняют свой состав взаимосвязанно, одновременно с изменением состава породы. Минералы других аналогичных ассоциаций могут менять свой состав в гораздо более узких пределах, чем в приведенном примере.

Пятиминеральные ассоциации, такие как *Рог* + *Кум* + *Би* + *Кв* + *Пл*, имеют уже две внутренние степени свободы и не столь строго взаимосвязанные составы минералов. В еще более маломинеральных ассоциациях, например *Рог* + *Би* + *Пл* + *Кв* или *Рог* + *Пл* + *Кв*, составы минералов меняются почти независимо друг от друга и в отношении любых компонентов.

Заканчивая обзор парагенетических ассоциаций бедных кальцием амфиболитов, следует отметить, что в амфиболитах или даже вообще в ассоциации с роговой обманкой такие распространенные в породах Вороних тундр минералы, как ставролит, кордиерит и андалузит, встречаются исключительно редко. Парагенетические ассоциации высокоглиноземистых кристаллических сланцев района будут рассмотрены особо, но здесь надо указать, что плагиоклаз в этих ассоциациях как единственный кальциевый минерал играет уже другую роль по сравнению с амфиболитовыми парагенезисами. Он связан с виртуальным компонентом СаО, а Na₂O входит в его состав как компонент-примесь. Поэтому он занимает место на диаграмме (на рис. 10 плагиоклаз показан как анортитовая составляющая — *Ан*). Отсутствие роговой обманки в ассоциациях высокоглиноземистых минералов и отсутствие этих минералов в амфиболитах объясняются тем, что эти минералы отделены от роговой обманки широкой конноидной поверхностью *Жед* + *Ан* (+ *Би* + *Кв*) и поверхностью *Жед* + *Альм* + *Ан* (+ *Би* + *Кв*) (см. рис. 9, 10).

В обогащенных СаО амфиболитах имеется вторая невариантная ассоциация (см. табл. 6): *Рог* + *Ди* + *Эп* + *Гр* + *Пл* + *Би* + *Кв*, обозначенная тетраэдром *Рог* + *Ди* + *Эп* + *Гр* на рис. 8–10. Здесь в ассоциации с гранатом (состава, промежуточного между альмандином и гроссуляром) и эпидотом сосуществуют моноклинный пироксен и роговая обманка минимальной магнезиальности (максимальной железистости) — соответственно, $m = 0,45$ и $0,37-0,39$; для граната $m = 0,02$. Железистость роговой обманки близка к железистости этого минерала в ассоциации с альмандином и жедритом. Не совсем ясно, является ли фиксированным состав граната в этой ассоциации. Можно предположить, что именно этот состав граната наиболее кальциевый для ассоциации с роговой обманкой, еще более кальциевый гранат встречается только с пироксеном, эпидотом и кальцитом (без роговой обманки).

От этой невариантной ассоциации в сторону MgO отходит моновариантное широкое поле минералов *Ди* + *Рог* + *Эп* (+ *Пл* + *Би* + *Кв*) с постепенно уменьшающейся железистостью. В ассоциации с эпидотом роговая обманка имеет максимально высокую глиноземистость. Другие моновариантные поля, такие как *Ди* + *Эп* + *Гр* или *Эп* + *Гр* + *Рог* (+ *Пл* + *Би* + *Кв*), занимают незначительный объем, и, следовательно, такие парагенезисы должны редко встречаться. Однако за счет равенности состава граната и роговой обманки последнее поле значительно расширяется, и такие ассоциации становятся более обычными. Самой большой дивариантной областью диаграммы является область *Ди* + *Рог* (+ *Би* + *Пл* + *Кв*). С диопсидом

ассоциирует роговая обманка любой железистости и любой глиноземистости (вплоть до актинолита). Состав роговой обманки показан на диаграмме (см. рис. 10) в виде участка плоскости на уровне 0,3, ооконтуренного отчасти предположительно. Другая дивариантная область — $Рог + Гр (+ Пл + Би + Кв)$. Предполагается, что эта область также достаточно обширна, так как в ассоциации с роговой обманкой присутствует гранат состава от альмандина до альмандина-гроссуляра. Действительно, гранатовые амфиболиты с биотитом и без него — весьма распространенные породы. Размеры дивариантного поля $Рог + Эн (+ Би + Пл + Кв)$ очертить можно лишь предположительно.

В ассоциациях, еще более богатых кальцием, можно наметить третью невариантную ассоциацию (см. табл. 6). Она включает клинопироксен, эпидот, гранат состава, близкого к гроссуляру, кальцит, плагиоклаз, кварц и вместо биотита — часто микроклин (на рис. 9 и 10 показана тетраэдром $Ка + Грос-Андр + Ди + Эн$). Эта ассоциация не содержит роговой обманки и поэтому не может быть отнесена к амфиболитам. Это известково-силикатные прослойки и прожилки в амфиболитах, которые часто называют скарнами. Кальцит как будто бы не встречается с нормальными роговыми обманками в равновесной ассоциации, но устойчив с некоторыми магнезиально-глиноземистыми и актинолитовыми разновидностями. Разбор высококальциевых ассоциаций затруднен тем, что здесь значительную роль играет окисное железо, которое входит в состав эпидота и андрадитовой составляющей граната. Введение еще одного компонента, от которого зависит парагенезис силикатных минералов, сильно осложняет анализ парагенезисов.

Маломинеральные амфиболиты, как видно из оценки по подсчетам шлифов, представляют значительную часть пород. Более 22% (см. табл. 1) амфиболитов состоит из роговой обманки и плагиоклаза (\pm кварц) с акцессорными минералами. Не вызывало сомнений, что эта ассоциация является метаморфической. Такую маломинеральность можно объяснить сочетанием двух причин. Во-первых, как роговая обманка, так и плагиоклаз — минералы переменного состава, а в амфиболитовой фации интервал их устойчивых составов чрезвычайно широк. Во-вторых, амфиболиты представляют собой метаморфизованные вулканиты, химический состав которых укладывается в пределах базальтов или диабазов. Действительно, поле ассоциации роговой обманки с плагиоклазом на треугольной проекции занимает не менее 1/3 площади, приблизительно на уровне кальциевости 0,3, а также выше и ниже этого уровня. Составы магматических базальтов, габбро и диабазов почти полностью попадают в поле этой ассоциации. Небольшие отклонения от этого состава вызывает добавление диоксида, эпидота, граната, куммингтонита или жедрита. Образованием из магматической равновесной породы с ограниченными колебаниями состава объясняется, по мнению авторов, довольно постоянный состав плагиоклаза (№25—35) в маломинеральных амфиболитах в отличие от более сложных, где состав плагиоклаза разнообразен. На вопросе о происхождении амфиболитов мы остановимся ниже.

Условия метаморфизма. Проведенный парагенетический анализ минералов амфиболитов и ассоциирующих с ними пород показал, что амфиболиты образовались в результате регионального метаморфизма на уровне амфиболитовой фации. Для более точного определения субфации метаморфизма необходимо разбирать парагенетические ассоциации высокоглиноземистых кристаллических сланцев. Ранее нами [8] на материале обедненных кальцием амфиболитов по геотермометрам Л.Л. Перчука [13] были определены температуры равновесия, среди которых наиболее часто встречаются значения 560—640°C. Результаты применения геотермометров Л.Л. Перчука к ассоциациям минералов богатых кальцием амфиболитов приведены в табл. 7.

Большинство полученных значений лежит в пределах 570—630°C. Поскольку использованные геотермометры не являются независимыми, совпадение полученных значений с известными ранее не может считаться признаком правильности абсолютных значений температур метаморфизма. Однако несомненно, что различия в температурах равновесия минералов амфиболитов, богатых и бедных кальцием, не наблюдаются.

Таблица 7

Температура (t , °C) метаморфизма богатых кальцием амфиболитов района Вороньих тундр по нескольким геотермометрам Л.Л. Перчука [13]

Геотермометр	Обр. 820/217,6	Обр. 822/66,4
Рог-Ди (1)	620-630	540-630
Рог-Ди (2)	>1200	400-450
Рог-Гр	<400	-
Ди-Гр	>700	-
Би-Рог	-	570-700
Пл-Рог	-	400-580
Би-Пи	-	620-630

Примечание. Рог-Ди (1) — по распределению Са, Na, К; Рог-Ди (2) — по распределению Fe и Mg.

Л.Я. Арановичем [2] предложен новый эпидот-гранатовый геотермометр, градуированный по распределению Al и Fe³⁺ в скарновых гранатах и эпидотах. Использование этого геотермометра для наших гранатов и эпидотов из известково-силикатных пород (обр. 241п) дало слишком высокую для этого геотермометра температуру (выше 650°C). Вероятно, это объясняется нескарновым характером нашей ассоциации.

Прогрессивный характер регионального метаморфизма пород Вороньих тундр не вызывает сомнений у большинства исследователей этого района. На прогрессивный характер реакций метаморфизма указывают и соотношения минералов в кордиерит-жедритовых породах и зональность граната в них [9]. Такая зональность граната типична для прогрессивного метаморфизма: центральная часть граната значительно сильнее обогащена MnO, чем краевые части.

Рассмотренные закономерности парагенетических ассоциаций свидетельствуют об отсутствии значительных метасоматических преобразований во время регионального метаморфизма или после него. Такой вывод хорошо согласуется с данными других исследователей. Так, А.В. Сидоренко и др. [14] считают: "Метаморфизованные отложения этих комплексов (т.е. вороньютундровского и кейвского) в главной, большей своей части не затронуты широкими региональными процессами миграции элементов при метаморфизме" (с. 52).

Итак, разнообразные амфиболиты и ассоциирующие с ними известково-силикатные породы являются продуктами нормального регионального прогрессивного изохимического метаморфизма исходных образований соответствующего состава.

Происхождение амфиболитов. Относительно происхождения амфиболитов полмостундровской свиты нет единого мнения. Многие эти амфиболиты считают ортопородами (наличие реликтовых офитовых структур и особенности химизма), другие исследователи принимают эти породы за осадочные (ритмичная полосчатость, косослоистость и др.). Так, А.В. Сидоренко и др. [14] считают, что полосчатые амфиболиты полмостундровской свиты Вороньих тундр образовались при метаморфизме толщ карбонатно-глинистых слоистых осадочных пород, чередованием состава которых обусловлена полосчатость амфиболитов. Наш петрографический материал дает основание согласиться с А.В. Сидоренко и др. в том, что метаморфизм амфиболитовой фации наложился на уже полосчатые породы с чередованием вещества разного состава. Несомненно также, что по крайней мере частично полосчатость толщ амфиболитов связана с первичной слоистостью. Так, прослой в амфиболитах биотитовых гнейсов, а также куммингтонитовых сланцев и железистых кварцитов, несомненно, являются осадочными.

Однако относительно всей полосчатой толщи полмостундровских амфиболитов существуют соображения, которые противоречат осадочной гипотезе образования рассматриваемых амфиболитов и позволяют высказать другую гипотезу относительно их происхождения и полосчатости. Значительная часть амфиболитов, несмот-

ря на их полосчатость, все же имеет состав, характерный для "магматических" или ортоамфиболитов. Средние значения состава какой-либо толщи амфиболитов, каждый из прослоев которой значительно отличается от магматических основных пород, приближаются к ортоамфиболитам, о чем говорится и в указанной работе [14]. В районе горы Лешей, на северо-восточном крыле синклинали, вблизи ее замыкания, полмостундровская свита представлена мелкозернистыми, сланцеватыми, менее полосчатыми, гораздо более равномерными по составу амфиболитами. Эти амфиболиты А.В. Сидоренко с соавторами считают метаэффузивами, но не относят их к полмостундровской свите. Однако, по мнению геологов-съемщиков, здесь развита та же полмостундровская свита. Проведенное в последние годы геологическое картирование района Вороньих тундр под руководством Ф.М. Ройзенмана показало, что зоны развития кальциевых минералов в амфиболитах не совпадают со стратиграфическими границами в толще, а занимают по отношению к ним кососекущее положение [1].

Таким образом, полосчатые амфиболиты имеют средний состав, близкий к ортоамфиболитам, по простираению они переходят в неполосчатые разности, эффузивный характер которых никем не оспаривается, а полосы или объединяющие их зоны в полосчатых амфиболитах имеют секущий характер. Чтобы объяснить приведенные выше факты, нами высказана гипотеза о влиянии на состав метаморфических пород ранних поствулканических гидротермальных изменений, происходивших до метаморфизма [7].

Гипотеза заключается в следующем. На месте полосчатых амфиболитов полмостундровской свиты существовала толща эффузивно-туфогенных пород основного состава с редкими прослоями терригенно-пелитовых пород и хемогенно-осадочных сидерит- и магнетит-кварцевых пород. В связи с поствулканическими гидротермальными процессами, наличие которых в эффузивах кислого состава обнаружено В.И. Болотовым и др. [5], толща основных вулканитов претерпела низкотемпературные гидротермальные изменения. Предполагается, что процессы изменения проходили вдоль продольных кососекущих зон дислокаций и были аналогичны околорудным изменениям на колчеданных месторождениях. Эти изменения, имевшие характер кислотного выщелачивания, приводили к образованию обедненных кальцием хлорит-кварцевых и хлорит-альбитовых пород за счет метабазитов. Вынесенный кальций откладывался в кварц-карбонатных жилах и штокверках этих жил.

В пределах полмостундровской свиты эти изменения проявились скорее в форме своеобразной метаморфической дифференциации: при общем сохранении химизма толщи в ней появились неправильно-слоистые зоны с чередованием кварц-карбонатных прослоев (жилок по сланцеватости) и обедненных кальцием хлорит-кварцевых и хлорит-альбитовых выщелоченных пород. Местами между отдельными зонами изменений основные эффузивы сохранили магматическую структуру и первоначальный состав. При метаморфизме значительных по мощности зон наиболее обедненных кальцием метабазитов, превращенных в кварц-хлоритовые сланцы, образовались послойные тела кордиерит-жедритовых пород (здесь не рассматриваются). Менее обедненные кальцием метабазиты (хлорит-альбит-актинолитовые или хлорит-альбит-карбонатные сланцы) были преобразованы в куммингтонитовые и жедритовые амфиболиты. Вынос кальция в малоизмененные основные эффузивные и интрузивные породы привел к образованию в них штокверков карбонатно-кварцевых жил, которые превратились при метаморфизме в тела скарноидов.

Полмостундровская свита в юго-западном крыле синклинали захвачена зонами дислокаций и поствулканических изменений, тогда как толща тех же амфиболитов в районе горы Лешей (на северо-восточном крыле синклинали, вблизи ее замыкания) осталась почти неизменной. Сохранившееся при региональном метаморфизме тонкое чередование богатых кальцием амфиболитов и известково-силикатных прослоев среди бедных кальцием куммингтонитовых и жедритовых амфиболитов свидетельствует об инертном поведении компонентов, особенно кальция, при метаморфизме. Как эффузивные толщи, так и послойные интруз-

живные тела основного состава, не затронутые поствулканическими изменениями, превратились в обычные амфиболиты, отвечающие всем признакам ортоамфиболитов. Данная гипотеза требует дальнейшей разработки и обоснования, однако она, как нам кажется, наилучшим образом объясняет все имеющиеся факты.

Как принято считать, региональный метаморфизм проходил на магматической стадии формирования нижнепротерозойских (?) двуполевошпатовых пегматоидных гранитов. Последние внедрились в прогретые метаморфизмом толщи Вороньтундровской синклинали, на что указывает отсутствие вокруг них контактово-термальных ореолов, а в эндоконтактах массивов — зон закалок. В связи с химическим воздействием обогащенных калием магм одновременно с региональным метаморфизмом шел процесс биотитизации. Наиболее интенсивно этот процесс протекал в узких приконтактовых зонах массивов гранитов или отдельных зонах нарушений, идущих от массивов. Калиевый метасоматоз не был интенсивным, биотитизация проходила неравномерно, и многие породы толщи остались недосыщенными калием (жедритсодержащие амфиболиты, высокоглиноземистые кристаллические сланцы и др.).

ВЫВОДЫ

1. Амфиболиты по химико-минералогическим признакам могут быть разделены на три группы: бедные кальцием амфиболиты, обычно содержащие куммингтонит и (или) жедрит; нормальные по кальциевости амфиболиты (роговообманково-плагиоклазовые); богатые кальцием амфиболиты, содержащие такие минералы, как эпидот и клинопироксен. Во всех трех группах могут присутствовать биотит (при первичном содержании или привносе калия) и гранат, состав которого изменяется от алмандина в первой группе до алмандина-гроссуляра — в третьей. К выделенным группам амфиболитов добавляется группа еще более богатых кальцием известково-силикатных пород, гранат которых отвечает гроссуляру-андрадиту.

2. Многоминеральность узловых парагенетических ассоциаций, а также взаимосвязь составов и парагенезисов минералов с составом пород свидетельствуют о формировании амфиболитов всех групп и известково-силикатных пород при региональном прогрессивном метаморфизме. Разнообразие амфиболитов объясняется различным исходным составом подвергшихся метаморфизму пород.

3. Дометаморфический состав пород, превратившихся при метаморфизме в разнообразные амфиболиты, частично определяется первичным составом магматических основных эффузивов с прослоями осадочных пород, а частично — низкотемпературными гидротермальными поствулканическими изменениями основных вулканитов. Как предполагается, эти изменения сводились к кислотному выщелачиванию базитов по зонам дислокаций с превращением их в обедненные кальцием, существенно кварц-хлоритовые и альбит-хлоритовые породы. Вынесенный кальций отлагался в виде удаленных или близлежащих карбонатных жил. Для полосчатых амфиболитов полмостундровской свиты типична тонкая перемежаемость обедненных кальцием основных вулканитов с кварц-карбонатными прожилками по сланцеватости. Метаморфизм измененных таким образом эффузивных и туфовых пород основного состава привел к возникновению тонкополосчатых амфиболитов полмостундровской свиты. Скопления кварц-карбонатных жил в малоизмененных базитах превратились при метаморфизме в тела скарно-подобных пород.

4. Региональный прогрессивный метаморфизм прошел на уровне средних ступеней амфиболитовой фации и носил в основном изохимический характер. Однако в толще пород наблюдаются синхронные метаморфизму проявления биотитизации, которые связываются с воздействием эманаций богатой калием магмы двуполевошпатовых пегматоидных гранитов на недосыщенную калием метаморфическую толщу района Вороньих тундр.

1. Андронов В.В., Рождественская В.А., Ройзенман Ф.М. Амфиболиты Вороньих тундр на Кольском полуострове. — Изв. высш. учебн. завед., геология и разведка, 1976, № 1.
2. Аранович Л.Я. Анализ эпидот-гранатовых минеральных равновесий. М., 1975.
3. Белолипецкий А.П., Болотов В.И. Геохимические особенности амфиболитов западной части зоны Колмозеро-Воронья. — В кн.: Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова. Вып. 2. Апатиты, 1971.
4. Белолипецкий А.П., Болотов В.И., Ильин Ю.И. Амфиболы метаморфических пород зоны Колмозеро-Воронья. — В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Вып. 9. М., "Наука", 1972.
5. Болотов В.И., Гавриленко Б.В., Белолипецкий А.П. Сульфидная минерализация и особенности химизма кианит-мусковит-кварцевых сланцев зоны Колмозеро-Воронья. — В кн.: Материалы по геологии и минералогии Кольского полуострова, вып. 9, 1972.
6. Гинзбург И.В. О признаках магматического происхождения пород амфиболитового комплекса свиты Воронья-Поросозера (Кольский п-ов). — Сов. геология, 1959, № 6.
7. Глаголев А.А. Влияние ранних поствулканических процессов на состав метаморфических пород Вороньих тундр (Кольский полуостров). — В кн.: Геохимия, минералогия и петрология. Вып. 5. София, 1976.
8. Глаголев А.А., Боронихин В.А. Парагенезисы и составы минералов трехамфиболовых амфиболитов района Вороньих тундр, Кольский полуостров. — Изв. АН СССР, серия геол., 1976, № 3.
9. Глаголев А.А., Тронева Н.В. Характерные вросстки куммингтонита в антофиллит-жедрите с Кольского полуострова. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. Вып. 26. М., "Наука", 1976.
10. Жданов В.В., Малкова Т.П. Железорудные месторождения зон региональной базификации (петрология и вопросы генезиса). "Недра", 1974.
11. Жук-Почекутов К.А. Новая химико-минералогическая классификация амфиболитов на основе нормативного метода чисел Ниггли. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. Вып. 3. "Недра", 1971.
12. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., "Наука", 1973.
13. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
14. Сидоренко А.В., Теняков В.А., Розен О.М. и др. Пара- и ортоамфиболиты докембрия. М., "Наука", 1972.
15. Токарев В.А., Гарифуллин Л.Л. К вопросу о генезисе амфиболитов восточной части серии Колмозеро-Воронья. — В кн.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Вып. 4. М., Госгеолтехиздат, 1963.

РАСЧЕТЫ И ПОСТРОЕНИЕ НА ЭВМ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ
СЛОЖНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные равновесия в сложных системах, в которых факторами равновесия являются температуры, давление и химические потенциалы некоторых компонентов, могут быть представлены в виде разрезов на плоскости в зависимости от двух параметров при заданных значениях остальных интенсивных параметров. Такие частные диаграммы ("петрогенетические сетки"), построенные на количественной основе, весьма наглядны и позволяют легко оценить роль каждого независимого параметра в системе. Эти диаграммы находят все более широкое применение при анализе минеральных парагенезисов конкретных метаморфических и метасоматических фаций. Они особенно полезны для предварительного анализа модельных "метаморфических" систем, в которых минеральные равновесия подвергаются экспериментальному изучению для получения точных количественных характеристик. Однако расчеты минеральных равновесий в сложных системах очень трудоемки и без применения вычислительной техники малоэффективны.

Авторы разработали алгоритм расчета и построения на ЭВМ этих частных диаграмм. В основу расчета положены теория мультисистем и правило фаз Д.С. Коржинского [6, 7]:

$$n = K_i + (2 + K_m) - \Phi_{\text{общ.}} \quad (1)$$

и критерий равновесия:

$$\Delta G^r = f(T, P, \sum_a^l m_i, \sum_f^k \mu_j') = 0, \quad (2)$$

где n — число степеней свободы в мультисистеме; K_i — число инертных компонентов; K_m — число вполне подвижных компонентов; $\Phi_{\text{общ.}}$ — общее число твердых фаз (минералов) в мультисистеме; ΔG^r — изменение изотермо-изобарического потенциала реакции r ; m_i — масса инертного компонента; μ_j' — относительный химический потенциал вполне подвижного компонента j .

Алгоритм программы реализован для систем с минералами постоянного состава на машине БЭСМ-6 с использованием языка "Фортран". Программа позволяет рассчитать и построить четыре типа диаграмм состояния систем в координатах T - P ; T - μ_i' ; P - μ_i' ; $\mu_1' - \mu_2'$. Она имеет универсальное применение в отношении построения диаграмм всех видов "метаморфических" и "метасоматических" систем, в которых компоненты могут быть представлены в форме окислов, солей, кислот, оснований и ионов. При построении конкретных диаграмм учитываются все сингулярные (вырожденные) равновесия, а также равновесия с учетом избыточных инертных компонентов, которые не являются виртуальными компонентами в исследуемых системах. Для реализации задачи должны быть заданы: компонентный состав системы и режим компонентов; общее число минералов, слагающих мультисистему, и формулы этих минералов; значения стандартных свободных энергий Гиббса для всех минералов и вполне подвижных компонентов с их температурными зависимостями; значения мольных объемов минералов и необходимые пределы диаграмм по температуре и давлению.

Рассматриваемая программа отличается от "безразмерной" программы, разработанной А.Г. Краевой, Н.Л. Добрецовым и др. [1, 2, 8, 9] на основе применения теории графов и комбинаторной геометрии, тем, что она построена на количественной основе и является универсальной в отношении выбора формы записи компонентов. Отличие нашей программы от программы И.К. Карпова с сотрудниками [5], Хелгесона с соавторами [13, 14] и др. заключается в том, что в ней строго регламентирован режим компонентов при исследовании систем, что определяет стехиометрию гетерогенных реакций. При этом в итоге выдается записанная на графоре диаграмма состояния исследуемой мультисистемы в заданных координатах со всеми стабильными ди-, моно- и невариантными равновесиями. Если необходимо, могут быть выданы координаты всех метастабильных реакций.

АЛГОРИТМ ЗАДАЧИ

Задача сводится к составлению трех отдельных программ, взаимосвязанных между собой.

В первой программе определяются методом сочетаний все стабильные и метастабильные невариантные равновесия (точки) и моновариантные равновесия (линии). Общее число невариантных точек (пучков) на диаграмме мультисистемы равно $C_{K_i+2-n}^{K_i+2} = C_{\Phi_{\text{общ}}}^{K_i+2}$; общее число моновариантных линий на ней равно

$C_{K_i+2-n}^{K_i+1} = C_{\Phi_{\text{общ}}}^{K_i+1}$, где K_i — число инертных компонентов; n — число степеней

свобод мультисистемы; $\Phi_{\text{общ}}$ — общее число минералов, слагающих мультисистему. При этом, согласно соотношению (1), для диаграммы на плоскости, имеющей своими координатами два интенсивных параметра (из общего числа $2+K_m$ интенсивных параметров), правило фаз имеет следующий вид: $n = K_i + 2 - \Phi$. Значения остальных интенсивных параметров должны быть заданы при постановке задачи.

Выборка конкретных пучков и моновариантных линий, принадлежащих этим пучкам, осуществляется согласно правилу фаз, которое описывает простые системы [11], где число степеней свободы для пучка: $n = K_i + 2 - \Phi = 0$ и для моновариантной линии: $n = K_i + 2 - \Phi = 1$. Для этих целей, а также для расчета стехиометрии всех реакций, авторами разработана специальная исходная матрица (табл. 1). В ней фазовый и компонентный состав исследуемой системы записан в форме химических элементов. По горизонтали расположены химические элементы, из которых слагаются все минералы (a_{ij}) и флюидная фаза исследуемой системы (b_{ij}, c_{ij}), а по вертикали — индексы минералов (M_N), где N — число минералов системы, и все компоненты флюидной фазы (K_{Φ}) в той форме, в которой они входят в стехиометрию реакций. Химические элементы разделены на две группы: 1) элементы, входящие в состав только твердых фаз (минералов), которые названы "элементами инертных компонентов"; 2) элементы, принадлежащие только компонентам флюидной фазы, названные "элементами вполне подвижных компонентов". Матрица сбалансирована в отношении кислорода и электрических зарядов компонентов (если реакции представлены в ионной форме). В ней число элементов второй группы (включая электрон, e^-) всегда равно числу вполне подвижных компонентов. Если рассчитываются равновесия в присутствии избыточного инертного компонента, представляющего собой отдельную твердую фазу, то элемент этого компонента перемещается по горизонтали из первой группы во вторую, а минерал — в группу "вполне подвижных компонентов".

Результаты расчетов по первой программе могут быть выданы на печать в виде перечня всех стабильных и метастабильных невариантных равновесий (пучков) и принадлежащих им уравнений моновариантных реакций (линий) или же в виде списка всех моновариантных реакций со стехиометрическими коэффициентами без группировки их в пучки.

Таблица 1

Исходная матрица фазового и компонентного состава исследуемой системы

$M + K_{\Phi}$	Элементы инертных компонентов				Элементы вполне подвижных компонентов			
	1	2	3... ...	i	1	2	3... ...	Φ
M_1	a_{11}	a_{12}	$a_{13} \dots$	a_{1i}	b_{11}	b_{12}	$b_{13} \dots$	$b_{1\Phi}$
M_2	a_{21}	a_{22}	$a_{23} \dots$	a_{2i}	b_{21}	b_{22}	$b_{23} \dots$	$b_{2\Phi}$
M_3	a_{31}	a_{32}	$a_{33} \dots$	a_{3i}	b_{31}	b_{32}	$b_{33} \dots$	$b_{3\Phi}$
.....
M_i	a_{i1}	a_{i2}	$a_{i3} \dots$	a_{ii}	b_{i1}	b_{i2}	b_{i3}	$b_{i\Phi}$
.....
M_N	a_{N1}	a_{N2}	$a_{N3} \dots$	a_{Ni}	b_{N1}	b_{N2}	$b_{N3} \dots$	$b_{N\Phi}$
.....
K_1	0	0	0... 0	0	c_{11}	c_{12}	$c_{13} \dots$	$c_{1\Phi}$
K_2	0	0	0... 0	0	c_{21}	c_{22}	$c_{23} \dots$	$c_{2\Phi}$
.....
K_{Φ}	0	0	0... 0	0	$c_{\Phi 1}$	$c_{\Phi 2}$	$c_{\Phi 3} \dots$	$c_{\Phi \Phi}$

Вторая программа предназначена для количественного термодинамического расчета равновесий моновариантных реакций, выделенных в первой программе, в зависимости от двух интенсивных параметров. Критерий равновесия реакций (2) в соответствии с методом смещенных равновесий в интегральной форме имеет следующий вид:

$$\Delta G_{T, P, a_j}^r = \Delta G_{T, P=1}^{or} + \Delta V P + \sum m_j RT \ln a_j = 0, \quad (3)$$

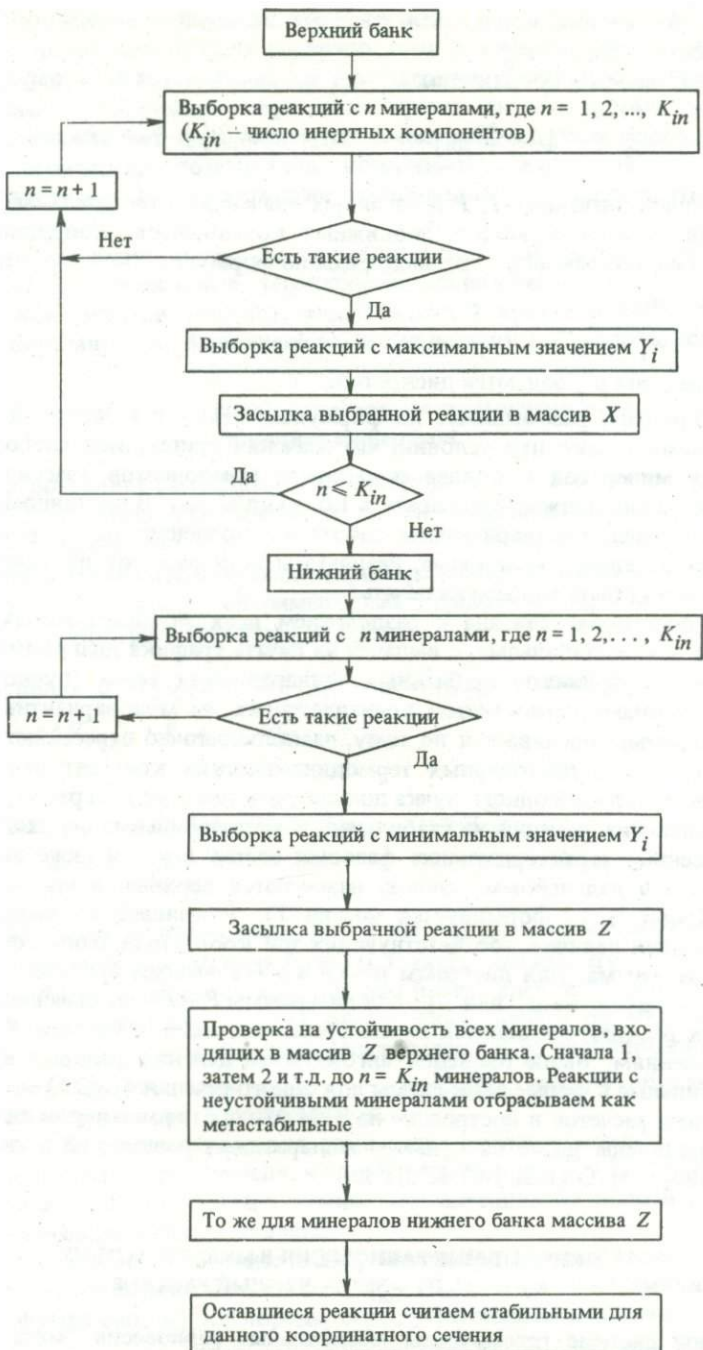
где $\Delta G_{T, P=1}^{or}$ — стандартная свободная энергия Гиббса для реакции при заданной температуре; ΔV — изменение объема реакции; P — общее давление; $RT \ln a_j$ — значение относительного химического потенциала вполне подвижного компонента, входящего в стехиометрию реакций; m_j — стехиометрический коэффициент.

Расчет реакций на диаграмме состояния исследуемой системы в координатах T – P сводится к отысканию равновесных значений T по соотношению (3) при заданных значениях ΔV , P , $\sum m_j \mu_j'$. Для реакций гидратации-дегидратации, когда $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$, значения $\mu'_{\text{H}_2\text{O}}$ заимствуются из работы Бэрнема [12]. С этой целью составлена специальная программа значений $\mu'_{\text{H}_2\text{O}} = (G_P - G_{P_0})_{T, \text{H}_2\text{O}}$ до 10 кбар в интервале $T = 20$ – 1000°C . В машину вводятся уравнения, полученные путем функциональной аппроксимации табличных данных, и значения аргумента, для которых отыскиваются значения функции. Аналогичные уравнения введены и для углекислоты.

Построение диаграммы в координатах T – μ'_1 ведется при постоянном давлении и заданных значениях μ' всех остальных вполне подвижных компонентов по формуле:

$$\mu'_1 = RT \ln a_1 \frac{-[\Delta G_{T, P=1}^{or} + \Delta V P + \sum_{j=2}^k m_j \mu_j']}{m_1} \quad (\text{ккал}). \quad (4)$$

Каждому заданному значению температуры для моновариантной линии на диаграмме соответствует строго определенное значение μ'_1 . Соотношение (4) справедливо и для расчета диаграммы с координатами P – μ'_1 : Однако в данном случае температура остается постоянной, значения μ' всех остальных компонентов также за-



Р и с. 1. Блок-схема алгоритма разделения моновариантных реакций на стабильные и метастабильные

даются при постановке задачи. Для заданных значений P находятся соответственно равновесные значения μ'_1 .

Расчет диаграммы в координатах $\mu'_1 - \mu'_2$ осуществляется по формуле:

$$m_1 \mu'_1 + m_2 \mu'_2 = - [\Delta G_{T, P=1}^{or} + \Delta V P + \sum_3^k m_j \mu'_j] = A \quad (\text{ккал}) \quad (5)$$

при постоянных значениях T , P и заданных значениях относительных химических потенциалов остальных вполне подвижных компонентов. Координаты равновесия реакции на диаграмме $\mu'_1 - \mu'_2$ находятся по формуле:

$$\mu'_1 = \frac{A - m_2 \mu'_2}{m_1}.$$

При этом значения μ'_2 задаются дискретно.

Все диаграммы, рассчитанные по формулам (3) – (5), могут быть топологически верными только при условии, что значения стандартной свободной энергии Гиббса для минералов и вполне подвижных компонентов (частиц) достаточно точны (ошибка не должна превышать $\pm 1,0$ ккал/моль). В противном случае должна быть выполнена предварительная работа по уточнению этих констант, для чего разработана отдельная программа. Результаты всех расчетов по указанным выше формулам могут быть выданы на печать.

Третья программа связана с разделением всех моновариантных реакций на стабильные и метастабильные, с выдачей на печать графика диаграммы в заданных координатах. Координаты стабильных невариантных точек (пучков) определяются на диаграмме пересечением принадлежащих им моновариантных линий. Качество диаграммы оценивается по тому, насколько точно пересекаются эти линии. При использовании достоверных термодинамических констант пересечение всех моновариантных линий одного пучка должно дать точку на диаграмме.

Для разделения реакций на стабильные и метастабильные необходимо сформировать массивы, характеризующие фазовый состав выше и ниже линии равновесия, которые в дальнейшем условно называются верхним и нижним "банками" данных. Кроме того, формируется массив Y_j , состоящий из вычисленных для каждой реакции величин, соответствующих той координате, относительно которой строится диаграмма. Для диаграмм $\mu' - T$ и $\mu' - P$ массив Y_i состоит из значений μ'_i , для $\mu'_1 - \mu'_2$ – из μ'_1 или μ'_2 , для диаграммы $P - T$ – из значений P . Выборка стабильных реакций проводится путем сравнения данных массива Y_i по координатным сечениям. Выше приведен алгоритм разделения реакций на стабильные и метастабильные в форме блок-схемы для одного сечения (рис. 1).

Результаты расчетов и построение на ЭВМ разных типов и видов диаграмм сечения представлены далее на примере минеральных равновесий в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ (KCl, HCl, K^+, H^+).

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МУЛЬТИСИСТЕМЕ

$K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - \text{ВОДНЫЙ РАСТВОР}$

В данной системе рассмотрены минеральные равновесия "метаморфических" и "метасоматических" реакций (область субсолидуса) и представлены рассчитанные и построенные на ЭВМ диаграммы состояния ("петрогенетические сетки") этих реакций в зависимости от интенсивных факторов равновесия ("внешних условий"). В области субсолидуса рассматриваемая мультисистема включает следующие минералы: кварц ($Кв$), калиевый полевой шпат ($Кшп$), пиррофиллит ($Пф$), мусковит (серицит) ($Мс$), каолинит ($Ка$), андалузит ($Анд$), силлиманит ($Сил$), кианит ($Кн$), корунд ($Кр$) и диаспор ($Дс$). В первом приближении все эти минералы приняты как твердые фазы постоянного состава.

Набор интенсивных параметров этой системы зависит от состава ее водного раствора (флюидной фазы). Система может быть выражена: а) в виде системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, где калий представлен в форме окисла, присутству-

ющего в гипотетическом водном растворе; б) в виде системы $KCl - HCl - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, где флюидная фаза содержит соль и кислоту; в) в виде системы $K^+ - H^+ - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, где рассматриваются ионные формы калия и водорода, а малорастворимые компоненты представлены в форме окислов. Во всех этих системах могут быть рассчитаны минеральные равновесия, зависящие от T , P и химических потенциалов компонентов, входящих во флюидную фазу и участвующих в стехиометрии исследуемых моновариантных реакций.

Следует еще раз подчеркнуть, что для расчета диаграмм состояния обязательно требуются взаимосогласованные термодинамические константы (ΔG_T^0) для всех минералов и компонентов (частиц), участвующих в уравнениях реакций. Такое согласование констант было выполнено нами для исследуемой мультисистемы.

Программа для взаимосогласования термодинамических констант минералов

Программа позволяет рассчитать ΔG_T^0 минерала по экспериментальным данным в том случае, когда известны свободные энергии образования остальных минералов, участвующих в реакции.

Схему расчета покажем на следующем примере. Пусть имеются реакция: $\epsilon H_2O + \alpha A + X = \beta C + \gamma D$ и набор экспериментальных данных: $P_{\text{общ}}$, P_{H_2O} и T° , K , где X — минерал, ΔG_T^0 которого требуется определить.

$$\Delta G_T \text{ (реакции)} = \beta \Delta G_{T(C)}^0 + \gamma \Delta G_{T(D)}^0 - \epsilon \Delta G_{T(H_2O)}^0 - \alpha \Delta G_{T(A)}^0 - \Delta G_{T(X)}^0 + b \Delta V_{\text{реак}} \cdot P_{\text{общ}} - \epsilon \mu'_{H_2O} = 0,$$

тогда

$$\Delta G_{T(X)}^0 = \beta \Delta G_{T(C)}^0 + \gamma \Delta G_{T(D)}^0 - \epsilon \Delta G_{T(H_2O)}^0 - \alpha \Delta G_{T(A)}^0 + b \Delta V_{\text{реак}} \cdot P_{\text{общ}} - \epsilon \mu'_{H_2O},$$

где b — коэффициент перевода $\text{атм} \cdot \text{см}^3$ в кал, μ'_{H_2O} — значение относительного химического потенциала воды при P_{H_2O} и T эксперимента, ΔV — объемный эффект реакции, $P_{\text{общ}}$ — давление, при котором проводился эксперимент, $\Delta G_{T(C)}^0$, $\Delta G_{T(D)}^0$ и т.д. — свободные энергии образования минералов при температуре эксперимента и $P_{\text{общ}} = 1$ атм, которые рассчитываются по табулированным исходным значениям ΔG_T^0 минералов, $\Delta G_{T(X)}^0$ — свободная энергия образования рассматриваемого минерала при T эксперимента.

Значения $\Delta G_{T(X)}^0$, полученные для температур экспериментальных точек, описываются уравнением второй степени, которое решается для $T = 298, 400 \dots 1300^\circ K$.

Таблицы величин относительных химических потенциалов воды и углекислоты заложены в программе в виде уравнений.

Программа позволяет рассчитывать ΔG_T^0 минералов по равновесиям, изученным в зависимости от изменения не только $P_{\text{общ}}$, P_{H_2O} и T , но и химических потенциалов (или фугитивности) кислорода, серы, углекислоты и других летучих компонентов.

Для расчета взаимосвязанных термодинамических констант в рассматриваемой системе в качестве опорных принимались стандартные величины свободных энергий корунда, кварца, андалузита, калиевого полевого шпата, воды и K_2O , приведенные в справочнике [15]. Термодинамические константы диаспора, пирофиллита, каолинита и мусковита рассчитывались с использованием экспериментально изученных равновесий с участием этих минералов [3]. Отобранные справочные данные и результаты расчета взаимосогласованных термодинамических свойств минералов объединены в табл. 2. Здесь отметим, что константы пирофиллита и каолинита еще недостаточно надежны.

Рассмотрим далее диаграммы состояния указанных ранее типов систем с различной нагрузкой флюида в них.

Таблица 2

Взаимосогласованные константы минералов, солей ионов в системе $H_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O(HCl)$,

№ пп	Минерал	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	$-\Delta G_T^0, \text{кал}$			
			298 ⁰ К	400	500	600
1	SiO_2 (Кв)	22,676	204646	200197	195830	191486
2	Al_2O_3 (Кр)	25,563	378082	370640	362896	355393
3	Al_2SiO_5 (Анд)	51,544	584134	572262	560169	548340
4	Al_2SiO_5 (Кн)	44,120	584000	571894	559569	547506
5	Al_2SiO_5 (Сил)	49,900	583599	571800	559774	548006
6	$KAlSi_3O_8$ (Кпш)	109,030	892263	874405	856558	838858
7	K_2O	—	76974	73441	69926	66491
8	H_2O	—	54635	53517	52360	51155
9	KCl	—	97693	95321	92950	90608
10	HCl	—	22777	23012	23224	23420
11	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ (Пф)	127,020	1258700	1228645	1199159	1169621
12	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Кл)	99,533	907840	881695	855658	829924
13	$HAIO_2$ (Дс)	17,739	219500	231193	206858	200648
14	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ (Мс)	140,701	1338529	1307292	1276668	1246044
15	O_2	—	0	0	0	0
16	K^+	—	67560	69904	71940	73475*
17	H^+	—	0	0	0	0

Примечание. № 1–10 – по [15], № 11–15 – данные авторов, № 16–17 – по [10], * Экстраполяция.

ТИП $T-P$ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ МУЛЬТИСИСТЕМЫ $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (КОМПОНЕНТЫ В ФОРМЕ ОКИСЛОВ)

Критерий гетерогенных равновесий в этой системе при минимальном наборе интенсивных параметров имеет следующий вид:

$$G = f(T, P, m_{H_2O}, m_{SiO_2}, m_{Al_2O_3}) = \min.$$

При максимальном наборе интенсивных параметров он выражается так:

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

На ЭВМ могут быть построены четыре вида диаграмм для условий: а) когда система является полностью закрытой для всех компонентов; б) когда система открыта для H_2O ; в) когда система открыта для H_2O и K_2O ; г) когда система открыта для H_2O , K_2O и Al_2O_3 . Кроме того, первые три вида диаграмм могут быть построены для условий, когда SiO_2 является избыточным и инертным компонентом. Для иллюстрации на рис. 2 и 3 приведены рассчитанные и полностью построенные на ЭВМ первые два вида диаграмм. На рис. 2 представлена $T-P$ диаграмма закрытой мультисистемы с избытком H_2O , $P_{H_2O} = P_{\text{общ}}$ (реакции под соответствующими номерами приведены в табл. 3).

В качестве исходных данных вводили.

1. Компонентный состав системы в виде описанной выше матрицы (табл. 1, 4).
2. Табулированные значения свободных энергий (ΔG_T^0) минералов и компонентов (см. табл. 2).
3. Давление (в бар) в виде двух одинаковых массивов от 100 до 10000 бар ($P_{\text{общ}}, P_{H_2O}$).
4. Мольные объемы (в $\text{см}^3/\text{моль}$), порядок ввода которых соответствует последовательности вводимых ΔG_T^0 для минералов и компонентов.
5. Температура (в $^{\circ}\text{К}$), относительно которой строится диаграмма (массив).
6. Число инертных компонентов (в нашем случае 3) и признак присутствия

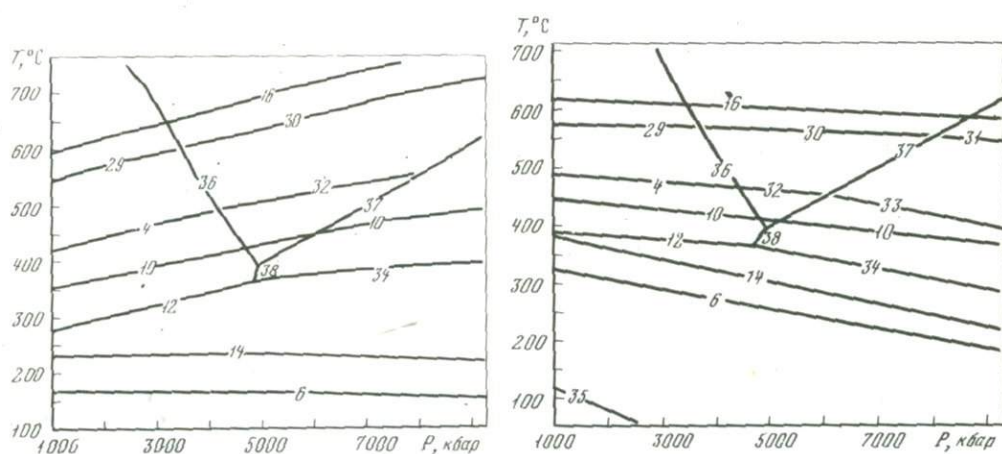
-ΔG_T⁰, кал

700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400 ⁰ К
187176	182905	178680	174494	170325	166175	162039	157915
347920	340479	333061	325290	317364	309456	301568	293701
536561	524833	513146	501114	488956	476837	464763	452731
535500	523547	511648	499414	487053	474731	462467	-
536277	524593	512943	500944	488814	476727	464685	452687
821243	803715	786280	768733	750182	730931	711760	692686
63141	59880	56703	53614	48560	42033	35634	29352
49914	48646	47351	46040	44712	43372	42022	-
88304	86027	83788	81585	-	-	-	-
23602	23774	23937	24093	24244	24390	-	-
1140056	1110477	-	-	-	-	-	-
804320	-	-	-	-	-	-	-
194444	-	-	-	0	-	-	-
1215420	1184796	1154172	1123548	-	-	-	-
0	0	0	0	0	0	0	0
74603*	75330*	75660*	-	-	-	-	-
0	0	0	0	0	0	0	0

в системе H₂O (число 1), по которому считается значение $G_P - G_{P=1}$ для воды по данным Бэрнэма и др. [12].

На рис. 3 представлена $T-P$ диаграмма мультисистемы, открытой для воды ($\lg f_{H_2O} = 3$). Исходные данные вводили те же, что и для построения предыдущей диаграммы, только вводили один массив давлений ($P_{общ}$).

Как известно, первая диаграмма мультисистем ранее была построена на основании экспериментальных данных [4]. Сопоставление этих диаграмм показывает



Р и с. 2. $T-P$ диаграмма мультисистемы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ($P_{общ} = P_{H_2O}$). Нумерация линий соответствует табл. 3

Р и с. 3. $T-P$ диаграмма мультисистемы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ($4,576 \lg f_{H_2O} = 3$). Нумерация линий соответствует табл. 3

Таблица 3

Стабильные равновесия, представленные на рис. 2-9

№ пп	Реакция	№ пп	Реакция
1	$5Kв + 2Кпш + K_2O = Анд$	20	$Мс + 6Кв + 2K^+ = 3Кпш + 2H^+$
2	$6Кв + Мс + K_2O = 3Кпш + H_2O$	21	$3Кл + 2K^+ = 2Мс + 3H_2O + 2H^+$
3	$3Кв + 3Анд + 2H_2O + K_2O = 2Мс$	22	$3Пф + 2K^+ = 2Мс + 6Кв + 2H^+$
4	$3Кв + Анд + H_2O = Пф$	23	$3Анд + 3Кв + 3H_2O + 2K^+ = 2Мс + 2H^+$
5	$3Пф + K_2O = 6Кв + 2Мс + H_2O$	24	$Анд + 5Кв + H_2O + 2KCl = 2Кпш + 2HCl$
6	$2Кв + Кл = Пф + H_2O$	25	$Мс + 6Кв + 2KCl = 3Кпш + 2HCl$
7	$3Кл + K_2O = 2Мс + 3H_2O$	26	$3Анд + 3Кв + 3H_2O + 2KCl = 2Мс + 2HCl$
8	$4Кв + Кл + K_2O = 2Кпш + 2H_2O$	27	$3Пф + 2KCl = 2Мс + 6Кв + 2HCl$
9	$Пф + 2Анд + H_2O + K_2O = 2Мс$	28	$3Кл + 2KCl = 2Мс + 3H_2O + 2HCl$
10	$2Дс = Кр + H_2O$	29	$Кв + Мс = Кпш + Анд + H_2O$
11	$6Анд + 5H_2O + K_2O = 2Мс + 6Дс$	30	$Кв + Мс = Кпш + Сил + H_2O$
12	$Пф + 6Дс = 4Анд + 4H_2O$	31	$Кв + Мс = Кпш + Кн + H_2O$
13	$3Пф + 6Дс + 2K_2O = 4Мс + 2H_2O$	32	$Пф = 3Кв + Сил + H_2O$
14	$2Кл = Пф + 2Дс + 2H_2O$	33	$Пф = 3Кв + Кн + H_2O$
15	$6Анд + 2H_2O + K_2O = 2Мс + 3Кр$	34	$Пф + 6Дс = 4Кн + 4H_2O$
16	$Мс = Кпш + Кр + H_2O$	35	$Кпш + Кл = 2Кв + Мс + H_2O$
17	$3Кпш + 6Анд + 5H_2O + K_2O = 5Мс$	36	$Анд = Сил$
18	$6Анд + K_2O = 2Кпш + 5Кр$	37	$Сил = Кн$
19	$Анд + 5Кв + H_2O + 2K^+ = 2Кпш + 2H^+$	38	$Анд = Кн$

Таблица 4

Матрица компонентного состава, вводимая для расчета $P-T$ диаграмм мультисистем $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (см. рис. 2)

№ пп	Минерал	Al	Si	K	O	H
1	Кв	0	1	0	2	0
2	Кпш	1	3	1	8	0
3	Пф	2	4	0	12	2
4	Мс	3	3	1	12	2
5	Кл	2	2	0	9	4
6	Анд	2	1	0	5	0
7	Кр	2	0	0	3	0
8	Дс	1	0	0	2	1
9	Сил	2	1	0	5	0
10	Кн	2	1	0	5	0
11	O ₂	0	0	0	2	0
12	H ₂ O	0	0	0	1	2

их полное сходство по структуре. Единственное различие заключается в том, что на нашей "теоретической" диаграмме в реакции (12) андалузит разлагается на пирофиллит + диаспор, а на экспериментальной диаграмме он разлагается на пирофиллит + корунд. Это различие может быть объяснено или неточностью констант для пирофиллита, особенно для диаспора, или неточностью экспериментов. Реакция $Пф + 6Дс = 4Анд + 4H_2O$ требует экспериментальной проверки.

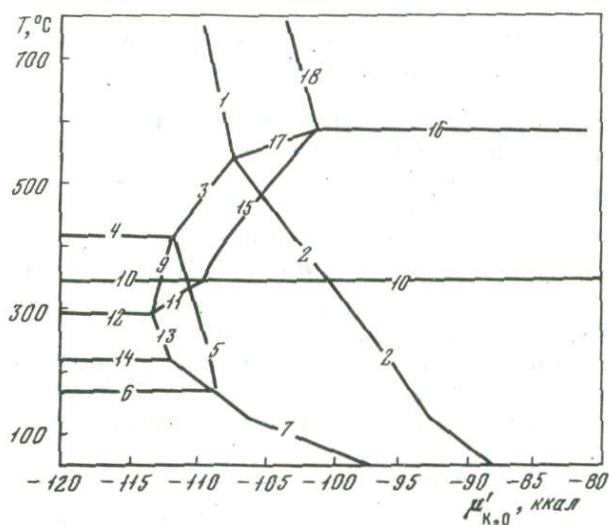
Вторая диаграмма (см. рис. 3) также была ранее рассчитана с опорой на экспериментальные данные [3]. Противоречий между ними нет.

ТИП $T - \mu'_{K_2O}$ ДИАГРАММ МУЛЬТИСИСТЕМЫ
 $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

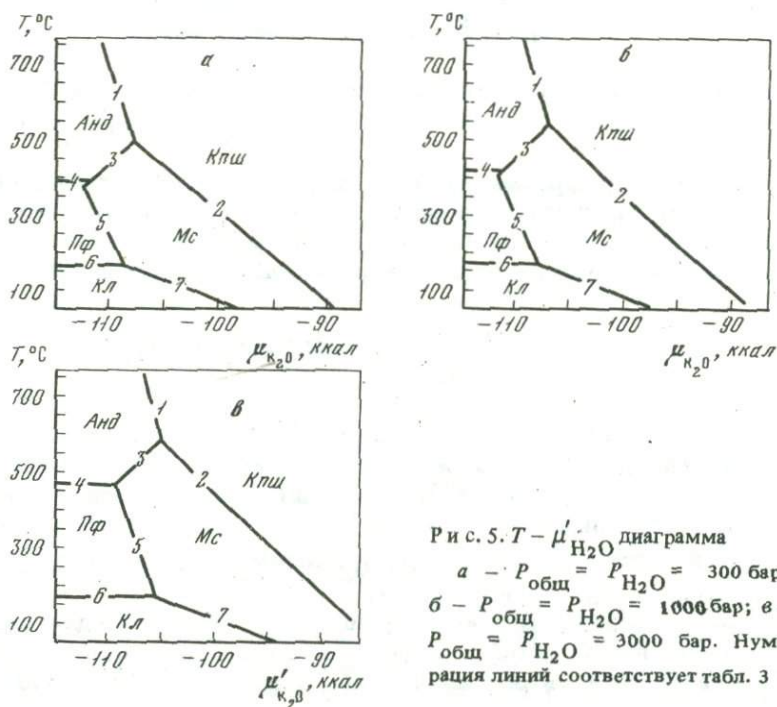
При минимальном наборе интенсивных параметров критерий равновесия выражается так:

$$G = f(T, P, \mu'_{K_2O}, \mu'_{H_2O}, m_{SiO_2}, m_{Al_2O_3}) = \min.$$

Если система открыта для K_2O , при $P_{H_2O} = P_{общ} = \text{const}$ могут быть построены следующие виды диаграмм: а) $T - \mu'_{K_2O}$ диаграмма, в которой инертные компоненты (SiO_2, Al_2O_3) являются виртуальными; б) $T - \mu'_{K_2O}$ диаграмма, в которой Al_2O_3 является виртуальным инертным компонентом, а SiO_2 — избыточным инертным компонентом. Для оценки роли давления может быть построен набор



Р и с. 4. $T - \mu'_{K_2O}$ диаграмма системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ($P_{общ} = P_{H_2O} = 1000$ бар).
 Нумерация линий соответствует табл. 3



Р и с. 5. $T - \mu'_{H_2O}$ диаграмма
 а - $P_{общ} = P_{H_2O} = 300$ бар;
 б - $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000$ бар; в -
 $P_{общ} = P_{H_2O} = 3000$ бар. Нумерация линий соответствует табл. 3

этих диаграмм, отличающихся друг от друга величиной параметра $P = \text{const}$. На рис. 4 и 5 представлены оба вида построенных на ЭВМ $T - \mu'_{\text{K}_2\text{O}}$ диаграмм.

Полная диаграмма равновесий (см. рис. 4) по структуре во всех деталях повторяет диаграмму мультисистемы, которая была ранее получена нами путем топологического анализа минеральных равновесий в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [3]. Диаграмма минеральных равновесий с избыточным кварцем (см. рис. 5, а-в) рассчитана и построена для значений $P_{\text{общ}} = 300, 1000$ и 3000 бар. Последняя позволяет сделать заключение о том, что при повышении общего давления поля стабильности калиевого полевого шпата, мусковита, андалузита, пирофиллита и каолинита смещаются в сторону более высоких значений $\mu'_{\text{K}_2\text{O}}$.

ТИП $T - \mu'_{\text{KCl}}$ ДИАГРАММЫ МУЛЬТИСИСТЕМЫ $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

В эту систему введена солевая нагрузка. При минимальном наборе интенсивных параметров критерий равновесия выражается как:

$$G = f(T, P, \mu'_{\text{KCl}}, \mu'_{\text{HCl}}, \mu'_{\text{H}_2\text{O}}, m_{\text{SiO}_2}, m_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = \min.$$

В данном типе система открыта для KCl , HCl и H_2O . При этих ограничениях при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = \text{const}$ и $\mu'_{\text{HCl}} = \text{const}$ могут быть реализованы на ЭВМ два вида диаграмм: а) $T - \mu'_{\text{KCl}}$ диаграмма, в которой компоненты SiO_2 и Al_2O_3 являются виртуальными (полная диаграмма); б) $T - \mu'_{\text{KCl}}$ диаграмма с избыточным кварцем в системе. В случае максимального набора интенсивных параметров число видов диаграмм возрастает до $C_2^2 = 10$, которые могут быть рассчитаны с помощью ЭВМ, но здесь они не рассматриваются. Это заключение справедливо и для всех других типов открытых систем (все варианты перечислены выше только для $T-P$ диаграмм). На рис. 6 представлена $T - \mu'_{\text{KCl}}$ диаграмма системы с избытком кварца при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000$ бар и $\lg a_{\text{HCl}} = -4$.

ТИП $T - \mu'_{\text{K}^+}$ ДИАГРАММ МУЛЬТИСИСТЕМЫ $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (ИОННАЯ ФОРМА)

Как и в предыдущем типе, реализуются 10 видов диаграмм. На рис. 7 приведена $T - \mu'_{\text{K}^+}$ диаграммы для системы с избытком кварца при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000$ бар и $\lg a_{\text{H}^+} = -9$.

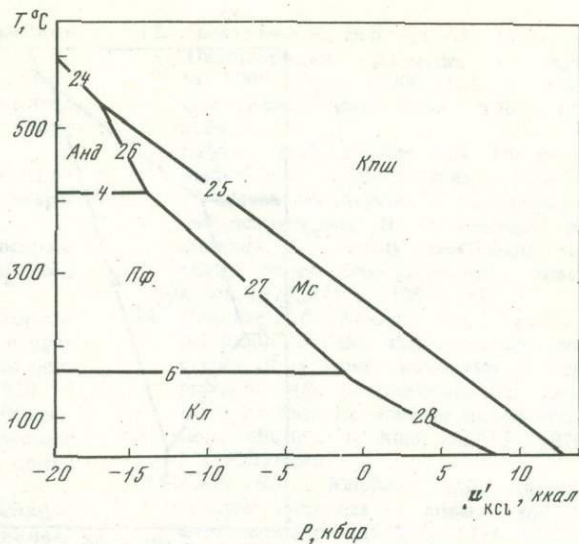
Для построения диаграмма типа $T - \mu'_j$ порядок ввода исходных данных соблюдался таким же, как и для построения диаграмм типа $P-T$, только вместо массивов давлений задавалось одно давление ($P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$) и в матрицах компонентного состава (см. табл. 1) учитывали вполне подвижные и избыточные компоненты.

ТИП $P - \mu'_{\text{K}_2\text{O}}$ ДИАГРАММ МУЛЬТИСИСТЕМЫ $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Могут быть также рассмотрены диаграммы, в которых химический потенциал калия представлен в форме соли KCl или K^+ при постоянных значениях прочих интенсивных параметров (кроме температуры). При минимальном наборе интенсивных параметров виды диаграмм аналогичны таковым в координатах $T - \mu'_{\text{K}_2\text{O}}$. Приведена построенная на ЭВМ $P - \mu'_{\text{K}_2\text{O}}$ диаграмма при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000$ бар, $T = 500^\circ\text{C}$ с избыточным кварцем (рис. 8).

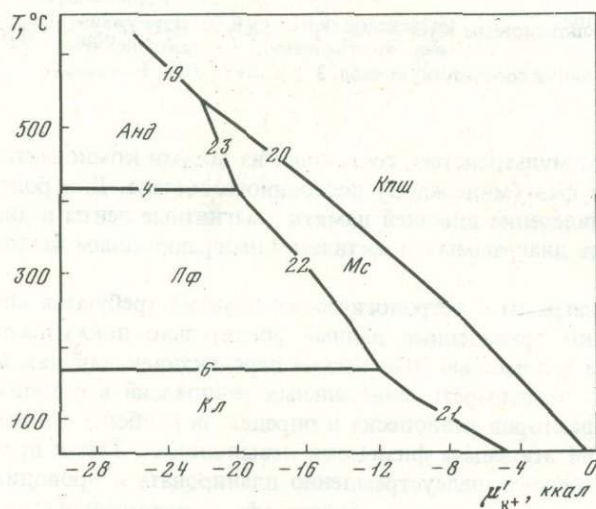
Для расчета данной диаграммы вводили те же данные, что для диаграммы на рис. 5, только вместо массива температур вводили одно значение температуры $T = 773^\circ\text{K}$, а давления — в виде массивов ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{общ}}$) от 100 до 3500 бар.

Р и с. 6. $T - \mu'$ диаграмма системы $\text{KCl} - \text{HCl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, $\lg \text{HCl} = -4$). Нумерация линий соответствует табл. 3

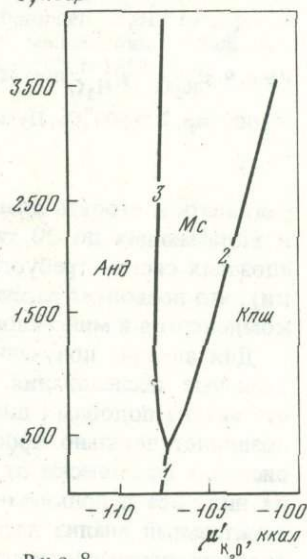


Р и с. 7. $T - \mu'_{\text{K}^+}$ диаграмма мульти-системы $\text{K}^+ - \text{H}^+ - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, $\lg \text{H}^+ = -9$). Нумерация линий соответствует табл. 3

Р и с. 8. $P - \mu'_{\text{K}_2\text{O}}$ диаграмма мульти-системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000$ бар, $T = 500^\circ\text{C}$). Нумерация линий соответствует табл. 3



Р и с. 7



Р и с. 8

ТИП $\mu'_{\text{K}_2\text{O}} - \mu'_{\text{H}_2\text{O}}$ ДИАГРАММ МУЛЬТИСИСТЕМЫ $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

При минимальном наборе интенсивных параметров критерий равновесия:

$$G' = f(T, P, \mu'_{\text{H}_2\text{O}}, \mu'_{\text{K}_2\text{O}}, m_{\text{SiO}_2}, m_{\text{Al}_2\text{O}_3}) = \min.$$

В данном случае при $T = \text{const}$ возможны следующие виды частных диаграмм: а) $P - \mu'_{\text{K}_2\text{O}}$ диаграмма при избытке H_2O ; б) $P - \mu'_{\text{K}_2\text{O}}$ диаграмма при заданном значении $\mu'_{\text{H}_2\text{O}}$. Что касается инертных компонентов, то может быть рассчитана как полная диаграмма (SiO_2 и Al_2O_3 — виртуальные компоненты), так и диаграмма с избыточным кварцем. На рис. 9 приведена диаграмма для условий $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ и избыточного кварца, $T = 500^\circ\text{C}$. Ввод исходных данных для расчета диаграмм $\mu'_1 - \mu'_2$ совпадает с вводом данных для диаграмм других типов, только вместо массива вводится одно значение температуры.

В задачу данной статьи входило показать универсальность разработанных для ЭВМ программ, позволяющих рассчитывать и строить на плоскости самые различные виды диаграмм состояния сложных систем в зависимости от интенсивных параметров. Собственная память БЭСМ-6 позволяет в приемлемое время рас-

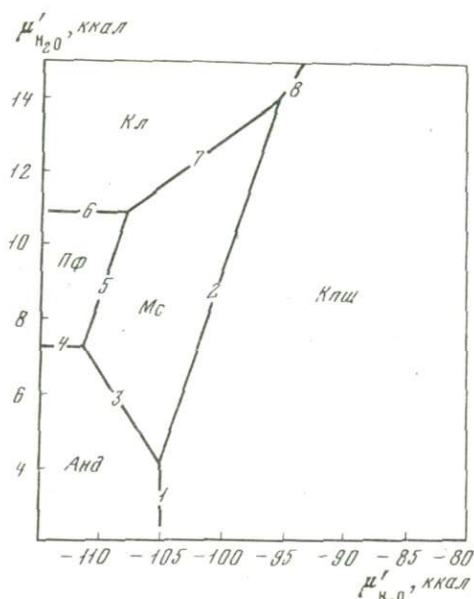


Рис. 9. $\mu'_{\text{K}_2\text{O}} - \mu'_{\text{H}_2\text{O}}$ диаграмма мультисистемы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, $T = 500^\circ\text{C}$). Нумерация линий соответствует табл. 3

считывать и строить диаграммы мультисистем, состоящих из восьми компонентов и включающих до 20 твердых фаз (минералов) постоянного состава. Для более сложных систем требуется привлечение внешней памяти (магнитные ленты и диски), что позволяет рассчитывать диаграммы с практически неограниченным числом компонентов и минералов.

Для анализа полученных диаграмм с петрологических позиций требуются специальные исследования. Однако приведенные данные убедительно показывают, что анализ подобных диаграмм с помощью ЭВМ весьма перспективен, так как он позволяет детально проследить зависимость минеральных равновесий в сложных системах фактически от всех факторов равновесия и определить наиболее важные из них. Без использования ЭВМ эта задача физически невыполнима. Такой предварительный анализ дает возможность целеустремленно планировать и проводить экспериментальные исследования минеральных равновесий, моделирующих природные системы.

Дальнейшее совершенствование приведенных программ и алгоритмов должно заключаться, с одной стороны, во введении в расчеты минералов переменного состава, с другой — в привлечении прогнозных топологических исследований систем на основе самых общих геометрических построений. Последнее обстоятельство имеет важное значение, когда отсутствуют надежные термодинамические константы минералов и компонентов (частиц), участвующих в уравнениях исследуемых реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрецов Н.Л., Блинчик Т.М. Пример построения $P-T$ диаграммы для низкотемпературных сланцев. — В кн.: Вопросы геохимии и алгоритмы качественной теории фазовых превращений в многокомпонентных системах (диаграммы состояния). Новосибирск, 1975.
2. Добрецов Н.Л., Краева А.Г., Лазарева С.С. Общие задачи и методы построения парагенетических диаграмм многокомпонентных систем. — В кн.: Статистические методы в геологии. Новосибирск, "Наука", 1974.
3. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. М., "Наука", 1972.
4. Иванов И.П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий

- метаморфических и метасоматических процессов. М., 1970.
- Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., "Недра", 1976.
 - Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
 - Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., "Наука", 1973.
 - Краева А.Г. Вопросы комбинаторной геометрии выпуклых полиэдров в приложении к физико-химическому анализу многокомпонентных систем. М., 1970.
 - Краева А.Г., Добрецов Н.Л., Лазарева С.С. Построение парагенетических диаграмм с помощью графов. — Докл. АН СССР, 1973, 210, № 2.
 - Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971.
 - Скрейнмакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., ИЛ, 1948.
 - Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10000 bars. — Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1969, 132, p. 96.
 - Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Devyck-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. — Amer. J. Sci., 1974, 274, p. 1199–1261.
 - Helgeson H.C., 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, p. 97–240.
 - Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K (25°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and higher temperatures. — Bull. Geol. Surv. Amer., 1968, N 1259.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КИСЛЫХ РАСПЛАВАХ.
II. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАВНОВЕСНОГО ФЛЮИДА
НА СМЕЩЕНИЕ ЭВТЕКТИК КВАРЦ + ОРТОКЛАЗ
И КВАРЦ + ОРТОКЛАЗ + БИОТИТ**

В последнее время для объяснения генезиса и эволюции магматических пород наряду с такими "классическими" механизмами, как кристаллизационная дифференциация, ассимиляция, ликвация и др., стали привлекаться представления о кислотно-основном взаимодействии компонентов в расплавах. Принцип кислотно-основного взаимодействия заключается в том, что повышение общей основности расплава вызывает повышение валовых коэффициентов активности всех оснований и понижение их для кислотных компонентов [1]. Отсюда вытекает важное для петрологии следствие: зависимость от основности расплава эвтектических и котектических отношений, а следовательно, и путей и конечных продуктов кристаллизации магм.

Однако широкому и достаточно корректному приложению этого принципа к анализу природных магматических парагенезисов в настоящее время препятствует нехватка экспериментальных количественных данных. Из имеющихся исследований следует выделить работы Фон Платена [19] по кристаллизации обсидианового стекла в присутствии растворов HCl и NH₃ при 2000 бар и Куширо [13, 14] по изучению смещения линий ликвидуса в системе форстерит — пироксен в зависимости от добавок окислов различных элементов (K₂O, CaO, P₂O₅) при 20 кбар. Этими исследователями показана значительная роль, которую играет эффект кислотно-основного взаимодействия в расплавах. Более подробный обзор проведенных исследований, относящихся к данному вопросу, приведен ранее [4].

В отмеченных работах продемонстрирован различный подход к способу изменения основности расплава, что имеет, как нам представляется, более общее значение. Первый случай (добавление различных окислов к модельной системе) отвечает "закрытым системам" и заключается в изменении основности расплава при изменении относительных содержаний инертных компонентов. Примером такого рода систем может служить ассимиляция магмой ксенолитов или вмещающих пород (при отсутствии флюидных потоков). Во втором случае, моделирующем с известным приближением "открытые системы", основность расплава регулируется в общем случае химическими потенциалами вполне подвижных компонентов в сквозьмагматических и остаточных флюидах, а валовый состав расплава остается практически неизменным.

Для той задачи, которую мы поставили: получение экспериментальных данных по смещению простых эвтектик, чтобы на основании этих данных построить количественную модель изменения эвтектических и котектических отношений в более сложных системах в зависимости от изменения основности расплава, предпочтительным представляется случай "открытой системы". Во-первых, это дает возможность наиболее "чисто" смоделировать влияние собственно эффекта кислотно-основного взаимодействия. Во-вторых, такой подход интересен с точки зрения взаимодействия флюидов с расплавом, так как дает ценную информацию о поведении и роли летучих в магматических системах. В-третьих, открытые системы — наиболее общий случай природных систем.

Нами проведено изучение влияния кислотности равновесного флюида на эвтектические отношения в системе K₂O—(Fe, Mg)O—Al₂O₃—SiO₂—H₂O, в бинарном сечении кварц + ортоклаз и тройном кварц + ортоклаз + биотит.

В связи с тем, что изучалось плавление минеральных смесей в равновесии с достаточно кислым раствором (до 6 н. HCl), необходимо было провести изучение устойчивости фаз в системе¹ $Q + Or + Bi$ при параметрах, отвечающих условиям экспериментов, т.е. $P_{общ} = P_{фл} = 1000 \pm 20$ бар, $T = 800-1000^\circ\text{C}$ и составе растворов от чистой H_2O до 6 н. раствора HCl. На основании сравнительного изучения фаз до опыта и после него рентгеновской дифрактометрией и в иммерсии под микроскопом сделаны следующие заключения о степени их изменения.

Кварц устойчив во всем изученном интервале температур и концентраций растворов. Ортоклаз практически устойчив при температуре до $\sim 900^\circ\text{C}$ и при концентрации растворов до 3 н. HCl. В случае 6 н. раствора на рентгенограммах появляются слабые пики KCl, а под микроскопом в продуктах опытов наблюдаются игольчатые бесцветные кристаллы андалузита. Образование этих фаз предполагает, что ортоклаз взаимодействует с HCl по реакции: $2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O} + 5\text{SiO}_2$. Фаза SiO_2 , видимо, выпадает из раствора в виде геля и поэтому не обнаруживается на рентгенограммах. Тем не менее при температуре ниже $800-850^\circ\text{C}$ даже в присутствии 6 н. раствора HCl растворяется лишь небольшая часть ортоклаза. Поэтому стехиометрия смесей и концентрация раствора HCl меняются столь незначительно, что ими в первом приближении можно пренебречь. Так, в нескольких опытах, проведенных по методике двойных ампул (во внутренней пережатой золотой ампуле — ортоклаз, во внешней золотой ампуле большого диаметра — раствор), был проведен химический анализ раствора после опыта. Соотношение раствор : навеска в этих опытах 5 или 10. Содержание компонентов в конечном растворе приведено в табл. 1. Перерасчет концентраций растворенных компонентов на реальные соотношения раствор : навеска в закалочных опытах показал, что концентрация HCl за счет перехода в раствор части силикатного вещества изменится не более чем на 0,7 вес. %, а стехиометрия смеси $Q + Or$ — не более чем на 0,2–0,3 вес. %. При расчете учитывали инконгруэнтный характер растворимости ортоклаза. Верхним пределом устойчивости ортоклаза является температура перитектики ($\sim 990^\circ\text{C}$ [8]), где он разлагается на лейцит и обогащенную кремнеземом жидкость. Наши данные подтверждают эту температуру, положение перитектической точки по составу нами не определялось.

Устойчивость биотита, как известно, сильно зависит от фугитивности кислорода [24]. Как отмечалось ранее [4], фугитивность O_2 в наших опытах на таттловской установке находилась в диапазоне между буферами Ni–NiO и $\text{SiO}_2\text{--Fe}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$. Для этих буферов при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1035$ бар Эйгстер и Уонз [24] установили верхний предел стабильности для биотита с $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) = 0,46$, равный 800 и 830°C соответственно, что согласуется с нашим выводом об устойчивости биотита в случае чисто водного флюида при 810°C . В случае 3 н. раствора HCl при температуре $780-790^\circ\text{C}$ на рентгенограммах продуктов опытов обнаружены небольшие пики KCl и Fe_2O_3 . Появление этих фаз, по-видимому, можно объяснить реакцией HCl с биотитом типа: $\text{K}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4 + 0,2\text{HCl} + 0,24\text{O}_2 = 0,2\text{KCl} + 0,34\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,78\text{SiO}_2 + 0,3\text{H}_2\text{O} + 0,9\text{K}_2\text{Mg}_{3,3}\text{Fe}_{2,7}\text{Al}_{2,2}\text{Si}_{5,8}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, т.е. состав биотитового твердого раствора несколько изменяется, двигаясь к истонитовому миналу. Устойчивость биотита при более высокой температуре в опытах в системе биотит + ортоклаз, проведенных на установке высокого газового давления, качественно оценивали путем сравнения рентгенограмм исходных и конечных продуктов. Различия между рентгеновскими картинками в опытах с чистой водой не наблюдались, т.е. P_{O_2} , поддерживающееся за счет разложения воды при данных T, P , очевидно, обеспечивает стабильность биотита, по крайней мере при небольших выдержках (2–4 час). В растворах HCl при температуре $900-1000^\circ\text{C}$ биотит неустойчив и разлагается на хлориды K, Mg и Fe, муллит и кварц, однако в непродолжительных опытах биотит не успевает существенно разложиться, поэто-

¹ Здесь и далее приняты обозначения: *Or* — ортоклаз (по данным рентгенофазового анализа KAlSi_3O_8 отвечает при параметрах наших опытов высокому санидину), *Q* — кварц, *Bi* — биотит.

Таблица 1

Растворение ортоклаза в солянокислых растворах при 1000 бар и 800°C

№ опыта	Состав навески	Концентрация HCl в растворе, н.	Отношение раствор: навеска	Содержание компонентов в растворе после опыта, вес. %				Доля растворившегося вещества, % от навески
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
105	Q ₅₀ Or ₅₀	6	10	0,074	0,15	0,26	0,03	4,8
120	Or	3	5	0,039	0,0315	0,013	—	0,48
122	Or	6	5	0,060	0,0345	0,050	0,006	0,76

Аналитик Г.М. Ахмеджанова.

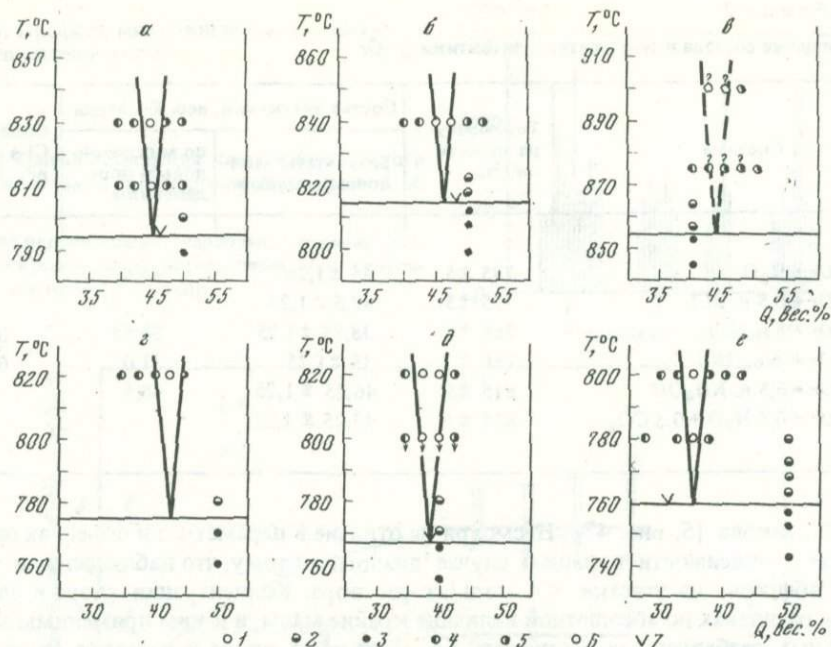
му оказалось возможным определение $T_{\text{сол}}$ в сечении $Bi + Q$; несмотря на метастабильность биотита при этих условиях.

Изложенные данные по устойчивости фаз в условиях повышенных параметров и агрессивных хлоридных растворов следует рассматривать лишь как качественные. Однако эти данные показывают, что в области эвтектических температур в системе $Q + Or$ и $Q + Or + Bi$ все фазы практически устойчивы.

Тем не менее в связи с возможным частичным растворением отдельных компонентов при определении состава эвтектик применяли не только закалочный метод, описанный нами ранее [4], но и анализ образующихся стекол с помощью микрозонда.

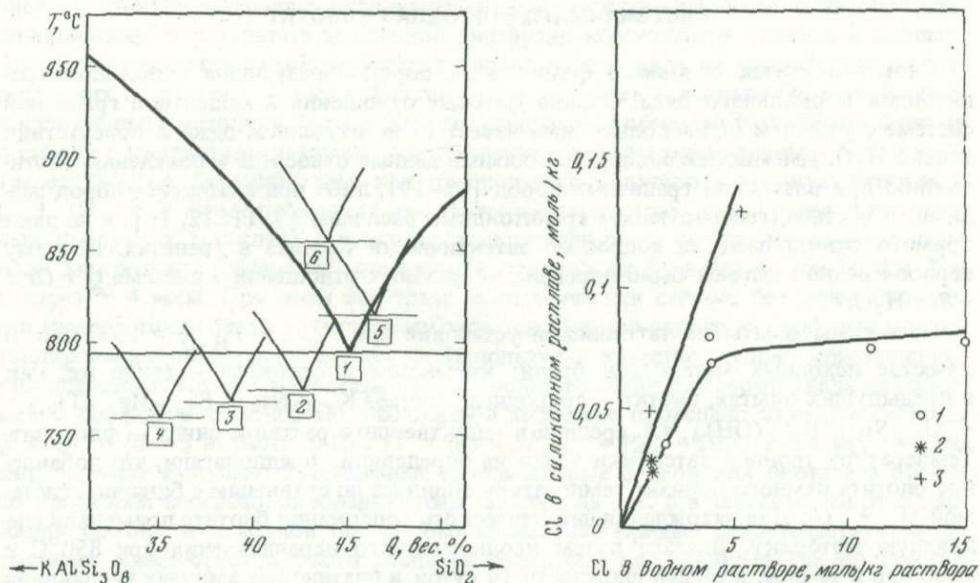
СИСТЕМА КВАРЦ + ОРТОКЛАЗ

Система $KAlSi_3O_8(Or) + SiO_2(Q)$ достаточно хорошо изучена при повышенных давлениях H_2O [8, 9, 15, 20–23]. Система характеризуется эвтектикой кварц + ортоклаз и инконгруэнтным разложением ортоклаза с образованием лейцита при $P_{H_2O} < 4$ кбар, так что, строго говоря, эта система является псевдобинарной. Нами определялось положение эвтектики $Q + Or$ (T_e и N_e) в присутствии растворов HCl, NH_4OH и смеси $H_2O + CO_2$ (из щавелевой кислоты) при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000 \pm \pm 20$ бар. Опыты проводили на экзоклавной установке таттловского типа, методика описана ранее [4]. Результаты экспериментов приведены на диаграммах (рис. 1, 2) и в табл. 2. По сравнению с опубликованными ранее на диаграмму нанесены новые данные по составу кварц-ортоклазовой эвтектики в присутствии 0,5 н. раствора HCl и смеси 0,5 $H_2O + 0,5 CO_2$ (последние показаны пунктиром, поскольку при предельной достижимой температуре средние составы в $T-X$ сечении не достигли равновесия даже при выдержке более 1 месяца). Кроме того, на этих же графиках и в табл. 2 приведены составы эвтектических стекол, проанализированные на рентгеновском микрозонде "Camebax". Это было сделано для контроля результатов закалочных опытов, где источником ошибки могла быть недостаточная чувствительность рентгенофазового анализа и инконгруэнтное растворение ортоклаза. Использовали метод сравнения содержаний главных элементов (Al, Si) и их отношений в исследуемых и эталонных стеклах. Последние готовили переплавлением в течение 6 час при $P_{H_2O} = 4$ кбар и $T = 1000^\circ C$ предварительно наплавленных в силитовой печи ($T = 1300^\circ$) $Q + Or$ стекол. Результаты микрозондовых определений показаны на рис. 1, 7. В целом наблюдается удовлетворительное согласие с данными закалочных опытов, некоторое расхождение в составах следует отнести скорее за счет недостаточной гомогенности эталонных стекол. В эвтектических стеклах системы $Q + Or + H_2O + HCl$ с помощью микрозондового анализа определены также концентрации Cl (см. табл. 2). В качестве эталона сравнения использовали NaCl, при пересчете вводили поправки на поглощение, флуоресценцию и атомный номер. На рис. 3 наши данные по растворимости Cl в кварц-ортоклазовом расплаве нанесены на график из монографии



Р и с. 1. Результаты изучения эвтектики кварц + ортоклаз при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000$ бар в присутствии различных флюидов

a – H_2O ; *б* – 6,5 н. NH_4OH ; *в* – 0,5 H_2O + 0,5 CO_2 ; *з* – 0,5 н. HCl ; *д* – 3 н. HCl ; *е* – 6 н. HCl ; 1 – стекло; 2 – стекло + кристаллы; 3 – кристаллы; 4 – стекло + ортоклаз; 5 – стекло + кварц; 6 – исходные материалы – стекла; 7 – результаты микронзондовых определений



Р и с. 2. Смещение эвтектической точки в системе кварц – ортоклаз в зависимости от кислотности равновесного флюида при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000$ бар

Состав флюидов: 1 – H_2O ; 2 – 0,5 н. HCl ; 3 – 3н. HCl ; 4–6 н. HCl ; 5 – 6,5 н. NH_4OH ; 6 – 0,5 H_2O + 0,5 CO_2

Р и с. 3. Распределение хлора между силикатными расплавами и водно-хлоридными растворами по данным различных авторов

1 – И.Д. Рябчикова [5]; 2 – Киликка и Барихэма [10], относится к системам гранит + H_2O + $\text{NaCl}(\text{KCl})$ при 800°C и 2 кбар; 3 – по нашим данным

Т а б л и ц а 2

Смещение состава и температуры эвтектики $Q-Or$

Система	Температура эвтектики, °С	Состав эвтектики, вес. % кварца		Содержание Cl в стекле, вес. %
		результаты закалочных опытов	по микроскопическим определениям	
$Q + Or + H_2O$	795 ± 5	45 ± 1,25	46,0	—
$Q + Or + 0,5 \text{ н. HCl}$	775 ± 5	42,5 ± 1,25	—	—
$Q + Or + 3 \text{ н. HCl}$	768 ± 5	38,75 ± 1,25	38,75	0,166
$Q + Or + 6 \text{ н. HCl}$	760 ± 5	35 ± 1,25	31,0	0,44
$Q + Or + 6,5 \text{ н. NH}_4\text{OH}$	815 ± 5	46,25 ± 1,25	48,5	—
$Q + Or + 0,5 H_2O + 0,5 CO_2$	855 ± 5	43,75 ± 1,25	—	—

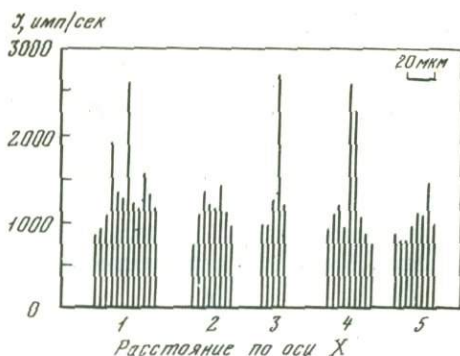
И.Д. Рябчикова [5, рис. 47]. Несмотря на отличие в параметрах и объектах опытов, характер зависимости в нашем случае аналогичен тому, что наблюдался в работе И.Д. Рябчикова на участке <4 моль/кг раствора. Концентрации хлора в эвтектических расплавах по абсолютной величине крайне малы, и к ним применимы законы идеальных разбавленных растворов, т.е. активность хлора в растворе (в системе) пропорциональна содержанию хлора в расплаве. Следовательно, коэффициент активности хлора во флюиде приблизительно постоянен (так как активность пропорциональна концентрации). Таким образом, флюид в изученном диапазоне концентрации может рассматриваться как идеальный разбавленный раствор.

СИСТЕМА КВАРЦ + ОРТОКЛАЗ + БИОТИТ

Биотит является основным фемическим порообразующим минералом гранитоидов нормального ряда. Однако фазовые отношения в модельной гранитной системе с участием Bi , насколько нам известно, не изучались, даже в присутствии только H_2O . Имеющиеся экспериментальные данные относятся к поведению биотита либо при плавлении гранитных пород [17–19], либо при анатексисе пород различного состава, генерирующем гранитоидные расплавы [7, 11, 12, 16], и не дают прямого ответа даже на вопрос об эвтектичности биотита в гранитах. Поэтому первоочередной задачей было определение фазовых отношений в системе $Q + Or + Bi + H_2O$.

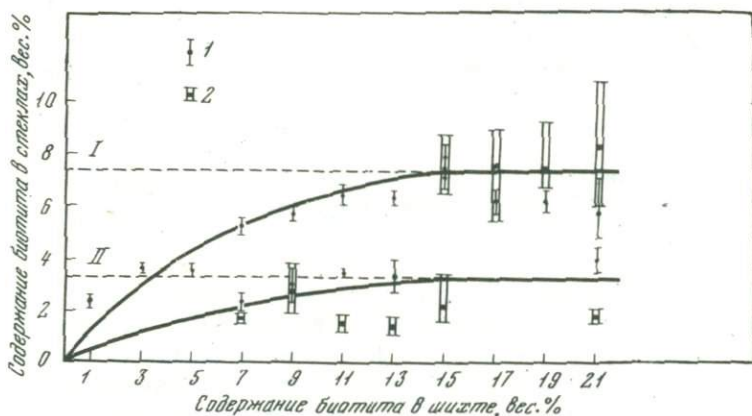
Проведены опыты на таттловской установке при $P_{\text{общ}} = P_{H_2O} = 1000$ бар. В качестве исходных материалов брали: кремнезем и ортоклаз — такие же, как в предыдущих опытах, биотит — природный, состава $K_{1,85}Na_{0,15}Fe_{2,8}Mg_{3,0}Ti_{0,2} \cdot Al_{2,0}Si_{6,0}O_{20,2}(OH)_4$, т.е. средний в ряду твердого раствора аннит — флогопит. Температуру тройной эвтектики точно не определяли; предполагали, что добавление биотита немного понизит температуру солидуса по сравнению с бинарной системой $Q + Or$. Для нахождения эвтектического содержания биотита применяли следующую методику. Вначале путем неоднократного переплавления при 850°C и 1000 бар в течение в общей сложности 14 суток в платиновых ампулах наплавляли кварц-ортоклазовое стекло эвтектического состава; отсутствие в нем кристаллических фаз контролировали рентгеновской дифрактометрией. Затем к полученному стеклу добавляли 1–5 вес. % биотита, тщательно перемешивали и засыпали в платиновые ампулы вместе с необходимым количеством воды (обычно равным 20% веса шихты). Ампулы выдерживали при температуре 810°C и давлении 1000 бар в течение 1 месяца, а затем закаливали. Фугитивность кислорода регулировалась стенками реактора и соответствовала, согласно контрольным буферам, f_{O_2} между NNO и QFM . Продукты опытов (коричневые стекла) изучали оптически и методом

Р и с. 5. Профиль микрозондирования кварц-ортоклаз-биотитового стекла



Р и с. 6. Кривая насыщения кварц-ортоклазового стекла биотитом в присутствии H_2O (I) и 3 н. HCl (II)

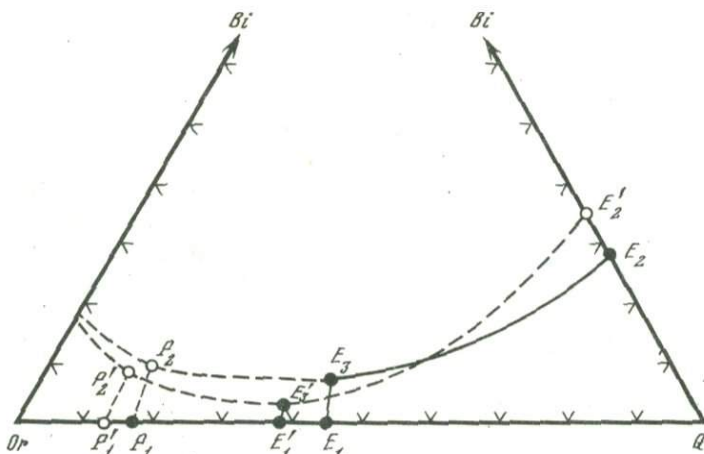
Размер вертикальных черточек отражает разброс микрозондовых определений: 1 — результаты съемки по Fe; 2 — по Mg



рентгеновской дифрактометрии. Несмотря на значительную продолжительность опыта в стеклах оставалось определенное число нерастворившихся частиц биотита, по-видимому, в результате медленной диффузии компонентов биотита в расплав. Это иллюстрируется снимком участка одного из образцов на микрозонде в рентгеновских лучах (рис. 4, вкл.). Скопления белых точек — частицы биотита. В связи с изложенным методика была изменена следующим образом. Количество биотита в смесях с кварц-ортоклазовым эвтектическим стеклом брали равным 7–21 вес. % (через 2%), т.е. большим, чем, как предполагалось, входит в тройную эвтектику $Q + Or + Bi$. Опыт проводили при таких же параметрах, как и ранее. В полученных продуктах (стеклах) с помощью кристаллического спектрометра по длинам волн микрозонда "Самбах" определяли содержания Fe и Mg по профилям X и Y через ~ 4 мкм. При этом выбирали чистые участки стекол, без зерен биотита, и в каждой точке брали по несколько отсчетов. Пример одного из профилей микрозондирования представлен на рис. 5. Используя в качестве эталона кристаллический исходный биотит, результаты микрозондового анализа пересчитывали на содержание биотита в стеклах. По аналогичной методике проведено изучение системы $Q + Or + Bi + 3$ н. раствор HCl ($T = 785^\circ C$, $P_{общ} = P_{фл} = 1000 \pm 20$ бар, $\tau = 1$ месяц, золотые ампулы). Усредненные максимальные содержания биотита в стекле по профилям микрозондирования представлены на рис. 6 в зависимости от содержания биотита в исходной шихте. Выполаживание кривых свидетельствует о насыщении кварц-ортоклазового расплава биотитом, т.е. указывает на количество биотита, входящее в тройную эвтектику в соответствующих системах.

Строго говоря, это содержание Bi характеризует не тройную эвтектику, а некоторую точку на кривой ликвидуса биотита в псевдобинарной системе $Q + Or +$ эвтектика + биотит, но мы предполагаем (ввиду небольшого содержания биотита в тройной эвтектике), что эта точка лежит достаточно близко к истинно эвтектической.

Чтобы представить фазовые отношения в тройной системе, нужны данные о положении эвтектик в крайних сечениях $Or + Bi$ и $Q + Bi$. Эксперименты в данных системах проводили в платиновых ампулах на установке высокого газового давления с печью внутреннего нагрева. Как установлено, в системе $Or +$



Р и с. 7. Фазовая диаграмма системы кварц – ортоклаз – биотит при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1000$ бар

$E_1 - E_3$ – эвтектические точки; P_1, P_2 – перитектические точки; $E'_1 - E'_3, P'_1 - P'_2$ – положение точек в равновесии с кислотным флюидом; экспериментально определенные точки показаны сплошными кружками

+ $Bi(+H_2O)$ до $T = 990 - 1000^\circ C$ биотит не реагирует с ортоклазом, а далее происходит перитектическое разложение ортоклаза. Определенное с помощью микросонда содержание биотита в закаленных от $T \approx 1000^\circ C$ расплавах составляет около 9 вес. % и характеризует, по-видимому, положение перитектической точки.

Температуру солидуса в системе $Q + Bi$ устанавливали по первому появлению жидкости: в присутствии H_2O $T_{\text{сол}} = 1010 \pm 10^\circ C$, в присутствии 3 н. раствора HCl она равна $972 \pm 7^\circ C$. Состав эвтектики определяли следующим образом. В платиновую ампулу помещали пластинку кварца, порошок биотита и воду, ампулу заваривали. После выдержки в течение нескольких часов при $T \approx 1100^\circ C$ опыт закаляли. Продукт представлял собой пластинку кварца, облеченную в "рубашку" почти черного стекла, рентгенофазовый анализ которого показал отсутствие в нем других, кроме биотита, кристаллических фаз. Образец исследовали на микросонде путем прохождения профилей по Fe и Si вкрест контакта кварца со стеклом. Эвтектический характер кривых распределения этих элементов позволил оценить состав эвтектики – около 27 вес. % Bi . Состав кварц-биотитовой эвтектики в присутствии HCl аналогичным образом, к сожалению, определить нельзя, так как при столь высоких температурах биотит в солянокислом растворе неустойчив.

По полученным данным построена фазовая диаграмма тройной системы (рис. 7), котектические линии проведены условно. Как видно, увеличение кислотности флюида приводит к изменению конфигурации полей кристаллизации фаз таким образом, что поле наиболее кислотного компонента – кварца – расширяется, а наиболее основного – лейцита – уменьшается.

РАСЧЕТ СМЕЩЕНИЯ ЭВТЕКТИКИ КВАРЦ – ОРТОКЛАЗ

Попытаемся расчетным путем оценить зависимость смещения эвтектик в наиболее полно изученной нами системе $Q + Or + H_2O$ от кислотности равновесного флюида HCl (при давлении 1 кбар).

Данная система относится к типу с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в расплаве и полным отсутствием твердых растворов. Линии ликвидуса фаз в такой системе описываются, как известно, уравнениями Шредера¹:

$$d \ln a_i = \frac{\Delta H_i^m}{RT^2} dT; \quad (1)$$

¹ В разработке математического аппарата модели принимал участие В.В. Рымашевский.

или, в интегральной форме:

$$\ln a_i = \frac{\Delta H_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_i^m} - \frac{1}{T} \right), \quad (2)$$

где a_i — активность компонента i ; ΔH_i^m — удельная теплота плавления компонента i (в кал/моль) (допускается, что ΔH_i^m не зависит от T); T_i^m — температура плавления компонента i (в °К); R — универсальная газовая постоянная (в кал/град·моль). Переходя от активности к концентрации (мольной доле), имеем:

$$N_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_i^m} - \frac{1}{T} \right) \right\}, \quad (3)$$

где γ_i — коэффициент активности i , или, используя функцию избыточного химического потенциала $\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$:

$$N_i = \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_i^m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\mu_i^E}{RT} \right\}. \quad (4)$$

Для n -компонентной системы эвтектического типа совместное решение уравнений (4) при известных ΔH_i^m и T_i^m дает состав и температуру точки эвтектики:

$$\begin{cases} N_i = \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_i^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_i^E}{RT_e} \right\}, \\ \dots \\ N_n = \exp \left\{ \frac{\Delta H_n^m}{R} \left(\frac{1}{T_n^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_n^E}{RT_e} \right\}, \\ N_i + \dots + N_n \cong 1. \end{cases} \quad (5)$$

Среди компонентов в расплаве, с точки зрения эффекта кислотно-основного взаимодействия, можно выделить три типа компонентов. Предположим, что на вид кривых ликвидуса существенным образом влияет только один "активный" компонент — q (первый тип), а силикатные компоненты могут рассматриваться по отношению друг к другу как "инертные" (второй тип). В этом случае избыточные химические потенциалы этих "инертных" компонентов будут являться функциями только концентрации "активного" компонента, т.е.:

$$\mu_i^E = f(N_q^L). \quad (6)$$

Примем также, что в расплаве присутствует группа (или один) компонентов, не образующих самостоятельные твердые фазы и практически не влияющих на характер взаимодействия "инертных" силикатных компонентов в расплаве ("нейтральные" компоненты). Однако эти компоненты вызывают изменение теплоты и температуры плавления чистых силикатных компонентов, что следует иметь в виду при подстановке значений ΔH_i^m и T_i^m в систему уравнений (5).

Для системы кварц + ортоклаз в присутствии флюида $H_2O + HCl$ "инертными" компонентами являются кварц и ортоклаз, "активным" — HCl (Cl в расплаве) и "нейтральным" — H_2O . Система уравнений Шредера для эвтектической точки данной системы будет иметь вид:

$$\begin{cases} N_Q = \exp \left\{ \frac{\Delta H_Q^m}{R} \left(\frac{1}{T_Q^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_Q^E}{RT_e} \right\}, \\ N_{Or} = \exp \left\{ \frac{\Delta H_{Or}^m}{R} \left(\frac{1}{T_{Or}^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_{Or}^E}{RT_e} \right\}, \\ N_Q + N_{Or} \cong 1. \end{cases} \quad (7)$$

Для решения этой системы уравнений нужны значения теплоты плавления кварца и ортоклаза в водусодержащих расплавах в присутствии HCl при $P = 1$ кбар. Таких данных нет, а имеющиеся табличные значения $\Delta H_{Q,Or}^m$ относятся к сухим расплавам при 1 атм. Поскольку оценить влияние HCl на $\Delta H_{Q,Or}^m$ пока не представляется возможным, в качестве исходных данных мы использовали значения $\Delta H_{Q,Or}^m$ для водусодержащего расплава при 1000 бар, рассчитанные путем решения обратной задачи по уравнениям Шредера для системы $Q + Or + H_2O$. При этом в уравнениях (1) вместо активностей Q и Or брали мольную долю этих компонентов. Расчет осложнялся тем, что в области малых содержаний кварца в данной системе при 1 кбар ортоклаз плавится инконгруэнтно с образованием лейцита. Поэтому температура плавления ортоклаза (T_{Or}^m) фиктивна, и ее значение нельзя измерить. В расчетах использована $T_{Or}^m = 1298,5^\circ\text{K}$, полученная путем экстраполяции ликвидусной кривой ортоклаза к 100% Or . Молекулярный вес ортоклаза брали равным весу формульной единицы $KAlSi_3O_8$, т.е. 278,34.

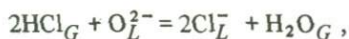
В рамках взятой модели расчета мы сознательно не учитывали влияние HCl на температуру плавления ортоклаза, хотя, как следует из данных Уайли и Таттла [25] по плавлению альбита в присутствии HCl, это влияние может быть значительным. Хотя исключение зависимости T_{Or}^m от концентрации "активного" компонента может до некоторой степени ухудшить согласие расчетных результатов с экспериментальными, однако оно позволяет формализовать и упростить расчетную схему.

Как видно из уравнений (7), в выбранной модели кислотность флюида вызывает смещение эвтектики $Q + Or$ через изменение избыточных химических потенциалов кварца и ортоклаза, т.е. в конечном счете через изменение их коэффициентов активности: $\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$. С другой стороны, принцип кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского выражается как:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^S}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \alpha, \quad (8)$$

где γ_i^S — валовой коэффициент активности основного компонента i , $a_{O^{2-}}$ — активность иона кислорода O^{2-} в расплаве, α — степень диссоциации i [2]. Поскольку кислотность равновесного флюида однозначно определяет кислотность расплава, в принципе безразлично, с какой из этих характеристик связывать смещение эвтектик. Однако предпочтительно, по-видимому, нахождение функциональной зависимости ΔN_i^e и ΔT_e от активности O^{2-} в расплаве, представляющей собой достаточно объективный критерий основности расплавов [1, 6], имея в виду, что эта характеристика не зависит от конкретного носителя кислотных свойств и в этом смысле имеет более общее значение.

Следовательно, возникает задача связать изменение кислотности флюида HCl с изменением pO ($pO = -\lg a_{O^{2-}}$). Для этого рассмотрим реакцию растворения HCl в расплаве. По-видимому, она может быть записана в следующем виде¹:



$$K = \frac{[Cl_L^-]^2 \cdot [H_2O_G]}{[HCl_G]^2 \cdot [O_L^{2-}]},$$

$$\lg [O_L^{2-}] = 2 \lg [Cl_L^-] + \lg [H_2O_G] - 2 \lg [HCl_G] - \lg K, \quad (9)$$

где G , L — соответственно флюидная фаза и расплав, квадратные скобки — активности соответствующих компонентов. Рассматривая расплав (L') при некоторой

¹ Не совсем ясно, удаляется вода из расплава или остается в нем, однако для обсуждаемого вопроса это не имеет значения.

Таблица 3

Исходные данные для расчета ΔpO по уравнению (11)

Концентрация HCl, н.	Содержание Cl в стекле $Q_{39}Or_{61}$		Фугитивность HCl, бар	$\Delta pO = pO_1 - pO_2(3)$
	вес. %	молярная доля		
6	0,180	0,0057	136,6	0
3	0,121	0,0039	70,2	0,235
0,5	0,038	0,0011	13,0	0,693

другой активности HCl (G') и перехода к относительным величинам, получаем:

$$\lg [O_L^{2-}] - \lg [O_{L'}^{2-}] = 2 \lg \frac{[Cl_L^-]}{[Cl_{L'}^-]} + \lg \frac{[H_2O_G]}{[H_2O_{G'}]} - 2 \lg \frac{[HCl_G]}{[HCl_{G'}]} - \lg \frac{K}{K'} \quad (10)$$

Проанализируем уравнение (10). Как следует из величины содержания Cl в наших расплавах (см. рис. 3), активности Cl можно заменить их концентрациями. Для расчета активности (фугитивности) HCl принята модель идеальной смеси реальных газов, коэффициент фугитивности чистой HCl рассчитан по принципу соответственных состояний. Изменением активности H_2O и константы равновесия реакции (9) можно, по-видимому, пренебречь.

Заменяя $\lg [O^{2-}]$ на pO , получим уравнение, дающее зависимость изменения основности расплава от кислотности флюида:

$$\Delta pO = pO_{L'} - pO_L = 2 \left(\lg \frac{C_{Cl}^L}{C_{Cl}^{L'}} - \lg \frac{f_{HCl}}{f'_{HCl}} \right) = 2 \lg \frac{C_{Cl}^L \cdot f'_{HCl}}{C_{Cl}^{L'} \cdot f_{HCl}} \quad (11)$$

Для оценки влияния только растворения Cl на ΔpO необходимо иметь данные о содержании Cl в зависимости от различной кислотности флюида для одного и того же состава расплава (кварц : ортоклаз). Это дает возможность избежать неопределенности, вызываемой изменением основности расплава за счет изменения соотношения "инертных" компонентов расплава. Для этого было наплавлено стекло промежуточного состава $Q_{39}Or_{61}$ ($T \approx 875^\circ C$, $P = 1$ кбар, $\tau = 14$ суток) в атмосфере 0,5, 3 и 6 н. HCl, а затем с помощью микрозонда в нем определяли концентрацию HCl. Исходные данные и результаты расчета по уравнению (11) приведены в табл. 3 и показаны на рис. 8. Зависимость $\Delta pO - f_{HCl}$ экстраполирована с помощью полинома второй степени к $f_{HCl} = 0$, т.е. к pO водусодержащего расплава. Правомерность этой операции основана на том, что водусодержащий расплав имеет некоторую конечную, вполне определенную $a_{O^{2-}}$. В настоящее время имеются или рассчитаны нами следующие данные по температурам и теплотам плавления кварца и ортоклаза:

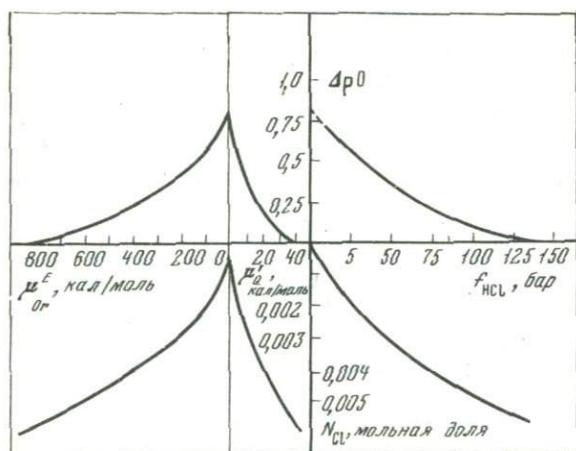
	ΔH^m , кал/моль	T^m , °K
Кварц	1894	1488*
Ортоклаз	17995	1298,5

* По [22], остальные значения рассчитаны нами.

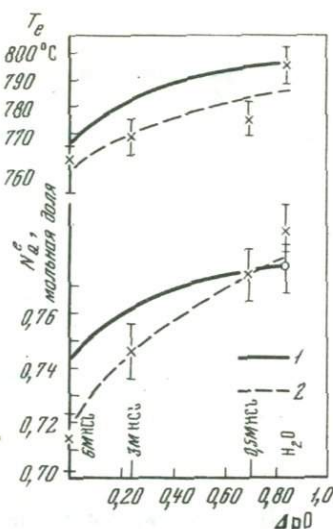
По уравнению (4) вычислены значения μ_Q^E и μ_{Or}^E для системы $Q + Or + H_2O + 3н. HCl$: 36,7 и $-725,7$ кал/моль соответственно. Далее, пользуясь однопараметрическим разложением в ряд Маргулеса [5] и величиной содержания Cl в стекле состава $Q_{38,75}Or_{61,25}$ (см. табл. 1), определяли коэффициенты Q :

$$\mu_i^E = Q \cdot N_{Cl}^2;$$

$$Q^Q = 1\,258\,573,4 \text{ кал/моль}; \quad Q^{Or} = -24\,886\,831,3 \text{ кал/моль}.$$



Р и с. 8. Диаграмма, связывающая расчетные зависимости $\Delta pO - f_{HCl}^L, f_{HCl}^L - N_{Cl}^L, N_{Cl}^L - \mu_{Q,Or}^E$, $\mu_{Q,Or}^E - \Delta pO$



Р и с. 9. Зависимость состава и температуры эвтектики кварц + ортоклаз по расчетным (1) и экспериментальным (2) данным

Затем, допуская, что коэффициенты Q для данного диапазона температур постоянны, графически находили для различных значений N_{Cl}^L соответствующие значения $\mu_{Q,Or}^E$; таким образом была выявлена зависимость $\mu_{Q,Or}^E$ от ΔpO (см. рис. 8).

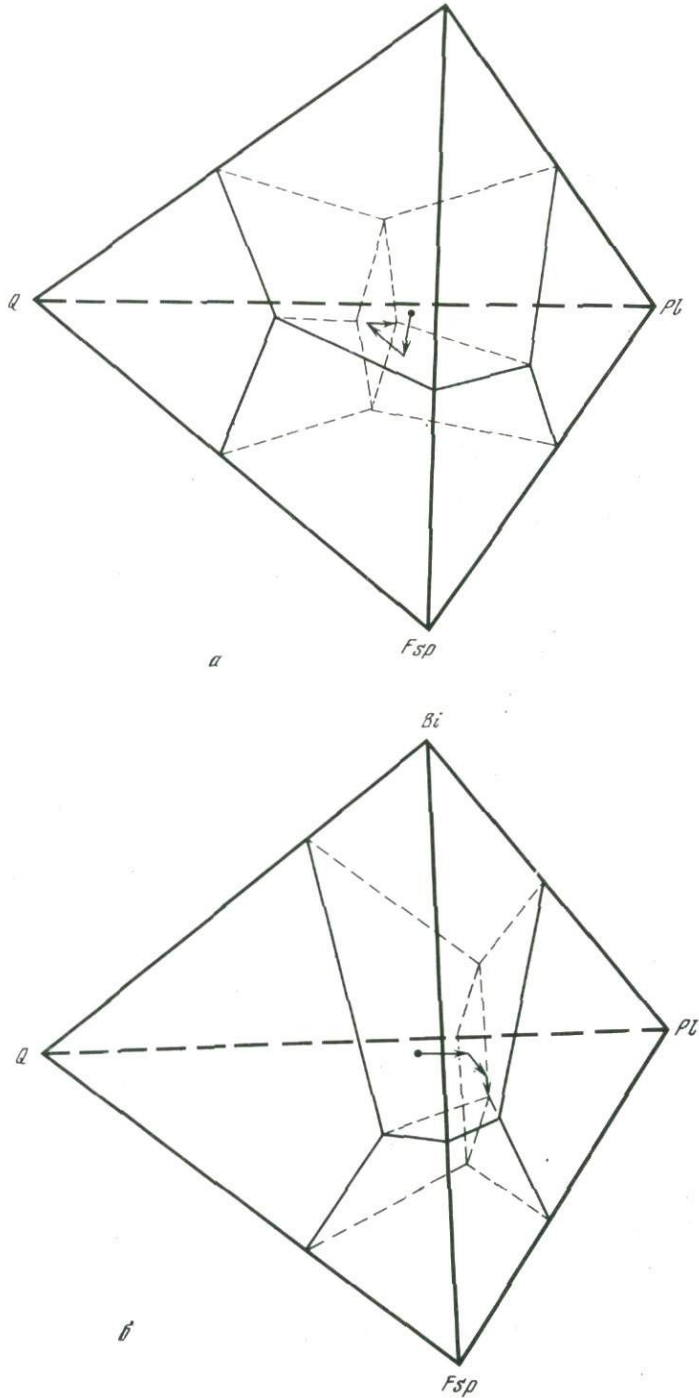
Далее, подставляя в уравнение (7) различные $\mu_{Q,Or}^E$, определили $N_{Q(Or)}^E$ и T_e . Полученные таким способом расчетные зависимости состава и температуры кварц-ортоклазовой эвтектики от основности расплава, выраженной через обобщенный параметр ΔpO , показаны на рис. 9 в сравнении с результатами экспериментов.

Между расчетной и экспериментальной кривыми имеется качественное согласие, однако при увеличении концентрации HCl в растворе расчетная кривая все дальше отходит от экспериментальной. Такое расхождение может быть обусловлено как недостаточной точностью заложенных в расчет исходных данных (T_{Or}^m , $\Delta H_{Q,Or}^m$) и некорректностью некоторых допущений (неучет влияния HCl на T_{Or}^m , зависимость Q от T и др.), так и неучетом вклада в изменение основности расплава соотношения инертных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментов в модельных системах качественно хорошо согласуются с принципом Д.С. Коржинского, и смещения эвтектики могут быть описаны формально системой уравнений.

Остановимся на вопросе проявления фактора кислотно-основного взаимодействия в природных объектах. С этой точки зрения интересны результаты упомянутой работы Фон Платена [19]. Он провел кристаллизацию обсидиана в условиях равновесия с различными флюидами при 2 кбар. В табл. 4 приведены полученные им результаты. Изменение кислотности флюида приводит к изменению порядка кристаллизации минералов, т.е. и в такой сложной природной системе, какой является обсидиан, изменение коэффициентов активности компонентов благодаря кислотно-основному взаимодействию привело к значитель-



Р и с. 10. Схематическая диаграмма изменения последовательности выделения фаз при кристаллизации обсидиана (система $Q + Or + Pl + Bi$) при различной кислотности флюида (построена по экспериментальным данным Фон Платена [19]).

a — H_2O и 0,5 н. раствор NH_3 ; b — 0,5 н. растворы HF и HCl

Таблица 4

Влияние состава равновесного раствора на порядок выделения фаз при кристаллизации обсидиана и на температуру эвтектики [19]

Состав раствора	Порядок выделения фаз	Температура эвтектики, °С
0,5 M NH ₃	<i>Mt - Fsp - Q - Pl</i>	690
H ₂ O	<i>(Mt) - Bi - Fsp - Q - Pl</i>	675
0,5 M HF	<i>Q - Pl - Bi - Fsp</i>	640
0,5 M HCl	<i>Q - Pl - Bi - Fsp</i>	665

ному изменению полей (вернее, объемов в четверной системе) кристаллизации всех компонентов. Из сравнения порядка кристаллизации в кислых растворах, с одной стороны, и в H₂O и растворе NH₃ — с другой, следует, что добавление HCl (HF) привело, как и в изученной модельной системе, к расширению полей *Q* и *Pl* (кислотных компонентов) и сокращению полей *Bi* и *Fsp* (основных).

Это иллюстрируется рис. 10, где схематично показано смещение эвтектик и котектик и вызванное этим изменение путей кристаллизации одного и того же обсидианового расплава. В отношении температуры эвтектики наблюдается такая же картина, как и в наших модельных опытах: добавление кислот снижает, а добавление NH₃ — повышает T_e . Существенно смещается состав эвтектики. Например, если считать систему в первом приближении трехкомпонентной и пренебречь *Bi* (сумма $Q + Pl + Fsp = 100\%$), то результаты Фон Платена позволяют подсчитать состав эвтектики: для NH₃ — 38,3 вес. % *Q*, 31,9% *Pl*, 29,8% *Fsp*; для HCl — 31,2, 20,0, 48,8 соответственно. Следовательно, состав эвтектики по содержанию *Fsp* изменяется в диапазоне почти 20% по *Q* и по *Pl* — порядка 10%. Значит, только одно колебание кислотности взаимодействующего с расплавом флюида может вызвать определенное многообразие состава эвтектических гранитов. Заметим, что Фон Платен, проведя опыты по кристаллизации обсидиана при различных растворах и при разных соотношениях *Ab*: *An*, не интерпретировал свои результаты с позиций кислотно-основного взаимодействия. Фактически им воспроизведено регулирование кислотности системы путем изменения pH флюида и валового состава системы, и результаты прекрасно согласуются с гипотезой Д.С. Коржинского и с описанными здесь опытами в модельной системе.

Что же касается биотита в гранитоидах, то результаты изучения тройной системы *Q + Or + Bi* в присутствии воды указывают на существование эвтектики, содержащей примерно 7 вес. % *Bi* (в присутствии кислых растворов содержание *Bi* должно было бы еще возрасти). Действительно, содержание *Bi* в нормальных гранитах близко к найденной нами величине в системе *Q + Or + Bi*.

Поскольку в настоящее время не вызывает сомнения, что гранитоиды имеют эвтектический состав, то *Bi* (или другой минерал группы мафических) является обязательным компонентом таких пород. Наоборот, можно утверждать, вслед за Д.С. Коржинским [1, 3], что аляскитовые граниты не являются эвтектическими и образуются в результате дебазификации более основных расплавов кислыми растворами (сквозьмагматическими).

Таким образом, взаимодействие флюида с расплавом может в значительной мере определять минеральный состав кристаллизующихся пород. При этом следует учитывать сложность и неоднозначность механизма такого взаимодействия. С одной стороны, флюид, проходящий через расплав, может экстрагировать из него отдельные компоненты, производя дебазификацию магмы; с другой — задавать режим вполне подвижных компонентов, регулирующих основность расплава. Проблема заключается также в том, что летучие, как правило, не фиксируются в конечных продуктах кристаллизации (породах), и поэтому расшифровка механизма их воздействия и роли в формировании пород разного состава весьма сложна и требует разностороннего экспериментального моделирования.

1. Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность при магматических процессах. — В кн.: Международный геологический конгресс. XXI сессия. Доклады сов. геологов. Проблема 14. Гранито-гнейсы. Киев, 1960.
2. Коржинский Д.С. Вывод термодинамических потенциалов открытых систем с внешне задаваемыми кислотностью и восстановленностью. — В кн.: Проблемы геохимии. М., "Наука", 1965.
3. Коржинский Д.С. Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме. — В кн.: Международный геологический конгресс. XXIII сессия. Доклады сов. геологов. М., "Наука", 1968.
4. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. I. Методика и результаты изучения эвтектики кварц + ортоклаз при различной кислотности равновесного флюида. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М., "Наука", 1976.
5. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М., "Наука", 1975.
6. Эпельбаум М.Б. Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водосодержащих расплавов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. М., "Наука", 1974.
7. Büsch W., Schneider G., Mehnert K.R. Initial melting at grain boundaries. Pt II. Melting in rocks of granodioritic, quartz-dioritic and tonalitic composition. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1974, 345–370.
8. Goranson R.W. Silicate – water systems: phase equilibria in the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--H}_2\text{O}$, systems at high temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1938, 35A, ser. 5, 71–91.
9. James R.S., Hamilton D.L. Phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--SiO}_2$ at 1 kilobar water vapour pressure. — Contr. Miner. Petrol., 1969, 21, 111–141.
10. Kilinc I.A., Burnham C.W. Partitioning of chlorine between a silicate melt and co-existing aqueous phase from 2 to 8 kilobars. — Econ. Geol., 1972, 67, N 2.
11. Khabe W. Reaktionen des biotits bei der anatexis. — Geol. Jahrb., 1970, 88, 355–372.
12. Khabe W. Anatexis von quarz-plagioklasbiotit-metamorphiten. — Geol. Jahrb., 1970, 89, 1–31.
13. Kushiro I. Regularities in the shift of liquidus boundaries in silicate systems and their significance in magma genesis. — Carnegie Inst. Wash., 1973, Yearb. 72.
14. Kushiro I. On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. — Amer. J. Sci., 1975, 275, 411–431.
15. Lambert I.B., Robertson J.K., Wyllie P.J. Melting reactions in the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ to 18,5 kilobars. — Amer. J. Sci., 1969, 267, 609–626.
16. Mehnert K.R., Büsch W. Dioritbildung durch remobilisation. — Tschermarks Miner. Petr. Mitt., 1966, 11, 246–265.
17. Piwinski A.J. Experimental studies of igneous rocks series, central Sierra Nevada batholith, California, pt II. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1973, 193–215.
18. Piwinski A.J., Wyllie P.J. Experimental studies of igneous rocks series: a zoned pluton in the Wallowa batholith. Oregon. — J. Geol., 1968, 76, 205–234.
19. Platen H., von. Kristallisation granitischer Schmelzen. — Contr. Miner. Petrol., 1965, 11, 334–381.
20. Shaw H.R. The four-phase curve sanidine-quartz-liquid-gas between 500 and 4000 bars. — Amer. Miner., 1963, 48, N 7–8.
21. Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. — Mem. Geol. Soc. Amer., 1958, 74.
22. Tuttle O.F., England J.L. Preliminary report on the system $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1955, 66, 149–152.
23. Winkler H.G.F., Lindemann W. The system $\text{Qz--Or--An--H}_2\text{O}$ within the granitic system $\text{Qz--Or--Ab--An--H}_2\text{O}$. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1972, 49–61.
24. Wones D.R., Eugster H.P. Stability of biotite: experiment, theory, and application. — Amer. Miner., 1965, 50, 1228–1272.
25. Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Pt III. The effects of SO_3 , P_2O_5 , HCl and Li_2O , in addition to H_2O , on the melting temperatures of albite and granite. — Amer. J. Sci., 1964, 262, 930–939.

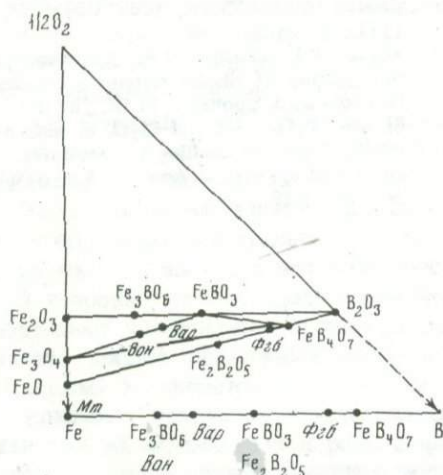
СИНТЕЗ И УСЛОВИЯ СТАБИЛЬНОСТИ БОРАТОВ ЖЕЛЕЗА

Условия синтеза и стабильности боратов железа нами изучены в сухой системе $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре $300-700^\circ\text{C}$ и фиксированном давлении кислорода. Использован метод кислородных буферов в двойных ампулах [16, 6]. Общее давление задавалось водой ($P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$), находящейся вместе с буферной смесью во внешней золотой ампуле.

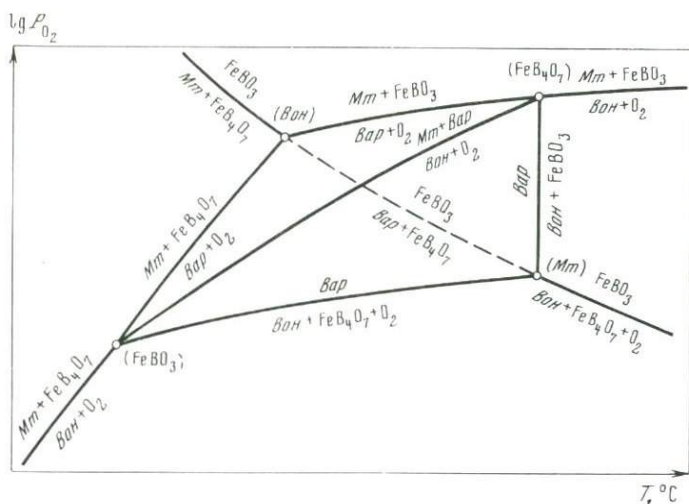
В процессе опыта получены следующие синтетические фазы: вонсенит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$, Fe-аналог варвикита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_4$, Fe-аналог суанита $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$, тетраборат железа FeB_4O_7 , моноборат железа FeBO_3 , феррогидроборатит $\text{Fe}_6\text{B}_{14}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$, изредка Fe_3BO_6 и повсеместно тот или другой окисел железа в зависимости от окислительно-восстановительных условий опыта. Наличие феррогидроборатита, т.е. фазы, содержащей воду, можно объяснить проникновением атомов водорода при восстановлении исходной навески в платиновую ампулу из обводненной буферной смеси, находящейся в золотой ампуле.

На прямую линию Fe-B (рис. 1) спроектированы из вершины треугольника (O_2) составы полученных фаз синтетических боратов. Точки фаз Fe_3BO_6 и вонсенита совпадают. Однако поля стабильности вонсенита и Fe_3BO_6 характеризуются различными окислительно-восстановительными условиями: $\text{Fe}_3\text{BO}_5 + 0,5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{BO}_6$. Их граница на графике $\lg P_{\text{O}_2} - T$ проходит в области между буферами $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ и NiO-Ni. В одну точку на линии Fe-B попадают также FeBO_3 и Fe-аналог суанита $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$, поля стабильности которых граничат в области буферов, более восстановительных, чем NiO-Ni: $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 0,5\text{O}_2 = 2\text{FeBO}_3$.

В поле устойчивости вонсенита и FeBO_3 , в изобарических условиях нашего эксперимента ($P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм} = \text{const}$), мы имеем четыре независимых параметра: два экстенсивных (массы или числа молей Fe и B) и два интенсивных (T и P_{O_2}). В невариантных точках на графике $\lg P_{\text{O}_2} - T$ в этом случае будет четыре фазы, на моновариантной кривой — три фазы и в поле — две фазы. В рассматриваемых окислительно-восстановительных условиях в процессе опытов устойчивы вонсенит, Fe-варвикит, магнетит, моноборат FeBO_3 и тетраборат FeB_4O_7 . Равновесные отношения между этими пятью минералами показаны на качественной диаграмме $T - \lg P_{\text{O}_2}$ (рис. 2), на которой нанесены невариантные точки минеральных ассоциаций этой системы. Между центрами четырех пучков выделяется поле стабильности Fe-варвикита, ограниченное линиями его равновесия с другими минералами пятиминеральной ассоциации.



Р и с. 1. Состав и соотношение боратов железа на треугольной диаграмме Fe - B - $1/2 \text{O}_2$ и проекция их составов на основание Fe - B



Р и с. 2. Качественная диаграмма $\lg P_{O_2} - T$ с моновариантными линиями равновесий в пятиминеральной ассоциации боратов железа

Равновесия безварвикитового пучка расположены за пределами поля стабильности варвикита.

Линия разложения вонсенита делит поле стабильности Fe-варвикита на вонсенитовую и безвонсенитовые ассоциации. Моноборат трехвалентного железа устойчив в условиях высокой температуры и высокого давления O_2 , в то время как тетраборат устойчив в более низкотемпературных условиях и в более восстановительной среде.

Экспериментальное изучение положения показанных моновариантных линий, ограничивающих поля стабильности вонсенита, Fe-варвикита и других фаз, является конечной задачей наших исследований этой пятиминеральной ассоциации. Настоящая статья ограничивается результатами предварительных исследований по синтезу и условиям образования синтетических боратов железа в условиях фиксированного давления кислорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты по изучению условий образования и стабильности боратов железа проводили в безводных условиях во избежание появления водных фаз, таких как $FeB_4O_7 \cdot 0,8H_2O$, железистый аналог ашарита $Fe_2B_2O_5 \cdot H_2O$ [3, 9], $Fe_6B_{14}O_{27} \cdot H_2O$ [4], $FeBO_3 \cdot n H_2O$ [2]. Платиновую ампулу наполняли смесью химически чистых FeO и B_2O_3 в соотношениях 3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4. Смесью тщательно, но довольно быстро перемешивали во избежание обводнения B_2O_3 за счет поглощения воды из воздуха и загружали в ампулу, которую сразу зажимали и запаивали. Несколько таких платиновых ампул помещали в один автоклав вместе с буферной смесью и водой, рассчитанной по коэффициенту заполнения для давления 1000 атм и данной температуры. Иногда платиновую ампулу помещали в золотую ампулу вместе с буферной смесью и рассчитанным количеством воды, а запаянные золотые ампулы ставили в автоклав. Автоклавы, изготовленные из сплава ЭИ-929 или ЭИ-437Б, помещали в вертикальные электрические печи, имеющие в качестве нагревателя две нихромовые обмотки. Температуру регистрировали с помощью двух хромель-алюмелевых термопар, помещенных в вертикальные карманы автоклавов, на электронном потенциометре ЭПП-09, с точностью $\pm 5^\circ C$. Эксперименты вели при температурах 300, 350, 400, 420, 450, 500, 600 и $700^\circ C$ с использованием методики кислородных буферов. Помещая в автоклаве или в золотых ампулах среди определенной буферной смеси запаянные ампулы из

Таблица 1

Данные опытов по синтезу и стабильности безводных боратов железа из смеси $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $P_{\text{общ}} = 1000$ атм

№ опыта	Буферная смесь	$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность, час	Результаты опытов
1275	$4\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	700	196	<i>Вар</i> , FeV_4O_7
1276	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$	700	196	<i>Вон</i> , <i>Вар</i> , <i>Фгб</i>
851	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$	700	216	FeVO_3 , Fe_3VO_6 , <i>Гем</i>
872	$\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$	700	168	FeV_4O_7 , <i>Вар</i>
1277	$\text{NiO}-\text{Ni}$	700	196	<i>Вон</i> , <i>Мт</i>
1278	$\text{FeO}-\text{Fe}$	700	196	<i>Фгб</i> , <i>Вон</i>
847	$\text{MnO}-4\text{Mn}$	700	144	<i>Фгб</i> , <i>Вон</i>
868	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$	700	168	<i>Фгб</i> , FeV_4O_7
2170	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	600	318	<i>Вар</i> , <i>Мт</i>
1064	$9\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	600	336	<i>Вар</i> , FeV_4O_7
2168	$4\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$	600	318	<i>Вар</i> , <i>Мт</i>
1974	$4\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$	600	465	<i>Вар</i> , <i>Мт</i>
1063	$\text{NiO}-\text{Ni}$	600	336	<i>Вар</i> , FeV_4O_7 , <i>Мт</i>
2169	<i>Мт + Кв + Фа</i>	600	318	<i>Вон</i> , <i>Фгб</i>
1065	$\text{FeO}-9\text{Fe}$	600	336	FeV_4O_7 , <i>Фгб</i> , FeO
1931	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	500	889	FeVO_3 ; <i>Гем</i>
1062	$\text{NiO}-\text{Ni}$	500	599	<i>Мт</i> , <i>Вон</i>
1072	$\text{FeO}-\text{Fe}$	500	720	<i>Мт</i> , <i>Вон</i>
2187	В медной ампуле	420	2808	<i>Мт</i> , FeV_4O_7
1192	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	400	1824	<i>Мт</i> , FeV_4O_7 , FeVO_3
1006	$4\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	400	911	<i>Вон</i> , <i>Мт</i>
1191	$\text{NiO}-\text{Ni}$	400	1824	<i>Мт</i> , FeV_4O_7
1007	$\text{FeO}-\text{Fe}$	400	911	<i>Вон</i> , <i>Фгб</i>

Примечание. Приняты следующие условные обозначения: *Вар*— Fe -варвикит; *Вон*—вонсенит; *Гем*—гематит; *Кв*—кварц; *Мт*—магнетит; *Фа*—фаялит; *Фгб*—феррогидроборатит.

металла, способного пропускать водород, например из платины, мы создаем в платиновой ампуле, содержащей исследуемую навеску, постоянное давление кислорода, которое изменяется только при качественном изменении состава буферной смеси. Водород, проникающий через платиновую мембрану в ту или другую сторону, уравнивает давление водорода и кислорода в обеих средах. В проведенных опытах использованы следующие буферные смеси: $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{NiO}-\text{Ni}$, *Мт + Кв + Фа*, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}$, $\text{FeO}-\text{Fe}$, $\text{MnO}-\text{Mn}$. Количество буферной смеси, помещаемой вместе с запаянной платиновой ампулой в золотую ампулу, составляет 200–300 мг, а помещаемой в автоклав — до 10 г. Продолжительность опытов 144–1824 час. После опыта автоклавы сразу закачивали в проточной воде до комнатной температуры. Послеопытный материал, извлеченный из платиновых ампул, представляющий собой сплавленный черный или буроватый материал, дробили, промывали в кипящей воде от остатков V_2O_3 и просушивали. Диагностику твердых фаз проводили с помощью оптических и рентгеновских методов исследования. Под бинокляром отбирали мономинеральные пробы для рентгенометрических и химических анализов. Отдельные крупные кристаллы изучены методом монокристалльной съемки. Результаты опытов для исходной навески состава $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 1; они подтверждают предложенную качественную схему на рис. 2.

Вонсенит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{VO}_5$ — борат, содержащий железо в обеих степенях окисления, распространен в природе сравнительно широко, хотя при этом в его составе почти всегда присутствует некоторое количество магния. Состав одного из самых железистых природных вонсенитов приведен Леонардом и Влайсидисом [18] для минерала из магнетитового месторождения Джайвилл, штат Нью-Йорк, с содержанием всего 0,56% MgO. Вонсенит составляет 36% в магнетитовых рудах, что определено по содержанию в магнетитовой зоне 4,8% B_2O_3 . Вонсенит черный, зернистый, с металлическим до алмазного блеском, неразличим в ассоциации с магнетитом. Для него характерна ассоциация с биотитом, темным клиноамфиболом, салитом и гиперстеном. Состав и свойства его приведены в табл. 2. Менее железистые вонсениты встречаются чаще, преимущественно в известковых скарпах, наложенных на магнезиальные, в ассоциации с известково-железистыми силикатами — андрадитом, ильваитом, пироксеном, везувианом, турмалином, магнетитом, роговой обманкой, кальцитом [10]. Наиболее характерен для природного вонсенита призматический габитус кристаллов, часто слагающих радиально-лучистые агрегаты.

В продуктах синтеза боратов железа вонсенит встречается наиболее часто и изучен наиболее полно, он получен как из расплава, так и гидротермальным путем [5, 12, 15, 1, 3]. Для синтетического вонсенита Берю и др. [15] привели следующие константы: $a - 9,44$; $b - 12,26$; $c - 3,065 \text{ \AA}$; $V = 354,7 \text{ \AA}^3$; удельный вес $4,808 \text{ см}^3$; $\alpha = 104^\circ 43'$; $a : b : c = 0,77 : 1,0 : 0,25$; пространственная группа $D_{2h}^9 - Pbam$. В табл. 2 приведены результаты химических анализов не только природного, но и синтетического вонсенита.

Таблица 2

Состав и структура вонсенита

Окислы	Природный вонсенит		Синтетический вонсенит		
	1	2	3	4	5
TiO ₂	0,13				
Al ₂ O ₃	1,48				
B ₂ O ₃	13,37	14,12	13,454	13,23	16,72
Fe ₂ O ₃	30,14	34,82	30,872	32,28	29,46
FeO	54,04	39,75	55,674	53,90	53,82
MgO	0,56	10,71			
MnO	0,28				
Сумма	100,00	99,40	100,00	99,41	100,00
Уд. вес	4,77	4,24	4,808		
a_0	9,47	9,73	9,44		
b_0	12,31	12,35	12,26		
c_0	3,07	3,05	3,065		
$V, \text{ \AA}^3$	257,89				

1 — природный вонсенит из магнетитового месторождения Джайвилл (США) в ассоциации с биотитом, клиноамфиболом, салитом, гиперстеном [18], рассчитанная формула $(\text{Fe}_{1,92}^{2+} \cdot \text{Mn}_{0,01} \cdot \text{Mg}_{0,04}) (\text{Fe}_{0,96}^{3+} \cdot \text{Al}_{0,07} \cdot \text{Ti}_{0,04}) \text{B}_{0,98} \text{O}_5$; 2 — вонсенит из Риверсайд, Калифорния [19], $8(\text{Fe}_{0,625}^{2+} \cdot \text{Mg}_{0,375}) \text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; 3 — теоретический состав синтетического вонсенита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [15]; 4 — синтетический вонсенит [4], рассчитанная формула $\text{Fe}_{1,95}^{2+} \cdot \text{Fe}_{1,05}^{3+} \text{B}_{0,99} \text{O}_5$; 5 — синтетический вонсенит, пр. 1269-к, химическая лаборатория ИЭМ АН СССР, аналитик Т.А. Десятова, содержание B_2O_3 определено по разности, рассчитанная формула $\text{Fe}_{1,88}^{2+} \cdot \text{Fe}_{0,92}^{3+} \text{B}_{1,16} \text{O}_5$.

Синтетический вонсенит образуется в сухой системе $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 300–700°C в широком диапазоне концентрации бора; наиболее хорошие пробы получены из смесей с отношением $\text{FeO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 3:1$ и $2:1$. Вонсенит образуется в виде черных непрозрачных призматических зерен, которые в тонких сечениях просвечивают и плеохроируют в красновато-коричневых тонах; угасание 0° , удлинение положительное. Блеск призматических зерен от смолистого до зеркального. Призмы образуют радиально-лучистые агрегаты. Размер отдельных призм от $0,01 \times 0,2$ до $0,02 \times 0,3$ мм, реже больше. Главные линии порошкограммы: 2,58; 5,16; 2,18; 2,37; 1,93. Вонсенит синтезируется в широких пределах окислительно-восстановительных условий, однако поле его устойчивости по сравнению с полем стабильности магнетита несколько смещено в область с более восстановительными условиями. В наиболее окислительных условиях поле вонсенита ограничивается областью устойчивости Fe_3BO_6 .

Борат $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_4$ является железистым аналогом варвикита (Mg, Fe)₃· $\text{Ti}(\text{BO})_3\text{O}_2$. Химических анализов природного варвикита мало, некоторые приведены в работах А.А. Маракушева и др. [7, 8], Н.Н. Перцева [10]. В природных минералах, по данным табл. 3, содержание (в вес. %): TiO_2 9,02–22,14; MgO 29,02–39,66; FeO 3,32–10,41; Fe_2O_3 5,41–17,90, что свидетельствует о возможности еще более широкого изоморфизма. Рентгенограммы природного варвикита приведены в табл. 4.

Железистый синтетический аналог варвикита впервые получен Берто и др. [15] из расплава при 900°C в виде монокристаллов состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO}$. Его кристаллохимическая структура [14] аналогична структуре природного варвикита (см. табл. 3). Путем гидротермального синтеза Fe-аналог варвикита получен из смеси щавелевой кислоты и окиси железа при 500°C в виде призматических черных кристаллов [4, 9], плеохроирующих от темно-коричневого по n_p до светло-желтого по n_g . Его химический состав и рентгенограмма приведены соответственно в табл. 3 и 4.

Нами Fe-варвикит получен в сухой системе $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$, преимущественно из смесей с соотношением (4:1)–(1:2), в ассоциации с FeB_4O_7 , вонсенитом, феррогидроборатом, при температуре 700, 600 и 500°C, в окислительно-восстановительных условиях существования буферов $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{NiO}-\text{Ni}$ (см. табл. 1). Кроме того, синтез Fe-варвикита проводили из смеси $\text{FeO} + 20$ -моляльный раствор H_3BO_3 в платиновой ампуле, помещенной в золотую вместе с буферной смесью $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$. Этим методом при 550°C и $P_{\text{общ}} = 1000$ атм получены наиболее крупные черные призматические монокристаллы с продольной штриховкой на гранях, размером до $0,3 \times 0,1 \times 0,1$ мм, с хорошей спайностью, вдоль которой они раскалываются на тонкие пластинки с зеркально-металлическим блеском. Химический состав этой пробы (1790-к) приведен в табл. 3. Дифрактограмма синтетического Fe-варвикита (пр. 3377-к, исходная смесь $4\text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $T = 600^\circ\text{C}$, буфер $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$) помещена в табл. 4.

Поле стабильности Fe-варвикита на качественной диаграмме $\lg P_{\text{O}_2} - T$ ограничено следующими моновариантными линиями (см. рис. 2): $3\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_4 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{FeBO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, т.е. $3\text{Var} + 0,5\text{O}_2 = 3\text{FeBO}_3 + \text{Mt}$; $12\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_4 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{FeB}_4\text{O}_7 + 7\text{Fe}_3\text{O}_4$, т.е. $12\text{Var} + 0,5\text{O}_2 = 3\text{FeB}_4\text{O}_7 + 7\text{Mt}$; $7\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+} \cdot \text{BO}_5 + \text{FeB}_4\text{O}_7 + \text{O}_2 = 11\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_4$, т.е. $7\text{Вон} + \text{FeB}_4\text{O}_7 + \text{O}_2 = 11\text{Var}$; $2\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}\text{BO}_4 = \text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5 + \text{FeBO}_3$, т.е. $2\text{Var} = \text{Вон} + \text{FeBO}_3$. Это поле по сравнению с полем вонсенита несколько сдвинуто в более окислительную область.

Тетраборат FeB_4O_7 природных аналогов не имеет, кроме водных тетраборатов натрия (бура, тинкалконит): синтетически полученные тетрабораты Fe, Mg, Ca и др. изоструктурны и имеют близкие параметры кристаллической решетки. Впервые FeB_4O_7 получен из расплава в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре 600–700°C в виде бесцветных кристаллов дендритовидных скелетных форм с $n_g = 1,65$, $n_p = 1,617$; угол оптических осей –32; теоретическая формула $\text{FeO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [5]. Гидротермальным синтезом FeB_4O_7 получен в интервале тем-

Таблица 3

Химический состав и свойства природного варвикита и синтетического Fe-варвикита

Окислы	1	2	3	4	5
SiO ₂	0,25	1,12	—	—	—
TiO ₂	22,14	9,02	—	—	—
B ₂ O ₃	23,80	23,03	18,65	17,48	18,95
Al ₂ O ₃	4,60	8,67	—	—	—
Fe ₂ O ₃	5,41	17,90	42,78	48,05	47,19
FeO	3,32	10,41	38,57	34,40	31,94
MnO	сл.	0,27	—	—	—
MgO	39,66	29,02	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,00	0,13	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,67	—	—	—	—
П.л.п.	—	0,22	—	—	—
Сумма	99,85	99,79	100,00	99,93	98,08
Уд.вес	3,40	3,572	4,454	—	—
<i>n_g</i>	—	—	—	—	—
<i>n_m</i>	—	1,827	—	—	—
<i>n_p</i>	1,800	1,808	—	—	—
2 <i>V</i> , °	—	+55	—	—	—
<i>a</i> , Å	—	9,20	9,243	—	—
<i>b</i> , Å	—	9,45	9,468	—	—
<i>c</i> , Å	—	3,01	3,158	—	—

1 — гигантокристаллический варвикит из ассоциации со шпинелью в гнездах доломитового мрамора, обр. Э-763, Чхьянгхчен, Корея [7], рассчитанная формула $Mg_{2,56}Fe_{0,60} \cdot Ti_{0,95}B_{1,96}O_8$, удельный вес — по Н.Н. Перцову [10]; 2 — варвикит из шпинель-форстеритового скарна, обр. 8095, Алданский щит [10], формула $Mg_{2,07}Fe_{0,43}^{2+}Fe_{0,68}^{3+}Ti_{0,34} \cdot Al_{0,51}B_2O_8$, оптические свойства для варвикита Алданского щита — по Л.И. Шабину и Н.Н. Перцеву [11], параметры кристаллической решетки рассчитаны Такеучи и др. [20] для варвикита из Эденвилла (США), имеющего $n_g = 1,830$, $n_m = 1,810$, $n_p = 1,808$; 3 — синтетический Fe-варвикит с теоретическим составом $Fe_2O_3 \cdot 2FeO \cdot B_2O_3$ [15], параметры решетки рассчитаны Берто [14]; 4 — синтетический Fe-варвикит [9], формула $Fe_{0,90}^{2+}Fe_{1,12}^{3+} \cdot B_{0,95}O_4$; 5 — синтетический Fe-варвикит, пр. 1790-к, химическая лаборатория ИЭМ АН СССР, аналитик Т.А. Десятова, формула $Fe_{0,85}^{2+}Fe_{1,10}^{3+}BO_4$.

ператур 250–700°C в виде короткостолбчатых и призматических кристаллов розового или желто-оранжевого цвета с $n_g = 1,647$, $n_p = 1,607$ (везде $\pm 0,002$); удельный вес 2,94 [4, 9]. Эта фаза получена нами в сухой системе FeO–B₂O₃ в опытах с отношением FeO : B₂O₃ (2 : 1) – (1 : 2) в условиях устойчивости буферов с широким диапазоном давления кислорода, в температурном интервале 400–700°C (см. табл. 1). Форма кристаллов изометричная, в виде призматических пластинок, иногда дипирамидальных, в разрезе шестиугольных. Кристаллы бесцветные, слабо зеленовато-желтоватые, удлинение отрицательное; угол угасания 0°; $n_g = 1,653$, $n_m = 1,640$, $n_p = 1,617$ (везде $\pm 0,002$). На дифрактограмме выделяются следующие главные линии (*d/n*, Å): 5,28 – 4,12 – 2,50 – 2,24 – 1,94 – 3,16 – 3,49 – 3,66.

FeBO₃ борат со структурой кальцита впервые получен плавлением в платиновой пробирке порошковой смеси Fe₂O₃, Ga₂O₃, B₂O₃, взятой в отношении 1 : 1 : 5, при 1200°C с последующим прокаливанием при 900°C во избежание раз-

Таблица 4

Рентгенограммы природного варвикита и синтетического Fe-варвикита

1		2*		3		4	
<i>I</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>I</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>I</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>I</i>	<i>d/n</i> , Å
6	6,16	7	6,48	2	6,61	6	6,58
2	4,23	4	4,59	1	4,70	1	4,60
3	3,57	7	4,16			8	4,18
		4	3,24			1	3,26
4	3,07			5	3,00		
3	2,97	8	2,94			8	2,96
2	2,84	8	2,83	1	2,89	1	2,85
				9	2,65		
				10	2,62	10	2,61
10	2,56	10	2,59	2	2,56	10	2,59
		5	2,47	1	2,33	1	2,31
		4	2,29	3	2,26	2	2,23
2	2,20	6	2,19			1	2,19
		5	2,17	2	2,18	1	2,16
2	2,10	7	2,12	4	2,11		
		9	2,08			2	2,09
4	1,98	9	1,97	3	2,02	2	2,00
				4	1,859		
1	1,83	7	1,83	3	1,829	2	1,84
		4	1,805				
4	1,79	9	1,78			1	1,78
		4	1,752			1	1,74
		4	1,732				
		4	1,702				
		4	1,649	4	1,620		
6	1,600	2	1,601	4	1,606	2	1,60
		9	1,587	3	1,558	2	1,59
		4	1,573				
4	1,547	8	1,546	3	1,526	1	1,54
4	1,505	9	1,497			1	1,51
		4	1,42				
		4	1,392	5	1,399		
4	1,38	9	1,375	3	1,365		
4	1,325	8	1,324				
				3	1,281		
		7	1,264	1	1,03		
				1	1,115		
				0,5	1,099		
				3	1,076		
				5	1,052		

* Дифрактограмма сокращена.

1-2 - варвикит: 1 - Чхейнххен, Корея [7, 8], 2 - Алданский шит, обр. 8095 [10]; 3-4 - синтетический Fe-варвикит; 3 - по [9], 4 - пр. 3377-ж.

ложения боратов на окислы [13]. После кипячения смеси в 6 н. HNO_3 выделились желтовато-зеленые гексагональные пластинки $\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{BO}_3$ диаметром до нескольких миллиметров. Основные значения d/n (в Å): 2,67 - 3,49 - 1,66 - 2,07 - 1,64.

Гидротермально этот борат получен в автоклаве в интервале 200-400°C из смеси $\gamma\text{-FeO}(\text{OH}) + \text{H}_3\text{BO}_3$ в отношении 1 : 4 [17], а также в интервале 250-

600°C из синтетической фазы состава $\text{Fe}_6\text{V}_{14}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{VO}_3$, в виде зеленых, очень магнитных кристаллов, рентгенограмма которых совпадает с данными Бернала и др. [13], а область устойчивости характеризуется высокими концентрациями бора и сравнительно высокой температурой [2].

В наших опытах в сухой системе $\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_3$ моноборат окисного железа FeVO_3 получен только с окисными буферами, преимущественно в температурном интервале 400–500°C, в виде изумрудно-зеленых прозрачных кристаллов ромбовидной формы, иногда в виде усеченной дипирамиды, в разрезе шестигранной. Удлинение отрицательное, угол угасания по отношению к удлинению 15° , по отношению к плоскости спайности — до 46° . Спайность совершенная, по краям зерен видно зональное строение.

В дипирамидальных зернах двупреломление очень высокое, а в гексагональных сечениях — около 0,010. Показатели преломления: $n_g = 1,780$, $n_m = 1,770$, $n_p = 1,718$ (везде $\pm 0,003$). Главные значения d/n на дифрактограммах: 2,67–3,49–2,31–2,06–1,67–1,93–1,83. Во многих случаях кристаллы FeVO_3 содержат в трещинках гематит, большое количество последнего изменяет цвет кристаллов почти до красного и даже коричневого. Химическим анализом установлен следующий состав таких красных зерен (в вес. %): Fe_2O_3 68,61; FeO 4,54; V_2O_3 20,65; сумма 93,80 (анализ выполнен в химической лаборатории ИЭМ АН СССР, химик-аналитик Т.А. Десятова). Расчетная формула $\text{Fe}_{1,13}^{3+}\text{Fe}_{0,87}^{2+} \cdot \text{V}_{0,82}\text{O}_3$ показывает избыток окисного железа за счет примеси гематита. Содержание закисного железа обусловлено примесью незначительного количества желтых зерен феррогидробората.

Наиболее распространена ассоциация FeVO_3 с гематитом, Fe_3VO_6 , реже с магнетитом, Fe -варвикитом и FeV_4O_7 . Поле стабильности FeVO_3 на диаграмме $\lg P_{\text{O}_2} - T$ (см. рис. 2) расположено в условиях повышенного окислительного потенциала и высоких температур.

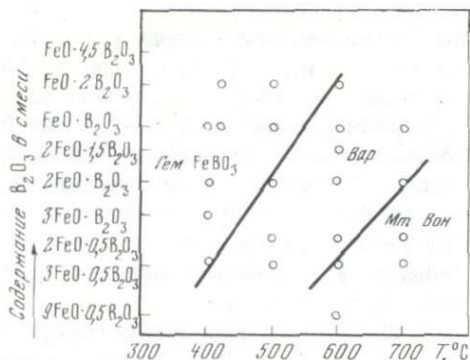
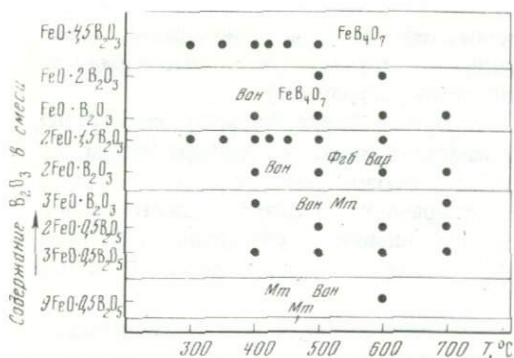
Пятый рудный минерал исследуемой ассоциации — магнетит или гематит, в зависимости от окислительно-восстановительных условий опыта, часто присутствует в продуктах опытов, и количество его зависит от исходных соотношений FeO и V_2O_3 . Он образует хорошо ограненные кристаллы, иногда достигающие в поперечнике 0,5 мм.

Водный борат — феррогидроборат $\text{Fe}_6\text{V}_{14}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — впервые синтезирован гидротермальным путем [4,9] в виде светло-серых и желтых кристаллов кубической и октаэдрической формы, размером до 0,6 мм. Показатели преломления: $n_g = 1,718$; $n_p = 1,707$, удельный вес 3,52. Основные линии дифрактограмм (d/n , в Å): 3,04–2,06–3,53–1,83–2,72–2,48.

Феррогидроборат в безводной системе $\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_3$ при использовании методики кислородных буферов появлялся у нас в интервале 400–700°C, в окислительно-восстановительных условиях устойчивости буферов $\text{NiO}-\text{Ni}$, $\text{Mg} + \text{K}_2\text{O} + \text{FeO}$, $\text{Mg}-\text{Fe}$, $\text{FeO}-\text{Fe}$ и более восстановительных. Его синтез обусловлен проникновением атомов водорода из золотой ампулы в платиновую. Прозрачные светло-желтые изометрические кристаллы кубической сингонии характеризуются совершенной спайностью в двух направлениях под углом 90° . Показатели преломления: $n_g = 1,720$, $n_p = 1,706 \pm 0,002$. На дифрактограмме основные линии (d/n , Å): 3,027–3,504–6,06–2,022–4,297–2,701–2,142–2,05. Параметры кристаллической решетки рассчитаны по плоскостям 222 и 400 для кубической сингонии: $a_{\text{ср}} = 12,152 \pm 0,002$ Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты опытов, проведенных в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий, показывают, как в зависимости от окислительного потенциала меняются минеральные ассоциации в продуктах опытов с одним и тем же составом исходной навески (см. табл. 1).



Р и с. 3. Поля синтеза боратов железа в системе $\text{FeO} - \text{V}_2\text{O}_5$ (с точками опытов) в условиях P_{O_2} , определяемых буферами $\text{NiO} - \text{Ni}$ и $\text{Mт} + \text{Кв} + \text{Фа}$

Р и с. 4. Поля синтеза боратов железа в системе $\text{FeO} - \text{V}_2\text{O}_5$ (с точками опытов) в условиях P_{O_2} , определяемых буферами $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$ и $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$

В восстановительных условиях наиболее развиты FeV_4O_7 , феррогидроборатит и $\text{Fe}_2\text{V}_2\text{O}_5$, в условиях, близких к нейтральным, — вонсенит, магнетит и Fe -варвикит, в окислительных условиях — FeVO_3 , Fe_3VO_6 и гематит, т.е. при повышении окислительного потенциала наблюдается смена степени окисления железа в боратах, соответственно: Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ и Fe^{3+} . Диаграмма $\lg P_{\text{O}_2} - T$ (см. рис. 2) дает качественную характеристику равновесных соотношений минералов пятиминеральной ассоциации магнетит + вонсенит + Fe -варвикит + FeV_4O_7 + FeVO_3 , меняющихся в зависимости от температуры и давления кислорода в системе.

Опыты, проведенные в одних и тех же окислительно-восстановительных условиях, но с разным составом исходной навески (с разным соотношением FeO и V_2O_5), практически дают минеральные ассоциации одного пучка диаграммы $P_{\text{O}_2} - T$.

Так, на графике температура — содержание V_2O_5 в сухой исходной смеси (рис. 3), построенном по данным опытов, полученным с буферами $\text{NiO} - \text{Ni}$ и $\text{Mт} + \text{Кв} + \text{Фа}$, можно выделить предварительно поля синтеза минералов четырехминеральной ассоциации вонсенит + Fe -варвикит + магнетит + FeV_4O_7 (без FeVO_3).

Условно выделяются следующие поля синтеза: магнетит, магнетит + вонсенит, вонсенит + магнетит, вонсенит + феррогидроборатит + Fe -варвикит, вонсенит + FeV_4O_7 и FeV_4O_7 с линиями границ, параллельными температурной оси, т.е. смена полей обусловлена главным образом изменением состава исходной смеси. При этом Fe -варвикит появляется лишь с никелевым буфером, в то время как с буфером $\text{Mт} + \text{Кв} + \text{Фа}$ в этой поле возникает ассоциация вонсенита с феррогидроборатитом.

В опытах с использованием медных буферов образуется четырехминеральная ассоциация (без FeV_4O_7): гематит + FeVO_3 + Fe -варвикит + вонсенит. На графике температура — содержание V_2O_5 в исходной смеси (рис. 4) условно выделены три поля синтеза: *Гем* + FeVO_3 , *Вар* и *Вон* + *Мт*, в таком порядке сменяющиеся при повышении температуры и уменьшении потенциала бора.

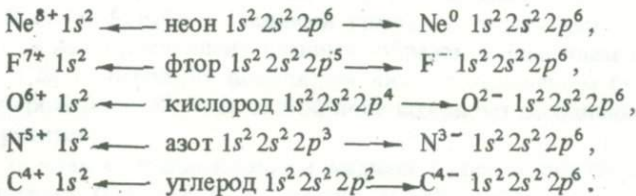
Оба представленных графика температура — содержание V_2O_5 (см. рис. 3, 4) являются частными сечениями диаграммы $\lg P_{\text{O}_2} - T$ для определенного потенциала кислорода, принятого в опытах. Положение граничных линий полей устойчивости равновесных ассоциаций боратов железа на графиках будет уточняться в результате дополнительных опытов.

ЛИТЕРАТУРА

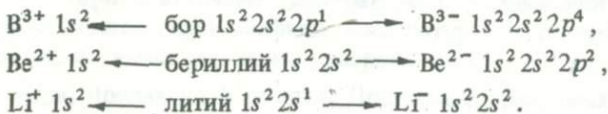
1. Григорьев А.П., Некрасов И.Я. Гидротермальный синтез минералов людвигит-вонсенитового ряда. — Докл. АН СССР, 1963, 151, № 3.
2. Григорьева Т.А., Николаев А.В. Система Fe_2O_3 - V_2O_5 - H_2O при температурах 250–600°C. — Докл. АН СССР, 1968, 181, № 6.
3. Кравчук Т.А., Некрасов И.Я., Григорьев А.П. Условия образования минералов людвигит-вонсенитового ряда по экспериментальным данным. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1966, 95, № 3.
4. Курнаков Н.С., Лазебник Ю.Д. Исследование боратов железа в гидротермальных условиях. — Ж. неорг. хим., 1967, 12, вып. 1.
5. Курнаков Н.С., Белякин Д.С., Котомин-Бударин Ф.А. Исследование боратов железа. — Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 1933, 6, 141–158.
6. Куршакова Л.Д. Экспериментальное изучение реакции геденбергит + волластонит-андрадит + кварц. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. II. М., "Наука", 1970.
7. Маракушев А.А., Ким Хак Дзе, Ким Хен Со, Мишкин М.А. Докембрийские метаморфические комплексы Северо-Восточной Кореи и Юго-Западного Приморья и связанные с ними полезные ископаемые. — В кн.: Геологическое строение Северо-Восточной Кореи и Юга Приморья. М., "Наука", 1966.
8. Маракушев А.А., Хетчиков Л.Н., Ефимова М.И. и др. О находке варвикита и пайгента в докембрийских доломитовых мраморах Северной Кореи. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 1.
9. Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А. и др. Изучение высокотемпературных боратов. М., "Наука", 1970.
10. Перцев Н.Н. Парагенезисы борных минералов. М., "Наука", 1971.
11. Шабынин Л.И., Перцев Н.Н. Варвикит и серендибит из магнезиальных скарнов Южной Якутии. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1956, вып. 4.
12. Andreieux I.L., Weiss G. Sur l'attaque du fer la formation d'un boroferrite par electrolyse ignee. — Compt. Rend. Akad. Sci. Paris, 1944, 218.
13. Bernal J., Struck C.W., White J.G. New transition metal borates with the calcite structure. — Acta Cryst., 1963, 16, pt. 8, 849.
14. Bertaut E.F. Structures des boroferrites. — Acta Cryst., 1950, 3, pt. 6, 473.
15. Bertaut E.F., Bichiroi L., Blum P. Synthese et groupes d'espace des boroferrites. — Compt. rend. Akad. Sci. Paris, 1950, 230, 764.
16. Eugster H.P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. — J. Chem. Phys., 1957, 26, 1760.
17. Lehmann H.A., Teske K. Über die hydrothermale Reaktion Zwischeneisenoxidhydrat und Borsäure. — Z. Chem., 1967, 7, N. 4.
18. Leonard B.F., Vlisidis A.C. Vonsenite from St. Lawrence county, northwest Adirondacks, New York. — Amer. Miner., 1960, 45, N 3–4.
19. Takeuchi Y. The crystal structure of vonsenite. — Miner. J., 1956, 2, N 1.
20. Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T. The crystal structures of warwikite, ludwizite and pinakiolite. — Acta Cryst., 1950, 3, N 2.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

При изменении валентности (степени окисления, по К. Дею и Д. Селбину [2]) химические свойства элементов изменяются настолько радикально, что элемент в различных степенях окисления представлен как бы несколькими элементами, совершенно по-разному ведущими себя в химических процессах, но связанными взаимопереходами. В периодической системе, достаточно полно и детально отражающей химические свойства, элементы должны занимать различные позиции в зависимости от их валентного состояния. Обоснованию такой системы и посвящается настоящая работа. Предпосылкой для этого являются корреляции непосредственных свойств химических элементов с фундаментальными характеристиками — порядковыми номерами, атомными весами и особенностями их электронной структуры. Поскольку свойства элементов радикально изменяются в зависимости от их валентности, основное значение должны иметь изовалентные корреляции (при постоянстве степени окисления элементов), охватывающие все возможные положительные степени окисления элементов в пределах от I до VIII. Отрицательные и нулевые степени окисления находятся в соответствии с положительными степенями окисления элементов и изменяются в пределах 0—(—IV): VIII (0), VII (—I), VI (—II), V (—III), IV (—IV), III (—III), II (—II), I (—I). Можно подобрать примеры химических соединений, отражающих это соответствие: XeO_4 (Xe^0)— Cl_2O_7 (HCl)— SO_3 (H_2S)— P_2O_5 (PH_3)— SiO_2 (SiH_4)— Al_2O_3 (AlH_3)— MgO (MgH_2)— Na_2O (NaN). Главное значение имеют нулевая и четыре отрицательные группы, помещенные в начале ряда, в которых сосредоточены наиболее сильные окислители. Отрицательная ионизация элементов в этих группах, как и положительная ионизация, приводит к образованию наиболее стабильных электронных конфигураций — оболочек благородных газов — гелия ($1s^2$), неона ($1s^2 2s^2 2p^6$) и др., например:



В последующих группах элементов (III, II, I) намечаются такие соотношения положительной и отрицательной ионизации:



Они показывают, что при положительной ионизации этих элементов, отвечающей номеру группы, остается гелиевая оболочка $1s^2$, что определяет высокую стабильность их группового окислительного состояния. При отрицательной же ионизации возникают электронные конфигурации ограниченной стабильности (часто с незавершенной внешней оболочкой). Эти соотношения определяют позицию бла-

городных газов, относящихся к нулевой группе, которая разделяет преимущественно положительные и преимущественно отрицательные группы.

Второй вопрос, касающийся намечаемых корреляций, связан с определением характера химических свойств элементов. Они должны быть прежде всего непосредственными свойствами, т.е. относиться непосредственно к элементам с исключением или сведением до минимума того вклада, который связан со спецификой свойств химических соединений элементов. Этому условию наиболее полно отвечают потенциалы ионизации элементов. Физическая сущность валентности (степени окисления) элементов, рассматриваемых изолированно, наиболее наглядно отображается их потенциалами ионизации: "степень окисления атома в свободном виде равна нулю, степень окисления одноатомного иона есть его заряд" [2, с. 126].

Первые потенциалы ионизации соответствуют валентности элементов + 1, а для характеристики элементов в степенях окисления больше 1 рассчитаем величины средних потенциалов ионизации [4]. Они вычисляются как среднеарифметические величины потенциалов ионизации — первого и второго (степень окисления 2), первого, второго и третьего (степень окисления 3), первого, второго, третьего и четвертого (степень окисления 4) и т.д. В дальнейшем принимается, что средние потенциалы ионизации характеризуют химические элементы различной положительной валентности (степени окисления) — одновалентные (первый потенциал ионизации), двухвалентные (средний из двух), трехвалентные (средний из трех) и т.д.

Расчет средних потенциалов ионизации элементов применительно к всевозможным их валентным состояниям (I—VIII) и корреляция их относительно порядкового номера элементов позволили выявить главные закономерности изменения этих величин, отображенные на графике (рис. 1, вкл.). На этот график во избежание перегрузки вынесены только элементы, занимающие экстремальные (и некоторые околоэкстремальные) позиции в рядах изовалентных корреляций (I—VIII), намеченных на графике пунктирными линиями (полные материалы приведены на рис. 2, вкл.). Эти элементы с экстремальными свойствами отвечают минимумам и максимумам средних потенциалов ионизации. В некоторых случаях выделенные на рис. 1 факсимильные элементы фактически занимают околоэкстремальную позицию. Фактические максимумы могут несколько смещаться: $F^+ \rightarrow Ne^+$, $Cl^+ \rightarrow Ar^+$, $Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+}$ и др. (см. рис. 2). Можно полагать, что теоретическое положение максимумов отражает диаграмма рис. 1, и наблюдаемые случаи их смещения (см. рис. 2) связаны с отклонением от идеальных соотношений. Отчасти это отклонение объясняется неточностью данных по средним потенциалам ионизации (главным образом в части высоких степеней окисления, для которых данные получены путем экстраполяции). Элементы, выделенные на рис. 1, образуют закономерные системы, скоординированные между собой и определяющие свойства всех других (неэкстремальных) элементов. Таких систем экстремальных элементов три (рис. 3, вкл.), их периоды на рис. 1 намечены сплошными линиями.

Две системы — главная (см. рис. 3, а) и первая дополнительная (см. рис. 3, б) охватывают в основном химические элементы в степенях окисления, отвечающих минимумам среднего потенциала ионизации. Это наиболее стабильные окислительные состояния элементов. Третья система (вторая дополнительная — рис. 3, в) объединяет элементы, отвечающие в основном максимумам среднего потенциала ионизации (см. рис. 1). Это наиболее нестабильные окислительные состояния элементов. Средние потенциалы ионизации остальных (неэкстремальных) элементов занимают промежуточное положение между элементами, занимающими минимальные и максимальные позиции. На диаграмме (см. рис. 1) они не показаны, но расположение их контролируется пунктирными линиями (см. рис. 2).

ГЛАВНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ, ОТВЕЧАЮЩИХ МИНИМУМАМ
СРЕДНИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ

Периодичность изменения средних потенциалов ионизации на рис. 3, *a* определяет следующий вариант периодической системы (табл. 1), в которой теоретическая (групповая) валентность элементов находится в прямой зависимости от их порядковых номеров, так что одноклеточные группы элементов отсутствуют. В основе периодичности изменения химических свойств элементов в этой системе лежит эволюция их электронной структуры, выражающаяся в последовательном заполнении электронами электронных слоев — *K, L, M, N, O, P, Q*, соответствующие периоды первого порядка обозначены в табл. 1 этими символами, относящимися к электронным слоям. Эти периоды, начиная с *N*, дополнительно подразделяются на периоды второго: $N_1, N_2, N_3; O_1, O_2, O_3; P_1, P_2, P_3; Q_1, Q_2, Q_3$ и третьего порядков: $P_1, 1P_1, 2P_1; Q_1, 1Q_1, 2Q_1$.

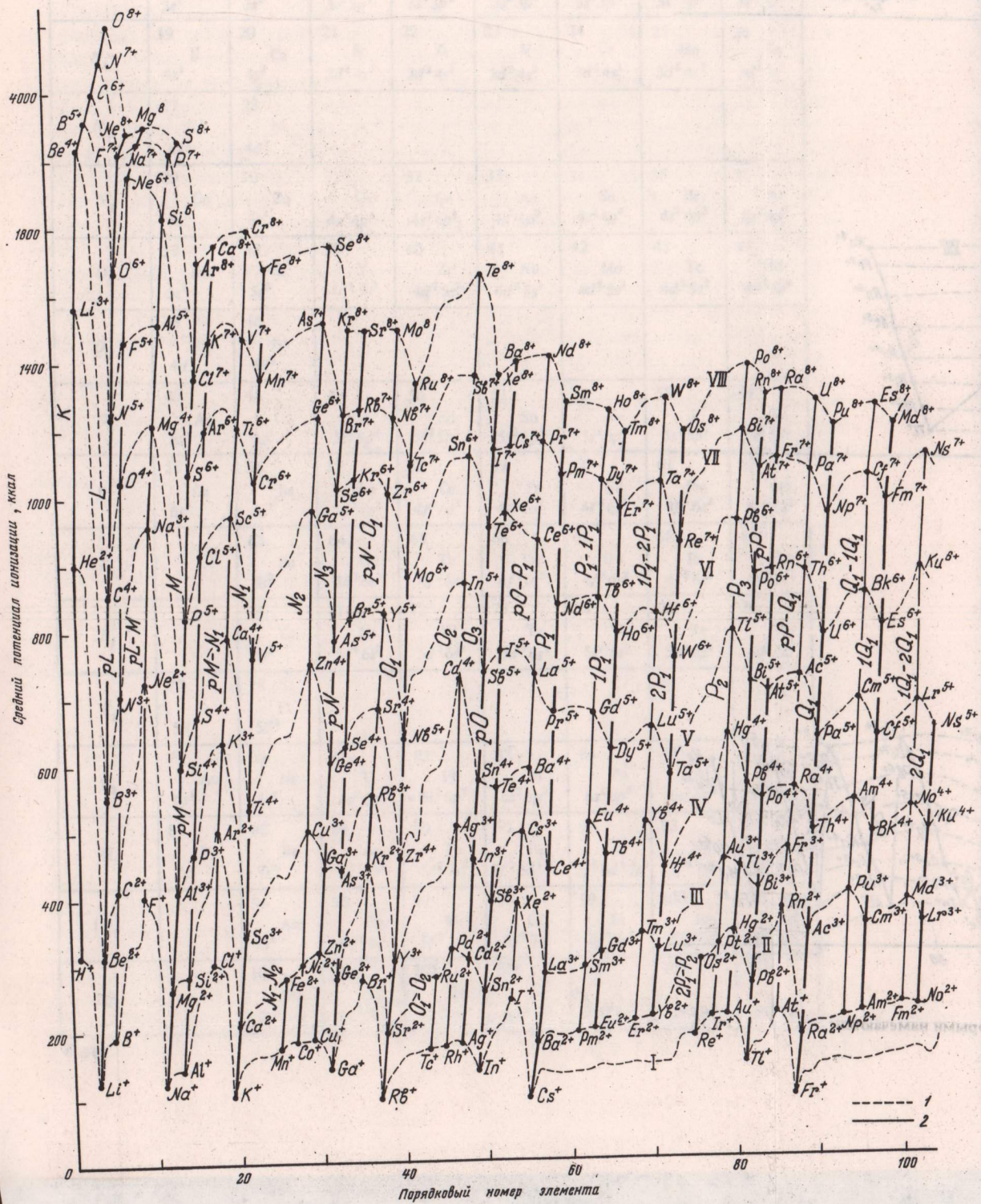
Эта периодичность коррелируется с размещением электронов на орбиталях *s, p, d, f*, которые отражают энергетические состояния электронов, причем каждое состояние характеризуется предельным числом электронов s^2, p^6, d^{10}, f^{14} . При заполнении электронных уровней достигаются стабильные конфигурации электронов, которые как бы выпадают из сферы валентных (нестабильных) электронов. Этой стабилизацией электронных группировок определяется периодичность изменения химических свойств элементов. Она характеризуется числами 8, 7 и 2, которые отвечают числам электронов или заполненных орбиталей $1s^2, 3s^2 3p^6, 4s^2 4p^6$ и др., или их частей (подуровневой стабилизации) для тех орбиталей, предельное число электронов на которых превышает наивысшую теоретическую валентность, равную 8: $4f^{14} = 4f^{(7+7)}$ и др. Соответственно по числу элементов в табл. 1 различаются длинные периоды (восемь элементов), периоды из семи элементов и короткие периоды (по два элемента). По наименованию орбиталей стабильных электронных конфигураций, которыми завершаются периоды (достигается предельная валентность, равная 8 или 2), различаются типы периодов (в скобках — примеры элементов): $s^2 p^6$ (неон $2s^2 2p^6$), $d^6 s^2$ (железо $3d^6 4s^2$), $f^6 s^2$ (самарий $4f^6 6s^2$), s^2 (неон $1s^2$).

Наиболее контрастна и выдержана периодичность, обусловленная формированием стабильных электронных конфигураций благородных газов, — $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6$ и т.д. В табл. 1 ей отвечают периоды первого порядка, обозначенные символами электронных слоев: *K, L, M, N, O, P, Q*.

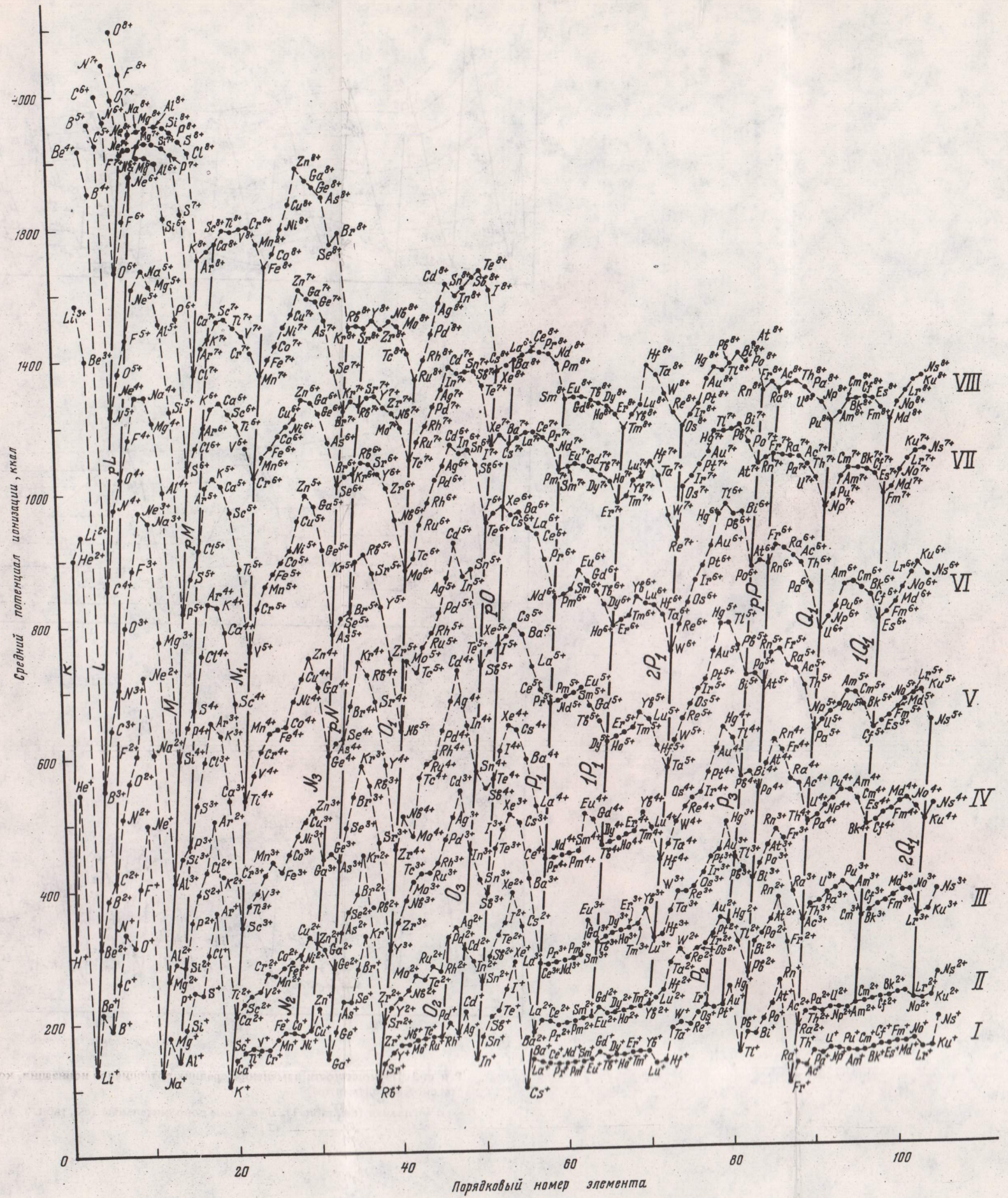
Периоды $N_1, O_1, 2P_1$ завершаются образованием электронных конфигураций, свойственных железу — $3d^6 4s^2$, рутению — $4d^7 5s^1$ и осмию — $3d^6 4s^2$. Соответствующие степени окисления элементов в химических соединениях достигаются с трудом, и стабильность их понижается в ряду осмий—рутений—железо.

Периоды P_1, Q_1 завершаются конфигурациями электронов $4f^6 6s^2$ (самарий) и $5f^6 7s^2$ (плутоний). Соответствующее восьмивалентное состояние этих элементов также не достигается в химических соединениях в обычных условиях.

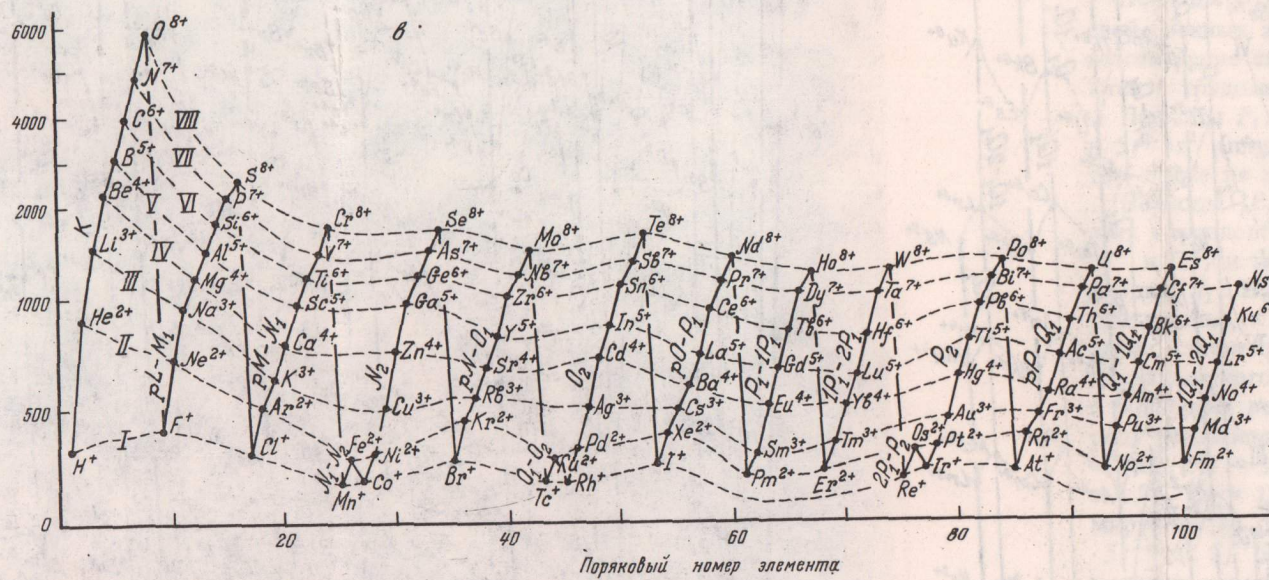
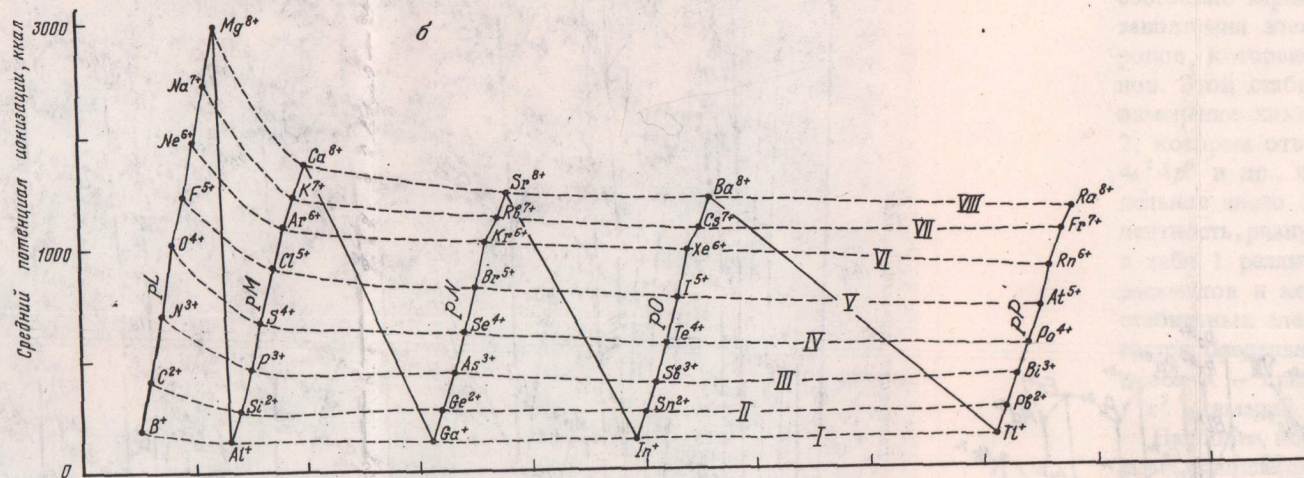
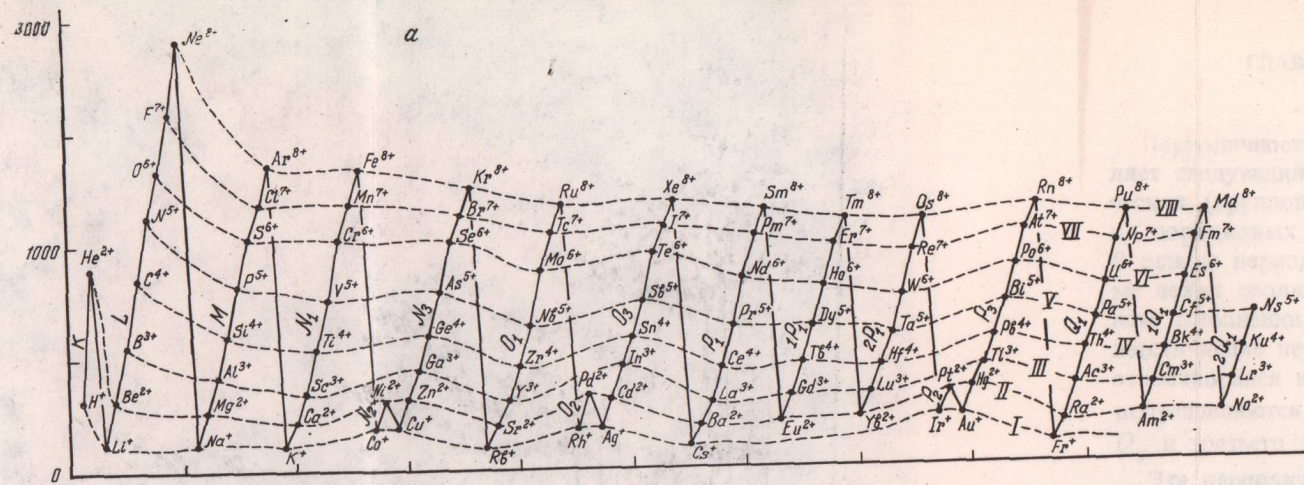
Периоды $1P_1$ и $1Q_1$ начинаются со второй группы, так как все элементы этих периодов характеризуются наличием заполненной внешней конфигурации $6s^2$ и $7s^2$ и не встречаются в степени окисления меньше 2. Соответственно периоды $1P_1, 2P_1, 1Q_1$ и $2Q_1$ содержат по семь элементов и начинаются со второй группы, к которой относятся *Eu, Yb, Am, No*. Эти элементы отличаются от других элементов этих периодов более сильной тенденцией к восстановлению до двухвалентного состояния. Для европия и иттербия это свойство коррелируется с большими величинами атомного (металлического) радиуса, что выделяет их в ряду редкоземельных элементов (радиусы в Å [1]): *La = 1,87, Ce = 1,83, Pr = 1,82, Nb = 1,82, Sm = 1,81, Ev = 2,02, Gd = 1,79, Tb = 1,77, Dy = 1,77, Ho = 1,76, Er = 1,75, Tm = 1,74, Yb = 1,93, Lu = 1,74*. Периоды $1P_1$ и $1Q_1$ формируются на основе относительно стабильных электронных конфигураций $4f^7 \cdot 5s^2 5p^6, 5f^7 6s^2 6p^6$, что определяет теоретическую валентность и групповую принадлежность составляющих этих элементов: *Eu — 6s^2* (валентность 2), *Gd — 5d^1 6s^2* (валентность 3), *Tb — 4f^2 6s^2* (валентность 4), *Dy — 4f^3 6s^2* (валент-



Р и с. 1. Закономерности изменения средних потенциалов ионизации химических элементов
 1 — минимальные и максимальные позиции элементов в изовалентных корреляциях; 2 — периоды элементов (см. табл. 1-4)



Р и с. 2. Диаграмма корреляции средних потенциалов ионизации химических элементов



Р и с. 3. Периодичности изменения средних потенциалов ионизации, которыми намечаются три системы элементов

a — главная (см. табл. 1), б-в — две дополнительные (см. табл. 2, 3)

Таблица 1

Главная периодическая система элементов

Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
K	1 H $1s^1$	2 He $1s^2$						
L	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$	5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
N	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
N_1	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$
N_2	27 Co $3d^1$	28 Ni $4d^2$						
N_3	29 Cu $4s^1$	30 Zn $4s^2$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$
O_1	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$
O_2	45 Rh $4d^1$	46 Pd $4d^2$						
O_3	47 Ag $5s^1$	48 Cd $5s^2$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$
P_1	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$
$1P_1$		63 Eu $6s^2$	64 Gd $5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^2 6s^2$	66 Dy $4f^3 6s^2$	67 Ho $4f^4 6s^2$	68 Er $4f^5 6s^2$	69 Tm $4f^6 6s^2$
$2P_1$		70 Yb $6s^2$	71 Lu $5d^1 6s^2$	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$
P_2	77 Ir $5d^1$	78 Pt $5d^2$						
P_3	79 Au $6s^1$	80 Hg $6s^2$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$
Q_1	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $6d^1 7s^2$	90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^5 7s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$
$1Q_1$		95 Am $7s^2$	96 Cm $6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^2 7s^2$	98 Cf $5f^3 7s^2$	99 Es $5f^4 7s^2$	100 Fm $5f^5 7s^2$	101 Md $5f^6 7s^2$
$2Q_1$		102 No $7s^2$	103 Lr $6d^1 7s^2$	104 Ku $6d^2 7s^2$	105 Ns $6d^3 7s^2$	106 $6d^4 7s^2$	107 $6d^5 7s^2$	108 $6d^6 7s^2$

ность 5), Но — $4f^4 6s^2$ (валентность 6) и т.д., или в более полном выражении: Вк — $5f^{(7+2)} 7s^2$ (валентность 4), Cf — $5f^{(7+3)} 7s^2$ (валентность 5), Es — $5f^{(7+4)} 7s^2$ (валентность 6) и т.д. Переходы к этим периодам $P_1 \rightarrow 1P_1$ и $Q_1 \rightarrow 1Q_1$ характеризуются такой последовательностью изменения электронных конфигураций элементов: Pm — $4f^5 6s^2 \rightarrow$ Sm — $4f^6 6s^2$ (завершение P_1) \rightarrow Eu — $4f^7 6s^2 \rightarrow$ Gd — $4f^7 5d^1 6s^2$ (начало $1P_1$); Np — $5f^5 7s^2 \rightarrow$ Pu — $5f^6 7s^2$ (завершение Q_1) \rightarrow Am — $5f^7 7s^2 \rightarrow$ Cm — $5f^7 6d^1 7s^2$ (начало $1Q_1$).

Периоды $1P_1$ и $1Q_1$ также завершаются формированием конфигурации из восьми валентных электронов: Tm — $4f^{(7+6)} 6s^2$ (валентность 8) и Md — $5f^{(7+6)} 6s^2$ (валентность 8) с последующим переходом к периодам $2P_1$ и $2Q_1$, которые развиваются на конфигурациях из 14 электронов: $4f^{14}$ и $5f^{14}$. Переходы $1P_1 \rightarrow 2P_1$ и $1Q_1 \rightarrow 2Q_1$ характеризуются таким порядком изменения элементарной структуры элементов: Tm — $4f^{(7+6)} 6s^2$ (завершение $1P_1$) \rightarrow Yb — $4f^{14} 6s^2 \rightarrow$ Lu — $4f^{14} 6s^2$ (начало $2P_1$); Md — $5f^{(7+6)} 7s^2$ (завершение $1Q_1$) \rightarrow No — $5f^{14} 7s^2 \rightarrow$ Lr — $5f^{14} 6d^1 7s^2$ (начало $2Q_1$). Конфигурации электронов $4f^7$ и $5f^7$ в периодах $1P_1$ и $1Q_1$ играют такую же роль, как и завершение орбитали $4f^{14}$ и $5f^{14}$ в периодах $2P_1$ и $2Q_1$. Соответственно в табл. 1 приведены символы электронной структуры, определяющие теоретическую валентность элементов с исключением $4f^7$ (период $1P_1$) и $4f^{14}$ (период $2P_1$), $5f^7$ (период $1Q_1$) и $5f^{14}$ (период $2Q_1$); например: Eu — $6s^2$ вместо $4f^7 6s^2$; Gd — $5d^1 6s^2$ вместо $4f^7 5d^1 6s^2$, Tb — $4f^2 6s^2$ вместо $4f^9 6s^2$ и т.д., Yb — $6s^2$ вместо $4f^{14} 6s^2$, Lu — $5d^1 6s^2$ вместо $4f^{14} 5d^1 6s^2$ и т.д.

Относительно редкоземельных металлов (№ 57–71) представления об устойчивости электронных конфигураций $4f^7$ и $4f^{14}$ подчеркнуты в работе В.М. Мюллера [6], который на этой основе объяснял относительную устойчивость двухвалентного состояния европия и иттербия: "... в связи с необычайной устойчивостью $4f^7$ и $4f^{14}$ конфигураций структуры европия и иттербия отличаются от структур других редкоземельных металлов. Это проявляется также в их валентности — два вместо трех у остальных редкоземельных металлов" [6, с. 340].

С другой стороны, церий, согласно его положению в IV группе (см. табл. 1), отличается от лантана более сильной тенденцией к степени окисления 4. Известны ассоциации окислов и карбонатов трехвалентного лантана La_2O_3 , $La_2(CO_3)_3$ с окислом четырехвалентного церия CeO_2 .

Период Q_1 включает ряд элементов с последовательным повышением теоретической степени окисления: Fr^+ , Ra^{2+} , Ac^{3+} , Th^{4+} , Pa^{5+} , U^{6+} , что совпадает с реальной степенью их окисления в химических соединениях. Более высокие теоретические валентности элементов этого ряда (Np^{7+} и Pu^{8+}) обычно не реализуются.

Короткие периоды N_2 , O_2 и P_2 обособляются, по-видимому, в связи с дискретностью строения d -орбиталей. Они являются как бы промежуточными периодами по отношению к предшествующим N_1 , O_1 и P_1 и последующим N_3 , O_3 и P_3 периодам, которые разобщаются парами элементов, например Ru — $4d^7 5s^1 \rightarrow$ Cu — $4d^{10} 5s^1$, разделенными Rh — $4d^8 5s^1$ и Pd — $4d^{10} 5s^0$. Переход к этим периодам (см. табл. 1) основывается на следующей схеме (в скобках — примеры типичных элементов): $d^6 s^2$ (Fe — $3d^6 4s^2$) или $d^7 s^1$ (Ru — $4d^7 5s^1$) \rightarrow $d^8 s^1$ (Rh — $4d^8 5s^1$) \rightarrow $d^8 s^2$ (Ni — $3d^8 4s^2$) \rightarrow $d^{10} s^1$ (Cu — $3d^{10} 4s^1$) \rightarrow $d^{10} s^2$ (Zn — $3d^{10} 4s^2$), т.е. (N_1 , O_1 , $2P_1$) \rightarrow (N_2 , O_2 , P_2) \rightarrow (N_3 , O_3 , P_3). Например, на границе $O_1 \rightarrow O_2$ (рутений $4d^7 5s^1 \rightarrow$ родий $4d^8 5s^1$) переход характеризуется скачком групповой валентности от 8 (RuO_4) до 1 (Rh_2O , RhF , $RhCl$ и др.). Стабильность одновалентного родия доказывает значительной отрицательной величиной стандартной энтальпии образования окисла Rh_2O : $\Delta H_{2,98}^0 = -19$ ккал [3]. Границы $N_1 \rightarrow N_2$ и $2P_1 \rightarrow P_2$ более условны вследствие наличия у кобальта и иридия на внешнем уровне электронной пары $4s^2$ и $6s^2$, что ограничивает реализацию одновалентного состояния этих элементов. Поэтому теоретическое положение кобальта и иридия в первой группе табл. 1 как аналогов родия (элемента с одним электроном на внешней электронной орбитали — $4d^8 5s^1$) не отражает их обычного окислительного состояния. В отличие от родия нахождение иридия и кобальта в одновалентном состоянии отмечается только в соединениях с гало-

генами — IrCl, IrBr, IrI, CoF, CoCl и др. Это типично двухвалентные элементы. Проявление степени окисления больше 1 характерно также для ряда других элементов первой группы: $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+}$, $\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^{3+}$ [2].

В общем периодическая система (см. табл. 1) представляет модифицированный вариант таблицы Д.И. Менделеева [5], отличаясь от нее отсутствием одноклеточных групп элементов (актиноидов, лантаноидов, триад) и соответственно большим числом периодов. В ней последовательно выдерживается корреляционный принцип сопряженного изменения порядкового номера элементов и их теоретической валентности, определяющей групповую принадлежность элементов. Каждый элемент в этой системе в рядах изовалентных корреляций отвечает минимуму среднего потенциала ионизации, что отражает стабильность его группового окислительного состояния. Однако этой системой (см. табл. 1) охвачены не все стабильные окислительные состояния элементов, отвечающие минимумам средних потенциалов ионизации (см. рис. 1). Элементы, характеризующиеся по своему электронному строению наличием внешней *p*-орбитали, стабильны не только в окислительном состоянии, отвечающем группам табл. 1, но и в более низком окислительном состоянии (на 2 единицы ниже): $\text{Tl}^{3+} - \text{Tl}^+$, $\text{Pb}^{4+} - \text{Pb}^{2+}$, $\text{Bi}^{5+} - \text{Bi}^{3+}$ и т.д., на которые также приходится минимумы средних потенциалов ионизации (см. рис. 1). Это специфическая особенность элементов с внешней *p*-орбиталью: таллий — $6s^2 6p^1$, свинец — $6s^2 6p^2$, висмут — $6s^2 6p^3$, индий — $5s^2 5p^1$, олово — $5s^2 5p^2$ и т.д. Теоретическая валентность этих элементов может определяться или по сумме электронов на двух орбиталях (Tl^{3+} , Bi^{5+} , In^{3+} , Sn^{4+} и др.), что характеризует положение этих элементов в табл. 1, или по числу электронов на внешней *p*-орбитали (Tl^+ , Pb^2 , Bi^{3+} и т.д.), что определяет дополнительные позиции элементов в периодической системе.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ, ОТВЕЧАЮЩИХ МИНИМУМАМ СРЕДНИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ

Дополнительная периодичность, представленная в табл. 2 (см. рис. 3, б), связывается с некоторой стабилизацией электронных конфигураций, ведущей к развиту в электронной структуре элементов внешних *p*-орбиталей: $2p$, $3p$, $4p$, $5p$

Таблица 2

Первая дополнительная периодическая система элементов

Группа \ Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>pL</i>	5 В $2p^1$	6 С $2p^2$	7 N $2p^3$	8 O $2p^4$	9 F $2p^5$	10 Ne $2p^6$	11 Na $2p^6 3s^1$	12 Mg $2p^6 3s^2$
<i>pM</i>	13 Al $3p^1$	14 Si $3p^2$	15 P $3p^3$	16 S $3p^4$	17 Cl $3p^5$	18 Ar $3p^6$	19 K $3p^6 4s^1$	20 Ca $3p^6 4s^2$
<i>pN</i>	31 Ga $4p^1$	32 Ge $4p^2$	33 As $4p^3$	34 Se $4p^4$	35 Br $4p^5$	36 Kr $4p^6$	37 Rb $4p^6 5s^1$	38 Sr $4p^6 5s^2$
<i>pO</i>	49 In $5p^1$	50 Sn $5p^2$	51 Sb $5p^3$	52 Te $5p^4$	53 I $5p^5$	54 Xe $5p^6$	55 Cs $5p^6 6s^1$	56 Ba $5p^6 6s^2$
<i>pP</i>	81 Tl $6p^1$	82 Pb $6p^2$	83 Bi $6p^3$	84 Po $6p^4$	85 At $6p^5$	86 Rn $6p^6$	87 Fr $6p^6 7s^1$	88 Ra $6p^6 7s^2$
Примеры химических соединений	Tl_2O	PbO	Bi_2O_3	SO_2	Cl_2O_5	XeF_6	—	—

и $6p$ и соответствующих периодов элементов: pL , pM , pN , pO и pP (см. рис. 3, б). Эти периоды отражают автономную закономерность изменения свойств элементов, которая в то же время является дополнительной по отношению к главной системе (см. табл. 2). Валентность элементов, составляющих дополнительные периоды pL , pM , pN , pO , pP , отличается на 2 единицы от соответствующих им главных периодов (L , M , N , O , P), например период L : $Li^+ 2s^1 - Be^{2+} 2s^2 - B^{3+} 2s^2 2p^1 - C^{4+} 2s^2 2p^2$ и т.д., период pL : $V^{+} 2p^1 - C^{2+} 2p^2 - N^{3+} 2p^3 - O^{4+} 2p^4$ и т.д.

Позиция многих элементов в дополнительных периодах лучше отражает их химическую природу, чем положение в главных периодах (см. табл. 1). Примерами могут служить таллий, свинец, висмут, валентность которых, отвечающая дополнительному периоду pP (I, II и III соответственно), более свойственна этим элементам, чем валентность, равная номерам групп главного периода $P_3 - III$, IV и V.

Однако в целом стабильность окислительного состояния элементов, отражаемая дополнительными периодами, ниже, чем стабильность степеней окисления элементов в главных периодах (см. табл. 1). Как и главная периодичность, обусловленная формированием стабильных электронных конфигураций благородных газов ($1s^2$, $2s^2 2p^6$, $3s^2 3p^6$ и т.д.), эта дополнительная периодическая закономерность отражает частичную стабилизацию завершенных электронных оболочек типа бериллия ($1s^2 2s^2$), магния ($2p^6 3s^2$), цинка ($3d^{10} 4s^2$), кадмия ($4d^{10} 5s^2$) и ртути ($5d^{10} 6s^2$), на которых соответственно формируются орбитали: $2p$ (дополнительный период pL), $3p$ (pM), $4p$ (pN), $5p$ (pO) и $6p$ (pP).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ, ОТВЕЧАЮЩИХ МАКСИМУМАМ СРЕДНИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ

Химические элементы, окислительное состояние которых отвечает максимумам средних потенциалов ионизации (см. рис. 1), образуют автономную периодическую систему (см. рис. 3, в), отображенную в табл. 3. Эта система положительных нестабильных окислительных состояний элементов, по существу противоположная системам табл. 1 и 2, выведена путем дополнения до восьми элементов коротких периодов K , N_2 , O_2 и P_2 (см. табл. 1), что определяет периодичность, основанную на общем числе электронов (без исключения стабильных электронных конфигураций). Чтобы не вводить новых обозначений, наименования периодов в этой системе оставлены прежними (дополнительные периоды K , N_2 , O_2 и P_2) или обозначены теми же символами, учитывая промежуточное положение новых периодов ($pL - M$ -период, расположенный между периодами $pL - M$, $pM - N_1$, $N_1 - N_2$, $pN - O_1$ и т.д.). Эта система, охватывающая в основном метастабильные окислительные состояния элементов, определяется общим числом электронов: $H^+ 1s^1 - He^{2+} 1s^2 - Li^{3+} 1s^2 2s^1 - Be^{4+} 1s^2 \cdot 2s^2 - B^5 1s^2 2s^2 2p^1 - C^{6+} 1s^2 2s^2 2p^2$ и т.д. При этом стабильные конфигурации электронов ($1s^2$, $2s^2 3p^3$ и др.) не принимаются во внимание, как и при установлении положения элементов в системе (см. табл. 1 и 2). С этим связано принципиальное различие рассматриваемых систем. Система, приведенная в табл. 1, охватывает в основном стабильные состояния элементов, тогда как метастабильные состояния в ней играют подчиненную роль (это в основном элементы, расположенные в конце дополнительных периодов: Rn^{6+} , Fr^{7+} , Ra^{8+} (период pP), He^{6+} , Cs^{7+} , Ba^{8+} (pO) и др.

Рассматриваемая система элементов, наоборот, охватывает главным образом нестабильные окислительные состояния элементов. Однако стабильность положительного окислительного состояния в ней закономерно варьирует, причем повышение стабильности связано со сближением этой системы с главной системой элементов табл. 1, и периоды K , N_2 , O_2 и P_2 систем табл. 1 и 3 совпадают, что отвечает наиболее стабильному состоянию элементов в рассматриваемой дополнительной системе.

Таблица 3

Вторая дополнительная периодическая система элементов

Группа \ Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>K</i>	1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O
<i>pL - M</i>	9 F	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S
<i>pM - N₁</i>	17 Cl	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr
<i>N₁ - N₂</i>	25 Mn	26 Fe						
<i>N₂</i>	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
<i>pN - O₁</i>	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo
<i>O₁ - O₂</i>	43 Tc	44 Ru						
<i>O₂</i>	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
<i>pO - P₁</i>	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd
<i>P₁ - 1P₁</i>		61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho
<i>1P₁ - 2P₁</i>		68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W
<i>2P₁ - P₂</i>	75 Re	76 Os						
<i>P₂</i>	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po
<i>pP - Q₁</i>	85 At	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U
<i>Q₁ - 1Q₁</i>		93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es
<i>1Q₁ - 2Q₁</i>		100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Ku	105 Ns	106
Примеры химических соединений	F ₂ O	NiO	Au ₂ O ₃	-	-	-	-	-

Например, в группе I стабильность положительного одновалентного состояния галогенов быстро возрастает с понижением их порядковых номеров, как можно судить по термодинамическим свойствам кислородных соединений хлора и фтора (в скобках первая цифра — ΔH_{298}^0 , вторая цифра — ΔZ_{298}^0 , в ккал): Cl₂O (+18,15, +21,64), F₂O (-4,39, -0,267). В этом примере первые группы систем табл. 3 и 1 сближаются и совпадают в периоде *K*, к которому относится водород, входящий в обе системы. Одновалентное состояние водорода стабильно: H₂O (-57,796, -54,638). Такими соотношениями определяется скоординированность рассматриваемых систем, имеющих общие периоды (*K*, *N₂*, *O₂* и *P₂*), к которым относятся одинаковые элементы (H⁺, Rh⁺, He²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺), что позволяет вывести объединенную периодическую систему элементов, охватывающую все экстремальные стабильные, и нестабильные их положительные окислительные состояния.

В табл. 4 объединяются в единой координации все три рассмотренные выше системы элементов (см. табл. 1—3). Соотношения периодов элементов в этой объединенной системе наглядно показаны на диаграмме (см. рис. 1). На ней видно максимальное положение элементов, составляющих периоды $K, pL - M, pM - N_1, N_2, pN - O_1, O_2, pO - P_1$ и др., которые являются дополнительными периодами по отношению к периодам элементов, отвечающих минимумам среднего потенциала ионизации. Слева в табл. 4 указан характер экстремального состояния, в котором находятся элементы в групповой степени окисления. Минимумы среднего потенциала ионизации приходится в основном на элементы главной и первой дополнительной систем, максимумы — на элементы второй дополнительной системы. Наиболее стабильное состояние элементов в целом характеризуется главной периодической системой. Однако одна эта система не в состоянии охватить все максимально стабильные состояния элементов. Как видно на рис. 1, часть элементов, входящих в главную систему, не сохраняет минимальную позицию, в общем свойственную элементам главной системы. Минимумы средних потенциалов ионизации смещаются на элементы первой дополнительной системы (периоды pP, pO и pN), например $Au^+ \rightarrow Tl^+, Hg^{2+} \rightarrow Pb^{2+}, Cd^{2+} \rightarrow Sn^{2+}, Tl^{3+} \rightarrow Bi^{3+}, In^{3+} \rightarrow Sb^{3+}, Ga^{3+} \rightarrow As^{3+}$ и др., на которые приходится максимумы стабильности. Эта дополнительная система элементов как бы поддерживает главную систему в ее функции охвата максимально стабильных окислительных состояний элементов, находящихся в минимумах средних потенциалов ионизации. Стабильность окислительных состояний элементов в этой дополнительной системе понижается в каждой группе с уменьшением их порядковых номеров. В пределах периодов стабильность понижается в порядке возрастания номера группы, например $Tl^+ - Pb^{2+} - Bi^{3+} - Po^{4+} - At^{5+} - Rn^{6+} - Fr^{7+} - Ra^{8+}$. На диаграмме рис. 1 видно, что в указанных направлениях элементы дополнительных периодов выходят из минимумов средних потенциалов ионизации и периоды как бы переходят во вторую дополнительную систему, охватывающую метастабильные состояния элементов. В общем же первая дополнительная система гармонично сочетается с главной, и обе они отражают наиболее стабильные состояния элементов, противопоставляясь в этом отношении второй дополнительной системе, отражающей максимумы их нестабильности (максимумы средних потенциалов ионизации).

Объединенная система (см. табл. 4), охватывающая максимумы и минимумы стабильности окислительных состояний химических элементов, отличается целостностью и завершенностью. Каждая группа в этой системе характеризуется специфической периодичностью изменения химических свойств элементов, своей, присущей только ей структурой, определяемой набором максимумов и минимумов изовалентных корреляций (см. рис. 1). Между ними можно мысленно расположить все другие элементы (неэкстремальные) данной степени окисления соответствующих диапазонов порядковых номеров. Непосредственные свойства элементов в этих промежуточных рядах изменяются в соответствии с положением их относительно элементов смежных периодов (в пропорции порядковых номеров или атомных весов элементов). Эти зависимости, намечаемые пунктирными линиями, раскрывают возможности расчета непосредственных свойств элементов различной валентности путем интерполяции и экстраполяции. Некоторые элементы, входящие в периоды табл. 4, но не находящиеся в экстремумах, также имеют промежуточные свойства, например трехвалентный галлий Tl^{3+} (порядковый номер 81) является промежуточным по отношению к Au^{3+} (79) и Bi^{3+} (83), Pt^{2+} (78) — по отношению к Os^{2+} (76) и Hg^{2+} (80) и т.д.

Каждая группа объединенной системы охватывает элементы широкого диапазона свойств (в их групповом валентном состоянии), так как она обобщает элементы, находящиеся в максимальной и минимальной позициях. В пределах каждой группы элементы подразделяются на подгруппы, причем подразделение первого порядка должно отражать характер экстремумов: min (главные минимумы), min_1 (дополнительные минимумы), max (максимумы), max_1 (дополнительные

Таблица 4

Общая периодическая система элементов

Экстремум	Группа Период	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		1	2	3	4	5	6	7	8
max	K	H ⁺	He ²⁺	Li ³⁺	Be ⁴⁺	B ⁵⁺	C ⁶⁺	N ⁷⁺	O ⁸⁺
min	L	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺	Ne ⁸⁺
min ₁	pL	B ⁺	C ²⁺	N ³⁺	O ⁴⁺	F ⁵⁺	Ne ⁶⁺	Na ⁷⁺	Mg ⁸⁺
max	pL - M	F ⁺	Ne ²⁺	Na ³⁺	Mg ⁴⁺	Al ⁵⁺	Si ⁶⁺	P ⁷⁺	S ⁸⁺
min	M	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	S ⁶⁺	Cl ⁷⁺	Ar ⁸⁺
min ₁	pM	Al ⁺	Si ²⁺	P ³⁺	S ⁴⁺	Cl ⁵⁺	Ar ⁶⁺	K ⁷⁺	Ca ⁸⁺
max	pM - N ₁	Cl ⁺	Ar ²⁺	K ³⁺	Ca ⁴⁺	Sc ⁵⁺	Ti ⁶⁺	V ⁷⁺	Cr ⁸⁺
min	N ₁	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺	Fe ⁸⁺
-	N ₁ - N ₂	Mn ⁺	Fe ²⁺						
max ₁	N ₂	Co ⁺	Ni ²⁺	Cu ³⁺	Zn ⁴⁺	Ga ⁵⁺	Ge ⁶⁺	As ⁷⁺	Se ⁸⁺
min	N ₃	Cu ⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ge ⁴⁺	As ⁵⁺	Se ⁶⁺	Br ⁷⁺	Kr ⁸⁺
min ₁	pN	Ga ⁺	Ge ²⁺	As ³⁺	Se ⁴⁺	Br ⁵⁺	Kr ⁶⁺	Rb ⁷⁺	Sr ⁸⁺
max	pN - O ₁	Br ⁺	Kr ²⁺	Rb ³⁺	Sr ⁴⁺	Y ⁵⁺	Zr ⁶⁺	Nb ⁷⁺	Mo ⁸⁺
min	O ₁	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Tc ⁷⁺	Ru ⁸⁺
-	O ₁ - O ₂	Tc ⁺	Ru ²⁺						
max ₁	O ₂	Rh ⁺	Pd ²⁺	Ag ³⁺	Cd ⁴⁺	In ⁵⁺	Sn ⁶⁺	Sb ⁷⁺	Te ⁸⁺
min	O ₃	Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ⁴⁺	Sb ⁵⁺	Te ⁶⁺	I ⁷⁺	Xe ⁸⁺
min ₁	pO	In ⁺	Sn ²⁺	Sb ³⁺	Te ⁴⁺	I ⁵⁺	Xe ⁶⁺	Cs ⁷⁺	Ba ⁸⁺
max	pO - P ₁	I ⁺	Xe ²⁺	Cs ³⁺	Ba ⁴⁺	La ⁵⁺	Ce ⁶⁺	Pr ⁷⁺	Nd ⁸⁺
min	P ₁	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺	Pr ⁵⁺	Nd ⁶⁺	Pm ⁷⁺	Sm ⁸⁺
max	P ₁ - IP ₁		Pm ²⁺	Sm ³⁺	Eu ⁴⁺	Gd ⁵⁺	Tb ⁶⁺	Dy ⁷⁺	Ho ⁸⁺
min	IP ₁		Eu ²⁺	Gd ³⁺	Tb ⁴⁺	Dy ⁵⁺	Ho ⁶⁺	Er ⁷⁺	Tm ⁸⁺
max	IP ₁ - 2P ₁		Er ²⁺	Tm ³⁺	Yb ⁴⁺	Lu ⁵⁺	Hf ⁶⁺	Ta ⁷⁺	W ⁸⁺
min	2P ₁		Yb ²⁺	Lu ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	Re ⁷⁺	Os ⁸⁺
-	2P ₁ - P ₂	Re ⁺	Os ²⁺						
max ₁	P ₂	Ir ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺	Hg ⁴⁺	Tl ⁵⁺	Pb ⁶⁺	Bi ⁷⁺	Po ⁸⁺
min	P ₃	Au ⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺	Pb ⁴⁺	Bi ⁵⁺	Po ⁶⁺	At ⁷⁺	Rn ⁸⁺
min ₁	pP	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Po ⁴⁺	At ⁵⁺	Rn ⁶⁺	Fr ⁷⁺	Ra ⁸⁺

Таблица 4 (окончание)

Экстремум	Период \ Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
max	$pP - Q_1$	85 At ⁺	86 Rn ²⁺	87 Fr ³⁺	88 Ra ⁴⁺	89 Ac ⁵⁺	90 Th ⁶⁺	91 Pa ⁷⁺	92 U ⁸⁺
min	Q_1	87 Fr ⁺	88 Ra ²⁺	89 Ac ³⁺	90 Th ⁴⁺	91 Pa ⁵⁺	92 U ⁶⁺	93 Np ⁷⁺	94 Pu ⁸⁺
max	$Q_1 - IQ_1$		93 Np ²⁺	94 Pu ³⁺	95 Am ⁴⁺	96 Cm ⁵⁺	97 Bk ⁶⁺	98 Cf ⁷⁺	99 Es ⁸⁺
min	IQ_1		95 Am ²⁺	96 Cm ³⁺	97 Bk ⁴⁺	98 Cf ⁵⁺	99 Es ⁶⁺	100 Fm ⁷⁺	101 Md ⁸⁺
max	$IQ_1 - 2Q_1$		100 Fm ²⁺	101 Md ³⁺	102 No ⁴⁺	103 Lr ⁵⁺	104 Ku ⁶⁺	105 Ns ⁷⁺	106
min	$2Q_1$		102 No ²⁺	103 Lr ³⁺	104 Ku ⁴⁺	105 Ns ⁵⁺	106	107	108

максимумы), что в табл. 4 обозначено соответствующими символами. Эти главные подгруппы (min, min₁, max, max₁) в ряде случаев подразделяются дополнительно, что рассмотрим на примере II группы химических элементов. Подгруппу II min₁ представляет ряд элементов C²⁺ – Si²⁺ – Sn²⁺ – Pb²⁺, минимум стабильности двухвалентного состояния в котором приходится на кремний. К подгруппе II min относятся химические элементы, подразделяющиеся на следующие ряды:

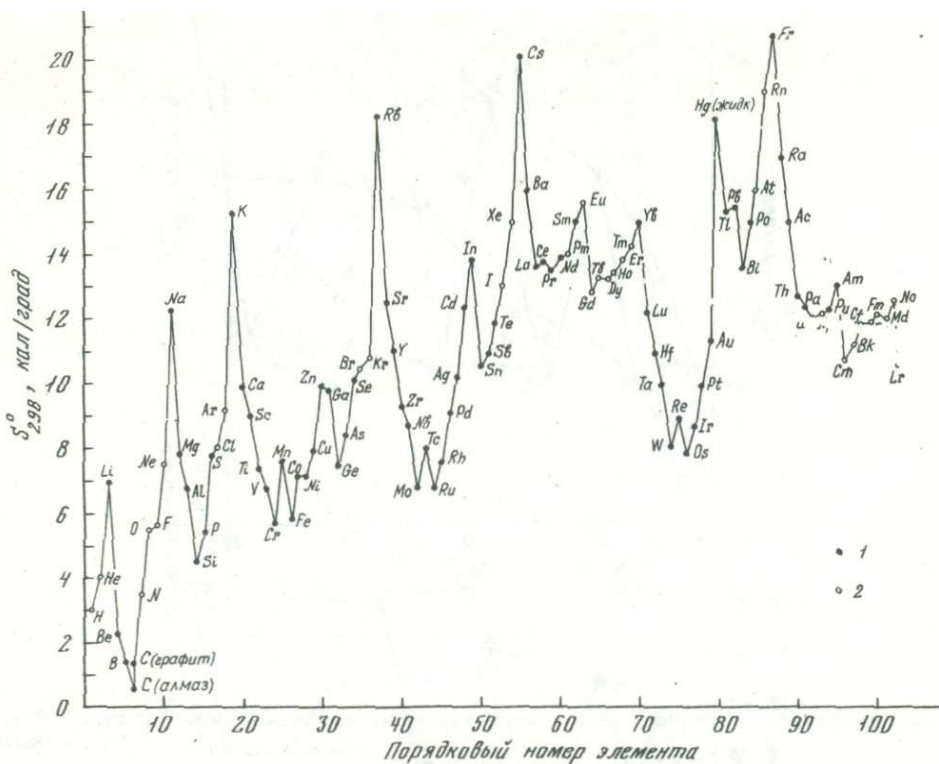


К подгруппе II max₁ относится ряд элементов Ni²⁺ (Fe²⁺) – Pd²⁺ (Ru²⁺) – Pt²⁺ (Os²⁺), которые перечислены в порядке понижения их стабильности в двухвалентном состоянии и нарастания тенденции к выделению в виде самородных металлов: Ni⁰ (Fe⁰) – Pd⁰ (Ru⁰) – Pt⁰ (Os⁰).

К подгруппе II max (элементов, максимально нестабильных в данном окислительном состоянии) относятся He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, которые отличаются особенно высокими средними потенциалами ионизации.

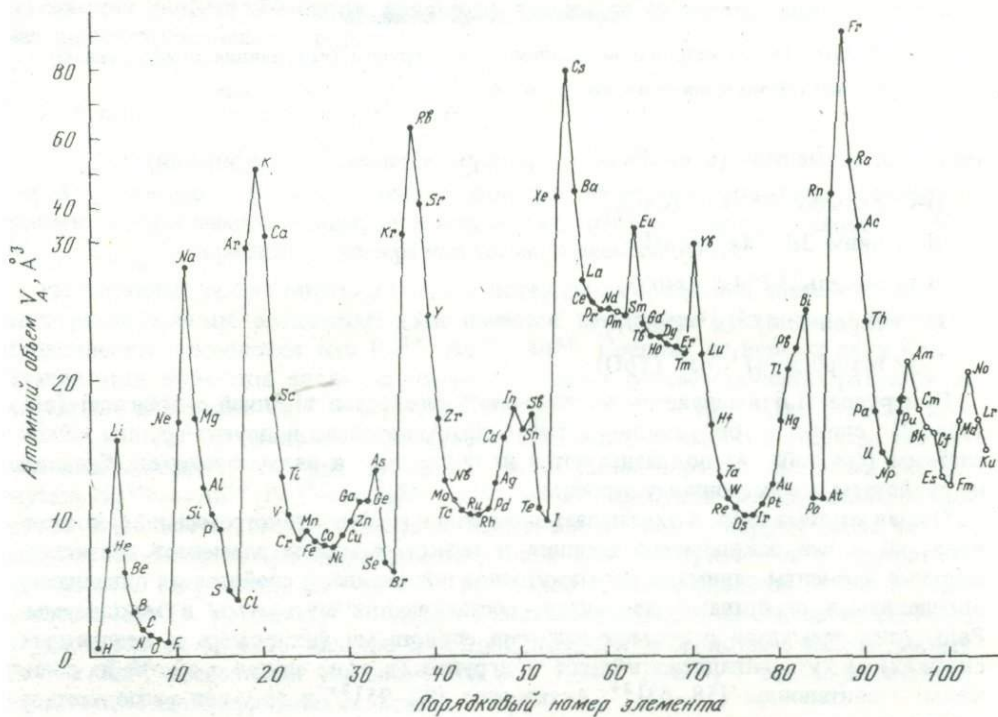
Выделенные ряды элементов соответствуют друг другу по свойствам, что иллюстрируется (рис. 4–10) на примере атомных величин – энтропии и объемов, относящихся к металлическому состоянию (и к ковалентным молекулам для газов). Каждый ряд обозначен символами $s, s_1, s_2, s_f, p, ds, sp, fs, ds_f$ отражающими различия элементов по электронному строению. Рассмотрим для примера II группу элементов (см. рис. 9), в которой прежде всего остановимся на подгруппах элементов, различающихся только структурным положением внешней s -орбитали: s, s_1, s_2, s_f . Поскольку на этой орбитали не может быть больше двух электронов, все эти подгруппы выделяются только в первой и во второй группах. В подгруппу II- s входят элементы, s -орбиталь которых расположена непосредственно на оболочках благородных газов – гелия $1s^2$, аргона $3s^2 3p^6$ и т.д. (щелочноземельные металлы). Элементы подгрупп s_1 и s_2 отличаются наличием d -орбиталей в завершённом $3d^{10}$ и др. (подгруппа II- s_1) или в незавершённом $3d^8$ и др. состоянии (подгруппа II- s_2). Стабильность элементов в групповой валентности здесь более ограничена. Подгруппа II- s_f объединяет элементы с двумя электронами на внешнем s -уровне ($6s^2$ и $7s^2$), которые отличаются от других элементов этой группы наличием f -орбитали ($4f$ и $5f$) в завершённом $4f^{14}$ и $5f^{14}$ (Yb, No) или незавершённом $4f^7$ и $5f^7$ состоянии (Eu, Am).

Таким образом, хотя элементы всех перечисленных выше подгрупп характеризуются нахождением валентных электронов на внешней s -орбитали, по структурной ее позиции они значительно различаются, что иллюстрируется примерами



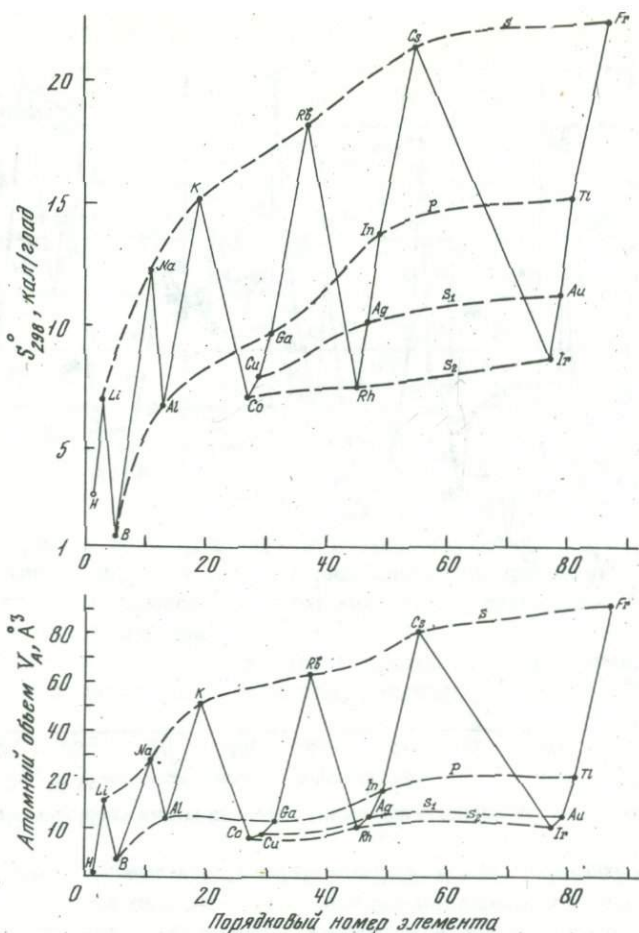
Р и с. 4. Периодическая закономерность изменения энтропии химических элементов (в твердом состоянии)

1 – справочные данные; 2 – приблизительно определенные величины



Р и с. 5. Периодичность изменения атомных объемов химических элементов

Условные обозначения те же, что на рис. 4



Р и с. 6. Атомные энтропии и объемы элементов I группы (корреляция по подгруппам)
Условные обозначения те же, что на рис. 4

типичных элементов (в скобках — примеры химических соединений):

II-s кальций $3d^0 4s^2$ (CaO),

II-s₁ цинк $3d^{10} 4s^2$ (ZnO),

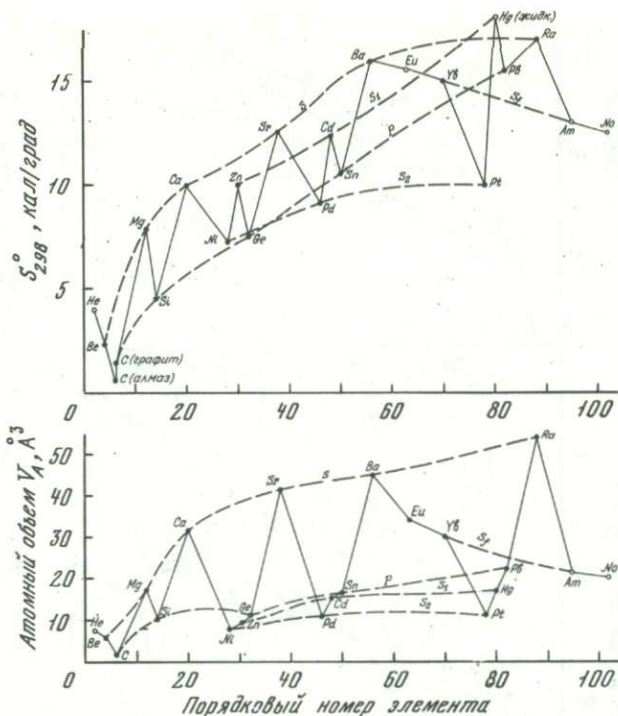
II-s₂ никель $3d^8 4s^2$ (NiO),

II-s_f европий $4f^7 6s^2$ (EuO),

II-s_f иттербий $4f^{14} 6s^2$ (YbO).

Подгруппа II-p выделяется по наличию у элементов внешней p-орбитали (см. табл. 2): свинец — $6p^2$, олово — $5p^2$ и др. Аналогично и другие группы общей системы (см. табл. 4) подразделяются на подгруппы и ряды элементов, близких по свойствам и электронному строению.

Общая система табл. 4 охватывает элементы в крайних (экстремальных) состояниях, но в ней закономерна позиция и неэкстремальных элементов. Неэкстремальные элементы занимают промежуточное положение, и свойства их однозначно определяются свойствами элементов, составляющих минимумы и максимумы. Ряды этих элементов с промежуточными свойствами (их номера в квадратных скобках) могут принадлежать одной подгруппе (в этом случае свойства их сближены — лантаноиды $[58-63]^{3+}$, актиноиды $[92-95]^{3+}$ и др.) или располагаться между элементами различных подгрупп (в этом случае диапазон изменения их свойств может быть широким: $[29-21]^{2+}$, $[22-28]^{3+}$ и др.). Таким образом,



Р и с. 7. Группа II химических элементов (корреляция атомных и энтропии объемов по подгруппам)

Условные обозначения те же, что на рис. 4

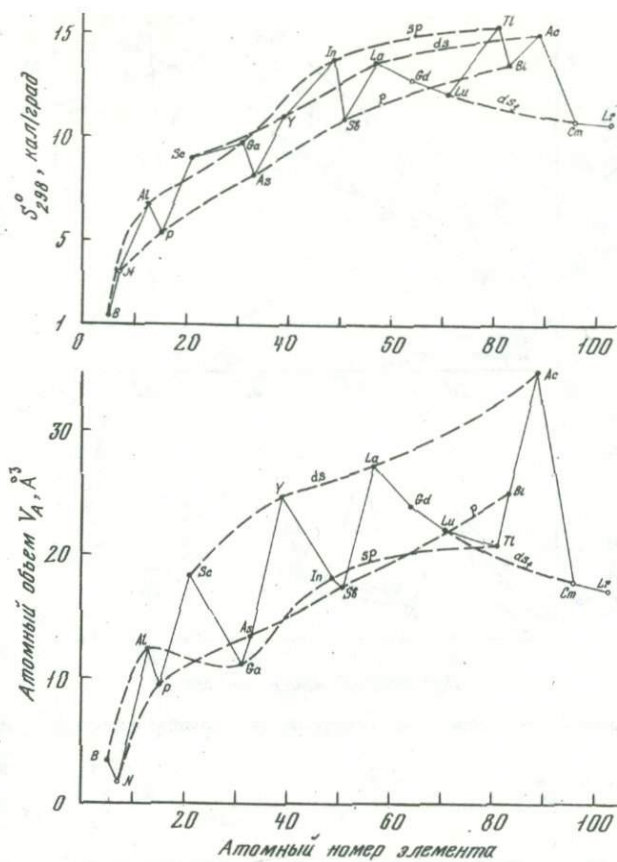
впервые установлена возможность расчета путем интерполяции непосредственных химических свойств элементов, исходя из данных по свойствам элементов, занимающих экстремальные позиции:

$$X = \min + \frac{\max - \min}{N_{\max} - N_{\min}} (N_x - N_{\min}),$$

где X — искомое непосредственное свойство элементов; \min, \max — свойство элементов, отвечающих минимуму и максимуму непосредственных свойств; N_x, N_{\min}, N_{\max} — порядковые номера или атомные веса элементов.

Рассчитанные таким образом средние потенциалы ионизации элементов близки экспериментальным величинам, хотя имеются некоторые отклонения. Наиболее существенны отклонения для $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}, \text{Au}^{2+}$. Средние из первых двух потенциалов этих элементов являются максимальными в соответствующих рядах двухвалентных элементов $\text{Ca}^{2+} - \text{Zn}^{2+}, \text{Sr}^{2+} - \text{Cd}^{2+}, \text{Yb}^{2+} - \text{Hg}^{2+}$ (см. рис. 2), хотя $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}, \text{Au}^{2+}$ в данном окислительном состоянии не входят в системы экстремальных элементов (см. рис. 1). Имеет место, таким образом, смещение экстремумов $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Au}^{2+}, \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^{2+}, \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, требующее специального объяснения. В общем же экстремальные элементы вполне контролируют свойства элементов, занимающих промежуточное положение (с промежуточными порядковыми номерами). Так, между Ca^{2+} и Fe^{2+} во второй группе элементов металлы перечислены $[\text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}]^{2+}$ в порядке последовательного изменения их свойств, с удалением от свойств кальция и с приближением к свойствам железа. Между Fe^{2+} и Zn^{2+} расположен ряд элементов $[\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}]$ с последовательным нарастанием халькофильных свойств.

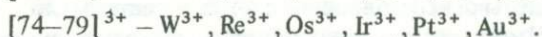
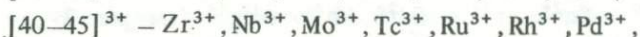
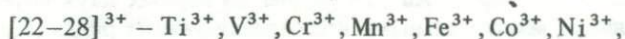
Двухвалентные элементы $[43-47]^{2+}$ по своему положению в системе элементов и свойствам находятся между стронцием (42) и серебром (47) — $\text{Tc}^{2+}, \text{Ru}^{2+}$,



Р и с. 8. Группа III химических элементов (атомные энтропии и объемы)
Условные обозначения те же, что на рис. 4

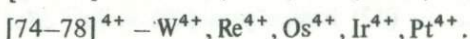
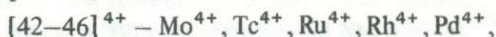
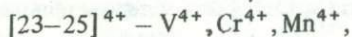
Rh^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{2+} , причем на серебро приходится максимум (47). Аналогичны соотношения свойств элементов в ряду $[75-78]^{2+} - Re^{2+}$; Os^{2+} , Ir^{2+} , Pt^{2+} , с последовательным приближением их свойств к свойствам полностью нестабильного двухвалентного золота, которое отвечает максимуму среднего потенциала ионизации.

Промежуточные ряды трехвалентных элементов, расположенные между подгруппами, также представляют большое разнообразие:



Учитывая свойства смежных элементов, можно заключить, что во всех этих рядах элементы перечисляются в порядке усиления их кислотных свойств и халькофильности. При этом понижается стабильность данного окислительного состояния из-за приближения их к максимумам среднего потенциала ионизации.

Аналогичные закономерности прослеживаются и в промежуточных рядах четырехвалентных элементов:



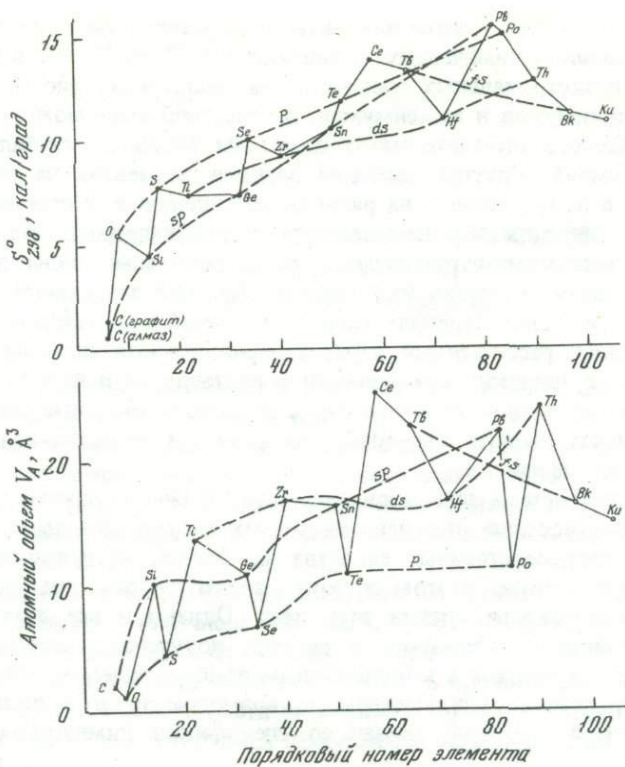


Рис. 9. Химические элементы IV группы (атомные энтропии и объемы)
Условные обозначения те же, что на рис. 4

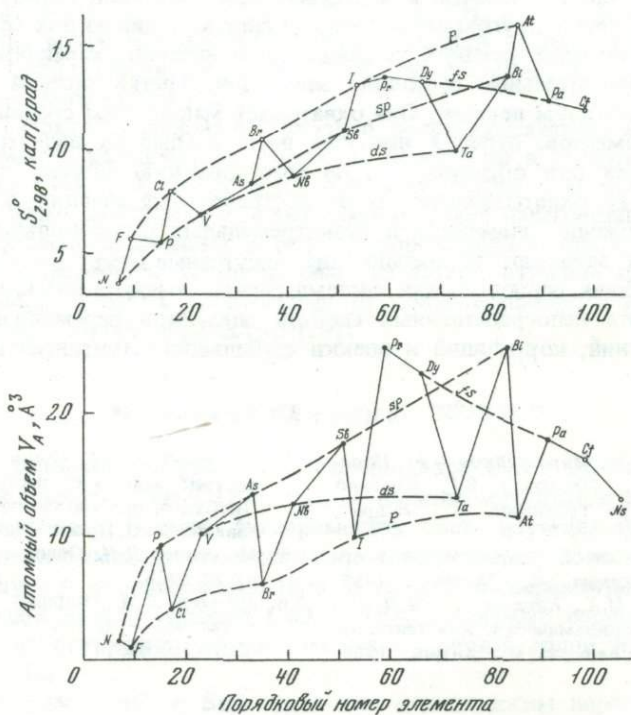


Рис. 10. Атомные энтропии и объемы химических элементов V группы
Условные обозначения те же, что на рис. 4

К этим рядам относятся многие элементы, четырехвалентное состояние которых широко представлено в химических соединениях: Mn^{4+} , Mo^{4+} , W^{4+} и др.

Положение неэкстремальных элементов на диаграммах рис. 1 и 2, особенно относительно минимумов и максимумов, в известной мере может служить мерой стабильности данного окислительного состояния (наиболее стабильны элементы вблизи минимумов). Другим аспектом позиции элементов на диаграмме (см. рис. 1) является подразделение на ряды по отношению к экстремумам, которые соответствуют "переломам" изовалентных корреляционных зависимостей. По отношению к минимумам различаются доэкстремальные ряды элементов (их средние потенциалы ионизации находятся в обратной зависимости от их порядковых номеров) и послеэкстремальные ряды с прямой корреляцией.

Таким образом, расширенный вариант периодической системы (см. табл. 3) раскрывает новые широкие возможности сопоставления и корреляции непосредственных химических свойств элементов в различных окислительных состояниях и предсказания тех свойств элементов, по которым недостаточны эмпирические и экспериментальные данные.

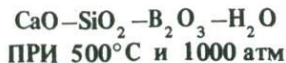
Периодическая система элементов (см. табл. 4, рис. 1), охватывающая различные степени их окисления, выведена из данных по потенциалам ионизации, которые отражают непосредственные свойства элементов, не связанные с их химическим взаимодействием. В этом состоит преимущество выбранных величин перед другими характеристиками элементов. Однако и все другие выражения химических свойств укладываются в систему полученных закономерностей, но они должны представляться с максимальным приближением к непосредственному свойству элементов (с исключением по возможности того вклада в характеристику элементов, который связан со спецификой химических соединений).

Обобщение данных по потенциалам ионизации и другим непосредственным свойствам химических элементов привело к открытию их экстремальных валентных состояний. Элементы в экстремальном состоянии образуют три скоординированные друг с другом периодические системы. Две из них (см. табл. 1 и 2) отвечают минимумам средних потенциалов ионизации, характеризуя наиболее стабильные окислительные состояния элементов. Третья система (см. табл. 3) противоположна двум первым. Она охватывает максимумы средних потенциалов ионизации элементов, отражая наиболее нестабильные их валентные состояния. В совокупности они образуют общую периодическую систему элементов (см. табл. 4, рис. 1), охватывающую все их экстремальные позиции, в которой определено положение элементов в неэкстремальных окислительных состояниях. Эти элементы занимают положения, промежуточные между минимумами и максимумами. Общая периодическая система раскрыла новые возможности теоретического расчета непосредственных свойств элементов переменной валентности, их сопоставлений, корреляций и оценки стабильности окислительных состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. М., "Недра", 1970.
2. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., "Химия" 1969.
3. Караетьянц М.Х., Караетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических веществ. М., "Химия", 1968.
4. Коржинский Д.С. Общие закономерности постмагматических процессов. - В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Т. II. Прага, 1965.
5. Менделеев Д.И. Основы химии. М., Госиздат, 1928.
6. Моллер В.М. Гидриды редкоземельных металлов. - В кн.: Гидриды металлов. М., Атомиздат, 1973.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ



Природные эндогенные бораты и боросиликаты в последние 10–15 лет были вовлечены в разработку в качестве важного борного сырья. В связи с этим круг интересов исследователей, до этого ограниченный в основном физико-химическим изучением низкотемпературных боратов, встречающихся в традиционных осадочных месторождениях [23, 7], значительно расширился в направлении детального изучения геохимии, минералогии и кристаллохимии бора в высокотемпературных гидротермальных процессах [3, 4, 6, 15, 11, 1, 10, 27, 40]. Наряду с этим был достигнут большой прогресс в экспериментальном изучении борсодержащих гидротермальных систем, в том числе системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ [18, 35, 42]. Система $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в последнее время также являлась предметом интереса, вызванного главным образом запросами керамической промышленности и химии силикатов [26, 36, 41, 44]. В области экспериментальной минералогии исследования системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ стимулируются проблемами моделирования скарново-рудного процесса [24, 8, 9].

Значительно слабее изучены условия образования кальциевых боросиликатов; в особенности датолита и данбурита, которые и являются объектом добычи из эндогенных руд, хотя в отношении этих минералов также велась активная исследовательская работа [2, 6, 5, 17, 14, 37, 30, 32, 39]. В экспериментальном плане слабо изучены вопросы соотношения боросиликатов и силикатов кальция, если не считать одной устаревшей работы [33]. На современном уровне выполнены работы лишь одного автора [12, 13].

В задачу нашего исследования входило экспериментальное изучение взаимоотношений между кальциевыми боратами, силикатами и боросиликатами в рамках системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 300–600°C и давлении 1000 атм с целью выяснения условий формирования парагенезисов этих минералов, широко распространенных в ряде месторождений скарново-рудной и полиметаллической формации. Представлены результаты изучения одного изотермического сечения – 500°C, показанные на концентрационных диаграммах типа состав системы – состав твердых фаз [19].

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах использовали реактивы квалификации: CaO – ОСЧ 6-2; SiO_2 – ОСЧ 12-4; борная кислота – ОСЧ 12-6; H_2O – дважды перегнанная и освобожденная от CO_2 кипячением. Задачей экспериментов было изучение фазового состава системы в зависимости от относительного количества компонентов при постоянной температуре и давлении паров H_2O . В каждой экспериментальной точке проходили реакции между смесями $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ различного состава и растворами B_2O_3 переменной концентрации, в том числе с чистой водой, или между CaO и растворами B_2O_3 .

Исходные смеси $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ готовили механическим перемешиванием или гелевым методом. В первом случае заданные количества окислов, прокаленных и доведенных до постоянного веса, тщательно перемешивали растиранием в агатовой ступке, а затем анализировали химически (табл. 1). В результате смесь

Таблица 1

Химический состав смесей CaO + SiO₂

№ смеси	Вес. %			Мол. %		Σ ₀
	CaO	SiO ₂	Сумма	N _C	N _S	
18	89,37	10,31	99,68	90,303	9,697	5646,7883
	89,33	10,24	99,57			
19	84,02	15,35	99,37	85,43	14,57	5666,2916
15	79,52	20,54	100,06	80,596	19,404	5685,66424
	79,58	20,50	100,08			
20	74,24	25,55	99,79	75,76	24,24	5705,04215
	74,41	25,40	99,81			
11	68,29	31,77	100,06	69,377	30,123	5728,6007
	68,37	31,35	99,72			
21	66,33	32,92	99,25	67,81	32,19	5736,87005
	65,65	34,20	99,85			
10	61,51	38,86	100,37	62,97	37,03	5756,25335
	60,75	38,16	98,91			
12	56,26	43,23	99,49	58,133	41,867	5775,64286
	56,03	43,40	99,43			
9	66,33	32,92	99,25	67,812	32,188	5736,87106
	65,65	34,20	99,85			
6	42,98	56,93	99,92	44,716	55,284	5829,38400
	42,79	56,68	99,47			
5	45,57	54,16	99,73	47,39	52,61	5818,6662
	45,26	53,89	99,15			
2	36,79	63,11	99,90	38,494	61,506	5854,30964
	36,81	62,89	99,70			
7	34,57	64,70	99,27	36,616	63,384	5861,83255
	35,09	64,50	99,59			
3	32,48	66,87	99,35	34,27	65,73	5871,22408
	32,71	67,11	99,82			
13	19,70	80,05	99,75	20,935	79,065	5924,64437
	19,92	79,87	99,69			

обычно отличалась тем или иным дефицитом кремнезема по сравнению с заданным соотношением окислов, так как в процессе растирания аморфный SiO₂ "дымит" — интенсивно распыляется вследствие действия статического заряда на мелкие частицы пыли. Равномерность механических смесей, как показывают параллельные определения, была вполне удовлетворительной при использовании навесок смеси > 50 мг.

При маленьких навесках применяли смеси с субмолекулярным уровнем перемешивания, приготовленные на основе этилтетраэтоксисилана (C₂H₅O)₄Si (этилортосиликата — ЭОС). При этом использовали принцип [41, 34], заключающийся в коагуляции золя, в котором заданные компоненты перемешивали на стадии истинного раствора. К заданному объему ЭОС (плотность 0,94, содержание кремнезема 29,13%), смешанного с абсолютным спиртом, приливали раствор нитратов Ca, приготовленный на азотной кислоте марки ОСЧ, и стабилизирующую добавку NH₄ОН. Время коагуляции раствора менялось от одного до нескольких часов по мере уменьшения отношения Si : Ca. Гель обезвоживался при температуре не выше 60°C в тefлоновой посуде с постепенным растиранием тefлоновым пестиком. После получения сыпучего продукта и досушивания при 110°C проводили частичное разложение нитратов постепенным прогревом при 150, 200 и 300°C. Окончательное разложение нитратов вели в платиновых чашках при 600°C до отрицательной пробы на ион NO₃⁻ с дифениламиноом. Химическим анализом смесей на основе ЭОС (см. табл. 1) также обнаружен дефицит кремнезема, по сравнению с заданным количеством, из-за частичной потери ЭОС на стадии пребывания смеси в виде

истинного раствора ввиду высокой летучести ЭОС, являющегося этиловым эфиром кремниевой кислоты. В отличие от механических смесей, требовавших постоянной защиты от атмосферы (из-за большой скорости реакции CaO с H_2O и CO_2), гелевые смеси слабо гигроскопичны, что, очевидно, указывает на связанность CaO с кремнеземом и образование безводного рентгеноаморфного продукта типа $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$.

Обработка концентрационных диаграмм требует аккуратного расчета соотношений компонентов в реакциях. Использование смесей дает возможность упростить расчет и сделать его более точным. При закрепленном количестве H_2O в системе на треугольной диаграмме, являющейся радиальной проекцией определенного сечения тетраэдра составов из вершины H_2O на безводное основание, все составы системы могут быть выражены через соотношения CaO , SiO_2 и B_2O_3 .

В приведенных на рис. 2 диаграммах координатами служат мол. % CaO , SiO_2 и B_2O_3 (соответственно обозначенные CaO , SiO_2 и B_2O_3). Для каждого из двух "изоводных" сечений соблюдается постоянное соотношение между водой и массой окислов:

$$m_C + m_S + m_B = m_k \text{ (const)}; \quad (1)$$

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_k} = \eta \text{ (const)}. \quad (2)$$

В смеси определенного состава независимо от величины навески сохраняется постоянным молярное содержание окислов (в %):

$$N_C^0 + N_S^0 = 100. \quad (3)$$

Обозначив через M_C и M_S молекулярные веса CaO и SiO_2 , мы можем весовой состав смеси отразить в расчетном факторе Σ_0 , постоянном для каждой смеси:

$$\Sigma_0 = M_C \cdot N_C^0 + M_S \cdot N_S^0. \quad (4)$$

При добавлении B_2O_3 трехкомпонентный состав смеси имеет молярное содержание:

$$N_C + N_S + N_B = 100, \quad (5)$$

причем

$$\frac{N_C}{N_S} = \frac{N_C^0}{N_S^0}. \quad (6)$$

В этом случае расчетным фактором весового состава смеси, аналогичным Σ_0 , является Σ_k :

$$\Sigma_k = M_C N_C + M_S N_S + M_B N_B, \quad (7)$$

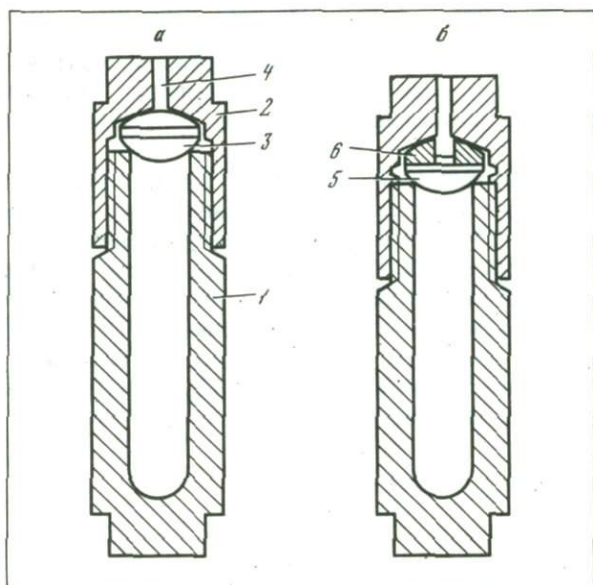
где M_B и N_B — молекулярный вес B_2O_3 и его молярное содержание в %. Учитывая (3), (5) и (6), нетрудно заключить, что:

$$M_C N_C + M_S N_S = (M_C N_C^0 + M_S N_S^0) \cdot \frac{100 - N_B}{100},$$

вследствие чего (7) с учетом (4) приобретает вид:

$$\Sigma_k = \Sigma_0 \cdot \frac{100 - N_B}{100} + M_B N_B. \quad (8)$$

Отсюда вытекают формулы для расчета навески смеси ($m_{C,S}$) и навески борного ангидрида (m_B) в любой точке концентрационной диаграммы при заданном



Р и с. 1. Автоклавы с самоуплотняющимся беспрокладочным затвором

a — для работы при температурах 400–700°C: 1, 2 — корпус и накидная гайка из сплава ЭП 220, 3 — чечевица из сплава ЭИ 437Б, 4 — отверстие для ввода термопары; *b* — для работы до 400°C: корпус и гайка из титанового сплава, 5 — чечевица из титанового сплава, 6 — уплотняющая половина чечевицы из ЭИ 437Б

составе смеси и мольном содержании V_2O_3 :

$$m_{C,S} = \frac{\Sigma_0}{\Sigma_k} \cdot \frac{100 - N_B}{100} \cdot m_k; \quad (9)$$

$$m_B = \frac{M_B N_B}{\Sigma_k} \cdot m_k. \quad (10)$$

В случае задания произвольной навески смеси (например, если удобным окажется взятие круглых навесок 50, 100 или 200 мг и др.) мольные доли CaO , SiO_2 и борного ангидрида для нанесения экспериментальных точек на диаграмму могут быть рассчитаны при известных $m_{C,S}$, m_B и при заданном m_k (суммарная навеска окислов) с использованием приведенной выше формы расчета. Из (9) и (10) неизвестная в этом случае Σ_k выражается соответственно:

$$\Sigma_k = \Sigma_0 \frac{100 - N_B}{100} \cdot \frac{m_k}{m_{C,S}}; \quad (11)$$

$$\Sigma_k = M_B N_B \frac{m_k}{m_B}. \quad (12)$$

Решение уравнения в результате равенства правых частей (11) и (12) дает две формулы нахождения мольного содержания V_2O_3 (N_B) и смеси ($100 - N_B$) в мол. %:

$$\frac{1}{N_B} = \frac{M_B}{\Sigma_0} \cdot \frac{m_{C,S}}{m_B} + 0,01; \quad (13)$$

$$100 - N_B = \frac{100 M_B N_B}{\Sigma_0} \cdot \frac{m_{C,S}}{m_B}, \quad (14)$$

одну из которых следует использовать как проверочную для другой во избежание случайной погрешности при расчете. Вычисления необходимо вести с точностью не ниже шестого разряда округления. На промежуточных операциях вычисления с точностью до четвертого разряда приводят к ошибке в 5–10 вес. %.

Опыты проводили в автоклавах из никромовых сплавов ЭИ437Б и ЭП 220 в беспрокладочном варианте. Для опытов при 700°C нами была сконструирована модификация автоклава (рис. 1) с беспрокладочным затвором в виде чечевицы, обладающего рядом технологических преимуществ и удобного в обращении (отсутствие опасности загрязнения реакционного объема технологическими продуктами — стружкой металла при работе резьбы, смазкой и т.д.). Конструкция возникла в результате использования двух вариантов сосудов высокого давления. Первый [28] отличался хорошими технологическими характеристиками, но обнаруживал неизменную склонность к разуплотнению в процессе закалки; второй [19] был лишен этого недостатка, но обладал упомянутыми неудобствами в конструкции затвора. Использованный нами вариант (см. рис. 1) может быть применен при температуре вплоть до 800°C и при 2500 атм.

Нагрев проводили в печах сопротивления, характеристики которых приведены в работах [21, 19].

Время достижения равновесия оценивали по кинетическим кривым с учетом влияния состава исходных веществ на скорость реакций по методу, описанному для системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ [22]. Автоклавы выдерживали при заданном режиме от 7 дней (при избытке CaO в исходном продукте) до 1 месяца (при составах шихты, богатых кремнеземом).

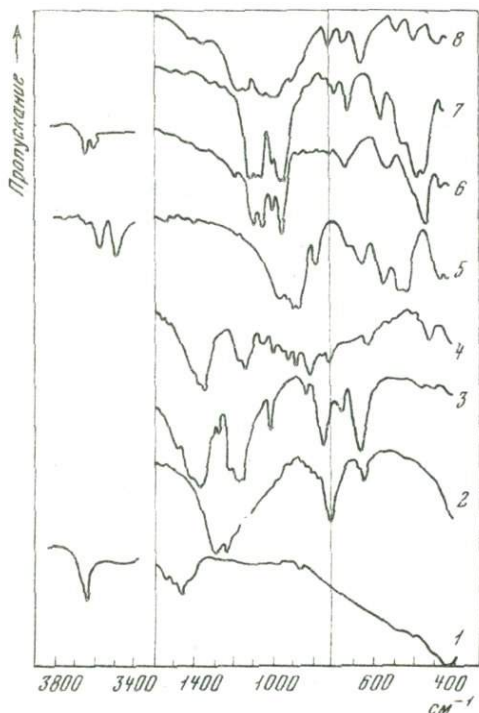
Экспериментальная ошибка при работе с большими навесками (сечение η') составляла 0,2 мол. %, но возростала до 2 отн. % при работе с навесками менее 50 мг (сечение η'').

ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ФАЗ

Фазы, устойчивые в системе, как правило, синтезируются в ясной кристаллической форме и не вызывают трудностей в диагностике. Большинство из них являются аналогами природных соединений. Ниже приведен перечень стабильных фаз и их условные обозначения. Для фаз, не имеющих названия, помимо химического состава, даны индексы, принятые в химии силикатов:

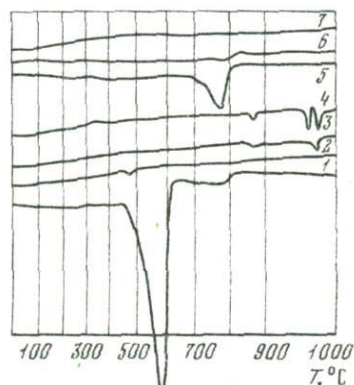
1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — портландит (*Пт*);
2. $3\text{CaO}, \text{B}_2\text{O}_3$ — ортоборат кальция (*C₃B*);
3. $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — пироборат кальция (*C₂B*);
4. $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — кальциоборит (*Кб*);
5. $\text{Ca}_5 \cdot [\text{SiO}_4]_2 (\text{OH})_2$ — кальциохондрит (*Кх*);
6. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ — деллаит (*Дл*);
7. $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — гиллебрандит (*Гл*);
8. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — волластонит (*Вл*);
9. $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — данбурит (*Дб*);
10. SiO_2 — α -кристобалит (*Кр*).

В табл. 2 приведены некоторые физические свойства фаз, в табл. 3 — их межплоскостные расстояния. Индицирование рентгенограмм выполнено на счетно-аналитической машине "Наири" по программе, разработанной в вычислительной группе ИЭМ. Затем на машине "TUR" были уточнены параметры элементарной ячейки методом наименьших квадратов. На рис. 2 и 3 показаны ИК-спектры и термограммы изученных фаз, а их химические анализы даны в табл. 4. Анализы выполнены по стандартным методикам: кальций определяли весовым и комплексонометрическим методом, кремний — весовым и колориметрическим, бор — объемным и колориметрическим.



Р и с. 2. ИК-спектры фаз, устойчивых в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 500°C и 1000 атм

Р и с. 3. Термограммы кальциевых силикатов



Портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образует мелкие ($0,05-0,1$ мм) кристаллики дипирамидального габитуса со слабо развитой призмой. Чрезвычайно характерно появление избыточного портландита после полного связывания кремнезема и бора в твердой фазе в виде бората и силиката, т.е. при малейшем избытке CaO против стехиометрии ортобората и кальциохондрита. При этом равновесный раствор представляет собой практически чистую воду без следов какого-либо окисла при чувствительности определения Ca — около 5 мкг в объеме, SiO_2 — $0,5$ мкг в объеме, $\text{B} - 1,10^{-4}$ мг/мл. В табл. 5 показана статистика этого процесса при из-

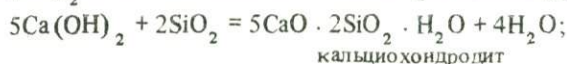
Таблица 2

Физические свойства фаз, устойчивых в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 500°C и

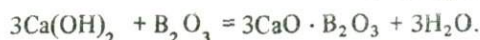
Фаза	Формула	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки		
			a_0	b_0	c_0
Портландит	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$D_{3d}^3 - P3m1$	3,593	—	4,909
Трехкальциевый борат	$3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$P3c$	8,631	—	11,855
Двухкальциевый борат	$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$				
Кальциоборит	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$Pnca$	6,19	11,60	4,28
Кальциохондрит	$\text{Ca}_5 \cdot [\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$	$P2_1/a$	11,42	5,05	8,94
Деллаит	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$		6,82	6,94	18,88
Гиллебрандит	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		16,60	7,26	11,85
Волластонит	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$	$C_1^1 - P1$	7,88	7,27	7,03
Данбурит	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	$Pbnm$	8,75	8,01	7,72
Латолит	$\text{CaB} \cdot \text{SiO}_4(\text{OH})$	$P2_1/a$	9,62	7,60	4,84
α -кристобалит	SiO_2		4,96	—	6,90

бытке CaO около 10 мол. %, означающего, с одной стороны, нерастворимость CaO, с другой — его высаживающее действие на SiO₂ и B₂O₃. В случае реакции образования силиката результат оценивается по весу контейнера со смесью Ca(OH)₂ и SiO₂ до опыта и после него, в случае бората — по концентрации B₂O₃ в растворе после опыта. Одновременно эти данные проверяли в первом случае — анализом раствора на кремнезем, во втором — взвешиванием продуктов реакций.

Очевидно, что в итоге происходит полная реакция вводимых SiO₂ и B₂O₃ с Ca(OH)₂ в соответствии со стехиометрическими уравнениями:



кальциохондрит



ортоборат

На рентгенограммах продуктов реакций четко идентифицируются смеси фаз кальциохондрит + портландит и ортоборат + портландит.

Бораты кальция 3CaO · B₂O₃, 2CaO · B₂O₃ и кальциоборит CaO · B₂O₃ подробно охарактеризованы в работе [18].

Кальциохондрит Ca₅ · [SiO₄]₂(OH)₂ был синтезирован Баклом и Тейлором [36] параллельно с Рой [41] как неидентифицированный силикат кальция, затем его структура была решена Спикменом с соавторами [43], обнаружившими в ней полную аналогию со структурой хондрита Mg₅ · [SiO₄]₂(OH)₂, вследствие чего фаза была названа кальциевым хондритом. Соединение Ca₅ · [SiO₄]₂(OH)₂ синтезируется как мономинеральная фаза лишь в точке стехиометрического состава системы, при малейшем отклонении стехиометрии образуется примесь либо портландита, либо деллаита.

Кальциохондрит, судя по рентгеновским и оптическим данным, был получен в опытах по изучению биметасоматических реакций между CaO и SiO₂ [9] как фаза 8CaO · 3SiO₂ · 3H₂O. Избыток CaO в анализе этого соединения, вероятно, объясняется примесью портландита, неизменно сопровождающего кальциохондрит при отклонении от стехиометрии в сторону избытка CaO.

Деллаит Ca₆ · [Si₃O₁₁](OH)₂ образует характерные таблички шестиугольных очертаний со скелетным пинакOIDом. Полученный вначале синтетически [41],

1000 атм

Сингония и оптический знак	Показатели преломления			Удельный вес
	Ng	Nm	Np	
Гекс. (-)	1,573	—	1,545	2,24
" (-)	1,728	—	1,629	3,16
" (-)	1,667	1,654	1,590	2,52
Ромб. (-)	1,680	1,650	1,590	2,65
Монокл.		1,630		2,80
Трикл.				2,95
Псевдоромб.		1,612		2,66
Псевдомонокл. (-)	1,634	1,632	1,620	2,88
Ромб. (-)	1,636	1,633	1,630	3,00
Монокл. (-)	1,670	1,653	1,625	2,95
Тетр. (+)	1,485	—	1,480	2,27

Т а б л и ц а 3. Рентгенограммы фаз, устойчивых в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 500°C и 1000 атм

Обр. 27, портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$			Обр. 121, $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$		Обр. 226, $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$				Обр. 232, кальциоборит $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$		Обр. 309/1, кальциохондрит $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$		
$d, \text{Å}$	I/I_1	hkl	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1	hkl
4,90	74	001	4,62	10	6,03	48	1,931	13					
3,112	23	100	4,32	5	5,28	15	1,979	8	7,17	58	8,28	8	001
2,628	100	101	3,227	3	3,84	46	1,853	9			5,42	29	201
2,447	9	002	3,052	5	3,64	3	1,842	9	6,87	17	4,58	6	110
1,927	42	102	2,920	72	3,33	12	1,813	7	4,02	27	4,46	6	
1,796	36	110	2,748	100	3,29	33	1,792	7	3,81	11	4,34	17	001
1,687	21	111	2,493	18	3,20	3	1,774	9	3,58	63	4,21	14	002
1,634	1	003	2,188	3	3,13	11	1,766	9	3,45	100	4,01	24	202
1,557	3	200	2,150	10	3,02	100	1,709	3	2,938	5	3,82	58	111
1,484	13	201	2,099	4	2,912	21	1,688	5	2,987	4	3,70	22	211
1,442	13	112	2,044	11	2,857	27	1,646	9	2,727	15	3,34	69	112
1,314	8	202	1,979	46	2,800	11	1,582	7	2,661	50	3,24	9	012
1,228	1	113	1,976	50	2,749	6	1,554	9	2,583	31	3,14	7	212
1,176	3	210	1,902	45	2,643	4	1,533	5	2,544	2	3,04	100	311
1,143	11	211	1,818	6	2,555	3	1,505	3	2,460	3	2,946	54	310
1,226	2	203	1,795	11	2,520	6	1,468	3	2,396	7	2,916	8	112
1,060	12	212	1,699	4	2,449	26	1,375	4	2,381	8	2,859	11	401
1,037	5	300	1,648	3	2,408	4	1,258	5	2,362	35	2,810	70	003
1,014	7	301	1,549	15	2,327	3	1,246	4	2,091	23	2,782	25	312
0,955	4	302	1,509	6	2,308	5	1,191	5	2,002	17	2,711	44	402
0,937	1	105	1,486	3	2,286	6	1,181	4	1,970	15	1,581	57	113
0,899	1	220	1,455	7	2,267	5	1,154	5	1,921	10	2,559	44	311
0,884	2	221			2,248	9	1,124	3	1,858	11	2,523	30	213
0,876	1	301			2,189	5	1,083	6	1,790	38	2,495	15	080
0,862	2	310			2,104	43	1,044	3	1,726	16	2,468	14	
0,859	6	311			2,069	56			1,661	3	2,417	9	
0,814	5	006			2,009	14			1,460	6	2,363	8	
									1,611	8	2,352	8	
									1,510	3	2,66	9	
									1,447	3			

Таблица 3 (окончание)

Обр. 304/1, деллаит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$					Обр. 304/2, гиллебрандит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Обр. 243, волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$			Обр. 158, данбуриг $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$			
$d, \text{Å}$	I/I_1	hkl	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1	hkl	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1
					6,75	29	7,51	13	200	4,21	20	1,949	19
					4,98	100	4,42	27	211	4,12	5	1,901	16
6,86	46	010	2,268	27	4,77	13	3,82	39	400	3,83	7	1,767	4
4,97	7	102	2,156	8	4,549	38	3,68	6	311	3,74	5	1,705	15
4,60	8	012	2,231	10	3,435	32	3,504	45	002	3,65	39	1,656	27
4,26	8	003	2,043	5	3,373	92	3,317	100	202	3,56	82	1,586	20
3,435	89	020	2,001	8	3,322	57	3,081	47	201	3,43	36	1,552	6
3,344	39	021	1,987	6	3,267	48	2,963	63	220	3,30	24	1,490	4
3,288	21	021	1,932	6	3,104	27	2,709	11	402	3,27	14	1,438	6
3,250	18	120	1,895	9	2,948	83	2,549	13	122	3,22	10	1,408	3
3,193	3	004	1,834	5	2,890	12	2,469	21	122	3,10	8	1,394	3
3,064	85	022	1,745	12	2,807	32	2,452	14		3,02	3	1,369	6
2,988	38	022	1,724	18	2,718	8	2,337	16	003	2,965	100	1,345	5
2,948	18	113	1,717	46	2,683	9	2,296	24	601	2,844	9	1,327	11
2,914	10	014	1,694	9	2,535	6	2,208	4	602	2,735	50	1,298	9
2,890	22	120	1,679	7	2,491	24	2,179	19		2,653	15	1,279	5
2,856	17	014	1,671	14	2,313	56	2,121	9	403	2,566	40	1,268	3
2,821	21	203	1,633	8	2,289	52	2,017	6	522	2,438	32	1,186	7
2,748	6	211	1,607	7	2,164	20	1,976	11	602	2,346	8	1,174	3
2,711	22	212	1,583	8	2,114	7	1,915	7	800	2,288	8	1,144	5
2,629	23	023	1,536	7	2,080	8	1,875	6		2,241	7	1,129	5
2,586	3	220	1,446	8	2,051	10	1,851	5		2,183	14	1,116	4
2,552	31	005	1,426	7	1,991	9	1,812	13		2,134	13	1,071	10
2,533	13		1,144	14	1,832	9	1,794	65		2,102	6		
2,487	8	222	1,139	9	1,770	13	1,755	16		2,014	30		
2,418	2	273			1,745	29	1,714	14		1,989	3		
3,369	3				1,717	14	1,604	9		1,974	27		
2,285	100				1,634	6	1,538	11					
					1,591	10	1,478	8					
					1,471	12	1,454	8					

Таблица 4

Химический состав (в вес. %) боратов, силикатов и боросиликата Са, устойчивых при 500°C и 1000 атм

Фаза, № обр.	CaO	MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Сумма
Ортоборат Са (21)	70,21	0,03	—	28,54	0,87	0,06	Не обн.	99,71
Пироборат Са (226)	60,83	0,05	—	37,72	0,57	0,08	”	99,25
Кальциоборит (232)	45,29	0,12	—	54,19	0,35	0,04	”	99,98
Кальциохондрит (309/1)	65,91	0,02	28,01	—	0,44	0,72	4,20	99,30
Деллаит (304/1)	61,35	0,07	33,44	—	0,89	0,30	3,00	99,05
Гиллебрандит (304/2)	48,18	0,09	43,03	—	0,32	0,51	7,22	99,35
Волластонит (243)	44,23	0,11	51,29	—	0,55	0,20	Не обн.	99,78
Данбурит (158)	22,38	0,05	48,17	27,87	0,71	0,35	”	99,53

а затем описанный в природных образцах [29], он также является характерной фазой в метасоматических колонках [9]. Существенным отличием настоящих фазовых соотношений от рассматриваемых в последней работе минеральных ассоциаций является отсутствие равновесного парагенезиса деллаита с волластонитом. В нашем случае увеличение содержания кремнезема в системе ведет к образованию гиллебрандита независимо от осложнения системы за счет дополнительного B₂O₃.

Гиллебрандит 2 СаО · SiO₂ · H₂O образует тонковолокнистый агрегат игольчатых кристаллов, часто собранных в сферолиты. Картина рентгеновской дифракции и весь набор свойств фазы говорит в пользу гиллебрандита, описанного в работе [36]. Однако положение поля устойчивости гиллебрандита на концентрационной диаграмме и наличие другой стабильной фазы с аналогичным отношением Са : Si (деллаит) заставляют сомневаться в правильности химического анализа этого соединения, которое, по-видимому, богаче кремнеземом, чем деллаит. Отсутствие контрастной разницы в атомных весах Са и Si делает достаточно вероятной ошибку в распределении электронных плотностей при решении структуры,

Таблица 5

Реакция поргландита с SiO₂ и B₂O₃ при 500°C и 1000 атм

5Ca(OH) ₂ + 2SiO ₂ = Ca ₅ [SiO ₄] ₂ (OH) ₂ + 4H ₂ O						
№ опыта	вес пустого контейнера, г	контейнер + смесь № 15, г	вес после гидратации, г	вес после опыта, г	Δm, мг	δ*, отн. %
365	1,4470	1,9470	2,0742	2,0146	-60,6	-1,5
366	2,4392	2,9592	3,0862	3,0279	-58,3	-5,2
367	1,3869	1,8869	2,0142	1,9547	-59,5	-3,2
386	1,6489	2,1489	2,2758	2,2143	-61,5	0,0
369	2,3993	2,8993	3,0265	2,9655	-60,8	-1,1
370	2,1659	2,6659	2,7929	2,7318	-61,1	-0,6
371	2,6861	3,1861	3,3136	3,3527	-60,9	-1,0
372	2,6872	3,1872	3,3144	3,2531	-61,3	-0,3
373	1,2950	1,7950	1,9226	1,8618	-60,8	-1,1
374	2,0945	2,5945	2,7217	2,6618	-59,9	-2,6

Средняя ошибка - 1,66

* δ - отклонение относительно стехиометрического Δm (0,0615 г).

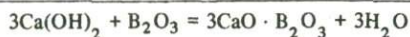
** δ - то же, относительно Δm (32,7 мг).

вследствие чего небольшое отклонение данных анализа от истинного химического состава может остаться незамеченным. Выполненный нами химический анализ гиллебрандита дает отношение Ca : Si, близкое 6 : 5. Однако учитывая возможность немоминеральности состава тонкокристаллического образца в пределах чувствительности рентгеновского метода, мы оставляем окончательное решение вопроса до получения крупных кристаллов гиллебрандита, анализ которых исключил бы случайную примесь смежных фаз.

Волластонит CaSiO_3 является наиболее богатой кремнеземом фазой, которая при дальнейшем увеличении содержания SiO_2 в системе устойчива в растворах с различной концентрацией SiO_2 и после их насыщения — с α -кristобалитом. Особенно интересна устойчивость волластонита в растворах B_2O_3 до довольно высокой концентрации этого компонента (67 г/мл), после чего он сменяется данбуритом. Измерение межплоскостных расстояний волластонита, синтезированного в разных условиях (по концентрации), показывает, что никаких смещений отражений при этом не происходит, хотя заметно меняются их интенсивности. Вследствие такой универсальной устойчивости в борнокислых растворах волластонит образуется в ассоциации как с высокоборным ($3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), так и с более бедными по бору боратами ($2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — кальциоборитом). Как следует из рентгеновских данных, в синтетических образцах проявлена чистая псевдомоноклинная модификация без примеси параволластонита, в то время как в природных образцах часто наблюдается тесное прорастание моноклинной и триклинной модификаций [16, 45].

Данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — наиболее легко кристаллизующаяся фаза, образующая достаточно крупные (1–5 мм) шестоватые кристаллы, собранные в радиально-лучистые агрегаты или выделяющиеся в виде единичных индивидов и в этом случае очень сходных по облику с природными кристаллами, характерными для месторождения Тетюхе (ромбическая призма с диэдром). Структура данбурита, расшифрованная еще в 1930 г. [31], затем уточнялась дважды [38, 2]. Использование полученных последними авторами параметров позволило проиндцировать рентгенограмму синтетического данбурита на машине "Наири".

Из рассмотрения характеристик фаз можно сделать следующие выводы. Все бораты (и боросиликат) при 500°C представлены безводными фазами, все силикаты, кроме волластонита, — водными. Это свидетельствует о большей склонности силикатов к гидратации по сравнению с боратами в равных условиях.



№ опыта	вес пустого контейнера, г	контейнер + CaO, г	вес после гидратации, г	вес после опыта, г	Δm , мг	δ^{**} , отн. %
375	2,8342	3,1878	3,3010	3,3335	+32,5	-0,6
376	2,4056	2,7592	2,8726	2,9047	+32,1	-1,8
377	1,5529	1,9065	2,0196	2,0520	+32,4	-0,9
378	2,1069	2,4605	2,5737	2,6059	+32,2	-1,5
379	1,8022	2,1558	2,2691	2,3012	+32,1	-1,8
380	1,5119	1,8655	1,9784	2,0003	+31,9	-2,4
381	1,6578	2,0114	2,1249	2,1567	+31,8	-3,7
382	1,9317	2,2853	2,3986	2,4301	+32,5	-0,6
383	1,7872	2,1408	2,2540	2,2858	+31,8	-3,7
384	1,6689	2,0234	2,1369	2,1692	+32,3	-1,2

Средняя ошибка — 1,82

Условия проведенных опытов и фазовый состав продуктов реакции приведены в табл. 6. Результаты показаны на диаграммах состав системы — состав твердых фаз (рис. 4, а, б).

При рассмотрении диаграмм привлекает внимание общее их подобие с аналогичными диаграммами, построенными по результатам изучения системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [21], что делает очевидной принадлежность обеих рассматриваемых композиций к единому типу гидротермальных систем с одним нерастворимым компонентом. По-видимому, сходным поведением будут характеризоваться все силикатные и боросиликатные системы со щелочноземельными элементами.

Таблица 6

Условия проведения опытов и результаты изучения системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 500°C и 1000 атм

№ опыта	№ смеси	Навеска смеси и B_2O_3 , мг		Концентрация B_2O_3 в растворе после опыта, мг/мл	Мол. % смеси и B_2O_3		Фазовый состав продуктов реакции
		m_C, S	m_B		N_C, S	N_B	
1	2	3	4	5	6	7	8
$\eta' = 11,4$							
222	0*	500,0	0	0	0	100,0	Пт
223	0	394,9	105,1	0	17,65	82,35	Пт + C_3B
224	0	353,6	146,4	0	25,01	74,99	C_3B
225	0	308,5	191,5	3,3	33,34	66,66	$\text{C}_3\text{B} + \text{C}_2\text{B}$
226	0	284,3	215,7	6,71	37,93	62,07	C_2B
227	0	258,9	241,1	12,31	42,86	57,14	C_2B
228	0	232,3	267,7	20,43	48,15	51,85	C_2B
229	0	204,2	295,8	25,36	53,85	46,15	C_2B
230	0	143,6	356,4	34,76	66,67	33,33	$\text{C}_2\text{B} + \text{Кб}$
231	0	75,9	424,1	—	81,82	18,18	Кб
334	15	500,0	0	0	100,0	0	Кх + Пт
335	15	481,5	18,5	—	99,96	3,4	Кх + C_3B + + Пт
336	15	462,4	37,6	—	93,77	6,23	Кх + C_3B + + Пт
337	15	442,9	57,1	—	90,47	9,53	Кх + C_3B + + Пт
338	15	422,7	77,3	—	87,01	12,99	Гл + C_3B
339	15	156,6	343,4	—	35,82	64,18	Вл + Кб
340	15	127,4	372,6	—	29,48	70,52	Дб + Кб
341	15	97,2	402,8	—	22,8	77,2	Дб + Кб
342	15	66,0	434,0	—	15,69	84,31	Дб + Кб
150	3	500	0	0	100	0	Вл
151	3	454,6	45,0	8,06	92,22	7,78	Вл
152	3	408,2	91,8	15,29	84,06	15,94	Вл
153	3	360,9	139,1	22,68	75,47	24,53	Вл
154	3	312,6	187,4	30,94	66,42	33,58	Вл
243	3	263,3	236,7	35,02	56,88	43,12	Вл
244	3	238,2	261,8	28,42	51,89	48,11	Вл

* Чистая окись кальция, СаО.

Таблица 6 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
245	3	212,9	287,1	28,79	46,78	53,22	Вл
246	3	187,3	312,7	32,13	41,52	58,48	Вл
247	3	161,4	338,6	41,65	36,1	63,9	Вл
248	3	135,3	364,7	42,47	30,55	69,45	Вл + Дб
249	3	108,8	391,2	46,96	24,8	75,2	Вл + Дб
250	3	82,0	418,0	55,24	18,87	81,13	Дб
251	3	55,0	445,0	59,57	12,78	87,22	Дб

$$\eta'' = 79,5$$

27	CaO	100,0	0	0	100,0	0	Пт
10	CaO	87,9	12,1	—	90,02	9,08	$C_3B + Пт$
11	CaO	76,3	23,1	0,017	79,99	20,01	$C_3B + Пт$
20	CaO	70,7	29,3	0,15	74,97	25,03	C_3B
12	CaO	65,3	34,7	0,14	70,02	29,98	C_3B
21	CaO	61,7	38,3	1,73	66,66	33,34	C_3B
13	CaO	54,7	45,3	2,33	59,98	40,02	C_3B
14	CaO	44,6	55,4	3,64	49,98	50,02	$C_3B + C_2B$
15	CaO	34,9	65,1	4,85	39,95	60,05	C_2B
16	CaO	25,7	74,3	7,28	30,04	69,96	C_2B
17	CaO	16,8	83,2	9,19	20,04	79,96	C_2B
343	15	33,6	466,4		91,89	91,89	Дб + Кб
309	Kx	500,0	0	0	100,0	0	Kx
308	Kx	480,2	19,8	0	95,0	5,0	Дл + Гл + C_3B
304	11	480,0	20,0	0,03	96,69	3,31	
202	21	500,0	0	0	100,0	0	Дл + Гб
203	21	481,4	18,6	0,336	96,91	3,09	Гл + C_3B
204	21	462,3	37,7	0,42	93,7	6,3	Гл + C_3B
205	21	442,7	57,3	1,45	90,36	9,64	Гл + Вл + C_3B
206	21	422,6	77,4	2,94	86,89	13,11	Вл + C_3B
207	21	380,5	119,5	6,47	79,44	20,56	Вл + C_3B
208	21	335,9	146,1	14,11	71,30	28,70	Вл + C_3B
209	21	288,2	261,8	24,70	46,5	53,5	Вл + Кб
319	21	136,3	343,7	34,16	35,55	35,55	Вл + Кб
320	21	127,2	372,8	41,76	70,73	29,27	Вл + Дб + Кб
321	21	97,0	403,0	51,63	77,39	22,61	Дб + Кб
322	21	65,8	434,2	61,5	84,47	15,53	Дб + Кб
323	21	33,5	466,5	71,37	91,99	8,01	Дб + Кб
307	22	478,7	21,3	0,46	96,44	3,56	Вл + Гл + C_3B
313	12	500,0	0	0	100,0	0	Дл + Гл
160	9	500,0	0	0	100,0	0	Вл
161	9	458,8	41,2	7,22	93,03	6,97	Вл
162	9	415,9	84,1	13,97	85,57	14,43	Вл
163	9	371,4	128,6	19,16	77,58	22,42	Вл
164	9	324,9	175,1	30,21	68,98	31,02	Вл
166	9	226,0	274,0	46,13	49,71	50,29	Вл
168	9	119,1	381,9	57,47	27,20	72,80	Вл + Дб
169	9	60,4	439,6	—	14,14	85,86	Дб

Таблица 6 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
18	CaO	8,2	91,8	10,42	9,98	90,02	C_2B
19	CaO	4,1	95,9	11,78	5,04	94,96	C_2B
170	18	100,0	0	0	100,0	0	$Kx + Пг$
171	18	93,3	6,7	—	94,5	5,5	$Kx + C_3B +$ $+ Пг$
172	18	86,0	14,0	—	88,33	11,67	$Kx + C_3B +$ $+ Пг$
173	18	82,2	17,8	0,017	85,05	14,95	$Kx + C_3B +$ $+ Пг$
174	18	78,2	21,8	0,043	81,56	18,44	$Kx + Дл +$ $+ C_3B$
175	18	74,1	25,9	0,38	77,91	22,09	$Дл + Гл +$ $+ C_3B$
176	18	69,7	30,3	0,95	73,93	26,07	$Гл + Вл +$ $+ C_3B$
177	18	65,3	34,7	1,29	69,88	30,12	$Вл + C_3B$
178	18	55,7	44,3	3,22	60,7	39,21	$Вл + C_3B$
179	18	50,4	49,6	4,26	55,61	44,39	$Вл + C_3B$
180	18	45,3	54,7	4,96	50,52	49,48	$Вл + C_3B +$ $+ C_2B$
128	19	100,0	0	0	100,0	0	$Kx + Пг$
129	19	93,9	6,1	0,033	94,98	5,02	$Kx + C_3B + Пг$
130	19	88,0	12,0	0,033	90,01	9,99	$Kx + C_3B + Пг$
131	19	82,2	17,8	0,066	85,0	15,0	$Kx + Дл +$ $+ C_3B$
132	19	76,5	23,5	0,49	80,0	20,0	$Гл + C_3B$
133	19	71,0	29,0	1,13	75,05	24,95	$Гл + Вл +$ $+ C_3B$
134	19	65,5	34,5	1,99	69,99	30,01	$Вл + C_3B$
135	19	60,0	39,8	2,14	65,01	34,99	$Вл + C_3B$
136	19	55,0	45,0	3,65	60,03	39,97	$Вл + C_3B$
138	19	44,5	55,5	4,96	50,03	49,97	$Вл + C_3B +$ $+ C_2B$
62	15	100,0	0	0	100,0	0	$Kx + Пг$
329	15	89,0	11,0	—	90,83	9,17	$Kx + C_3B$
330	15	87,8	12,2	—	89,81	10,19	$Kx + Дл +$ $+ C_3B$
331	15	86,2	13,8	—	88,43	11,57	$Kx + Дл +$ $+ C_3B$
332	15	84,5	15,5	—	86,96	13,04	$Дл + C_3B$
333	15	82,9	17,1	—	85,58	14,42	$Дл + C_3B$
64	15	82,2	17,8	—	84,97	15,03	$Дл + Гл +$ $+ C_3B$
65	15	76,6	23,4	0,041	80,03	19,97	$Гл + C_3B$
66	15	65,6	34,4	—	70,01	29,99	$Вл + C_3B$
67	15	55,1	44,9	—	60,04	39,96	$Вл + C_3B$
68	15	45,0	55,0	—	50,05	49,95	$Вл + C_3B +$ $+ C_2B$
69	15	35,3	64,7	—	40,00	60,00	$Вл + C_2B$
70	15	25,9	74,1	0,082	29,92	70,08	$Вл + C_2B$
71	15	17,0	83,0	0,082	20,01	79,99	$Вл + C_2B$
72	15	8,3	91,7	—	9,05	90,05	$Вл + C_2B$

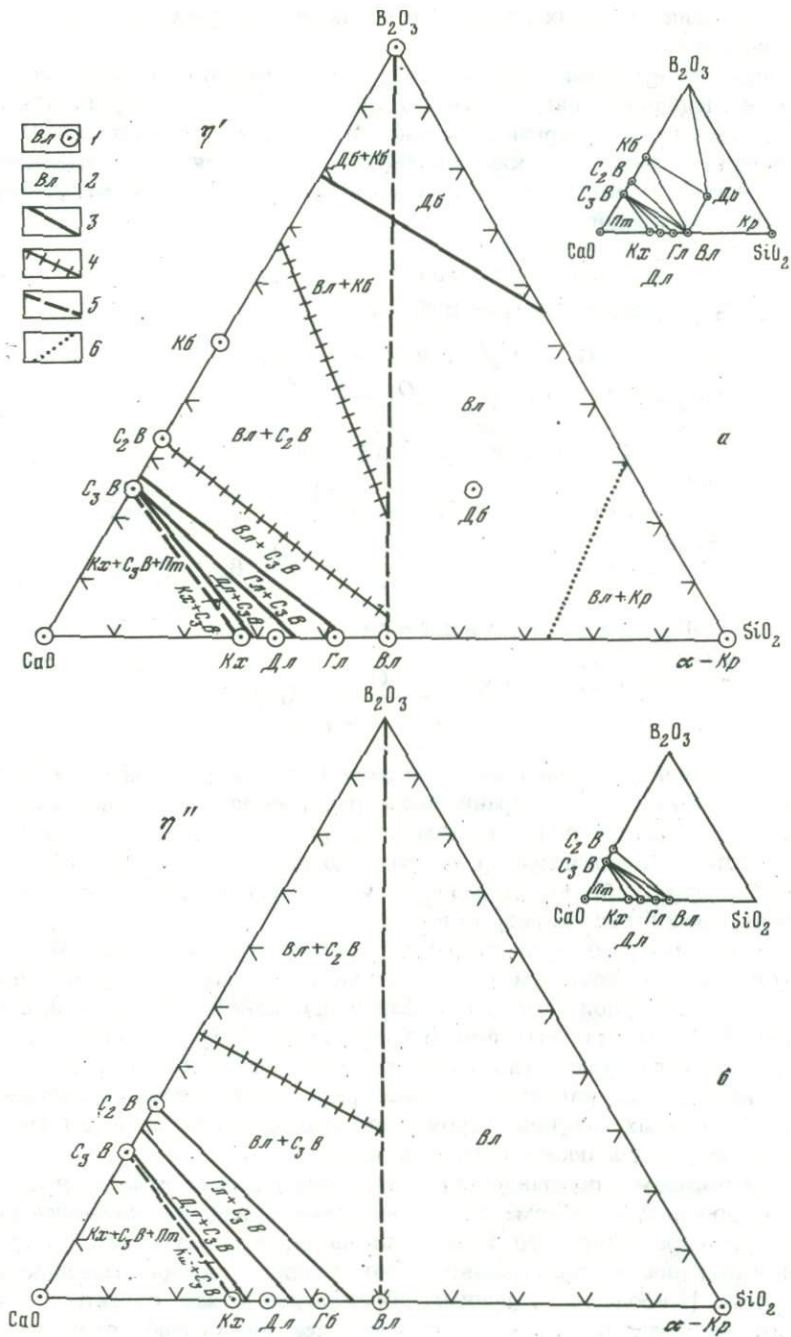
Таблица 6 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
106	20	100,0	0	0	100,0	0	$Kx + Пг$
193	20	96,4	3,6	0,026	97,03	2,97	$Kx + C_3 B$
194	20	94,6	5,4	0,026	95,53	4,47	$Kx + Дл +$ $+ C_3 B$
195	20	92,8	7,2	0,026	94,02	5,98	$Дл + C_3 B$
196	20	90,9	9,1	0,230	92,42	7,58	$Дл + C_3 B$
197	20	89,0	11,0	0,290	90,80	9,20	$Дл + Гл +$ $+ C_3 B$
198	20	87,0	13,0	0,290	89,08	10,92	$Гл + C_3 B$
199	20	85,1	14,9	0,308	87,45	12,55	$Гл + C_3 B$
200	20	83,1	16,9	0,409	85,71	14,29	$Гл + C_3 B$
201	20	81,0	19,0	0,72	83,88	16,12	$Гл + C_3 B$
110	20	76,6	23,4	1,15	79,98	20,02	$Вл + C_3 B$
111	20	71,1	28,9	1,92	75,01	24,99	$Вл + C_3 B$
112	20	66,7	34,3	2,69	70,35	29,65	$Вл + C_3 B$
113	20	60,4	39,6	3,02	65,05	34,95	$Вл + C_3 B$
114	20	55,2	44,8	4,24	60,06	39,94	$Вл + C_3 B$
115	20	50,1	49,9	4,67	55,06	44,94	$Вл + C_2 B$
116	20	45,1	54,9	5,24	50,06	49,94	$Вл + C_2 B$
35	11	100,0	0	0	100	0	$Kx + Дл$
44	11	94,0	6,0	0,36	95,02	4,99	$Дл + Гл +$ $+ C_3 B$
46	11	82,3	17,7	0,99	84,96	15,04	$Гл + C_3 B$
47	11	76,7	23,3	1,61	80,0	20,0	$Вл + C_3 B$
144	11	76,4	23,6	1,72	79,73	20,27	$Вл + C_3 B$
145	11	72,0	28,0	2,34	75,76	24,24	$Вл + C_3 B$
147	11	62,9	37,1	3,23	67,31	32,68	$Вл + C_3 B$
148	11	58,1	41,9	3,82	62,76	37,24	$Вл + C_3 B +$ $+ C_2 B$
149	11	53,2	46,8	4,50	58,01	41,99	$Вл + C_2 B$
50	11	45,1	54,9	5,49	49,96	50,04	$Вл + C_2 B$
51	11	35,4	64,6	6,86	39,97	60,03	$Вл + C_2 B$
52	11	26,1	73,9	8,41	30,03	69,97	$Вл + C_2 B$
53	11	17,1	82,9	9,40	20,04	79,96	$Вл + C_2 B$
54	11	8,4	91,6	10,9	10,02	89,98	$Вл + C_2 B$
117	21	100	0	0	100,0	0	$Дл + Гл$
118	21	94,0	6,0	0,38	95,0	5,0	$Дл + Гл +$ $+ C_3 B$
119	21	88,1	11,9	0,41	89,98	10,02	$Гл + C_3 B$
120	21	82,4	17,6	0,87	85,03	14,97	$Гл + Вл +$ $+ C_3 B$
122	21	71,2	28,8	2,26	75,0	25,0	$Вл + C_3 B$
123	21	65,8	34,2	3,01	70,01	29,99	$Вл + C_3 B$
124	21	60,5	39,5	3,98	65,02	34,98	$Вл + C_3 B$
125	21	55,3	44,7	4,29	60,02	39,98	$Вл + C_3 B +$ $+ C_2 B$
126	21	50,02	49,8	5,32	55,02	44,98	$Вл + C_2 B$
127	21	45,2	54,8	5,49	50,02	49,98	$Вл + C_2 B$
84	10	100,0	0	0	100	0	$Дл + Гл$
85	10	94,0	6,0	0,43	94,98	5,02	$Гл + Вл +$ $+ C_3 B$
86	10	88,2	11,8	0,80	90,03	9,97	$Вл + C_3 B$
87	10	82,14	17,6	1,42	84,99	15,01	$Вл + C_3 B$

Таблица 6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
88	10	76,8	23,2	—	80,01	19,99	$Вл + C_3B$
89	10	71,3	28,7	3,13	75,03	24,97	$Вл + C_3B$
90	10	65,9	34,1	4,09	70,03	29,97	$Вл + C_2^3B$
91	10	60,6	39,4	4,96	65,04	34,96	$Вл + C_2^2B$
92	10	55,4	44,6	5,25	60,04	39,96	$Вл + C_2^2B$
93	10	50,3	49,7	6,14	55,03	44,97	$Вл + C_2^2B$
94	10	45,3	54,7	7,13	50,02	49,98	$Вл + C_2^2B$
324	12	100,0	0	—	100	0	Гл
56	12	76,9	23,1	2,23	80,05	19,95	$Вл + C_3B$
57	12	66,0	34,0	3,72	70,06	29,94	$Вл + C_3^3B$
58	12	54,5	45,5	5,01	59,08	40,92	$Вл + C_3^3B +$ $+ C_2^2B$
59	12	45,4	54,6	6,26	50,05	49,95	$Вл + C_2^2B$
60	12	35,6	64,4	7,69	39,99	60,01	$Вл + C_2^2B$
61	12	26,2	73,8	8,23	29,97	70,03	$Вл + C_2^2B$
212	9	100,0	0	0	100,0	0	Вл
213	9	95,9	4,1	0,55	96,55	3,45	Вл
214	9	91,8	8,2	1,04	93,06	6,94	Вл
215	9	87,5	12,5	1,61	89,34	10,66	Вл
216	9	83,2	16,8	2,09	85,58	14,42	Вл
217	9	78,8	21,2	2,65	81,67	18,33	Вл
218	9	74,3	25,7	—	77,60	22,40	Вл
219	9	65,0	35,0	4,22	69,0	31,00	Вл
220	9	55,3	44,7	5,56	59,72	40,28	Вл
221	9	45,2	54,8	6,87	49,71	50,29	Вл
73	3	100,0	0	0	100,0	0	$Вл + Кр$
74	3	88,4	11,6	1,46	90,03	9,97	$Вл + Кр$
75	3	77,2	22,8	3,02	80,06	19,94	Вл
76	3	66,3	33,7	4,12	70,00	30,00	Вл
77	3	55,9	44,1	5,56	60,05	39,95	Вл
78	3	45,8	54,2	7,10	50,05	49,95	Вл
79	3	36,0	64,0	7,63	40,01	59,99	Вл
80	3	26,6	73,4	9,14	30,05	69,95	Вл
81	3	17,4	82,6	8,52	19,99	80,01	Вл
82	3	8,6	91,4	12,7	10,03	89,97	Вл

Особенностью этого типа систем является дифференциация компонентов по их растворимости в воде в зависимости от соотношения остальных компонентов. Один из компонентов — в данном случае CaO — может считаться нерастворимым при любом относительном количестве двух других компонентов — SiO_2 и B_2O_3 . Понятие "нерастворимый" мы употребляем при этом не в идеальном или теоретическом смысле, а в общепринятом в химической литературе: "...когда говорят, вещество нерастворимо, то это значит, что растворимость его меньше 0,1 г в 100 мл" [25, с. 402], т.е. при концентрации менее 1 мг/мл. Напомним, что CaO не обнаружен в растворах при чувствительности метода $5 \cdot 10^{-4}$ мг/мл, и, следовательно, можно говорить о "нерастворимости" CaO в системе при изученных условиях. Что же касается SiO_2 и B_2O_3 , то в определенных условиях они переходят в раствор, достигающий насыщенных концентраций по этим компонентам, но при увеличении содержания CaO эти компоненты как бы "высаживаются", связываясь с избытком извести в твердой фазе, так что в некоторых частях диаграммы составов в растворах не обнаруживается или только SiO_2 , или как SiO_2 , так



Р и с. 4. Диаграммы состав системы – состав твердых фаз для 500°C и 1000 атм
 а – при относительном содержании воды в системе $m_{H_2O} : m_k = \eta' = 11,4$; б – при $\eta'' = 79,5$; 1 – точки стехиометрических составов системы; 2 – поля устойчивости фаз; 3 – границы реакций с участием силикатов; 4 – границы реакций с участием боратов; 5 – границы осаждения; 6 – границы насыщения

и B_2O_3 . Следовательно, мы можем говорить о "растворимости" SiO_2 и B_2O_3 , но при определенных составах системы. При этом обнаруживаются и различия между SiO_2 и B_2O_3 . SiO_2 переходит в нерастворимое состояние ранее – при содержании CaO в системе, превышающем стехиометрию наиболее богатого кремнеземом силиката (волластонита), независимо от относительного количества B_2O_3 , в то время как B_2O_3 становится нерастворимым при избытке CaO над стехио-

метрией наиболее богатых известью и силиката, и бората, т.е. в кальциевом угле диаграммы составов.

Именно эта феноменология объясняет особенности фазовых соотношений в системе и специфику диаграмм состав системы — состав твердых фаз для композиций с одним нерастворимым компонентом. Не останавливаясь на подробной характеристике диаграмм, как это было сделано для редкоземельно-боросиликатной системы, отметим лишь, что и в данном случае на диаграммах выделяются три типа границ:

Границы реакций

- 1) $Kx + SiO_2 \rightleftharpoons Дл$; 4) $Вл + В_2O_3 \rightleftharpoons Дб$;
- 2) $Дл + SiO_2 \rightleftharpoons Гл$; 5) $C_3B + В_2O_3 \rightleftharpoons C_2B$;
- 3) $Гл + SiO_2 \rightleftharpoons Вл$; 6) $C_2B + В_2O_3 \rightleftharpoons Кб$.

Границы осаждения

- 1) Борат $\xrightarrow{+SiO_2}$ О (тв), 2) $Ca(OH)_2 \xrightarrow{+B_2O_3, SiO_2}$ О (тв),
- О $\xrightarrow{+CaO}$ SiO_2 (р-р); О $\xleftarrow{+CaO}$ B_2O_3 (р-р).

Граница насыщения

- 1) О $\xrightarrow{+SiO_2}$ Kp (тв); 2) $SiO_2 \xleftarrow{+CaO}$ SiO_2 (р-р).
- ненасыщ. насыщ.

Отличительной особенностью кальциевой системы, помимо большего количества устойчивых фаз по сравнению с редкоземельной, является более обширное мономинеральное поле стабильности волластонита за счет его значительной устойчивости в борнокислых растворах (до концентрации 67 мг/мл). Данбурит при 500°C может образовываться как устойчивая фаза лишь в растворах B_2O_3 с концентрацией выше указанного предела.

Сравнение диаграмм (см. рис. 4, а, б) с различным количеством воды показывает, что даже при большом количестве растворов, но с недостаточной концентрацией B_2O_3 стабильной силикатной фазой при какой угодно значительной мольной доле B_2O_3 может быть только волластонит. Учитывая, что другие силикаты Са образуют очень узкие (по концентрации) поля устойчивости, можно понять, почему волластонит является наиболее распространенным из кальциевых силикатов известковых скарнов: вероятность реализации условий для его появления много выше, чем для любых других силикатов.

Таким образом, представленные диаграммы иллюстрируют тесную связь фазовых соотношений в системе с особенностями поведения компонентов в равновесных растворах. Характер этой связи таков, что отсутствие одного из компонентов в растворе означает одновременно наличие в твердой фазе дополнительного соединения. Наиболее естественным образом это можно описать с точки зрения понятия подвижности-инертности компонентов аналогично тому, как это было сделано для редкоземельной системы [19]. Если отнестись раствор к внешней среде, что сразу переводит всю совокупность показанных на диаграмме экспериментальных точек в разряд открытой системы, то твердофазовые ассоциации, подлежащие рассмотрению, оказываются распределенными по трем зонам относительно числа твердых фаз в них: 1) однофазные; 2) двухфазные; 3) трехфазные. Каждая из зон характеризуется определенной особенностью в поведении какого-либо компонента в растворе. В трехфазной зоне ($Пт + Kx + C_3B$) в растворе отсутствуют заметные количества всех трех окислов, т.е. мы можем говорить о неизменной их концентрации в пределах зоны. Двухфазная зона, присутствующая и в левой ($Вл + C_3B$; $Вл + C_2B$; $Вл + Кб$; $Дб + Кб$), и в правой ($Вл + Kp$) частях диаграмм, характеризуется постоянной концентрацией СаО и SiO_2 ; по первому ком-

поненту это в обоих случаях исчезающе малая концентрация или для простоты $C_{CaO} = 0$; по второму — в левой части $C_{SiO_2} = 0$, в правой C_{SiO_2} является насыщенной концентрацией (7 мг/мл). В однофазной зоне (Вл и Дб) раствор имеет постоянную концентрацию только по кальцию ($C_{CaO} = 0$), в то время как концентрация SiO_2 и B_2O_3 меняется в пределах полей устойчивости этих минералов. Следовательно, по определению CaO является инертным компонентом во всех рассматриваемых случаях, а SiO_2 и B_2O_3 переходят из инертного во вполне подвижное состояние в зависимости от соотношения компонентов (в том числе от относительного количества воды).

Как было показано Д.С. Коржинским, в открытой системе правило фаз Гиббса может сводиться к выражению:

$$f_{in} + f_{ex} = k + 2; f_{ex} \geq \Phi; f_{in} \leq k + 2 - \Phi.$$

Для рассматриваемой системы в данном случае должно быть справедливым следующее распределение интенсивных и экстенсивных параметров.

Для трехфазной зоны:

$$f_{ex} \geq 3(m_C, m_S, m_B);$$

$$f_{in} \leq 4 + 2 - 3(T, P, \mu_{H_2O}).$$

Для двухфазной зоны:

$$f_{ex} \geq 2(m_C, m_S);$$

$$f_{in} \leq 4 + 2 - 2(T, P, \mu_{H_2O}, \mu_B).$$

Для однофазной зоны:

$$f_{ex} \geq (m_C);$$

$$f_{in} \leq 4 + 2 - 1(T, P, \mu_{H_2O}, \mu_B, \mu_S).$$

Из этого следует, что в трехфазной зоне все компоненты, кроме воды, задаются их массами, т.е. являются инертными. В двухфазной зоне B_2O_3 переходит из инертного во вполне подвижное состояние, так как фактором равновесия является уже не его масса, а химический потенциал. Переход к однофазной зоне одновременно означает, что вполне подвижным компонентом становится и SiO_2 , поскольку он задается химическим потенциалом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В. Геохимия эндогенного бора. М., "Наука", 1968.
2. Бакакин В.В., Кравченко В.Б., Белов Н.В. Кристаллические структуры данбурита $CaB_2Si_2O_8$ и херлбутита $CaBe_2P_2O_5$. — Докл. АН СССР, 1959, 129, № 2.
3. Барсуков В.Л. О минералах-индикаторах бороносных скарнов. — Геохимия, 1960, № 5.
4. Барсуков В.Л. Некоторые вопросы геохимии бора. — Геохимия, 1961, № 7.
5. Барсуков В.Л., Дерюгина Н.Н. Некоторые данные по условиям образования данбурита и датолита. — Геохимия, 1961, № 3.
6. Белов Н.В. Кристаллические рамки рассмотрения изоморфного вхождения бора в силикаты. — Геохимия, 1960, № 6.
7. Валяшко М.Г. Геохимия галогенеза. — Тр. Геол. фак. МГУ, 1961.
8. Жариков В.А., Шмулович К.И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе $CaO-SiO_2-CO_2$. — Геохимия, 1969, № 9.
9. Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М. Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. I. Взаимодействие окислов и карбонатов Ca и Mg с кварцем. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. М., "Наука", 1974.
10. Кондратьева В.В. Рентгенометрический определитель боратов. Л., "Недра", 1969.
11. Кравченко В.Б. Некоторые кристаллохимические особенности боратов. — Ж. структур. хим., 1965, 6, № 1.
12. Куришкова Л.Д. Датолит и его равновесие с волластонитом (эксперимен-

- тальные данные). — В кн.: Вопросы генетической минералогии рудных месторождений. М., 1975.
13. *Куришкова Л.Д.* Расчеты свободной энергии образования датолита по экспериментальным данным. — *Геохимия*, 1975, № 7.
 14. *Лисицын А.Е.* К вопросу о роли кислотности-щелочности гидротермальных растворов в образовании боросиликатов. — *Геохимия*, 1972, № 11.
 15. *Малинко С.В., Кузнецова Н.Н., Пенсистерова В.М., Рыбакова Л.И.* Новые данные о кальциоборите. — *Зап. Всес. мин. об-ва*, 1963, 92, вып. 6.
 16. *Мамедов Х.С., Белов Н.В.* Кристаллическая структура волластонита. — *Докл. АН СССР*, 1956, 107, № 3.
 17. *Мозгова Н.Н., Мельницкий В.В.* Об экинитах и датолите скарново-полиметаллических месторождений Дальнего Востока. — *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 1962, № 4.
 18. *Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Бровкин А.А.* и др. Изучение высокотемпературных боратов. М., "Наука", 1970.
 19. *Некрасова Р.А.* Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 700°C и 1000 атм. — В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. Вып. VI. М., "Наука", 1977.
 20. *Некрасова Р.А.* Графический метод оценки растворимостей в гидротермальной системе. — В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. Вып. VI. М., "Наука", 1977.
 21. *Некрасова Р.А., Некрасов И.Я.* Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 500°C и 1000 атм. — В кн.: *Фазовые равновесия и процессы минералообразования*. М., "Наука", 1973.
 22. *Некрасова Р.А., Ступаков Е.П.* Исследование кинетики реакций в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и моделирование механизма процесса на аналоговой вычислительной машине. — В кн.: *Эксперимент в минералогии и петрографии*. М., "Наука", 1975.
 23. *Николаев А.В.* Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.
 24. *Овчинников Л.Н., Максенков В.Г.* Экспериментальное изучение константановых процессов. — В кн.: *Экспериментальные исследования в области глубинных процессов*. Изд-во АН СССР, 1962.
 25. *Полинг Л.* Неорганическая химия. М., "Мир", 1974.
 26. *Сажин В.С., Мошкина М.К., Панкеева Н.К., Колесникова И.А.* Изучение частного разреза в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — *Укр. хим. ж.*, 1971, 37, № 12.
 27. *Симонов М.А.* Кристаллические структуры большой группы природных Са, Mg(Mn)-боратов и некоторых синтетических. — *Вест. МГУ, сер. геол.*, 1975, № 3.
 28. *Циклис Д.С., Мушкина Е.В., Шендерец Л.И.* Фазовые равновесия в системе этилен — вода при высоких давлениях и температурах. — *Инж.-физ. ж.*, 1958, 1, № 8.
 29. *Agrell S.O.* Polithermal metamorphism of limestones at Kälchoan, Ardnamurchan. — *Miner. Mag.*, Tilley vol., 1965, 34.
 30. *Christ C.L.* Garrelsite and the datolite structure group. — *Amer. Miner.*, 1959, 44, N 1-2.
 31. *Dunbar C., Machatschki E.* Die Kristallstruktur des Danburit. — *Zeit. Krist.*, 1930, 76, 133.
 32. *Eugster H.P., Wise W.S.* Synthesis and stability of datolite and danburite. — *Schweiz. miner. petrogr. Mitt.*, 1963, 43, N 1.
 33. *Flint E.P., Wells L.S.* The system lime-boric oxide-silicat. — *J. Res. NBS*, 1936, 17, N 5.
 34. *Hamilton D.L., Mackenzie W.S.* Nepheline solid solution in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$. — *J. Petrol.*, 1960, 1, N1.
 35. *Hart P.B., Brown C.G.* The synthesis of new calcium borate compounds by hydrothermal methods. — *J. Inorg. Nuc. Chem.* 1962, 24, 1057-1065.
 36. *Heller L., Taylor H.F.W.* Crystallographic data for the calcium silicates. London, 1956.
 37. *Ito T., Mory H.* The crystal structure of datolite. — *Acta Cryst.*, 1953, 6, pt. 1.
 38. *Johansson G.* A refinement of crystal structure of danburite. — *Acta Cryst.*, 1959, 12, 522.
 39. *Pant A.K., Cruickshank D.W.J.* A reconsideration of the structure of datolite, $\text{CaBSi}_4(\text{OH})$. — *Zeit. Krist.*, 1967, 125, 280-297.
 40. *Ross D.* Borates. — In: *Infrared Spectra Minerals*. London, 1974.
 41. *Roy D.M.* Studies in the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. IV. — Phase equilibria in the high-lime portion of the system $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — *Amer. Min.*, 1958, 43, N 11-12.
 42. *Schäfer U.L.* Untersuchungen im system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. — *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1968, N 12, 433-440.
 43. *Speakman K., Taylor H.F.W.* (in part), *Bennet J.M., Gard J.A.* Hydrothermal reactions of γ -dicalcium silicate. — *J. Chem. Soc. (London)*, 1967, 7A, 1052-1060.
 44. *Tetsuya Sh.* [Фазовые отношения в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$]. Кобуцугаку эдзэси. *Miner. Soc. Jap.*, 1974, 12, N 1 (японск.).
 45. *Tolliday J.* Crystal structure of β -wolastonite. — *Nature*, 1958, 182, 1012.

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И АКТИВНОСТИ ЩЕЛОЧЕЙ ПРИ СКАРНООБРАЗОВАНИИ

Процесс образования известковых скарнов протекает в условиях различного режима вполне подвижных компонентов в растворах. В.А. Жариковым [3] были выделены фации известковых скарнов в зависимости от химических потенциалов калия, натрия, железа, магния и марганца. Эти фации были им охарактеризованы с помощью серии качественных $\mu_{K_2O} - \mu_{Na_2O}$ и $\mu_{FeO} - \mu_{MgO}$ диаграмм.

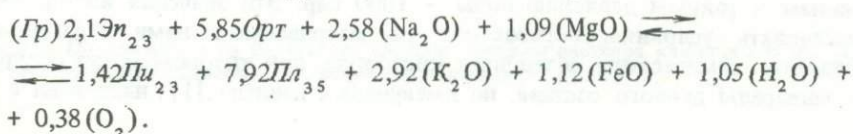
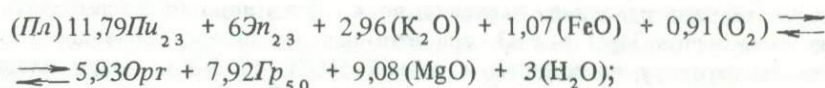
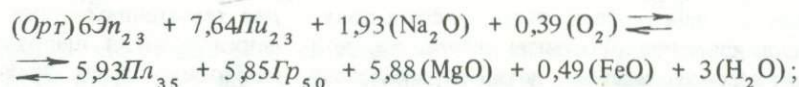
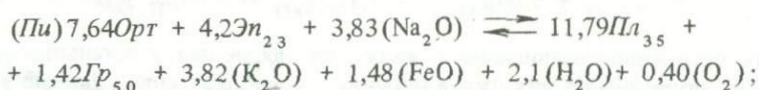
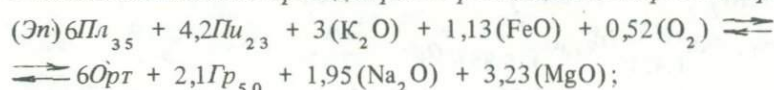
Нами предпринята попытка количественно оценить условия щелочности, в которых образуются известковые скарны [12]. Количественная оценка раскрывает новые возможности в изучении парагенезисов скарновых минералов и, кроме того, позволяет сравнить условия щелочности при формировании скарнов с условиями образования других пород, для которых такая оценка уже проведена [2, 9].

Были рассмотрены парагенезисы минералов, отвечающие гранат-эпидотовой температурной фации скарнов. Выбранные составы минералов отвечают наиболее общим "оптимальным" условиям: $Pl_{35} - Ca_{0,35} Na_{0,65} Al_{1,35} Si_{2,65} O_8$, $Gr_{50} - Ca_3 AlFeSi_3 O_{12}$, $Plu_{23} - CaMg_{0,77} Fe_{0,23} Si_2 O_6$, $En_{23} - Ca_2 Al_{2,31} Fe_{0,69} Si_3 O_{12} (OH)$, $Ort - KAlSi_3 O_8$.

Принятые "оптимальные" условия на диаграмме отличаются от условий конкретных парагенезисов только некоторым изменением наклонов невариантных линий и смещением невариантной точки, при сохранении неизменной триангуляции диаграммы.

Выделенные минеральные фазы сложены следующими компонентами: SiO_2 , $Al_2 O_3$, CaO , $Fe_2 O_3$, FeO , MgO , $K_2 O$, $Na_2 O$, $H_2 O$. Как неоднократно показано [3, 6, 7], виртуальными инертными компонентами известковых скарнов являются SiO_2 , $Al_2 O_3$, CaO . Вполне подвижные компоненты — $H_2 O$, O_2 , $Na_2 O$, $K_2 O$, MgO , FeO .

В соответствии с этим проведен расчет равновесий минеральных фаз:



В соответствии с общепринятыми правилами реакции обозначены по отсутствующим минералам.

Каждое из моновариантных равновесий, отвечающих выделенным реакциям, термодинамически характеризуется уравнением:

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta G_T^0 + V_s P + \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta n_{\text{K}_2\text{O}} \mu_{\text{K}_2\text{O}} + \Delta n_{\text{Na}_2\text{O}} \mu_{\text{Na}_2\text{O}} + \Delta n_{\text{FeO}} \mu_{\text{FeO}} + \Delta n_{\text{MgO}} \mu_{\text{MgO}} + \Delta n_{\text{O}_2} \mu_{\text{O}_2}.$$

На положение каждого равновесия, кроме температуры и общего давления, влияют и потенциалы всех вполне подвижных компонентов, т.е. в нашем случае всего восемь термодинамических параметров. Уравнения термодинамических потенциалов наших реакций имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} (\text{Эн}) - 6\Delta G_T^0 \text{Пл}_{35} + 6\Delta G_T^0 \text{Орт} + 2,1\Delta G_T^0 \text{Гр}_{50} - 1,42\Delta G_T^0 \text{Пу}_{23} - \\ - (6V \text{Пл}_{35} - 6V \text{Орт} - 2,1V \text{Гр}_{50} + 4,2V \text{Пу}_{23}) \cdot P = 3\mu_{\text{K}_2\text{O}} + \\ + 1,13\mu_{\text{FeO}} + 0,52\mu_{\text{O}_2} - 1,95\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - 3,23\mu_{\text{MgO}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Пу}) - 7,64\Delta G_T^0 \text{Орт} + 11,79\Delta G_T^0 \text{Пл}_{35} - 4,2\Delta G_T^0 \text{Эн}_{23} + 1,42\Delta G_T^0 \text{Гр}_{50} - \\ - (7,64V \text{Орт} - 11,79V \text{Пл}_{35} + 4,2V \text{Эн}_{23} - 1,42V \text{Гр}_{50}) \cdot P = \\ = 3,83\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - 3,82\mu_{\text{K}_2\text{O}} - 1,48\mu_{\text{FeO}} - 2,1\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 0,40\mu_{\text{O}_2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Орт}) - 6\Delta G_T^0 \text{Эн}_{23} + 5,93\Delta G_T^0 \text{Пл}_{35} - 7,64\Delta G_T^0 \text{Пу}_{23} + 5,85\Delta G_T^0 \text{Гр}_{50} - \\ - (6V \text{Эн}_{23} - 5,93V \text{Пл}_{35} + 7,64V \text{Пу}_{23} - 5,85V \text{Гр}_{50}) \cdot P = \\ = 1,93\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - 5,88\mu_{\text{MgO}} - 0,05\mu_{\text{FeO}} - 3\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 0,39\mu_{\text{O}_2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Пл}) - 11,79\Delta G_T^0 \text{Пу}_{23} + 5,93\Delta G_T^0 \text{Орт} - 6\Delta G_T^0 \text{Эн}_{23} + 7,92\Delta G_T^0 \text{Гр}_{50} - \\ - (6V \text{Эн}_{23} - 5,93V \text{Орт} + 11,79V \text{Пу}_{23} - 7,92V \text{Гр}_{50}) \cdot P = \\ = 2,92\mu_{\text{K}_2\text{O}} - 9,08\mu_{\text{MgO}} + 3\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 0,9\mu_{\text{O}_2}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{Гр}) - 2,1\Delta G_T^0 \text{Эн}_{23} + 1,42\Delta G_T^0 \text{Пу}_{23} - 5,85\Delta G_T^0 \text{Орт} + 7,92\Delta G_T^0 \text{Пл}_{35} - \\ - (2,1V \text{Эн}_{23} - 1,42V \text{Пу}_{23} + 5,85V \text{Орт} - 7,92V \text{Пл}_{35}) \cdot P = \\ = 2,58\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - 2,92\mu_{\text{K}_2\text{O}} + 1,09\mu_{\text{MgO}} - 1,12\mu_{\text{FeO}} - 1,05\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 0,38\mu_{\text{O}_2}. \end{aligned}$$

Из этих пяти уравнений независимыми являются любые два, а остальные уравнения могут быть получены из них путем линейных преобразований. Данные уравнения позволяют нам оценить путем расчета только два термодинамических параметра, если известны остальные шесть, т.е. для оценки условий щелочности образований рассматриваемых нами парагенезисов необходимо знать значения температуры, общего давления, давления воды, фугитивности кислорода и химических потенциалов MgO и FeO, при которых эти парагенезисы образуются.

Примем температуру постоянной и равной 500°C (773°K), общее давление постоянным и равным давлению воды — 1000 бар. Эти значения вполне могут соответствовать условиям образования рассматриваемых нами парагенезисов [3]. Значение химического потенциала кислорода, при котором могут сосуществовать минералы данного состава, по имеющимся данным [1], находится в пре-

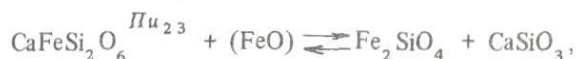
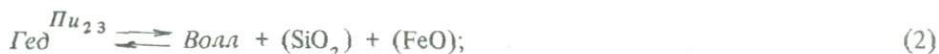
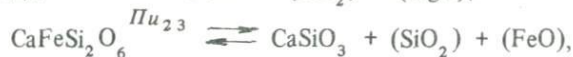
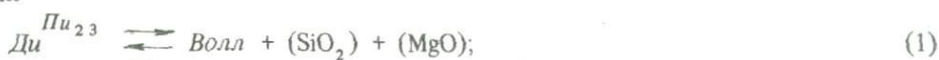
делах от -78 до -88 ккал/моль. При расчетах мы использовали значение химического потенциала кислорода, соответствующее фугитивности кислорода, устанавливаемой кварц-магнетит-фаялитовым буфером при данных температуре и давлении, равное -85507 ккал/моль, по данным [14]. Химические потенциалы вполне подвижных компонентов рассчитывали на основе предположения, что стандартным состоянием каждого такого компонента является твердый окисел. Если выразить в аналитической форме, то это будет выглядеть так: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, где μ_i^0 — свободная энергия образования данного окисла из элементов при данной температуре, $RT \ln a_i = \mu_i^x$ — относительный химический потенциал данного компонента в растворе.

Значения относительных химических потенциалов MgO и FeO определены методом оценки устойчивости миналов [13].

Для железистого и магниального миналов пироксена возможны следующие реакции¹:



или



Рассмотрим первую реакцию. Уравнение химических потенциалов этой реакции записывается следующим образом:

$$\mu_{Ди}^{Pu_{23}} = \mu_{Волл} + \mu_{SiO_2} + \mu_{MgO}.$$

Предполагая, что твердый раствор клинопироксена является идеальным, раскроем это выражение:

$$\Delta G_{Ди}^{T,P} + RT \ln X_{Ди}^{Pu_{23}} = \Delta G_{Волл}^{T,P} + \Delta G_{SiO_2}^{T,P} + RT \ln a_{SiO_2} + \Delta G_{MgO}^{T,P} + RT \ln a_{MgO}$$

или

$$RT \ln a_{MgO} = -\Delta G_{реакц. (1)}^{T,P} + RT \ln X_{Ди}^{Pu_{23}} - RT \ln a_{SiO_2}. \quad (5)$$

Очевидно, что данная реакция устанавливает нижний предел активности MgO , при которой будет устойчив магниальный минал клинопироксена. Активность SiO_2 для оценки активности MgO мы устанавливаем равной единице, так как очевидно, если активность SiO_2 меньше единицы, это только повысит значение активности MgO . Следовательно, полученная нами в результате такого расчета активность

¹ Индекс *Пу* указывает на то, что это миналы твердого раствора клинопироксена. В скобки заключены вполне подвижные компоненты в данных реакциях.

будет минимально возможной для того, чтобы диоксидовый минерал пироксена согласно реакции (1) был устойчив и не замещался волластонитом. Аналогично проводится оценка минимальной активности FeO. Максимальные значения активностей MgO и FeO оцениваются по реакциям (3) и (4). Уравнения химических потенциалов для реакций (2)–(4) следующие:

$$RT \ln a_{\text{FeO}} = -\Delta G_{\text{реакц. (2)}}^{T, P} + RT \ln X_{\text{Гед}}^{\text{Pu}_{23}} - RT \ln a_{\text{SiO}_2}; \quad (6)$$

$$RT \ln a_{\text{MgO}} = \Delta G_{\text{реакц. (3)}}^{T, P} - RT \ln X_{\text{Ди}}^{\text{Pu}_{23}}; \quad (7)$$

$$RT \ln a_{\text{FeO}} = \Delta G_{\text{реакц. (4)}}^{T, P} - RT \ln X_{\text{Гед}}^{\text{Pu}_{23}}. \quad (8)$$

В нашем случае для состава пироксена $\text{Ди}_{77}\text{Гед}_{23}$ в результате расчета получены такие пределы изменения активностей MgO и FeO: $1,7 \cdot 10^{-4} < a_{\text{MgO}} < 1$ и $8,02 \cdot 10^{-3} < a_{\text{FeO}} < 1,4 \cdot 10^{-1}$. Активность FeO, очевидно, может изменяться в очень узких пределах. Для оценки условий щелочности образования наших паргенезисов значение активности FeO было принято равным 10^{-2} . Для выявления влияния изменения активности MgO на изменение условий щелочности значения a_{MgO} приняты равными 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} .

Таким образом, у нас имеются все необходимые данные для оценки условий щелочности (табл. 1, 2). Подставляя соответствующие значения в уравнения реакций, получаем для относительных химических потенциалов (μ^x) щелочей следующие уравнения:

$$(\text{Эн}) 3\mu_{\text{K}_2\text{O}}^x - 1,95\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^x = -121961(a_{\text{MgO}} = 10^{-1}); -133399(a_{\text{MgO}} = 10^{-2});$$

$$-144838(a_{\text{MgO}} = 10^{-3}); -156277(a_{\text{MgO}} = 10^{-4});$$

$$(\text{Лу}) - 3,82\mu_{\text{K}_2\text{O}}^x + 3,83\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^x = 95375(a_{\text{MgO}} = 10^{-1}); 95375; 95375;$$

$$95375;$$

$$(\text{Орт}) 1,93\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^x = -85602; -106410; -127217; -148024;$$

$$(\text{Пл}) 2,96\mu_{\text{K}_2\text{O}}^x = -206111; -238221; -270331; -302441;$$

$$(\text{Гр}) 2,92\mu_{\text{K}_2\text{O}}^x + 2,58\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^x = 88922; 92790; 96657; 100524.$$

Решение этих уравнений дает координаты невариантной точки на диаграмме $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^* - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^*$. Приводимые ниже результаты (табл. 3) указывают на то, что уменьшение химического потенциала MgO приводит к смещению невариантной точки вдоль моновариантной линии реакции (Лу) в сторону уменьшения химических потенциалов щелочей.

Влияние изменения химического потенциала кислорода в указанных выше пределах не приводит к значительному смещению невариантной точки диаграммы в координатах $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^* - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^*$ при остальных фиксированных параметрах. Так, увеличение μ_{O_2} до -78 ккал/моль смещает невариантную точку на -2280 ккал/моль вдоль оси $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^*$ и на -1510 ккал/моль вдоль оси $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^*$, а уменьшение μ_{O_2} до -88 ккал/моль — на $+760$ ккал/моль вдоль оси $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^*$ и на $+500$ ккал/моль вдоль оси $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^*$. На рисунке пунктиром показана область возможного расположения невариантной точки в зависимости от химических потенциалов MgO и O_2 .

Т а б л и ц а 1

Термодинамические константы минералов, использованные при расчете

Минерал, литературный источник	$-\Delta G_{500}^{mc}$, кал/моль	$-G^m$, кал/моль	$-\Delta G_{500}^0$, кал/моль	V , кал/моль · бар
Диоксид [15]	-	-	659500*	1,5795
Геденбергит [8, 10]	-	-	579400*	1,632
Пироксен ₂₃ ^{2*}	641077	828 ^{3*}	641905	1,5915
Андратит [15]	-	-	1167900*	3,1466
Гроссуляр [1, 10]	-	-	1360800	2,9947
Гранат ₅₀ ^{2*}	1264350	1065 ^{3*}	1265415	3,0707
Клиноцоизит [1, 10]	-	-	1399800	3,2552
Пистацит [1, 10]	-	-	1108000	3,300
Эпидот ₂₃ ^{2*}	1332686	517 ^{4*}	1333203	3,2655
Альбит (высокий) [15]	-	-	799800*	2,4003
Анортит [15]	-	-	870300*	2,4089
Плагиоклаз ₃₅ ^{2*}	824475	994 ^{3*}	825469	2,4033
Санидин [15]	-	-	808500*	2,6063
Андалузит [15]	-	-	527971*	1,2318
Волластонит [15]	-	-	338109*	0,9544
Форстерит [15]	-	-	446228*	1,0466
Фаялит [15]	-	-	292452*	1,1087
FeO [15]	-	-	51479*	-
MgO [15]	-	-	123875*	-
O ₂ [15]	-	-	183979*	0,5423

* Данные получены интерполяцией данных Л.Д. Куршаковой [8] для $T = 500, 600, 700, 800, 900, 1100^\circ\text{K}$.

^{2*} Рассчитано автором.

^{3*} Свободная энергия смешения твердых растворов вычислена при допущении, что они являются идеальными, по формуле:

$$G^m = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2),$$

где X_i — мольные доли компонентов.

^{4*} Свободная энергия смешения вычислена для реального твердого раствора эпидота с учетом данных Л.Я. Арановича [1] по зависимости избыточной свободной энергии (G^e) эпидота от его состава при $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 1000$ бар, по формуле:

$$G^m = RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) + G^e.$$

Примечание. G_i^{mc} — вычислено для механической смеси минералов. V — вычислено при допущении, что $V^m = 0$ (V — мольный объем минерала в кал/моль · бар; V^m — мольный объем смешения минерала).

Нижние пределы изменения относительных химических потенциалов K_2O и Na_2O устанавливаются реакциями разложения санидина и альбитового минерала в твердом растворе плагиоклаза (Пл_{35}) соответственно на андалузит и кварц:



При значениях $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^*$ и $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^*$, меньших, чем определенные этими реакциями, санидин и альбит существовать не могут. Положение линий реакций разложения

Таблица 2

Химические потенциалы (в кал/моль) вполне подвижных компонентов

Компоненты, литературный источник	$\mu_0 = \Delta G_{500}^0$	$\mu_{500}^{1000} - \mu_0$	μ_{500}^{1000}
O ₂ *	-	-85507	-85507
H ₂ O [11]	-48977	-9413	-39564
K ₂ O [15]	-60761	-	-
Na ₂ O [15]	-74313	-	-
FeO [15]	-51479	-7073 ($a_{\text{FeO}} = 10^{-2}$)	-58552
MgO**	-123875	-3537 ($a_{\text{MgO}} = 10^{-1}$)	-127412
		-7073 ($a_{\text{MgO}} = 10^{-2}$)	-130948
		-10610 ($a_{\text{MgO}} = 10^{-3}$)	-134485
		-14147 ($a_{\text{MgO}} = 10^{-4}$)	-138022

* Рассчитано по уравнению зависимости: $\log f_{\text{O}_2}$ от T и P для $K\phi + M\tau$ буфера по [14]

** Значения относительных химических потенциалов оценены автором.

Таблица 3

Координаты неинвариантной точки на диаграмме

a_{MgO}	$\mu_{\text{K}_2\text{O}}^*$, кал/моль	$\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^*$, кал/моль
10^{-1}	-69531	-44427
10^{-2}	-80364	-55227
10^{-3}	-91196	-66026
10^{-4}	-102028	-76824

санидина и альбита на диаграмме определяется уравнениями:

$$\Delta G_{500}^{0\text{Анд}} + 5\Delta G_{500}^{0\text{Кв}} - 2\Delta G_{500}^{0\text{Аб}} - 2RT \ln 0,65 + (V^{\text{Анд}} + 5V^{\text{Кв}} - 2V^{\text{Аб}})P + \Delta G_{500}^{0\text{Na}_2\text{O}} + \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^* = 0; \quad (11)$$

$$\Delta G_{500}^{0\text{Анд}} + 5\Delta G_{500}^{0\text{Кв}} - 2\Delta G_{500}^{0\text{Орт}} + (V^{\text{Анд}} + 5V^{\text{Кв}} - 2V^{\text{Орт}})P + \Delta G_{500}^{0\text{K}_2\text{O}} + \mu_{\text{K}_2\text{O}}^* = 0, \quad (12)$$

что при подстановке данных из табл. 1 и 2 дает:

$$\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^* = -77877 \text{ кал/моль};$$

$$\mu_{\text{K}_2\text{O}}^* = -107107 \text{ кал/моль}.$$

Построенная на количественной основе диаграмма относительных химических потенциалов щелочей для условий образования скарнов гранат-эпидотовой температурной фации (см. рисунок) позволяет установить закономерности смены парагенезисов скарновых минералов в зависимости от $\mu_{\text{K}_2\text{O}}^*$ и $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^*$. Поскольку

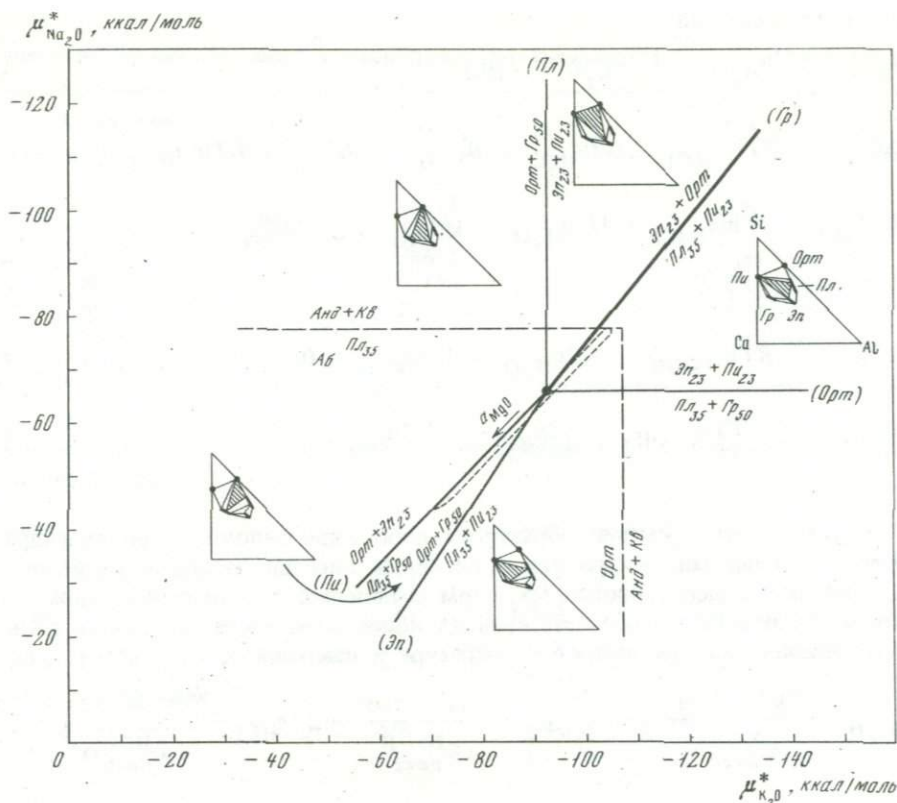


Диаграмма $\mu_{K_2O}^*$ - $\mu_{Na_2O}^*$, характеризующая значения относительных химических потенциалов $\mu_{K_2O}^*$, $\mu_{Na_2O}^*$ при образовании известковых скарнов Гранат-эпидотовой температурной фации

Условия: $T = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = P_{H_2O} = 10\ 000$ бар, $\mu_{FeO} = -58\ 552$ ккал/моль ($a_{FeO} = 10^{-2}$), $\mu_{MgO} = -134\ 485$ ккал/моль ($a_{MgO} = 10^{-3}$), $\mu_{O_2} = -85\ 507$ ккал/моль (QFM - буфер), $\mu_{FeO} = -7073$ ккал/моль ($a_{FeO} = 10^{-2}$), $\mu_{MgO} = -130\ 948$ ккал/моль ($a_{MgO} = 10^{-2}$), $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}$

относительные химические потенциалы K_2O и Na_2O не зависят от многообразия частных форм нахождения щелочей в растворах, мы имеем возможность сравнивать условия щелочности при формировании скарнов с условиями образования других пород. Переход к конкретным концентрациям калия и натрия в природных растворах может быть осуществлен лишь при учете всей сложности состава этих растворов и изменения констант диссоциации воды и соединений щелочей с температурой и давлением.

Далее мы попытались оценить реальные активности простых ионных форм K^+ , Na^+ и H^+ в водных растворах. Оценку активностей ионов получаем путем рассмотрения реакций нейтрализации и взаимодействия окислов щелочей с водой, с учетом констант гидролиза солей и диссоциации кислот и щелочей:



В природных растворах, вероятно, могут идти реакции и первого и второго типов. Уравнения химических потенциалов для рассматриваемых реакций (13-16)

имеют следующий вид:

$$\mu_{\text{KCl}} + 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \mu_{\text{HCl}} = 0$$

или

$$\Delta G_{\text{KCl}}^0 + RT \ln a_{\text{KCl}} + 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{K}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{HCl}}^0 - RT \ln a_{\text{HCl}} = 0; \quad (17)$$

$$\Delta G_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln a_{\text{NaCl}} + 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{NaCl}}^0 - RT \ln a_{\text{NaCl}} = 0; \quad (18)$$

$$\Delta G_{\text{KOH}}^0 + RT \ln a_{\text{KOH}} - 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2\mu_{\text{K}_2\text{O}} = 0; \quad (19)$$

$$\Delta G_{\text{NaOH}}^0 + RT \ln a_{\text{NaOH}} - 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2\mu_{\text{Na}_2\text{O}} = 0. \quad (20)$$

В результате этих реакций образуются либо соли щелочей, либо их гидраты, являющиеся сильными электролитами, т.е. сильно диссоциированные соединения.

Активности недиссоциированных форм соединений электролитов можно выразить через активности соответствующих ионов в растворе, используя их константы диссоциации при данных температуре и давлении:

$$a_{\text{KOH}} = \frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{дисс}}^{\text{KOH}}}; \quad a_{\text{NaOH}} = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{K_{\text{дисс}}^{\text{NaOH}}}; \quad a_{\text{HCl}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{K_{\text{дисс}}^{\text{HCl}}};$$

$$a_{\text{KCl}} = \frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{K_{\text{дисс}}^{\text{KCl}}}; \quad a_{\text{NaCl}} = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{K_{\text{дисс}}^{\text{NaCl}}}.$$

Подставляя эти выражения в приведенные выше уравнения (17–20), получаем с учетом данных табл. 4:

$$RT \ln a_{\text{K}^+} = 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 1/2\mu_{\text{K}_2\text{O}} + \Delta G^0 - \Delta G_{\text{KCl}}^0 + RT \ln \frac{K_{\text{дисс}}^{\text{KCl}}}{K_{\text{дисс}}^{\text{HCl}}} + RT \ln a_{\text{H}^+}; \quad (21)$$

$$RT \ln a_{\text{Na}^+} = 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 1/2\mu_{\text{Na}_2\text{O}} + \Delta G_{\text{HCl}}^0 - \Delta G_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln \frac{K_{\text{дисс}}^{\text{NaCl}}}{K_{\text{дисс}}^{\text{HCl}}} + RT \ln a_{\text{H}^+}; \quad (22)$$

$$RT \ln a_{\text{K}^+} = 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 1/2\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{KOH}}^0 - RT \ln K_{\text{дисс}}^{\text{KOH}} - RT \ln a_{\text{OH}^-}; \quad (23)$$

$$RT \ln a_{\text{Na}^+} = 1/2\mu_{\text{H}_2\text{O}} + 1/2\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{NaOH}}^0 - RT \ln K_{\text{дисс}}^{\text{NaOH}} - RT \ln a_{\text{OH}^-}. \quad (24)$$

Таблица 4

Термодинамические константы соединений щелочных металлов

Соединение	$-\Delta G_{500}^0$	$-\ln K_{\text{дисс}}$
KOH [14]	66813	2,42 [10]
NaOH [10]	71900	—
KCl [15]	86652	2,39 [10]
NaCl [15]	81173	2,31 [10]
NCl [15]	23724	3,89 [10]
H ₂ O	—	11,0 [10]

Используя данные табл. 2–4, согласно уравнениям (21–24) получаем для не-вариантной точки:

$$\text{При } a_{\text{MgO}} = 10^{-1}$$

$$3,420 \cdot 10^{-4} a_{\text{H}^+} = a_{\text{K}^+} \quad (21)$$

$$3,389 \cdot 10^{-4} a_{\text{H}^+} = a_{\text{Na}^+} \quad (22)$$

$$1,685 \cdot 10^{-8} a_{\text{OH}^-} = a_{\text{K}^+} \quad (23)$$

$$\frac{8,902 \cdot 10^{-3} K_{\text{дисс}}^{\text{NaOH}}}{a_{\text{OH}^-}} = a_{\text{Na}^+} \quad (24)$$

$$\text{При } a_{\text{MgO}} = 10^{-2}$$

$$1,096 \cdot 10^{-2} a_{\text{H}^+} = a_{\text{K}^+} \quad (21)$$

$$1,163 \cdot 10^{-2} a_{\text{H}^+} = a_{\text{Na}^+} \quad (22)$$

$$\frac{4,956 \cdot 10^{-10}}{a_{\text{OH}^-}} = a_{\text{K}^+} \quad (23)$$

$$\frac{2,646 \cdot 10^{-4} K_{\text{дисс}}^{\text{NaOH}}}{a_{\text{OH}^-}} = a_{\text{Na}^+} \quad (24)$$

$$\text{При } a_{\text{MgO}} = 10^{-3}$$

$$3,953 \cdot 10^{-1} a_{\text{H}^+} = a_{\text{K}^+} \quad (21)$$

$$3,833 \cdot 10^{-1} a_{\text{H}^+} = a_{\text{Na}^+} \quad (22)$$

$$\frac{1,458 \cdot 10^{-11}}{a_{\text{OH}^-}} = a_{\text{K}^+} \quad (23)$$

$$\frac{7,866 \cdot 10^{-6} K_{\text{дисс}}^{\text{NaOH}}}{a_{\text{OH}^-}} = a_{\text{Na}^+} \quad (24)$$

$$\text{При } a_{\text{MgO}} = 10^{-4}$$

$$1,344 \cdot 10^{-1} a_{\text{H}^+} = a_{\text{K}^+} \quad (21)'$$

$$1,289 \cdot 10^{-1} a_{\text{H}^+} = a_{\text{Na}^+} \quad (22)$$

$$\frac{4,289 \cdot 10^{-13}}{a_{\text{OH}^-}} = a_{\text{K}^+} \quad (23)$$

$$\frac{2,340 \cdot 10^{-7} K_{\text{дисс}}^{\text{NaOH}}}{a_{\text{OH}^-}} = a_{\text{Na}^+} \quad (24)$$

Приведенный расчет показывает, что активности щелочных ионов будут зависеть от pH растворов, причем оценки по первому и второму типам реакций дают различные соотношения a_{H^+} и активностей ионов щелочей.

Если учитывать реакции первого типа, получится, что активности щелочных ионов при $a_{\text{MgO}} = 10^{-1}$ на 4 порядка меньше активности ионов водорода. По мере уменьшения a_{MgO} соотношение изменяется в сторону увеличения a_{K^+} и a_{Na^+} по отношению к a_{H^+} , и при $a_{\text{MgO}} = 10^{-4}$ активности щелочных ионов уже на 1 порядок выше активности ионов водорода.

Оценка по реакциям второго типа дает обратные соотношения. При $a_{\text{MgO}} = 10^{-1}$ активность ионов калия на 2–3 порядка выше активности ионов водорода, а при уменьшении a_{MgO} соотношение изменяется в сторону уменьшения a_{K^+} относительно a_{H^+} . К сожалению, не удалось найти данных по значению константы диссоциации NaOH, и поэтому нельзя точно оценить активность ионов натрия в растворе. Однако если принять, что значение отрицательного логарифма константы диссоциации NaOH приблизительно равно 2–3, то соотношение активностей ионов водорода и натрия будет аналогично соотношению a_{K^+} и a_{H^+} . Если

учесть, что наиболее вероятное значение a_{MgO} для условий образования наших пород, по оценке на диаграмме изолиний K_p реакции гранат – пироксен – анортит [1], соответствует приблизительно 10^{-1} , можно сделать вывод, что оценка по реакциям второго типа дает более достоверные значения. Действительно, реакции второго типа не включают никаких веществ, кроме соединений щелочей и воды, в то время как реакции первого типа предполагают наличие в природном растворе соляной кислоты. Таким же образом можно допустить существование в природном растворе и других кислот, нейтрализующих окислы щелочей, и тогда оценка по первому типу реакций станет совершенно неопределенной. Поэтому, вероятно, следует отдать предпочтение оценке по реакциям второго типа.

Из экспериментальных данных [4, 5] известно, что изменение относительной кислотности-щелочности растворов отражается на соотношении мощностей эндо- и экзоскарновых зон. Исследованные нами скарновые тела характеризуются более мощным развитием эндоскарновых зон относительно экзоскарновых, что соответствует экспериментальным колонкам, образующимся при повышенной щелочности растворов. Принимая, таким образом, что в нашем случае $a_{MgO} = 10^{-1}$, $K_{дисс}^{H_2O} = 10^{-11}$ и, следовательно, $a_{OH} = 10^{-4}$ и $a_{H^+} = 10^{-7}$, получаем, что $a_{K^+} = 10^{-4}$. Вероятно, и значение a_{Na^+} такого же порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я. Фазовое соответствие в системе эпидот – гранат по экспериментальным данным. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М., "Наука", 1977.
2. Доливо-Добровольский В.В. Система $NaO-Al_2O_3-FeO_3-SiO_2$ и подвижность щелочей при магматических явлениях. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. I. М., "Наука", 1969.
3. Жариков В.А. Скарновые месторождения. – В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. "Недра", 1968.
4. Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М. Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV. М., "Наука", 1974.
5. Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М. Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V. М., "Наука", 1975.
6. Коржинский Д.С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. – Тр. ИГН АН СССР, 1948, вып. 48.
7. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. – В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
8. Куришакова Л.Д. Экспериментальное изучение реакции геденберит + волластонит – андрадит + кварц. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. II. М., "Наука", 1970.
9. Маракушев А.А. Диаграммы химических потенциалов щелочей на количественной основе. – В кн.: Проблемы минералогии и петрографии. М., "Наука", 1972.
10. Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
11. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М., "Наука", 1973.
12. Подлесский К.В. Количественная оценка условий щелочности при скарнообразовании. – В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М., "Наука", 1975.
13. Рябчиков И.Д. Расчет термодинамических активностей окисных компонентов для различных типов изверженных горных пород. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. I. М., "Наука", 1969.
14. Huebner J.S. Buffering techniques for hydrostatic systems et elevated pressures. – In: Research techniques for high pressure and high temperature. Springer Verlag, 1971.
15. Robie E.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances. – Bull. Geol. Surv. Amer., 1968, N 1259.

**РАСТВОРИМОСТЬ РТУТИ
В СИСТЕМАХ Hg-H₂O, Hg-S-(Cl)-H₂O
И ФОРМЫ ЕЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ В СУЛЬФИДООБРАЗУЮЩИХ
ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАМЧАТКИ И О-ВА КУНАШИР**

Проблема переноса металлов, обладающих высоким сродством к сере и низкими величинами растворимости сульфидов в водных растворах, несмотря на большой прогресс в этом отношении в последние годы, остается во многом не решенной.

Нами сделана попытка оценить возможные формы существования ртути в водных растворах, содержащих серу, т.е. в системе Hg-S-H₂O, которая дает представление о роли гидросульфидных, сульфидных, гидросульфидных, сульфатных, тиосульфатных комплексов, а также простых ионов ртути. Дополнительно привлечены также данные по хлоридным и гидросульфидным комплексам. Ртуть — металл, типичный для телетермальных месторождений, где тесно ассоциирует с сурьмой и мышьяком. Как было показано ранее [27], ртуть обладает рядом особенностей, общих для этих трех металлов: весьма низким сродством к сере и кислороду и высоким давлением паров металла, сульфидов и некоторых других соединений. Указанные особенности, общие для металлов сурьмяно-мышьяково-ртутных формаций, видимо, определяют их миграционные особенности на высокотемпературных (не ниже 400°C) этапах миграции, вызывая их отгонку от магматических очагов (их телетермальность). Эта точка зрения разделяется многими исследователями [20]. Однако отложение руд, содержащих ртуть (почти исключительно киноварь), как показывают многочисленные геологические данные по включениям и наблюдения в вулканических областях, происходит при относительно низких температурах, как правило, ниже 250°C [4, 15]. Вместе с понижением температуры сокращаются поля устойчивости металлов в пользу их сульфидов, имеющих относительно более низкое давление паров, резко падает давление паров всех фаз до величин, не обеспечивающих интенсивный транспорт. С другой стороны, растворимость в ионной форме или в виде комплексов с другими компонентами раствора может приобретать первостепенное значение. Все это требует рассмотрения вопроса с учетом по возможности всех известных форм существования ртути в растворах.

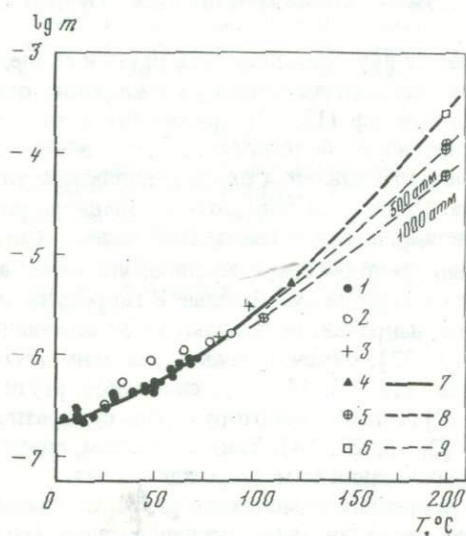
Большинство исследователей подчеркивают высокую летучесть ртути и ее соединений. Так, А.А. Сауков [24] обращал на это внимание, говоря о широких ртутных ореолах вокруг рудных тел. К.Б. Краускопф [12, 37] при оценке роли летучих соединений в транспорте металлов специально подчеркивал, как особый случай, высокую подвижность ртути из-за высокого давления паров и близкое в этом отношении поведение сурьмы и мышьяка. Однако он при этом не оценивал роль воднорастворимых форм и поведение металлов при относительно низкой (ниже 400°C) температуре. Многие исследователи склоняются к мнению, что основной формой транспорта ртути в этих условиях являются сульфидные и гидросульфидные комплексы [35, 23, 19, 6, 9]. Другие, напротив, не придают главенствующей роли сульфидному комплексу HgS₂⁻ [15, 32], отмечая важное значение других форм — хлоридных, гидросульфидных комплексов [22, 10, 11, 14], свободной ртути в виде ее паров, растворенных в воде [26, 27], а также некоторую роль сульфатной, карбонатной, фторидной и других форм [2, 15, 25, 14]. Таким образом, единого взгляда на процесс транспорта ртути и формирования ее месторождений нет.

Более или менее полный анализ роли различных комплексов ртути, их взаимоотношений на количественной основе уже проделан рядом исследователей. Барнс

и др. [35] при изучении растворимости ртути в сульфидных растворах на основании полученных данных выполнили анализ распределения водных форм ртути в системе $\text{Hg-S-H}_2\text{O}$ при 25°C в координатах p_{O_2} – pH. В этом исследовании, однако, не учтены данные по гидроксокомплексам и элементарной водной форме ртути. А.Л. Павлов [22] предпринял такое же исследование, включив в рассмотрение хлоридные, фторидные и гидроксокомплексы, но не учел гидросульфидные комплексы. Г.Р. Колонин и А.Б. Птицын [10, 11], а также В.А. Кузнецов и др. [14] рассмотрели систему $\text{Hg}(\text{Cl})\text{-S-H}_2\text{O}$ при температуре до 300°C . Однако из растворимых форм ртути они ограничились только хлоридными комплексами, установив их важную роль во всем диапазоне температур в кислой и окислительной обстановке, но не проанализировали количественно взаимоотношения сульфидных, гидросульфидных, гидроокисных и элементарной форм. В обстоятельной работе Тишендорфа и др. [14] исследована роль сульфидных и гидросульфидных, хлоридных, гидроксокомплексов, а также затронуты вопросы переноса ртути в виде паров, в комплексах с органическими лигандами и сделан вывод, что в окислительных условиях преобладает транспорт в хлоридной и атомарной формах, а в восстановительной – в виде сульфидных комплексов. Однако все эти оценки даны лишь для стандартных условий, и в то же время не исследована элементарная водная форма. Естественно, интересно было бы обсудить характер поведения при повышенных температурах таких форм ртути, как сульфидные, сульфатные, тиосульфатные, гидроксокомплексы, а также хлоридные и карбонатные. Все они, кроме хлоридных и карбонатных, представлены в системе $\text{Hg-S-H}_2\text{O}$, которая исследуется нами в интервале до 200°C .

РАСТВОРИМОСТЬ РТУТИ В ВОДЕ

Растворимость ртути в воде изучена при 1 атм в диапазоне 0–120 [39, 36] и 300–500 $^\circ\text{C}$ при высоких давлениях [26]. На рис. 1 и в табл. 1 приведены результаты определения растворимости ртути при 100 и 200 $^\circ\text{C}$, выполненные нами описанным ранее методом [26] на несколько модернизированной установке пробоотбора (температуру измеряли непосредственно в зоне пробоотбора). Содержание ртути в пробах определяли методом Н.Х. Айдиньян [1]. Величины растворимости при низком давлении (ниже 500 бар) получены экстраполяцией по уравнению Кричевского – Казарновского [13]. Полученные на основе измерений растворимости для 200 $^\circ\text{C}$ значения свободной энергии $\text{Hg}_{\text{p-p}}^0$ использовали в дальнейшем при расчетах. Свободная энергия образования получена по реакции: $\text{Hg}_{\text{ж}} \rightarrow \text{Hg}_{\text{p-p}}$; $\Delta G_t =$



Р и с. 1. Растворимость ртути в воде

1–3 – данные Глю, Хеймса и др. [36]; 4 – Рейхардта и Бонхоффера [39] (1–4 – все данные для границы раздела газ – жидкость для воды); 5 – наши данные; 6 – наши данные, экстраполированные на границу раздела газ – жидкость для воды; 7 – кривая растворимости ртути в воде по Глю и Хеймсу [36]; 8 – кривая растворимости ртути в воде для границы раздела газ – жидкость с учетом наших данных; 9 – изобары растворимости ртути в воде при давлении 500 и 1000 атм по нашим данным

Таблица 1

Растворимость ртути в воде

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{атм}$	$\text{Hg}, \text{г/кг H}_2\text{O}$	$m, \text{моль/кг}$	$\log m$	$\Delta G_{T, P}^0$ ккал/моль
200	16	$5,17 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-4}$	-3,588*	7,8
200	530	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	-3,914**	8,48
202	1010	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-5}$	-4,216**	9,16
105	1000	$4,60 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	-5,6402**	9,76

* Экстраполяция (см. текст).

** Среднее из двух проб.

$= RT \ln m$, где m — моляльная концентрация ртути в воде. Активность жидкой ртути принимали равной 1 во всем диапазоне условий. Растворимость воды в ртути не учитывали. Как видно из рис. 1, растворимость ртути в воде резко возрастает при повышении температуры, достигая при 200°C величины $52 \text{ мг/кг H}_2\text{O}$, и относительно мало зависит от давления.

СИСТЕМА $\text{Hg-S-(Cl)-H}_2\text{O}$

Для оценки относительной распространенности твердых фаз и одновременно водно-растворимых форм в широком диапазоне условий применяются различные способы и координаты. Нами выбран для этой цели метод Пурбэ [38], широко применяемый для построения изотермических диаграмм в координатах Eh-pH. Данные координаты, достаточно полно отражающие диапазон химических условий в нашем случае, удобны в том отношении, что идентичны тем, которые использованы нами при изучении природных гидротерм.

При расчете диаграмм привлечены термодинамические данные по соединениям ртути, приведенные в табл. 2. Температурную экстраполяцию свободной энергии образования (учитывая небольшой интервал экстраполяции) проводили в основном исходя из предположения, что $\Delta C_p = \text{const}$ или $\Delta C_p = 0$, — естественно, в тех случаях, когда температурная зависимость не была известна.

Энтропии образования гидросульфидных комплексов получены по аналогии с энтропиями диссоциации слабых кислот [7]. Два набора комплексов, предлагаемых Барнсом и др. [35] — H_4HgS_3^0 , H_3HgS_3^- , $\text{H}_2\text{HgS}_2^{2-}$ и Шварценбахом и Видмером [40] — H_2HgS_2^0 , NHgS_2^- , HgS_2^{2-} , можно рассматривать в качестве продуктов диссоциации двух кислот.

Таблица 2

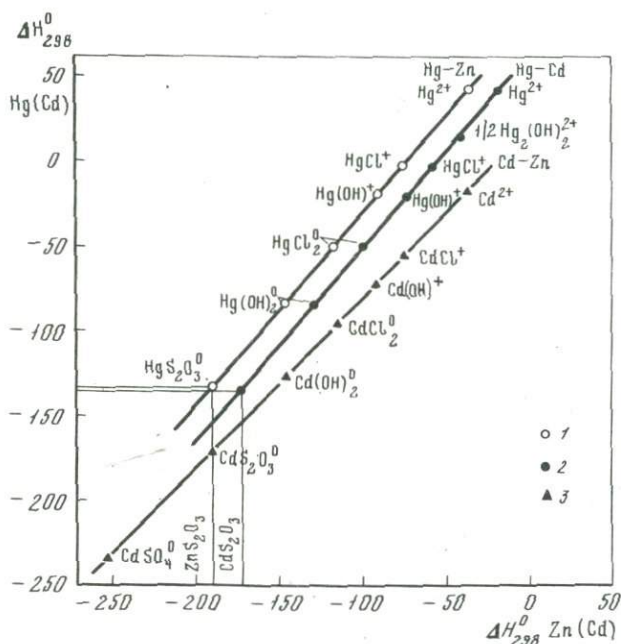
Принятые значения термодинамических величин

Соединение, литературный источник	ΔH_{298}^0 ккал/моль	ΔG_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	ΔG_{373}^0 ккал/моль	ΔG_{473}^0 ккал/моль
HgS_K [32]	—	-10,64	—	-10,18	-9,03
HgO_K [29]	-21,72	-14,015	16,8	-12,1	-9,5
$\text{Hg}_2\text{SO}_{4K}$ [29]	-177,976	-149,965	47,97	-142,9	-130,3
H_2O_* [18]	-68,315	-56,687	16,71	-53,834	-50,198
H_2S_{p-p} [18]	-9,5	-6,66	29,0	-6,31	-6,13
HS_{p-p}^- [18]	-4,2	2,88	15,0	4,77	9,04

Таблица 2 (окончание)

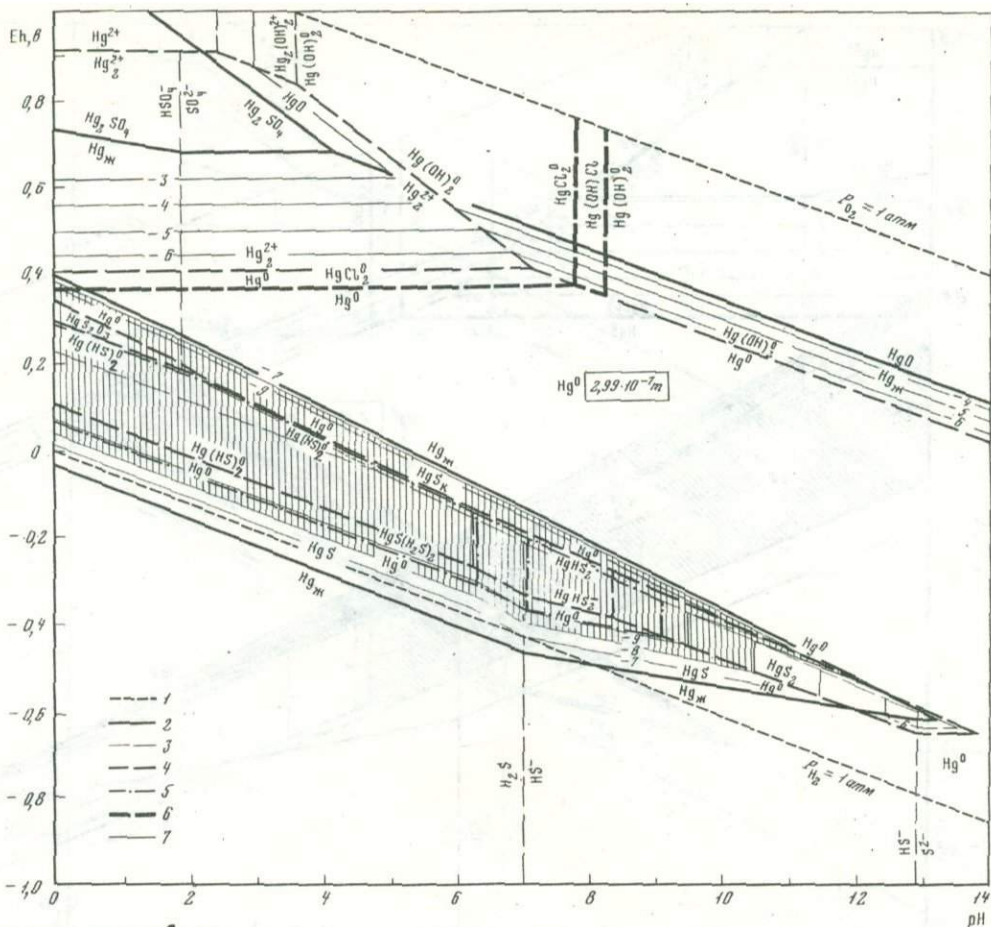
Соединение, литературный источник	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , э.е.	ΔG_{373}^0 , ккал/моль	ΔG_{473}^0 , ккал/моль
S_{p-p}^{2-} [18]	7,9	20,5	-3,5	24,36	33,09
HSO_{4p-p}^- [18]	-212,42	-180,48	29,70	-172,34	-160,01
SO_{4p-p}^{2-} [18]	-217,30	-177,78	4,20	-167,21	-150,25
Hg_{p-p}^0 [36]	3,2	8,9	-0,978	9,5	7,8**
Hg_{p-p}^{2+} [14]	40,9	39,3	-7,7	38,95	38,56
Hg_{2p-p}^{2+} [14]	41,2	36,7	20,2	35,9	35,4
$Hg_2(OH)_2^{2+}$ [29]	-41,0	-28,0	41,683	-24,7	-20,1
$Hg(OH)_2^0$ [29]	-83,4	-65,74	39,108	-61,3	-55,4
$HgCl_{2p-p}^0$ [29]	-50,9	-42,36	42,79	-40,2	-37,3
$Hg(OH)Cl_{p-p}^0$ [29]	-67,18	-54,37	41,922	-51,1	-46,8
$HgHS_{2p-p}^-$ [40]	-6,89	0,44	40,0*	-0,24	8,1
$Hg(HS)_{2p-p}^0$ [40]	-8,72	-8,0	59,0*	-6,6	-6,0
$HgS(H_2S)_{2p-p}^0$ [29]	-24,80	-19,85	86,80*	-18,6	-16,9
$Hg(HS)_{3p-p}^-$ [29]	-21,85	-11,3	68,0*	-7,8	-1,2
$HgS(HS)_{2p-p}^{2-}$ [29]	-21,2	-1,7	38,0*	4,6	16,8
HgS_{2p-p}^{2-} [32]	-	11,76	-	16,34	26,0
$HgS_2O_3^0$ [29]	-133,5*	-123,4	73,55	-120,9	-117,5
Cl_{p-p}^- [14]	-39,952	-31,37	13,50	-28,91	-24,75

* Величины, полученные приближенными расчетами.

** Наши данные, экстраполированные на $P_{H_2O} = 16$ атм.

Р и с. 2. Корреляция стандартных энтальпий образования водных комплексов ртути, кадмия и цинка

1 — ртути и цинка; 2 — ртути и кадмия; 3 — кадмия и цинка



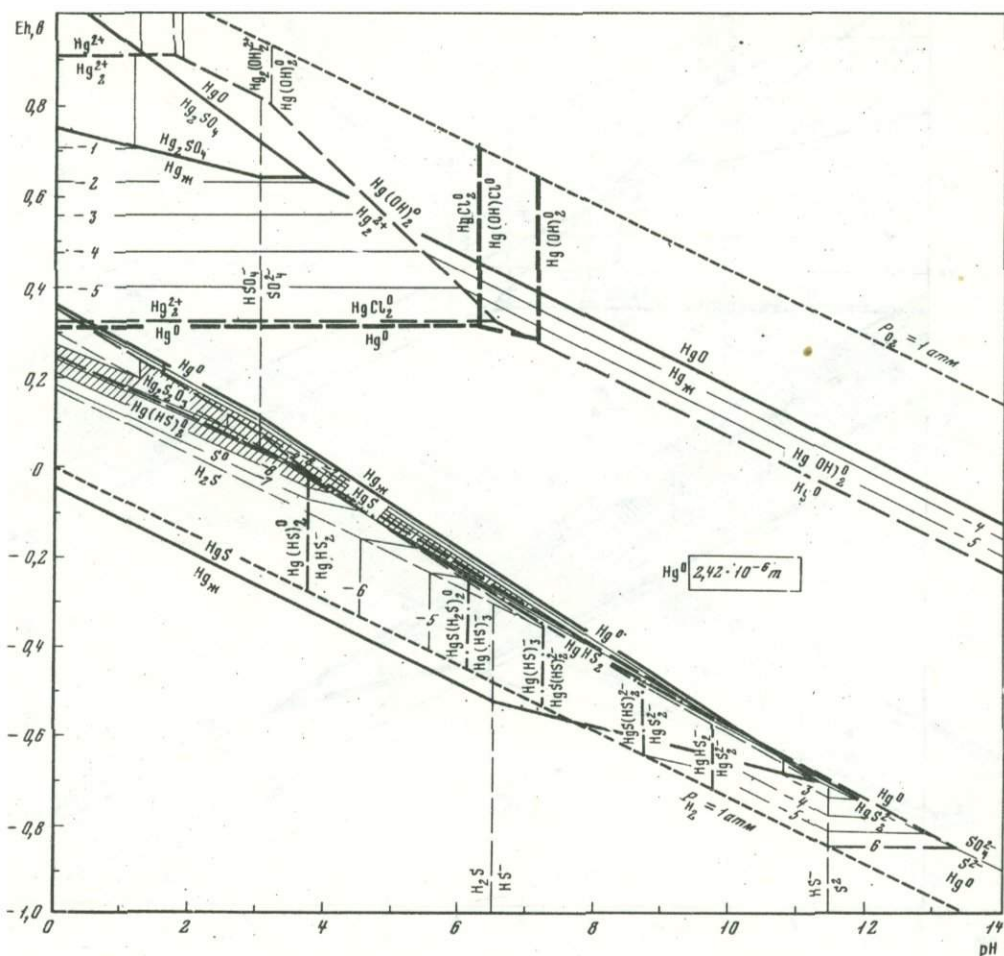
Р и с. 3. Eh – pH диаграмма системы Hg – S – H₂O, T=25°C; P=1 атм; суммарная активность серы 10⁻³ M; суммарная активность хлора 10⁻² M

1–2 – границы устойчивости: 1 – воды, 2 – кристаллических фаз и жидкой ртути; 3–6 – линии равных активностей воднорастворимых форм: 3 – серы, 4 – ртути, 5 – комплексов HgS(H₂S)⁰, Hg(HS)₃⁻, HgS(HS)₂²⁻ по данным Барнса и др. [35], 6 – хлоридных и оксохлоридных комплексов с другими формами (хлоридные формы показаны наложением без учета существования HgCl⁺, HgCl₂⁰, HgCl₄²⁻); 7 – изолинии активностей ртутных комплексов в равновесии с кристаллическими фазами или жидкой ртутью; заштрихованы области стабильности кристаллических фаз и жидкой ртути в равновесии с растворами, концентрация (активности) ртути в которых 10⁻⁸ M (средняя концентрация для исследованных природных вод) и более

Энтальпия образования тиосульфата HgS₂O₃ экстраполирована по методу М.Х. Карапетьянца [8] (рис. 2): Для тиосульфата экстраполяция как по цинку, так и по кадмию дает совершенно одинаковый результат.

Наиболее проблематична оценка величины C_p, которая обычно экстраполировалась по эмпирической зависимости, предложенной И.Л. Ходаковским [30, 31].

Результаты расчетов представлены на рис. 3. При 25°C заметная (> 10⁻⁶ M) растворимость ртути в системе Hg–S–H₂O существует лишь в сильно окислительной обстановке, где ртуть находится в форме гидроокислов и простых ионов (см. рис. 3, 4). В остальном диапазоне условий сохраняется возможность для осаждения сульфида ртути и жидкой ртути, если концентрация серы порядка 10⁻³ M, т.е. обычная для природных терм. В условиях высокой концентрации серы (до 10⁻¹ M) заметная растворимость конденсированных фаз ртути возможна, кроме



Р и с. 6. Eh - pH диаграмма системы Hg - S - (Cl) - H₂O. T = 100°C; P = 1 атм; Σ S = 10⁻¹; Σ Cl⁻ = 10⁻²

Остальные обозначения те же, что и на рис. 3

Система Hg-S-H₂O, конечно, не исчерпывает всего многообразия форм существования ртути в растворах. Необходимо также учитывать карбонатные, галоидные, аммиачные, гидросолюридные, боратные и др., в том числе органические комплексы. Если обратиться к природным термам (для которых предполагается ювенильное происхождение), то по распространенности среди названных компонентов следует выделить как наиболее важный - уголекислоту, а из галоидов - хлор. Другие галоиды, а также бор и аммоний хотя и достигают иногда в водах заметных концентраций, но это скорее исключение, чем правило.

Важная роль хлоридных комплексов металлов в миграции подчеркивалась многими исследователями [22, 10, 11, 14]; мы в целом присоединяемся к этому мнению, ограничившись замечанием, что это характерно лишь для сильно окислительных условий. Важная роль хлоридов усиливается, кроме того, существованием оксихлоридных комплексов. На диаграммах (см. рис. 3-7) показаны (наложением) области преимущественного развития комплекса HgCl₂⁰, имеющего при выбранной концентрации хлор-иона (10⁻² m) максимальное развитие по сравнению с другими хлорокомплексами, и комплекса Hg(OH)Cl⁰, занимающего промежуточное положение между хлоридными и гидросолюридными.

Из карбонатных комплексов известен лишь HgCO₃⁰ [29], который в диапазоне рассматриваемых условий не имеет собственного поля преобладания, развиваясь

Монтроидит, сульфаты и хлориды ртути должны кристаллизоваться из гидроксидных, хлоридных или простых ионных (Hg^{2+} , Hg_2^{2+}) растворов. Однако, как уже упоминалось, концентрация ртути в растворах должна быть не ниже 10^{-3} м .

При температуре 200°C и более основной транспортной формой следует считать элементарную. Однако в окислительных условиях сохраняется важная роль хлоридных и гидроксокомплексов. При понижении температуры все больше возрастает значение сульфидных, гидросульфидных и тиосульфатных форм, но главным образом первых двух.

РТУТЬ В ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДООБРАЗУЮЩИХ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ КАМЧАТКИ И О-ВА КУНАШИР

Проведенный теоретический анализ интересно сравнить с результатами изучения природных гидротерм, в которых происходит современное образование сульфидов. С этой целью нами исследованы термальные воды трех объектов: 1) Центрального участка Восточного термального поля кальдеры Узон на Камчатке, там, где идет современное формирование антимонит-реальгаровой ассоциации [9] и где отмечались находки киновари [16, 17]; 2) выходы Апапельских источников в Срединном Камчатском хребте, в связи с которыми встречается современное образование киновари и метациннабарита [20]; 3) термальные воды на площади, прилегающей к оз. Кипящему в кальдере вулкана Головнина, где также известна современная сульфидная минерализация (в основном сульфиды железа) и формируется современное месторождение серы.

Помимо определений ртути нами проведен следующий комплекс работ. Непосредственно в источнике измеряли температуру, pH и Eh, потенциметрически — сульфидную серу. Свежие растворы на месте анализировали на хлор, сульфатную серу, уголекислоту и ряд других компонентов. Кроме того, на эти же компоненты, а также щелочные металлы анализировали растворы, подвергавшиеся диализу и электродиализу в условиях источника. Результаты определений приведены в табл. 3 и вынесены на диаграмму (см. рис. 5). Для определения ртути в растворах использовали методику Н.Х. Айдиньян [1]; осаждение ртути сероводородом вели всегда сразу после отбора пробы.

Для качественного определения элементарной формы ртути в растворах в плотно закрытый полиэтиленовый сосуд со свежееотфильтрованной пробой емкостью 250 мл помещали золотую пластинку толщиной 0,1 мм и площадью 6 см^2 . Сосуд опускали в источник, из которого взята проба, где выдерживали в течение семи дней. После этого в растворе обычным методом определяли содержание ртути. Золотую пластинку промывали дистиллированной водой, помещали в колбу с притертой пробкой, приливали 10 мл концентрированной азотной кислоты. Через 20 мин кислоту сливали в сосуд для осаждения ртути сероводородом, а пластинку снова заливали 5 мл концентрированной азотной кислоты. Через некоторое время кислоту опять сливали для осаждения, а пластинку несколько раз тщательно промывали дистиллированной водой, которую вновь сливали в колбу для осаждения. Содержимое колбы разбавляли дистиллированной водой до необходимого pH. Дальнейшее определение ртути, смывой с золота, проводили тем же методом.

Сульфатную серу определяли объемным методом с индикатором нитрохромазо в водно-ацетоновой среде [5] из свежееотобранных растворов. При титровании сильно минерализованных вод (Узон, кальдера вулкана Головнина) аликвотную часть исследуемого раствора пропускали сначала через колонку с ионообменной смолой КУ-2.

Для определения уголекислоты использовали несколько видоизмененную методику [28], рассчитанную на определение уголекислоты в минералах. Одно из основных требований этой методики — быстрота отбора пробы и герметичность системы в процессе поглощения уголекислоты щелочью. Из-за невозможности хранения растворов весь анализ проводили на месте отбора пробы.

Другие химические определения, а также потенциометрические измерения проводили по стандартным методикам, но также непосредственно в поле.

Потенциометрические определения проводили при помощи переносного иономера И-102 с приспособлением для измерения в удаленных емкостях (до 3,5 м) и специально изготовленной ячейкой для измерений непосредственно в источниках, которая была изготовлена из фторопласта и имела герметизированные вводы.

Потенциометрические определения сульфидной серы проводили с помощью четырех – шести $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ электродов одинаковой конструкции, откалиброванных по ранее разработанной методике [3].

Измерения рН проводили с помощью высокотемпературных стеклянных электродов ЭСЛ-13-11, ЭСЛ-15-11 и ЭСЛ-18-11. Все электроды были прокальброваны по температуре в стандартных буферных растворах и в 0,1 н. HCl . Их работоспособность контролировалась в поле по одному-двум буферным растворам каждый раз до измерений и после них.

Окислительный потенциал растворов измеряли с помощью специально изготовленных нескольких (обычно четырех – шести) платиновых и золотых электродов. Площадь каждого электрода 1 см^2 . Электроды периодически подвергали травлению и полировке. Надежность их работы контролировали в растворе Зобелла. Все электроды были скоммутированы в одной ячейке. Обычно расхождения между показаниями всех исправных электродов не превышали 10–15 мВ через 5–10 мин после начала измерений, а показания каждого отдельного электрода после этого оставались постоянными в пределах 3–5 мВ (с учетом дрейфа потенциала сравнения). Однако в некоторых термальных водах, не обладающих заметной буферной емкостью в отношении окислительного потенциала (чаще всего в связи с отсутствием ярко выраженной окислительно-восстановительной пары, как, например, на Апапельских источниках) поведение E_h -электродов становится "вялым", увеличивается дрейф отсчетов, и разница между определениями отдельными электродами достигает 20–25 мВ. Таким образом, абсолютная погрешность определения E_h оценивается в 10–25 мВ, однако в некоторых редких случаях возможны еще большие (но не более 30–40 мВ) систематические погрешности.

Все измерения проводили в неизотермических цепях с выносным хлор-серебряным электродом сравнения типа ЭВЛ-1М4, рабочая часть которого была защищена от воздействия высокой температуры источников. Этим достигалось постоянство температуры полуэлемента Ag/AgCl , $\text{KCl}_{\text{насыщ}}$, что уменьшало вариации показаний от нагревания до 1–3 мВ.

Электроды всех назначений были скоммутированы в одной ячейке, и измерения всех величин вели практически одновременно (цикл в 3–5 мин) и многократно (в течение 30–40 мин и более). Проверка воспроизводимости и учет всех погрешностей позволяют оценивать абсолютную точность всех определений в следующих пределах: 0,1 рН, 0,1 $\lg P_{\text{H}_2\text{S}}$, 20 мВ для E_h .

Анализ результатов показывает обычно разницу между величиной окислительного потенциала, полученной непосредственно из измерений, и значением окислительного потенциала, вычисленным из соотношения аналитически полученных величин концентраций сульфидной и сульфатной серы. При этом чем выше отношение сульфатной серы к сульфидной, тем больше это различие, и оно не может быть объяснено из-за своей величины (до 300 мВ и более), например, высокой степенью закомплексованности сульфат-иона или неучетом коэффициента его активности. Между тем параллельные потенциометрические и химико-аналитические определения сульфидной серы (при относительно высоком содержании сульфидной серы) дают хорошо сопоставимые результаты. Трудно ожидать столь больших ошибок и при измерениях окислительного потенциала. Возможно, причина заключается в отсутствии равновесия сульфат–сульфидная сера именно в природных водах или вообще в необратимости реакции $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{SO}_4$ при температуре ниже 350°C , как это отмечается Арнольдом [33, 34]. В результате этого реакция не может служить показателем окислительного потенциала системы. Поэтому несколько неопределенным становится сопоставление теоретических расчетных равновесных данных и природных наблюдений. В нашем случае, например, это озна-

Таблица 3

Результаты анализа термальных вод (в моль/л)

№ пробы	Район, местоположение источников	T, °C	pH _T	Eh _T	Cl ⁻	CO ₂	H ₂ S
Апапельские источ							
1	Правый борт ручья, 20 м ниже кварцевой жилы, большой грифон на склоне	95	7,95	0,020	5,1 · 10 ⁻³	3,11 · 10 ⁻³	1,8 · 10 ⁻⁷
2	Правый борт ручья, под обрывом кварцевой жилы	93	7,52	-0,027		2,07 · 10 ⁻³	6,8 · 10 ⁻⁷
3	Левый борт ручья, у русла; напротив точки 1, в 3 м выше по течению	96	8,30	-0,104		4,14 · 10 ⁻³	2,9 · 10 ⁻⁶
4	Левый борт ручья напротив точки 1, 15 м выше по склону	86	6,50	0,118		2,24 · 10 ⁻³	4,1 · 10 ⁻⁷
5	Правый борт ручья, 60 м ниже по течению от кварцевой жилы, 40 м от русла	71	6,56	0,208		1,12 · 10 ⁻³	2,9 · 10 ⁻⁷
7	Правый борт ручья, 200 м ниже по течению от кварцевой жилы, 10 м от русла	97	7,79	0,043		2,30 · 10 ⁻³	1,4 · 10 ⁻⁷
Кальдера вулкана Головнина, термальные							
14	Северо-западное термальное поле	95	2,85	0,340	1,75 · 10 ⁻³		2,7 · 10 ⁻⁵
18	Западное термальное поле	78	3,05	0,345	9,31 · 10 ⁻⁴		3,2 · 10 ⁻⁵
19	То же	68	7,00	-0,195	3,67 · 10 ⁻³		8,5 · 10 ⁻³
20	"	87	6,45	-0,185	3,13 · 10 ⁻³		1,1 · 10 ⁻²
Центральный участок Восточного термального поля кальдеры Узон, Камчатка							
Ц	Источник Центральный	88	5,54	-0,065	5,42 · 10 ⁻²		8,3 · 10 ⁻⁵
28	Большой сульфидный котел	92	4,87	0,090	4,71 · 10 ⁻³		1,2 · 10 ⁻⁵
301	В 6 м к северу от скв. Р-8	90	6,15	0,050	4,62 · 10 ⁻²		3,2 · 10 ⁻⁶
302	Западный берег оз. Хлоридного	88	3,15	0,325	1,09 · 10 ⁻²		2,0 · 10 ⁻⁵
303	В 6 м к западу от скв. Р-4	90	4,83	0,140	4,26 · 10 ⁻²		9,3 · 10 ⁻⁶
305	В 50 м к западу от источника Скворода	92	4,95	0,030	2,62 · 10 ⁻³		1,9 · 10 ⁻⁵
306	Западный берег оз. Хлоридного	90	5,51	0,280	5,63 · 10 ⁻²		6,9 · 10 ⁻⁶

SO ₄ ²⁻	Hg	Извлечение ртути на золоте			Сульфиды, отлагающиеся в связи с термальными водами
		остаток после амальгамирования	смыто с золота	сумма	
ники, Камчатки					
5,71 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ⁻⁸	3,0 · 10 ⁻⁹	1,0 · 10 ⁻⁸	1,3 · 10 ⁻⁸	Киноварь, метацин- набарит
4,54 · 10 ⁻³	6,2 · 10 ⁻⁹				
5,71 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻⁸	4,0 · 10 ⁻⁹	8,0 · 10 ⁻⁹	1,2 · 10 ⁻⁸	Киноварь
3,40 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁹				
4,93 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻⁹				
5,26 · 10 ⁻³	2,2 · 10 ⁻⁹				
поля оз. Кипящего, о-в Кунашир					
9,69 · 10 ⁻³	7,5 · 10 ⁻⁸	5,0 · 10 ⁻⁹			
2,81 · 10 ⁻³	1,2 · 10 ⁻⁷	1,5 · 10 ⁻⁸			As ₂ S ₃ (?)
6,04 · 10 ⁻⁴	2,9 · 10 ⁻⁸				Сульфиды Fe
2,08 · 10 ⁻⁴	2,2 · 10 ⁻⁸				То же
1,30 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻⁸	4,0 · 10 ⁻⁹			
1,30 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻⁸				„
2,08 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁸				Аурипигмент, ре- альгар
2,60 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁷	2,1 · 10 ⁻⁷	4,0 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁷	Аурипигмент, ре- альгар, пирит
1,04 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻⁸				Антимонит
1,04 · 10 ⁻³	2,2 · 10 ⁻⁸				
1,04 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻⁷	2,1 · 10 ⁻⁷	4,5 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁷	Реальгар, антимонит

чает, что нанесенным на диаграмме $Eh - pH$ (см. рис. 4) точкам измерений в природных водах будут соответствовать более высокие активности сульфидных форм серы, полученные путем потенциометрических измерений, чем это следует из диаграммы (или более низкие содержания сульфатной серы).

Для вод Апапельских источников несмотря на то, что несоответствие указанных величин сохраняется, такой неопределенности нет, так как в любом случае все точки попадают в область существования элементарной формы ртути, которая и предполагается здесь в качестве основной формы переноса.

Если ориентироваться на величины окислительного потенциала, то практически для всех изученных вод преобладающей должна быть элементарная форма ртути. Исключение составляют пр. 14 и 18 кальдеры вулкана Головнина и пр. 302 и 306 с берега оз. Хлоридного на Центральном участке Восточного термального поля кальдеры Узон, для которых возможна большая роль хлоридных комплексов ртути. С другой стороны, если принять за основу определенные нами количества сульфидной серы и рассчитанные из этих данных значения окислительного потенциала, то для ряда источников можно предполагать значительную роль сульфидных комплексов (пр. 20, вулкан Головнина; пр. 305 и источник Центральный, Узон).

Обращаясь к величинам извлекаемости ртути амальгамированием на золоте, можно видеть подтверждение главной роли элементарной ее формы для Апапельских источников Камчатки, Центрального источника, Узонского термального поля и др. Исключением являются пр. 302 и 306 (кальдера Узон) с низкой извлекаемостью ртути на золоте. Интересно, что по всей потенциометрической и химической характеристике эти пробы лежат в области преобладания хлоридного комплекса $HgCl_2^0$, вблизи линии равных активностей его с элементарной формой Hg_{p-p}^0 , и малая извлекаемость ртути становится понятной (см. рис. 5). В пр. 306 концентрация хлор-иона на полпорядка больше, чем принятая для диаграммы, и она в результате лежит в области преобладания хлоридных комплексов ртути. Близкие к ним по величине окислительного потенциала пр. 14 и 18 (вулкан Головнина) обнаруживают, напротив, большое извлечение ртути; однако концентрация хлора в них почти на порядок меньше, и они в результате находятся в области преобладания элементарной формы ртути. Таким образом, здесь противоречие только кажущееся. Все это, видимо, свидетельствует о том, что реально существующее, близкое к равновесию химическое состояние системы характеризуется измеренной, а не расчетной величиной окислительного потенциала, во всяком случае в отношении равновесия $Hg_{p-p}^0 \rightarrow HgCl_2^0$. Видимо, это положение распространяется и на остальные термальные воды, и можно предположить, что элементарная форма ртути превалирует во всех термах, кроме пр. 302 и 306 (кальдера Узон).

Механизм отложения конденсированных фаз ртути в природе (киновари или жидкой ртути в рассматриваемой нами системе) весьма сложен. Характерной общей особенностью всех изученных терм является низкая концентрация ртути. В отношении элементарной формы она ниже концентрации насыщения даже для $25^\circ C$. Следовательно, простое охлаждение не должно в большинстве случаев приводить к образованию жидкой ртути. Для ее формирования должны существовать повышенные (более $6 \cdot 10^{-5}$ г/л) по сравнению с определенными нами концентрации ртути в термах. В отдельных случаях и у нас содержания приближаются к указанным выше, в чем, на наш взгляд, нет ничего неожиданного, так как проявления элементарной ртути, в частности на Узоне, известны [9]. Ртуть, однако, в этом состоянии очень подвижна, может образовываться спорадически, и любой прогрев приводит к ее миграции и рассеиванию. Диагностика же ее в малых количествах трудна.

Процесс эволюции терм при приближении их к поверхности, при выходе их на поверхность не представляет собой простого их охлаждения. Эволюция терм сопровождается, помимо изменения температуры, изменением фазового состояния (вскипание, повторная конденсация), различного рода химическими реакциями (в том числе сульфидообразованием), эволюцией химического состава. Если в результате этих изменений состояние всей системы менялось таким образом, что она сдвигалась, например по pH , так, что стабильной становилась не жидкая ртуть,

а ее сульфид, то могла происходить кристаллизация последнего, поскольку растворимость сульфида ртути в виде Hg_{p-p}^0 по сравнению с жидкой ртутью обычно много меньше. Осаждение сульфида (при $25^\circ C$) может происходить при концентрации менее $10^{-9} m$, т.е. во всем диапазоне измеренных нами концентраций и во всей области его существования. Это относится также и к температуре $100^\circ C$, лишь диапазон pH сокращается до 0–10, 0–7,5 соответственно при концентрации ртути $10^{-6} - 10^{-8} m$ и серы $10^{-1} - 10^{-3} m$ (см. рис. 3–6). Ни на одном из объектов нам не удалось обнаружить образования сульфидов ртути непосредственно в термальных водах. Видимо, во всех случаях условия соответствовали стабильности жидкой ртути, которая полностью растворима. Хотя С.И. Набоко, С.Ф. Главатских [16, 17] отмечают присутствие на Узоне киновари и метациннабарита, однако Н.А. Озерова и др. [21] не подтверждают эти находки. Не обнаружены они были и нами в течение работ 1970–1974 гг. Апапельские источники в этом отношении не составляют исключения, поскольку киноварь здесь не формируется непосредственно в грифоне (1974 г.), где велись измерения, а образуется в донной щелбенке (обнаруживается только при раскопе) или в зонах пропаривания в бортах источника, иногда на термофильных водорослях, т.е. там, где непосредственные измерения и наблюдения провести невозможно. Если на объекте формируются другие сульфиды (железа, мышьяка, сурьмы), то киноварь может входить в них в виде примеси, как это отмечается для Узона и Двухюрточных источников [21].

Отсутствие киновари непосредственно в контакте с исследуемыми термами, видимо, опять-таки свидетельствует о том, что доверять следует экспериментальным значениям окислительного потенциала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворимость ртути, измеренная в воде при температуре $100^\circ C$, равна $4,6 \cdot 10^{-4}$ (1000 атм) и при $200^\circ - 2,45 \cdot 10^{-2}$ (500 атм) и $1,22 \cdot 10^{-2}$ (1000 атм) г/кг H_2O . На основании полученных данных рассчитаны свободные энергии образования Hg_{p-p}^0 (в ккал/моль): при $100^\circ C - 9,8$ для 1000 атм; при $200^\circ C - 7,8$; 8,5; 9,1 для 16, 500 и 1000 атм соответственно.

Изучение относительной роли воднорастворимых форм ртути в растворах в системе $Hg-S-H_2O$ с учетом хлоридных и гидроксохлоридных, а также карбонатных форм показало, что ответственными за транспорт ртути в гидротермальных условиях могут быть хлоридные, гидроксохлоридные, сульфидные, гидросульфидные, тиосульфатные и гидроксокомплексы, а также элементарная форма – растворенные пары ртути. Элементарная форма устойчива в очень широком диапазоне условий, и при повышении температуры роль ее резко увеличивается, а при температуре выше $200-250^\circ C$ она, видимо, становится основной. В этом случае (только при высоких, малореальных для природных процессов окислительных условиях) большое значение могут иметь еще лишь хлоро- и гидроксокомплексы.

Сульфидный и гидросульфидные комплексы могут иметь важное значение при температуре ниже $150-200^\circ C$ (тем большее, чем больше содержание серы) в широком диапазоне pH, но в узком интервале значений окислительного потенциала, который на диаграммах ограничен с двух сторон областью развития элементарной формы ртути.

Тиосульфатная форма растворенной ртути имеет ограниченную область преобладания в очень кислых средах и при низкой температуре, хотя в ряде случаев, например вместе с самородной серой, вполне реальна.

В геологически реальном диапазоне температур ($50-250^\circ C$) образование сульфида ртути – главного минерала руд ртутных месторождений – может происходить из элементарной, сульфидной, гидросульфидной, в меньшей степени из тиосульфатной форм независимо от того, в какой форме она переносилась.

Для большинства изученных термальных источников в вулканических районах Камчатки и о-ва Кунашир предполагаемой формой переноса ртути считается элементарная. Для двух случаев предполагается преобладание хлоридной формы.

1. *Айдиньян Н.Х.* Методическое руководство по определению ртути в природных объектах. М., 1969.
2. *Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А.* Некоторые вопросы геохимии ртути. — В кн.: Вопросы металлогении ртути. М., "Наука", 1968.
3. *Алехин Ю.В., Зотов А.В., Колпакова Н.Н.* Потенциометрическое определение 2 константы диссоциации H_2S с помощью сульфид-серебряного электрода. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М., "Наука", 1977.
4. *Андрусенко Н.И., Щенотьев Ю.М.* Температурный режим формирования и стадийность субвулканических золото-серебряных месторождений Центральной Камчатки. — Геохимия, 1974, № 2.
5. *Басаргин Н.Н., Новикова К.Ф.* Титриметрический микрометод определения серы в фосфор- и мышьяксодержащих органических соединениях с новым индикатором нитрохромазо. — Ж. анал. хим., 1966, 21, № 4.
6. *Диксон Ф.У.* Происхождение ореолов рассеяния ртути. — В кн.: Геология и геохимия рудных месторождений. М., "Мир", 1971.
7. *Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л.* Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1968, № 8.
8. *Карпетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М., Геохимиздат, 1953.
9. *Карпов Г.А., Павлов А.Л.* Узоне ейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. Новосибирск, "Наука", 1976.
10. *Колонин Г.Р., Птицын А.Б.* О физико-химических условиях выделения сульфида ртути из гидротермальных растворов. — Докл. АН СССР, 1972, 206, № 12.
11. *Колонин Г.Р., Птицын А.Б.* Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, "Наука", 1974.
12. *Краускопф К.* Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. III. М., 1966.
13. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М., Госхимиздат, 1952.
14. *Кузнецов В.А., Ефремова В.П., Колонин Г.Р.* Об устойчивости киновари в высокотемпературных растворах. — Геохимия, 1973, № 5.
15. *Манагуряц Б.О., Наумов В.Б., Ходаковский И.Л.* Физико-химические условия формирования гидротермальных месторождений сурьмы и ртути. — Геохимия, 1970, № 11.
16. *Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Современная рудная минерализация в кальдере Узон (Камчатка). — Докл. АН СССР, 1970, 191, № 3.
17. *Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Современная ртутно-сурьмяно-мышьяковая сульфидная минерализация на Узоне (Камчатка). — В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М., "Наука", 1971.
18. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
19. *Нелепина Л.А., Пещевицкий Б.И.* О возможном переносе ртути природными растворами в форме сульфидных комплексов. — В кн.: Вопросы металлогении ртути. М., "Наука", 1968.
20. *Оболенский А.А., Оболенская Р.В.* Связь ртутных месторождений с магматизмом и природа рудоносности растворов. — В кн.: Вопросы металлогении ртути. М., "Наука", 1968.
21. *Озерова Н.А., Лебедев Л.М., Виноградов В.И., Горхова Л.В., Лапутина И.П.* Некоторые минералого-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.
22. *Павлов А.Л.* Физико-химическая обстановка миграции и отложения ртути и сопутствующих элементов при низких температурах. — В кн.: Вопросы металлогении ртути. М., "Наука", 1968.
23. *Павлов А.Л.* Тиосульфидные и гидросульфидные комплексы, как возможная форма переноса тяжелых металлов и серы в гидротермальных системах. — В кн.: Физическое и физико-химическое моделирование рудообразующих систем. Новосибирск, "Наука", 1973.
24. *Сауков А.А.* Геохимия ртути. — Тр. ИГН АН СССР, 1946, минер.-геох. серия, 78, № 17.
25. *Смирнов В.И., Кузнецов В.А., Федорчук В.П.* Новое в геохимии ртути. — Геол. рудн. месторожд., 1972, 14, № 4.
26. *Сорокин В.И.* Растворимость ртути в воде в интервале температур 300–500°C и давлений 500–1000 атм. — Докл. АН СССР, 1973, 213, № 4.
27. *Сорокин В.И., Груздев В.С.* Растворимость ртути в воде в интервале температур 300–500°C и давлений 500–1000 атм и проблема переноса некоторых металлов в гидротермальных условиях в виде паров элементов. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М., "Наука", 1975.
28. *Сочеванова М.М.* Ускоренный анализ горных пород с применением комплексометрии. М., "Наука", 1969.
29. Термические константы веществ. Вып. VI. М., ВИНТИ, 1972.
30. *Ходаковский И.Л.* Энтропия ионов в водных растворах при повышенных температурах. — Геохимия, 1969, № 1.
31. *Ходаковский И.Л., Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н.* Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная за-

- висимость теплоемкости ионов в водных растворах). — Геохимия, 1968, № 12.
32. *Ходаковский И.Л., Попова М.Я., Озерова Н.А.* О роли сульфидных комплексов в переносе ртути гидротермальными растворами. — Геохимия, 1975, № 3.
 33. *Arnold M.* Geochimie des isotopes du soufre: a propos de l'interaction sulfates-sulfures au-dessous de 350°C. — C.R. Acad. Sci. France, 1975, ser. D, 281.
 34. *Arnold M.* Consequence de l'irreversibility de la reaction "sulfates-sulfures" au-dessous de 350°C. — C.R. Acad. Sci. France, 1976, ser. D, 282, N 16.
 35. *Barnes H.L., Romberger S.B., Stempel M.* Ore solution chemistry. II. Solubility of HgS in sulfide solutions. — Econ. Geol., 1967, 62, 957-982.
 36. *Glew D.N., Hames D.A.* Aqueous nonelectrolyte solutions. Pt. X. Mercury solubility in water. — Can. J. Chem., 1971, 49, N 19.
 37. *Krauskopf K.B.* Physical chemistry of quicksilver transportation in vein fluids. — Econ. Geol., 1951, 46, N 5.
 38. *Pourbaix M.* Atlas d'equilibres electrochimiques. Paris, 1963.
 39. *Reichardt H.L., Bonhoeffer K.F.* Über das absorptionsspectrum von gelosten Quecksilber. — Z. Physik, 1931, 67, hf. 11-12.
 40. *Schwarzenbach G., Widmer M.* Die löslichkeit von metallsulfiden. I. Schwarzes quecksilbersulfid. — Helv. Chim. Acta, 1963, 46, N 7.
 41. *Tischendorf G., Pälchen W., Ungethüm H.* Zum system der faktoren und indikatorn bei der prognose und suche von quecksilberlagerstätten. — Z. Angew. Geologie, 1973, 19, Hf. 8.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ CoAs И NiAs

На гидротермальных месторождениях арсенидов, связанных с умеренно-кислыми гранитоидами, распространена устойчивая ассоциация арсенидов кобальта, никеля и железа совместно с сульфидами меди, серебра, висмута.

В начале гидротермального процесса отлагались арсениды кобальта, никеля, железа (кобальтин, глаукоdot, арсенопирит, никелин, смальтин и др.), затем следовали сульфиды меди, свинца, цинка. Арсенидный тип месторождений отличается резким преобладанием кобальта над никелем, тогда как в сульфидных типах кобальт содержится обычно в виде примеси к медно-никелевым рудам.

Отмеченные выше и другие особенности арсенидных и сульфидных месторождений, специфику их металлического состава можно понять только на основе сопоставления химического сродства металлов кобальта, никеля, железа к мышьяку и сере. Однако термодинамических данных по арсенидам железа, кобальта, никеля очень мало; почти полностью отсутствуют данные по теплотам образования никеля, и есть только расчетные величины энтальпий образования арсенидов кобальта.

Впервые калориметрические определения проведены нами для арсенидов железа FeAs и FeAs₂ [4]. В настоящей работе приведены результаты дальнейшего изучения арсенидов кобальта и никеля — CoAs и NiAs.

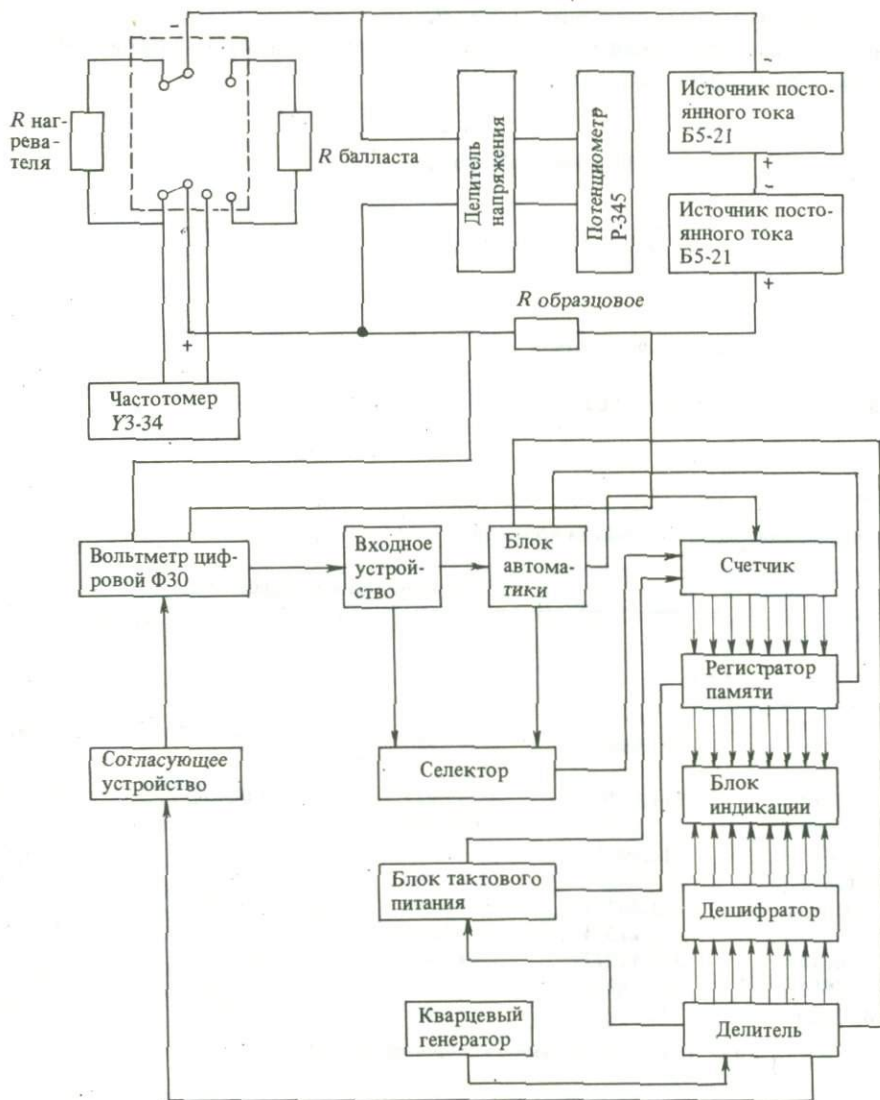
В ходе предварительных опытов установлено, что соединения CoAs, NiAs можно получить в течение 3–5 мин при $t \sim 850^\circ\text{C}$ в условиях вакуума 10^{-4} мм рт. ст. в ампулах из плавленого кварца. Ампулы заполняли смесью заданного состава так, чтобы свободное пространство в ампуле было минимальным. Материалами для синтеза арсенидов служили: порошкообразный никель, кобальт, прогретые в токе очищенного водорода при $t \sim 400^\circ\text{C}$ до достижения постоянного веса, и металлический мышьяк марки ОСЧ 21-5. Все операции по приготовлению смесей и заполнению ампул последними проводили в токе аргона.

Рентгенографический анализ продуктов калориметрических опытов показал присутствие в них только заданных веществ, никакие другие продукты обнаружены не были. Анализ на никель проводили весовым методом с диметилглиоксимом, содержание кобальта в образцах определяли трилонометрическим обратным титрованием с индикатором эриохром черный. Определено содержание никеля и кобальта в образцах NiAs и CoAs (в вес. %): Ni — 43,87, 44,16, 43,90, Co — 44,00, 44,32, 43,95, что соответствует заданному составу (44,02% Co в CoAs; 43,93% Ni в NiAs). Свободный мышьяк в образцах практически не наблюдался.

Теплоты арсенидов CoAs, NiAs определяли из теплоты реакции прямого синтеза в условиях, описанных выше, в высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре.

Нихромовый нагреватель калориметра (см. рисунок) питается от двух источников постоянного тока Б5-21, включенных последовательно (источник Б5-21 имеет выходную мощность 150 Вт, ток 5 А, напряжение 30 В). Застабелизовав входное напряжение, мы получили нестабильность напряжения на выходе $\pm 0,005\%$, что вполне удовлетворяет требованиям к точности измерения.

Напряжение измеряли в каждом опыте потенциометром Р-345. Для измерения работы тока применяли специальное электронное интегрирующее устройство с цифровой индикацией в виде восьмиразрядного кода и памятью. Время протекания процесса автоматически измеряется с помощью частотомера ЧЗ-34 и регистрирует-



Структурная блок-схема измерения электрической энергии в высокотемпературной калориметрической установке

ся в его памяти с точностью не менее $10^{-5}\%$. Основным измерительным прибором интегратора является цифровой вольтамперметр типа Щ-387 с классом точности 0,06/0,02. Применяемое устройство позволяет с помощью этих приборов проводить интегрирование практически за неограниченное время. Синхронизирующее устройство, являющееся частью интегратора, включает измерительную цепь с заданной длительностью регистрации процесса. Минимальная длительность 1 сек. Силу тока измеряли по падению напряжения на образцовой катушке сопротивления ($R = 0,01 \text{ ом}$). Предел измерения напряжения: от $2 \cdot 10^{-6}$ до 350 в или от $1 \cdot 10^{-5}$ до 1000 в (в зависимости от прибора, в котором применяется дискретное задание предела измерения). Температуру бомбы измеряли медным термометром сопротивления ($R \sim 800 \text{ ом}$) с помощью моста R-39 с фотоэлектрическим усилителем Ф 116/1, соединенным с самопишущим потенциометром в качестве нуля-инструмента. Тепловое значение калориметра определяли с точностью 0,03%. Внутреннее пространство калориметрической бомбы заполняли аргоном ($P = 30 \text{ кг/см}^2$). Опыты проводили при температуре термостата $25,0 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Принимали 1 кал =

=4,184 дж. Результаты калориметрических опытов приведены в табл. 1, 2. Полученные данные обрабатывали согласно требованиям Второй всесоюзной калориметрической конференции [3].

Для CoAs

$$\Delta \bar{H}_{f_{298,15} \text{ CoAs}}^0 = -16,80 \text{ ккал/г-форм;}$$

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{n(n-1)} \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 = 0,0754;$$

$$S_{\bar{x}} = 0,275; \quad t_{0,05(10)} = 2,23;$$

$$\Delta t = t_{0,05(10)} \cdot S_{\bar{x}} = 0,61;$$

Таблица 1

Энтальпия образования арсенида кобальта

Навеска, г	Характеристика работы нагревателя			
	t, сек	V, в	I, а	$\int_{t_0}^{t_n} Idt, \text{ а} \cdot \text{сек}$
6,8055	311,48057	47,980	4,0975	1284,197
7,80710	311,47769	47,977	4,0940	1283,821
8,67390	311,12163	47,982	4,0925	1276,706
8,18025	312,30622	47,988	4,0925	1282,027
6,15675	311,73219	47,933	4,0995	1285,424
5,06595	311,46701	47,964	4,0905	1277,039
6,71875	311,21574	47,957	4,0905	1278,721
8,26815	311,12223	47,945	4,0970	1278,494
7,05085	310,78928	47,953	4,0995	1280,411
8,23950	312,01882	47,956	4,0795	1277,354

Примечание. Тепловое значение калориметра 7220 ± 2 дж/ом; значение $-\Delta \bar{H}_{\text{реак}}^0$

Таблица 2

Энтальпия образования NiAs

Навеска, г	Характеристика работы нагревателя			
	t, сек	V, в	I, а	$\int_{t_0}^{t_n} Idt, \text{ а} \cdot \text{сек}$
5,2529	310,05836	48,128	4,107	1278,49
7,33165	311,59285	48,127	4,112	1289,047
5,1303	311,60809	48,120	4,0985	1280,207
7,3903	312,14182	48,130	4,0645	1281,301
6,18825	311,84548	48,123	4,1050	1286,283
6,7245	311,6555	48,128	4,075	1277,070
6,0021	311,49937	48,121	4,098	1280,700
5,5290	313,19695	48,158	4,106	1289,763

Примечание. Тепловое значение калориметра 7220 ± 2 дж/ом; значение $-\Delta \bar{H}_{\text{реак}}^0$

$$\Delta H_{f_{298,15} \text{CoAs}}^0 = -16,80 \pm 0,61 \text{ ккал/г-форм.}$$

Для NiAs

$$\Delta H_{f_{298,15} \text{NiAs}}^0 = -16,21 \text{ ккал/г-форм.}$$

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{n(n-1)} \sum_1^n (x_i - \bar{x})^2 = 0,0364;$$

$$S_{\bar{x}} = 0,191; \quad t_{0,05}(8) = 2,31;$$

$$\Delta t = t_{0,05}(8) \cdot S_{\bar{x}} = 0,44;$$

$$\Delta H_{f_{298,15} \text{NiAs}}^0 = -16,21 \pm 0,44 \text{ ккал/г-форм.}$$

$K, \text{ мин}^{-1}$	$\Delta R + \delta, \text{ ом}$	$Q_{\text{общ}}, \text{ дж}$	$Q_{\text{элек}}, \text{ дж}$	$Q_{\text{реак}}, \text{ дж}$	$-\Delta H_{\text{реак}}^0$ в отдельном опыте, ккал/г-форм
0,00036	9,0102	65054	61616	3438	16,15
		65677	61594	4083	16,72
0,00033	9,0965				
0,00033	9,1383	65978	61259	4719	17,40
0,00033	9,1382	65978	61522	4456	17,42
0,00031	8,9999	64979	61691	3288	17,08
0,00025	8,8147	63642	61252	2390	15,09
0,00030	9,0158	65094	61324	3770	17,94
0,00038	9,1223	65863	61297	4566	17,66
0,00033	9,0011	64988	61399	3589	16,28
0,00027	9,0657	65454	61257	4197	16,29

(в ккал/г-форм) = -16,80; $\Delta H_{f_{298,15}}^0 = -16,80 \pm 0,61.$

$K, \text{ мин}^{-1}$	$\Delta R + \delta, \text{ ом}$	$Q_{\text{общ}}, \text{ дж}$	$Q_{\text{элек}}, \text{ дж}$	$Q_{\text{реак}}, \text{ дж}$	$-\Delta H_{\text{реак}}^0$ в отдельном опыте, ккал/г-форм
0,00029	8,8936	64212	61531	2681	16,29
0,00032	9,1038	65729	62038	3691	16,07
0,00033	8,8906	64190	61603	2587	16,10
0,00032	9,1195	65250	61669	3581	15,47
0,00032	9,0044	65012	61900	3112	16,05
0,00034	8,9724	64781	61463	3318	15,75
0,00034	8,9774	64817	61628	3189	16,96
0,00037	9,0112	65061	62112	2948	17,02

(в ккал/г-форм) = 16,21; $\Delta H_{f_{298,15}}^0 = -16,21 \pm 0,44.$

Величина теплоты образования арсенида кобальта CoAs , вычисленная из данных, полученных при изучении упругостей диссоциации арсенида кобальта, $-14,2 \pm \pm 3$ ккал/г-форм [1, 5] близка к величине, полученной нами, $-16,80 \pm 0,61$ ккал/г-форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кочнев М.И.* Изменение свободной энергии и теплосодержания при реакциях образования арсенидов кобальта. — Ж. прикл. хим., 1949, 22, с. 970.
2. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе веществ. М., Физматгиз, 1960.
3. *Соколов В.Н., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Рекомендация относительно публикаций результатов калориметрических определений. — Ж. физ. хим., 1965, 39, № 5.
4. *Столярова Т.А.* Энтальпия образования арсенидов железа. — Геохимия, 1977, № 7.
5. Термические константы веществ. М., ВИНТИ, 1972.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ



ПРИ 35 КБАР И 1200°С

Экспериментальное изучение пород щелочноземельного ряда (базальт, андезит, дацит, липарит) при давлениях 25–45 кбар [5, 6, 8] показало, что клинопироксены, образующиеся при высоком давлении, обладают изоморфной емкостью в отношении избыточного SiO_2 . Установлено, что породы, критически насыщенные кремнеземом, имеют наиболее высокую температуру ликвидуса в ряду известково-щелочных пород, т.е. бескварцевые ассоциации отделены от кварцсодержащих термическим барьером. Из этого следует, что образование расплавов, соответствующих андезитам, возможно только из кварцсодержащих пород. Поэтому большое значение имеет изучение закономерностей, определяющих способность избыточного кремнезема "растворяться".

Проблема избыточного кремнезема интересует исследователей давно. Еще в 1964 г. Рингвуд и Грин [29] в своих опытах в условиях субсолидуса не наблюдали кварц в поле базальтов, кристаллизующихся при высоких давлениях, хотя в исходных породах было 2,8–2,4% нормативного кварца (известно, что при высоких давлениях плагиоклазы разлагаются с образованием свободного кварца). В нормативном составе эклогита Гленелг, изученного Г.С. Йодером и К.Э. Тилли [11], было 1,8% кварца, а в опытах при 20–31,4 кбар и выше он не был отмечен. Не обнаружен свободный кремнезем и в экспериментах с габбро-анортозитовым составом (до 1,0% нормативного кварца) при высоком давлении в субсолидусе [2]. Отсутствие кварца, несмотря на уменьшение количества плагиоклаза с ростом давления, согласуется также с данными экспериментов Л.Х. Козна, К. Ито, Дж.К. Кеннеди [13], где свободная SiO_2 не была обнаружена. Исходным материалом для их опытов служило стекло NM5, приготовленное плавлением порошка оливинового толеита. В эклогитовом поле реакции между плагиоклазом и клинопироксеном при высоком давлении с образованием граната должны приводить к выделению свободного кварца (расчеты показывают, что анализируемая порода NM5 может дать до 15% свободного кварца после превращения в гранат-пироксеновый эклогит). Тем не менее свободный кварц или коусит не был найден. Авторы предположили, что кварц, возможно, был труднозарождаемым, и в нескольких опытах в условиях переходного и эклогитового полей ввели затравку кварца. При введении 5 объемн. % кварца в исходное стекло NM5 после кристаллизации в указанных условиях кварц не был обнаружен. Диагностируемый кварц присутствовал в кристаллических продуктах только после добавления 15 объемн. % кварца. Авторы отмечают, что гранат или пироксен со структурой, которая может вместить этот свободный кремний, им неизвестны, и поэтому вопрос о том, что происходит с избытком кремния, является самым неясным из нерешенных проблем проведенной работы. В табл. 1 приведены химические составы описанных выше пород и их нормативные составы по CIPW (пересчитанные Козном, Ито и Кеннеди), а в табл. 2 – результаты экспериментов с некоторыми из этих пород по данным [2, 11, 13, 29] и составы пород, пересчитанные на "пироксеновые" нормы автором настоящей статьи по методу, описанному Р.А. Ишбулатовым [8]. Отсутствие свободного кремнезема в нормативно кварцевых и оливиновых породах характерно не только для экспериментов при высоком давлении. Г.С. Йодер и К.Э. Тилли [11] отмечали также, что случаи совместного нахождения в природе пироксена с высоким содержанием Са-молекулы Чермака (фассаита) и кварца неизвестны.

Таблица I

Химический и нормативный состав пород (в вес. %)

Компоненты	Базальтовое стекло А [29]	Эклогит Гленелг [11]	Габбро-анортозит [2]	Стекло NMS [13]
SiO ₂	49,80	50,22	50,3	49,93
TiO ₂	2,15	1,56	1,0	1,34
Al ₂ O ₃	13,86	13,41	23,3	16,75
Fe ₂ O ₃	2,87	3,72	0,9	—
FeO	9,76	10,42	4,7	11,40
MnO	0,16	0,25	0,1	0,18
MgO	8,47	6,51	2,1	7,59
CaO	10,80	11,04	9,8	9,33
Na ₂ O	1,84	2,39	3,8	2,92
K ₂ O	0,08	0,36	1,1	0,37
P ₂ O ₅	0,21	0,12	—	0,19
Нормативный состав по CIPW				
<i>Ilm</i>	4,2	2,89	1,9	2,58
<i>Mt</i>	4,2	5,34	1,3	—
<i>Ap</i>	0,4	0,34	—	0,34
<i>Or</i>	0,5	2,22	6,5	2,22
<i>Ab</i>	15,4	20,44	32,3	24,63
<i>An</i>	29,3	24,46	43,1	31,41
<i>Di</i>	19,6	23,31	—	11,50
<i>Hyp</i>	23,7	18,71	9,3	13,20
<i>Ol</i>	—	—	—	14,06
<i>Aeg</i>	—	—	4,6	—
<i>Q</i>	2,8	1,8	1,0	—

Примечание. Здесь и далее приняты следующие условные сокращения: *Aeg* — эгирин; *Ap* — апатит; *Di* — диопсид CaMgSi₂O₆; *Jd* — жадеит NaAlSi₂O₆; *Ca-Tsch* — Са-молекула Чермака CaAl₂SiO₆; *Ca-Esk* — Са-молекула Эскола Ca_{0,5}AlSi₂O₆; *Or* — ортоклаз; *Ga* — гранат (Са, Mg)₃Al₂•Si₃O₁₂; *Mt* — магнетит; *En* — энстатит MgSiO₃; *Ab* — альбит, *An* — анортит CaAl₂Si₂O₈; *Hyp* — гиперстен; *Cor* — корунд Al₂O₃; *Ilm* — ильменит; *Ky* — кyanит Al₂SiO₅; *Q* — кварц; *Cs* — коусит; *Spx* — клинопироксен; *Pl* — плагиоклаз; *G* — гелевая смесь; *K* — кристаллическая смесь.

Проблема избыточного кремнезема требовала какого-то объяснения. Ито и Кеннеди [7] предположили, что избыточный кварц существует в виде тонких пленок межзернового стекла, которые невозможно диагностировать обычными петрографическими методами.

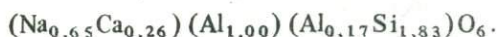
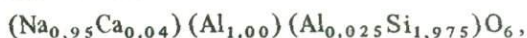
Другое предположение сделал Куширо [27] на основании результатов экспериментов в системе диопсид — анортит при давлении 8–36,5 кбар и температуре 1150–1350°C: клинопироксены растворяют избыточный кремнезем. Автор пришел к такому мнению потому, что отношение количества кварца к количеству клинопироксена часто намного меньше отношения, ожидаемого из исходных составов, и, более того, в некоторых случаях получен только клинопироксен или клинопироксен + гранат. В подтверждение этого предположения Куширо приводит результаты определения параметров элементарной ячейки клинопироксенов в сечении диопсид — анортит в сравнении с параметрами в сечении диопсид — Са-молекула Чермака, установленными Кларком и др. [24]. Характер зависимости параметров решетки клинопироксенов в обоих сечениях одинаков, однако они отличаются по абсолютной величине (*a*, *b*, *V* полученных клинопироксенов меньше, чем у клинопироксенов в сечении диопсид — Са-молекула Чермака). Это различие, вероятно, обусловлено присутствием избыточного кремнезема в твердом растворе клинопироксенов. В таком случае образуются вакансии в M2-позициях пироксеновой структуры.

Таблица 2

Результаты экспериментов с породами (см. табл. 1)

Порода, литературный источник	Состав породы, пересчитанный на "пироксеновые" нормы				Результаты экспериментов			
	<i>Jd</i>	(Ca, Mg)- <i>Tsch</i>	<i>Di+2En</i>	<i>Q</i>	<i>P</i> , кбар	<i>T</i> , °C	Время, час	Фазовый состав после опыта
Базальтовое стекло А [29]	10,35	21,03	35,52	33,10	15	1100	6	<i>Srx + Pl</i> (уменьшается)
					15,5	1100	6	<i>Srx + Pl + Ga</i> (уменьшается)
Эклогит Гленелг [11]	14,70	19,60	34,39	31,82	10	1000	6	<i>Srx + Pl + Mt + Ga</i>
					20	1200	1,5	<i>Srx + Ga</i>
					20	1100	4	<i>Srx + Ga</i>
					30	1350	1	<i>Srx + Ga</i>
					31,4	1200	1,5	<i>Srx + Ga</i>
Габбро-анортозит [2]	20,88	22,48	10,08	46,56	18	1200	2	<i>Srx + Pl + Ga</i>
					18	1275	1	<i>Srx + Pl</i>
					22,5	1300	2	<i>Srx + Pl + Ga</i>
					27	1200	4	<i>Srx + Pl + Ga</i>
					36	1300	2	<i>Srx + Ga</i>
Стекло NM5 [13]	18,73	20,75	37,01	23,51	21,3	1310	0,5	<i>Srx + Ga</i>
					21,3	1310	0,5	<i>Srx + Ga</i> (затравка 5% <i>Q</i> исчезает)
					29,4	1250	0,25	<i>Srx + Ga</i> (затравка 5% <i>Q</i> исчезает)
					29,4	1350	0,25	<i>Srx + Ga</i> (затравка 5% <i>Q</i> исчезает)
					29,4	1380	0,5	<i>Srx + Ga</i> (затравка 5% <i>Q</i> исчезает)
					17,2	1260	0,5	<i>Srx + Pl</i> (мало)
					17,2	1260	0,5	<i>Srx + Pl</i> (мало); немного кварца из затравки 15% <i>Q</i> сохраняется

Подобные результаты получены Мао [28] в системе жадеит – анортит. При 1300°C и 40 кбар им изучены составы $Jd_{9,5}An_5$, $Jd_{8,5}An_{15}$, $Jd_{7,5}An_{25}$, $Jd_{6,5}An_{35}$. Свободный кремнезем, как ожидалось по реакции: $NaAlSi_2O_6 + xCaAl_2Si_2O_8 = (NaAlSi_2O_6 \cdot xCaAl_2Si_2O_8)_{ss} + xSiO_2$ не был обнаружен ни оптически, ни рентгеновским методом, ни микронзондовым анализом. Во всех опытах образовался мономинеральный клинопироксен. Для проверки стабильности клинопироксена его выдерживали при 38 кбар и 1200°C в течение недели (изменений не было). Мао предполагает, что весь избыточный кремнезем растворился в *Jd* – Ca-*Tsch* клинопироксене. Так как в структуре Ca-молекулы Чермака половина тетраэдрических позиций занята алюминием, атомы кремния замещают алюминий в четверной координации, который переходит в октаэдрические позиции, при этом позиции *M2*, которые занимают крупные катионы Na и Ca, не заполнены полностью. Формулы клинопироксенов, полученные при изучении составов $Jd_{9,5}An_5$, $Jd_{8,5}An_{15}$, $Jd_{7,5}An_{25}$, $Jd_{6,5}An_{35}$, при пересчете на 6 атомов кислорода соответственно можно записать так:



О растворимости избыточного кремнезема в клинопироксене свидетельствует существенное отличие параметров элементарной ячейки клинопироксенов в ряду *Jd*-*An* от параметров клинопироксенов ряда жадеит - Са-молекула Чермака [26]. Микронзондовые анализы пироксенов, синтезированных при 40 кбар и 1200°C из стекла состава $Jd_{6.5}An_{3.5}$ [21], показали, что избыточный кремнезем действительно присутствует во всех проанализированных зернах.

Изученные Куширо и Мао системы диопсид - анортит и жадеит - анортит являются частными сечениями тройных систем диопсид - Са-молекула Чермака - SiO_2 и жадеит - Са-молекула Чермака - SiO_2 . На основании известных данных Р.А. Ишбулатовым [8] было высказано предположение, что растворение избыточного кремнезема происходит не в виде SiO_2 , так как для систем диопсид - SiO_2 и жадеит - SiO_2 характерны эвтектические отношения, а в виде минала $Ca_{0.5}AlSi_2O_6$ (определить формулу данного минала позволили приведенные Мао [28] составы полученных им клинопироксенов в системе жадеит - анортит). В этом случае анортит можно представить в виде миналов клинопироксенов: $3CaAl_2Si_2O_8 = 2(Ca_{0.5}AlSi_2O_6 \cdot CaAl_2SiO_6)$. Диопсид и жадеит образуют твердые растворы с $(Ca_{0.5}AlSi_2O_6 \cdot CaAl_2SiO_6)$, поэтому в некоторых пределах они должны образовывать их с $Ca_{0.5}AlSi_2O_6$ (так как при высоких давлениях анортит разлагается на гроссуляр + кианит + кварц [11]; $Ca_{0.5}AlSi_2O_6$, вероятно, не образует полный ряд твердых растворов с диопсидом + Са-молекулой Чермака и с жадеитом + Са-молекулой Чермака).

Эскола, по-видимому, впервые [25] упомянул о существовании подобного минала, назвав его "псевдожадеитом". В табл. 3 приведен состав одного из эклогитов Норвегии, пеерсчитанный Эскола на пироксеновые миналы.

Изучая архейский комплекс пород Восточной Сибири, Д.С. Коржинский [12] обратил внимание, что наряду с обычным (в шлифе светло-зеленым) пироксеном серии диопсид - геденбергит - авгит в гранитах и пегматитах щелочного характера, а также в насыщенных Са (т.е. в кальцитсодержащих) метаморфических и метасоматических породах встречается ярко-зеленая разновидность клинопироксена, по оптическим свойствам похожая на эгирин-авгит. Химический анализ наиболее густо окрашенной разновидности пироксена подобного типа из пегматитовой жилы копи Зильберминца (Слюдянка), приведенный С.С. Смирновым [15], пересчитан Д.С. Коржинским следующим образом (в мол. %):

$CaMgSi_2O_6$	45,7	} 70,9
$Ca(Fe, Mn)Si_2O_6$	25,2	
$Ca_{0.5}Fe^{3+}Si_2O_6$	20,4	} 23,1
$NaFe^{3+}Si_2O_6$	2,7	
$CaFe^{3+}SiO_6$	0,7	} 5,3
$CaAl_2SiO_6$	4,6	
$Ca_2Si_2O_6$	0,7	
	100,0	

Оптическое сходство этого пироксена с эгирин-авгитом обусловлено, по-видимому, наличием группы $Ca_{0.5}Fe^{3+}Si_2O_6$, аналогичной молекуле эгирина $NaFe^{3+}Si_2O_6$.

Вуд [31], исследуя с помощью электронного микронзонда стехиометрию клинопироксенов, кристаллизующихся в системе $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ при давлении 20-30 кбар и температуре 1275-1430°C, обнаружил, что сумма катионов, приходящихся на 6 атомов кислорода, тем больше отличается от 4, чем выше содержание глинозема в клинопироксене. Причину этого автор видит в присутствии в клинопироксенах избыточного кремнезема (вероятно, в виде молекулы $Ca_{0.5}AlSi_2O_6$).

В связи с изложенным предпринято специальное экспериментальное изучение четырехкомпонентной системы диопсид - жадеит - Са-молекула Чермака - SiO_2 в безводных условиях при давлении 35 кбар и температуре 1200°C.

Эксперименты проводили на высокотемпературной установке высокого давления (пресс усилием 500 т) в аппарате типа наковальня с лункой, в который по-

Таблица 3

Состав эклогита (Норвегия) [25] (в вес. %)

Оксиды	Состав эклогита	Жадеит (Na K) · · Si ₂ O ₆	Этирин NaI cSi ₂ O ₆	Псевдожадеит (Ca, Mg) · · (Al, Fe) ₂ · · Si ₄ O ₁₂	Диосид (Mg, Fe, Mn) · · CaSi ₂ O ₆	Избыток
SiO ₂	54,03	20,64	6,24	4,32	21,60	1,23
TiO ₂	0,54					0,54
Al ₂ O ₃	11,54	8,77		2,77		
Fe ₂ O ₃	5,62		4,16	1,46		
FeO	4,09				4,09	
MnO	0,05				0,05	
MgO	5,13			0,20	4,93	
CaO	11,82			1,72	10,10	
Na ₂ O	6,81	5,21	1,60			
K ₂ O	0,20	0,20				
H ₂ O	0,29					0,29
Сумма	100,12	34,82	12,00	10,47	40,77	2,06

мешали ячейку высокого твердофазового давления (рис. 1,а). Электрический ток к нагревателю ячейки подается через наковальни (пуансоны). Температуру регулировали с помощью автоматической системы [16]; точность регулирования $\pm 0,06\%$. Температуру измеряли термодарами Pt₇₀Rh₃₀-Pt₉₄Rh₆ с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ за счет особой конструкции нагревателя [9]. При разработке методики измерения давления при высокой температуре [8] применяли два метода: калибровку ячейки по реперной кривой кварц — коусит и метод двухстадийного сжатия. Нагрев вызывает прирост давления, что обусловлено термическим расширением материалов ячейки и плавлением литографского камня вблизи нагревателя. Несмотря на то, что элементы нагревателя изолированы от литографского камня пирофиллитом (см. рис. 1,а), прирост давления при нагреве все-таки существует. Поэтому использован метод двухстадийного сжатия: сжатие в холодном состоянии — нагрев до температуры опыта — дожатие до необходимого давления. Как показано в работе Р.А. Ишбулатова [8], дожатие в горячем состоянии устраняет влияние прироста давления за счет термического расширения. Поэтому такой метод позволяет использовать калибровочную кривую усилие — давление, построенную по переходам в реперных металлах (Vt, Tl) при комнатной температуре, для определения давления при высокой температуре (минимальный интервал дожатия, необходимый для устранения термического прироста давления в данном типе ячейки при 1200°C, как показано экспериментально, равен 7 кбар). Применение метода двухстадийного сжатия дает возможность измерять давление с точностью ± 1 кбар. После необходимой выдержки при 35 кбар и 1200°C проводили закалку образцов с 1200 до 300°C (не более чем за 5 сек), затем снимали давление.

В качестве исходных материалов экспериментов использовали гелевые смеси, синтетические кристаллические ассоциации, а также смеси окислов. За основу методики приготовления химических смесей гелевым методом взята методика Роя [30] (кремнеорганический нитратный метод). Сущность метода заключается в смешении предварительно откалиброванных водных растворов нитратов металлов (Mg, Al, Ca, Na) и откалиброванного этилортосиликата в абсолютном спирте. Смесь растворов гидролизуют избытком воды (при необходимости добавляя некоторое количество аммиака), выдерживают при 60°C до образования геля, затем медленно выпаривают при температуре 60–150°C. Высушенную смесь прокалывают в муфельной печи. При тщательном выполнении всех операций смеси получают однородными, рентгеноаморфными и близкими по процентному составу

Составы гелевых смесей и условия их приготовления

Формула	Состав смеси, вес. %					Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, час	Абсолютная ошибка определения, %
	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂			
CaMgSi ₂ O ₆	25,90	18,61	—	—	55,49	400	26	-0,04
NaAlSi ₂ O ₆	—	—	25,22	15,33	59,45	600	34	+0,03
CaAl ₂ SiO ₆	25,71	—	46,75	—	27,54	400	26	-0,70
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	20,16	—	36,65	—	43,19	450	24	-0,36
Ca _{0,5} AlSi ₂ O ₆	14,08	—	25,60	—	60,32	450	24	-0,95

ву к заданным. В табл. 4 приведены данные по используемым в настоящей работе гелевым смесям. В некоторых случаях для получения минералов исходными смесями служили особо чистые окислы (предварительно прокаленные при 600°С), взятые в необходимых (стехиометрических) пропорциях.

Исходные вещества (просушенные непосредственно перед опытом при 120–150°С для удаления гигроскопической влаги) набивали путем встряхивания в сварные платиновые капсулы особой конфигурации [8], которые затем (полностью) заваривали вольтовой дугой с помощью графитового электрода и помещали в ячейку высокого давления (см. рис. 1, а). В такие капсулы помещается от 20 (иногда от 15) до 30 мг гелевой смеси.

Необходимость получения кристаллических исходных веществ в гораздо больших количествах побудила нас специально заняться синтезом кристаллических фаз. За основу взята описанная выше оснастка ячейки высокого давления. Отличие состоит в том, что исходную гелевую смесь или смесь окислов плотно набивали в сварную платиновую цилиндрическую ампулу (внешний диаметр 7 мм, толщина стенки 0,2 мм, высота 7 мм). Так как гелевые смеси имеют малую плотность, эту ампулу предварительно обжимали при давлении 30–40 кбар без нагрева в ячейке, показанной на рис. 1, б. После обжатия ампула имеет размеры примерно

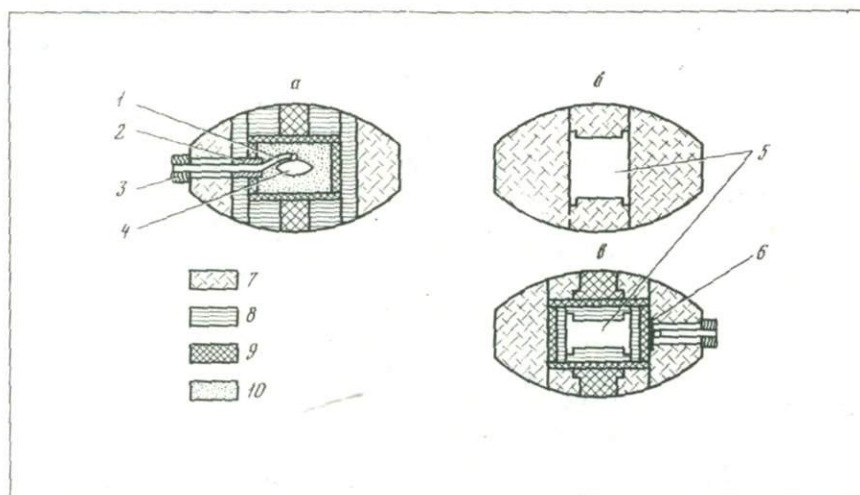


Рис. 1. Ячейки сверхвысокого твердофазового давления

а — для исследования минеральных равновесий; б — для предварительного обжатия ампулы; в — для синтеза кристаллических фаз

1 — термопара; 2 — алундовый изолятор термопары; 3 — полихлорвиниловый изолятор термопары; 4 — капсула с исследуемым веществом; 5 — ампула для синтеза; 6 — прокладка из слюды; 7 — литографский камень; 8 — пиррофиллит; 9 — графит; 10 — нитрид бора

в 2 раза меньше исходных и поэтому может быть смонтирована так, как показано на рис. 1, в. Уменьшение размеров ампулы позволяет поместить в рабочее пространство термопару. За один опыт синтезируется до 200 мг вещества.

Продукты экспериментов изучали методами: рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа¹, а также оптическим методом в иммерсии.

Каждый образец после опыта делили на две части: нераздробленную часть использовали для микрозондового анализа, остальную истирали в порошок для рентгеновского анализа, ИК-спектроскопии и изучения иммерсионным методом. Дифрактограммы образцов снимали на аппарате ДРОН (CuK α). Расшифровывали рентгенограммы с помощью картотеки ASTM. Рентгеноспектральный микроанализ проводили на микрозонде "Самебах". ИК-спектры образцов сняты на спектрометре ИК-20 в диапазоне 400–2000 см⁻¹. Специально проведенный анализ образцов с добавкой 1, 2, 4, 6 мол. % кварца показал, что чувствительность метода ИК-спектроскопии при определении границ появления свободного кремнезема равна 2%.

При исследовании полученных веществ в иммерсионных жидкостях определяли показатели преломления фаз, причем одновременно проверяли показатели преломления иммерсионных жидкостей на рефрактометре ИРФ-22. Машинную обработку рентгеновских и оптических данных вели на электронно-вычислительной машине "Наири-С".

По описанной методике в безводных условиях при давлении 35 кбар (это давление выше предельного давления устойчивости плагиоклазов – 20–33 кбар) в области субсолидуса (1200°C) экспериментально изучены крайние тройные системы диопсид – Са-молекула Чермака – SiO₂, жадеит – Са-молекула Чермака – SiO₂ и следующие сечения в четырехкомпонентной системе диопсид – жадеит – Са-молекула Чермака – SiO₂: $Jd_{75}Ca-Tsch_{25} - Di_{50}Ca-Tsch_{50} - SiO_2$, $Jd_{91}Ca-Tsch_9 - Di_{70}Ca-Tsch_{30} - SiO_2$, $Jd_{95}Ca-Tsch_5 - Di_{75}Ca-Tsch_{25} - SiO_2$, $Jd - Di - SiO_2$.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В КРАЕВОЙ СИСТЕМЕ CaMgSi₂O₆ – CaAl₂SiO₆ – SiO₂ ПРИ 35 КБАР И 1200°C

Результаты экспериментальных исследований системы CaMgSi₂O₆ – CaAl₂SiO₆ – SiO₂ при 35 кбар и 1200°C представлены в табл. 5 и на рис. 2. Фазовые отношения реализуются в виде следующих минеральных ассоциаций: Cpx , $Cpx + Ga$, $Cpx + Ga + Cor$, $Cpx + Cs$, $Cpx + Ga + Cs$, $Ga + Cpx + Cor + Ky$, $Ga + Cpx + Ky + Cs$.

Эксперименты проводили при условиях (35 кбар и 1200°C), хотя и соответствующих области существования коусита, но очень близких к линии равновесия кварц – коусит (34,5 кбар, 1200°C) [8]. Поэтому в некоторых опытах в полях, где выделяется свободный кремнезем, наряду с коуситом появлялся кварц. На рис. 3 приведены рентгенограммы двух образцов. Самый интенсивный рефлекс кварца (101) с $d = 3,34$ совпадает с отражением (021) клинопироксена, поэтому определение границы появления свободного SiO₂ в данной системе возможно только тогда, когда образуется коусит (фиксируется по рефлексу с интенсивностью $100d_{(040, 200)} = 3,08$).

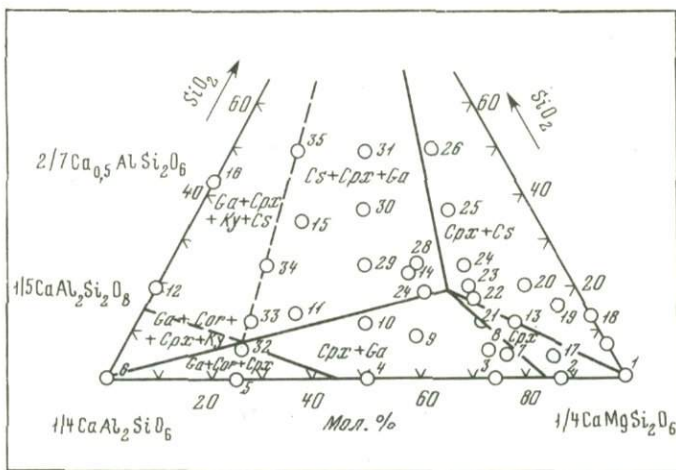
В иммерсии клинопироксены представляют собой прозрачные, бесцветные зерна размером от < 2 до 20–30 мкм. Чаще всего встречаются разрезы, параллельные {100} и {010}, иногда наблюдаются разрезы, перпендикулярные оси c . Угол погасания меняется от 38' до 43°. Так как при сравнении уравнений регрессии раз-

¹ Автор благодарен всем сотрудникам лабораторий сверхвысоких давлений, силикатных систем и физико-химических методов исследования ИЭМ АН СССР, оказавшим помощь в проведении экспериментов, приготовлении смесей и анализах образцов после опыта. Автор чрезвычайно признателен чл.-корр. АН СССР В.А. Жарикову, Р.А. Ишбулатову и Ю.А. Литвину за ценные замечания и постоянный интерес к данной работе.

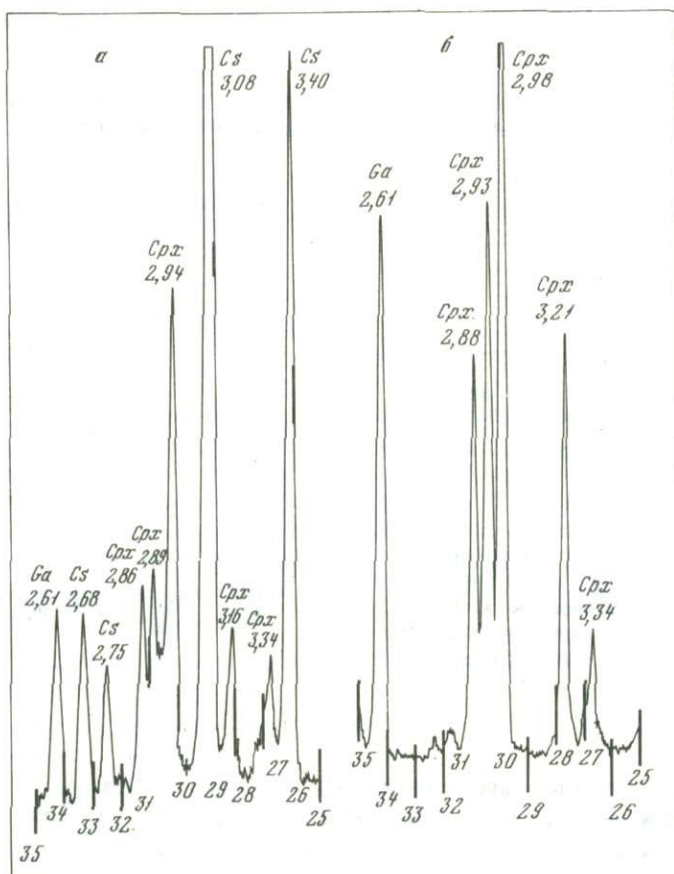
Таблица 5

Результаты экспериментов в системе $Di - Ca-Tsch - SiO_2$ при 35 кбар, 1200°C

№ опыта	Состав исходной смеси, вес. %			Состояние исходных веществ	Время опыта, час	Фазовый состав после опыта
	<i>Di</i>	<i>Ca-Tsch</i>	SiO_2			
$CaMgSi_2O_6 - CaAl_2SiO_6$						
1	100	—	—	Γ	7	<i>Cpx</i>
2	87,4	12,6	—	<i>K</i>	1	<i>Cpx</i>
3	74,9	25,1	—	Γ	7	<i>Cpx + Ga</i>
4	49,8	50,2	—	Γ	7	<i>Cpx + Ga</i>
5	24,9	75,1	—	Γ	1	<i>Cpx + Ga + Cor</i>
6	—	100	—	Γ	1	<i>Ga + Cor</i>
$CaMgSi_2O_6 - CaAl_2Si_2O_8$						
7	70	23,5	6,5	Γ	7	<i>Cpx + Ga</i>
9	43,8	44,1	12,1	Γ	7	<i>Cpx + Ga</i>
11	20,6	62,2	17,2	Γ	7,5	<i>Cpx + Ga + Q(Cs)</i>
12	—	78,4	21,6	Γ	2	<i>Cpx + Q(Cs) + Ky</i>
$CaMgSi_2O_6 - Ca_{0,5}AlSi_2O_6$						
13	76,6	12,8	10,6	Γ	7,5	<i>Cpx</i>
14	52,1	26,2	21,7	Γ	7,5	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
15	26,6	40,2	33,2	Γ	7	<i>Cpx + Ga + Cs(Q)</i>
16	—	54,8	45,2	Γ	1	<i>Cpx + Ga + Q + Ky</i>
$[(CaMgSi_2O_6)_{50} - (CaAl_2SiO_6)_{50}] - SiO_2$						
10	43,0	43,4	13,6	Γ	2	<i>Cpx + Ga</i>
10'	43,0	43,4	13,6	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Ga</i>
29	36,4	36,7	26,9	Γ	1,5	<i>Cpx + Ga + Cs(Q)</i>
29'	36,4	36,7	26,9	<i>K</i>	2,5	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
30	29,9	30,2	39,9	<i>K</i>	3	<i>Cpx + Cs + Cs</i>
31	23,7	23,8	52,5	Γ	2,5	<i>Cpx + Cs</i>
31'	23,7	23,8	52,5	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
$[(CaMgSi_2O_6)_{75} - (CaAl_2SiO_6)_{25}] - SiO_2$						
8	69,7	23,4	6,9	Γ	3,7	<i>Cpx + Ga</i>
8'	69,7	23,4	6,9	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Ga</i>
21	64,6	21,8	13,6	Γ	6,5	<i>Cpx + Ga</i>
21'	64,6	21,8	13,6	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Ga</i>
24	54,6	18,5	26,9	Γ	2,8	<i>Cpx + Ga</i>
24'	54,6	18,5	26,9	<i>K</i>	2,1	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
25	45,0	15,1	39,9	$\Gamma + K$	2,5	<i>Cpx + Cs</i>
26	35,6	11,9	52,5	Γ	3	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
26'	35,6	11,9	52,5	<i>K</i>	2,2	<i>Cpx + Cs</i>
26''	35,6	11,9	52,5	$\Gamma + K$	1,5	<i>Cpx + Cs</i>
$[(CaMgSi_2O_6)_{25} - (CaAl_2SiO_6)_{75}] - SiO_2$						
32	23,1	70,0	6,9	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Ga + Cor</i>
33	21,4	65,0	13,6	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
34	18,2	54,9	26,9	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
35	36,0	11,4	52,6	<i>K</i>	2,5	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
27	50,4	29,2	20,4	<i>K</i>	2,8	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
28	45,5	27,5	27,0	<i>K</i>	2,5	<i>Cpx + Ga + Cs</i>
20	68,5	9,8	21,7	<i>K</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>
.19	78,7	4,9	16,4	<i>K</i>	1	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
18	86,3	—	13,7	<i>K</i>	6	<i>Cpx + Cs</i>
17	83,2	11,7	5,1	<i>K</i>	7	<i>Cpx</i>

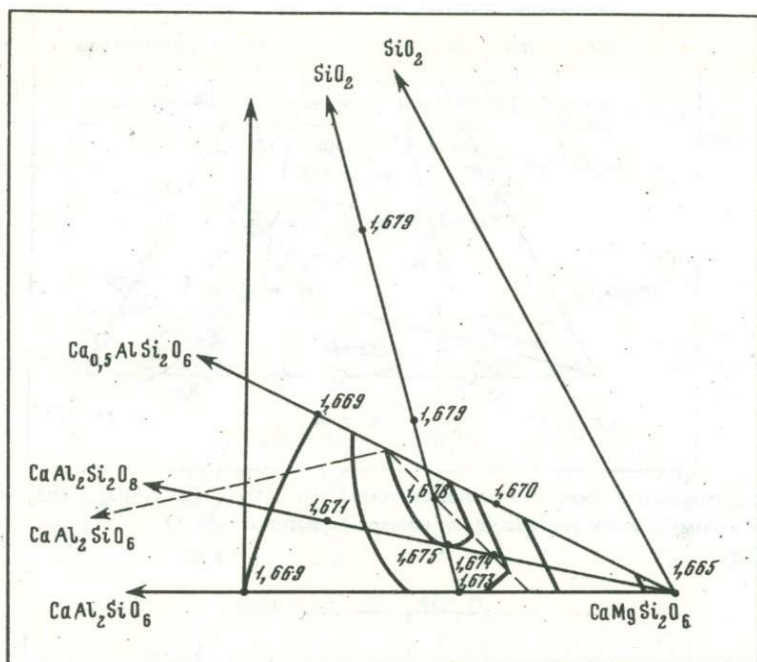


Р и с. 2. Фазовые отношения в краевой системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C (номера точек соответствуют номерам опытов в табл. 5)

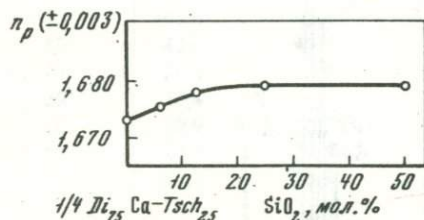


Р и с. 3. Части дифрактограмм образцов

а — обр. 31 в поле $\text{Cs} + \text{Cpx} + \text{Ga}$; б — обр. 8 ($2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 25-35^\circ$) в поле $\text{Cpx} + \text{Ga}$

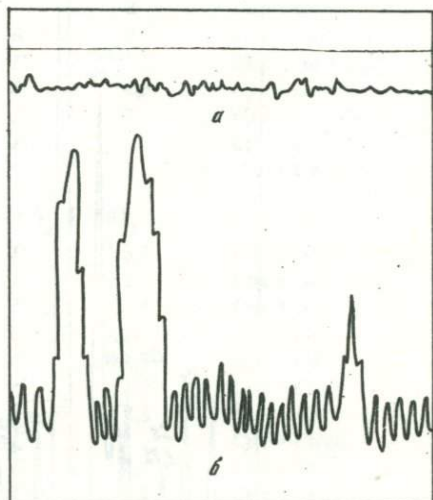


Р и с. 4. Данные оптического изучения клинопироксенов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ (изолинии n_p проведены через 0,003). Условия: $P=35$ кбар, $T=1200^\circ\text{C}$



Р и с. 5. Показатели преломления клинопироксенов в сечении $\text{Di}_{75}\text{Ca-Tsch}_{25} - \text{SiO}_2$

Р и с. 6. Результаты сканирования обр. 17 (а) и обр. 20 (б) по кремнию вдоль линий на микроанализаторе "Самбах"; регистрация с помощью спектрометра, движение образца с шагом 1 мкм



Пояснения в тексте

ных групп пироксенов выяснилось [4], что точность уравнений в безнатриевых пироксенах выше для n_p , а в натриевых — для n_g , то для характеристики изменений состав — показатели преломления, видимо, следует отдавать предпочтение n_p в безнатриевых и n_g в натриевых клинопироксенах. Показатели преломления клинопироксена, образовавшегося из гелевой смеси состава чистого диопсида, равны: $n_p = 1,665 \pm 0,003$; $n_g = 1,695 \pm 0,003$. На рис. 4 приведены показатели преломления n_p клинопироксенов в изученной системе. График зависимости n_p клинопироксенов от состава в сечении $\text{Di}_{75}\text{Ca-Tsch}_{25} - \text{SiO}_2$ (рис. 5) показывает, что со структурой клинопироксена

Таблица 6

Изменение межплоскостных расстояний ($d_{hk\bar{l}}$) клинопироксенов в системе
Di-Ca-Tsch-SiO₂

№ опыта	(331)	(330)	($\bar{3}31$)	($\bar{4}21$)	(041)	($\bar{1}32$)	(150)	(531)
по [24]	2.3009	2.1546	2.1322	2.1067		2.9679	1.7535	
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$								
1	2.3029	2.1552	2.1329	2.1072	2.0403	1.9688	1.7533	1.4230
2	2.2906	2.1396	2.1252	2.0979	2.0342	1.9632	1.7415	1.4180
3	2.2996	2.1474	2.1281	2.1054	2.0342	1.9697	1.7452	1.4184
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$								
1	2.3029	1.1552	2.1329	2.1072	2.0403	1.96888	1.7533	1.4230
7	2.2939	2.1406	2.1223	2.0989	2.0281	1.9664	1.7396	1.4146
8	2.2939	2.1416	2.1252	2.1016	2.0316	1.9656	1.7427	1.4161
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$								
1	2.3028	2.1552	2.1329	2.1072	2.0403	1.9688	1.7533	1.4230
13	2.2906	2.1425	2.1252	2.1007	2.0324	1.9656	1.7446	1.4150
14	2.2750	2.1348	2.1110	2.0887	2.0187	1.9576	1.7305	
$[(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)_{75} - (\text{CaAl}_2\text{SiO}_6)_{25}] - \text{SiO}_2$								
3	2.2996	2.1474	2.1281	2.1054	2.0342	1.9697	1.7452	1.4184
8	2.2939	2.1416	2.1252	2.1016	2.0316	1.9656	1.7427	1.4161
21	2.2894	2.1406	2.1214	2.0970	2.0290	1.9624	1.7421	
22	2.2906	2.1416	2.1243	2.0989	2.0316	1.9632	1.8090	1.4161
25	2.2906	2.1396	2.1233	2.0979	2.0298	1.9632	1.7433	
26	2.2883	2.1396	2.1214	2.0970	2.0290	1.9632	1.7421	1.4142

присходит определенное изменение, которое прекращается после пересечения границы появления свободного SiO₂.

Гранат легко обнаруживается в иммерсии благодаря значительно более высокому показателю преломления: 1,728–1,735 ($\pm 0,003$) и изотропности. Форма зерен в разрезе – слегка округленные восьмивершинники. Зерна бесцветны, оптические аномалии не обнаружены, размеры их 5–20 мкм.

Кварц выделяется в виде прозрачных зерен неправильной формы, часто с волнистым погасанием; $n_{\text{ср}} = 1,544$.

Для *коусита* обычны шестиугольные пластинчатые кристаллы с косым погасанием; $n_p = 1,599$, $n_g = 1,604$.

Кристаллы *корунда* прозрачны, бесцветны, имеют вид пластинок, ограниченных гранями ромбоэдра; $n_{\text{ср}} = 1,760$.

При сканировании по длинам волн (по Si) на рентгеновском микроанализаторе "Самбах" у образца, находящегося в поле CrX , обнаружена совершенная гомогенность клинопироксенов в отношении содержания кремния, тогда как в обр. 20 ясно видны пики, указывающие на выделение свободного кремнезема (рис. 6).

Таким образом, существование фазовых полей, не содержащих свободный кремнезем (CrX , $\text{CrX} + \text{Ga}$, $\text{CrX} + \text{Ga} + \text{Cor}$), в системе диоксид – Ca-молекула Чермака – SiO₂ при 35 кбар и 1200°C не вызывает никакого сомнения, поскольку оно установлено тремя методами: рентгеновским, иммерсионным и рентгеноспектральным микроанализом. Характерно, что граница между ассоциациями с крем-

Исходный состав, мол. %	$\theta_{CuK\alpha_1}$		
	(444)	(640)	(642)
$Ca-Tsch_{100}$	26,76	27,94	29,10
$Di_{25}-Ca-Tsch_{75}$	26,94	28,13	29,28
$Di_{50}-Ca-Tsch_{50}$	27,08	28,26	29,45
An_{100}	26,79	27,99	29,14
$Di_{25}-An_{75}$	27,08	28,26	29,44
$Ca-Esk_{100}$	26,78	27,96	29,13
$Di_{25}-Ca-Esk_{75}$	—	28,24	29,38
$Di_{50}-Ca-Esk_{50}$	27,12	28,35	29,50
$Gross_{синт}$	26,77	27,97	29,12

неземом и без него проходит по линии составов $CaMgSi_2O_6-Ca_{0,5}AlSi_2O_6$, что позволяет уверенно говорить о твердом растворе диопсида с миналом $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$; последний назван нами [17] Са-молекулой Эскола ($Ca-Esk$), так как впервые на возможность существования такого минала обратил внимание Эскола [25]. Предельная растворимость молекулы Эскола в этом сечении отвечает составу 55 вес. % $CaMgSi_2O_6$ — 45 вес. % $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$; этот состав отвечает предельному содержанию избыточного кремнезема — 19 мол. % или 21 вес. %. В "чистом" виде минал Эскола в изученных условиях неустойчив.

Так как для всех экспериментов в данной системе в качестве исходных брали гелевые смеси, закономерно может возникнуть вопрос о стабильности полученных фаз. Во-первых, продолжительность опытов с гелевыми смесями минялась от 1 до 7,5 час. Как показали результаты проверки рентгеновским методом и под микроскопом в иммерсии, 1 час вполне достаточно для полной раскристаллизации исходной гелевой смеси. Кроме того, большая часть экспериментов была повторена с исходными кристаллическими ассоциациями, синтезированными специально (см. табл. 5) по описанной выше методике.

Состав клинопироксенов и гранатов в системе диопсид — Са-молекула Чермака — SiO_2 переменный. В табл. 6 приведены значения межплоскостных расстояний d некоторых рефлексов клинопироксенов, полученных в сечениях $Di-Ca-Tsch$, $Di-An$, $Di-Ca-Esk$, $Di_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$. Нетрудно заметить, что происходит определенное изменение межплоскостных расстояний в каждом из этих сечений. Это еще раз указывает на наличие твердых растворов клинопироксенов $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ (структура клинопироксена реагирует на вхождение избыточного кремния).

Изменение $\theta_{CuK\alpha_1}$ рефлексов (444), (640), (642) образующихся гранатов (в зависимости от исходного состава) показано в табл. 7. Это иллюстрирует переменность состава образующихся гранатов.

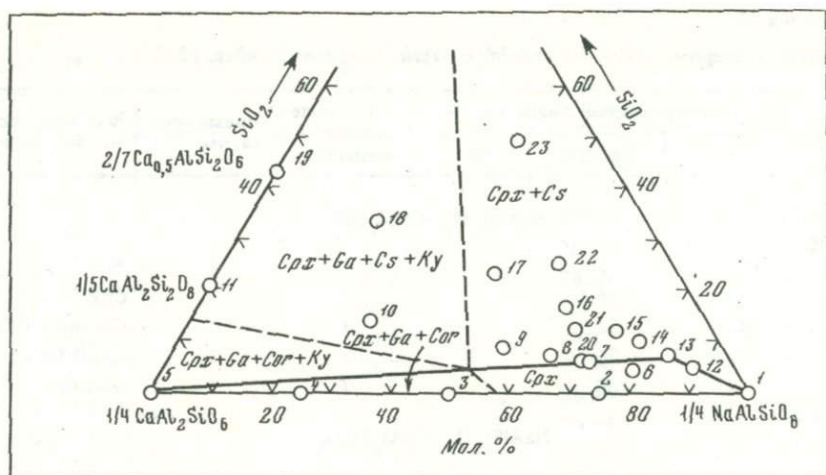
ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В КРАЕВОЙ СИСТЕМЕ $NaAlSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ ПРИ 35 КБАР И 1200°C

Результаты экспериментов в системе жадеит — Са-молекула Чермака — SiO_2 при 35 кбар и 1200°C приведены в табл. 8 и на диаграмме фазовых отношений (рис. 7). В нижней части диаграммы расположены поля Cpx и $Cpx + Ga + Cor$, не содержащие свободный кремнезем. Мономинеральный клинопироксен кристаллизуется в ряду жадеит — $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ до состава $Jd_{8,5}Ca-Esk_{15}$ (мол. %), в ряду жадеит — анортит — до состава $Jd_{6,5}An_{3,5}$ (это хорошо согласуется с данными

Таблица 8

Результаты экспериментов в системе $Jd-Ca-Tsch-SiO_2$ при 35 кбар, 1200°C

№ опыта	Состав исходной смеси, вес. %			Состояние исходных веществ	Время опыта, час	Фазовый состав после опыта
	<i>Jd</i>	<i>Ca-Tsch</i>	SiO_2			
$NaAlSi_2O_6 - CaAl_2SiO_6$						
1	100	—	—	Γ	1	<i>Cpx</i>
2	73,5	26,5	—	Γ	1	<i>Cpx</i>
3	48,1	51,9	—	Γ	1	<i>Cpx + Ga + Cor</i>
4	23,6	76,4	—	Γ	1	<i>Cpx + Ga + Cor</i>
5	—	100	—	Γ	1	<i>Ga + Cor</i>
$NaAlSi_2O_6 - CaAl_2Si_2O_8$						
6	68,6	24,6	6,8	Γ	1	<i>Cpx</i>
6'	68,6	24,6	6,8	Γ	6	<i>Cpx</i>
7	57,4	33,4	9,2	Γ	7	<i>Cpx</i>
8	50,1	39,1	10,8	Γ	7	<i>Cpx + Cs</i>
9	42,1	45,4	12,5	Γ	1	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
9'	42,1	45,4	12,5	Γ	7	<i>Cpx + Cs</i>
10	19,5	63,1	17,4	Γ	1	<i>Cpx + Ga + Cs + Ky</i>
11	—	78,4	21,6	Γ	2	<i>Ga + Cs + Ky</i>
$NaAlSi_2O_6 - Ca_{0,5}AlSi_2O_6$						
12	90,1	4,5	5,4	Γ	7	<i>Cpx</i>
13	82,5	6,7	8,1	Γ	7	<i>Cpx + Cs</i>
14	80,2	9,0	10,8	Γ	7,5	<i>Cpx + Cs</i>
14'	80,2	9,0	10,8	Γ	7	<i>Cpx + Cs</i>
15	75,3	11,2	13,5	Γ	1	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
15'	75,3	11,2	13,5	Γ	7,5	<i>Cpx + Cs</i>
16	65,3	15,7	19,0	Γ	8,5	<i>Cpx + Cs</i>
17	50,4	22,4	27,2	Γ	0,4	<i>Cpx</i>
17'	50,4	22,4	27,2	Γ	1	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
17''	50,4	22,4	27,2	Γ	23	<i>Cpx + Cs</i>
18	25,3	33,8	40,9	Γ	1	<i>Cpx + Cs + Ga + Ky</i>
19	—	45,2	54,3	Γ	1	<i>Cpx + Ga + Cpx + Ky</i>
$[(NaAlSi_2O_6)_{75} - (CaAl_2SiO_6)_{25}] - SiO_2$						
20	68,24	24,55	7,2	Γ	7	<i>Cpx + Cs</i>
21	63,0	22,7	14,3	Γ	7	<i>Cpx + Cs</i>
22	53,0	19,0	28,0	Γ	6,7	<i>Cpx + Cs</i>
23	34,0	12,2	53,8	Γ	7	<i>Cpx + Cs</i>
14''	$Jd_{56,9} - (Ga + Cor + Q)_{43,1}$			K	1	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
14'''	$Jd_{56,9} - (Ga + Cor + Q)_{43,1}$			K	3	<i>Cpx + Cs</i>
14''''	$Jd_{56,9} - (Ga + Cor + Q)_{43,1}$			K	7	<i>Cpx + Cs</i>

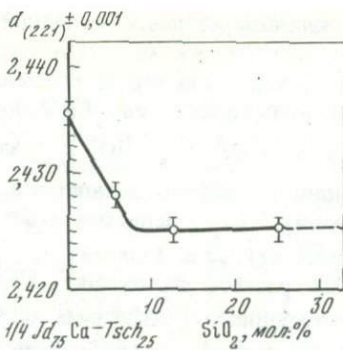


Р и с. 7. Фазовые отношения в системе жадеит - Са-чермакит - Ca-Tsch - SiO₂ и 1200°С (номера точек соответствуют номерам опытов в табл. 8)

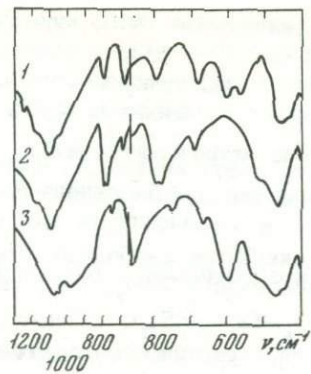
Таблица 9

Рентгеновские характеристики (d_{hkl}) клинопироксенов в системе $Jd-Ca-Tsch-SiO_2$

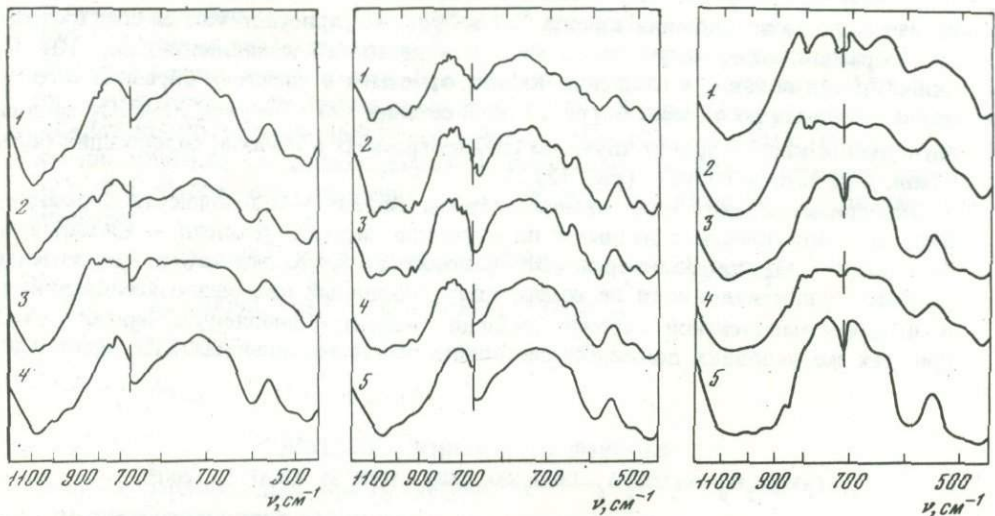
№ опыта	(221)	(311)	(330)	(041)
NaAlSi₂O₆ - CaAl₂SiO₆				
1	2,4174	2,2046	2,0678	1,9689
2	2,4351	2,2223	2,0741	1,9754
3	2,4466	2,2328	2,0859	1,9794
NaAlSi₂O₆ - CaAl₂Si₂O₈				
1	2,4174	2,2046	2,0678	1,9689
6	2,4300	2,2181	2,0660	1,9729
7	2,4288	2,2202	2,0714	1,9729
8	2,4162	2,2066	2,0633	1,9649
9	2,4250	2,2129	2,0633	1,9697
10	2,4250	2,2118	2,0624	1,9681
NaAlSi₂O₆ - Ca_{0,5}AlSi₂O₆				
1	2,4174	2,2046	2,0678	1,9689
12	2,4199	2,2056	2,0660	1,9697
13	2,4187	2,2056	2,0678	1,9689
14	2,4187	2,2056	2,0669	1,9697
15	2,4212	2,2097	2,0696	1,9697
16	2,4237	2,2118	2,0687	1,9697
17	2,4237	2,2108	2,0678	1,9697
18	2,4288	2,2149	2,0696	1,9729
[(NaAlSi₂O₆)₇₅ - (CaAl₂SiO₆)₂₅] - SiO₂				
2	2,4351	2,2223	2,0741	1,9754
20	2,4288	2,2191	2,0732	1,9729
21	2,4250	2,2108	2,0696	1,9705
22	2,4250	2,2118	2,0696	1,9705
23	2,4224	2,2097	2,0687	-



Р и с. 8. График зависимости $d(221)$ клинопироксенов в сечении $Jd_{75}Ca-Tsch_{25} - SiO_2$



Р и с. 9. ИК-спектры коусита (1), кварца (2) и жадеита (3)



Р и с. 10. ИК-спектры образцов в ряду жадеит - Ca-молекула Эскола

1 - $Jd_{50}Ca-Esk_{50}$; 2 - $Jd_{80}Ca-Esk_{20}$; 3 - $Jd_{85}Ca-Esk_{15}$; 4 - $Jd_{90}Ca-Esk_{10}$ (исходные составы в мол.%)

Р и с. 11. ИК-спектры продуктов, опытов, полученных из следующих исходных составов

1 - $Jd_{25}An_{75}$; 2 - $Jd_{50}An_{50}$; 3 - $Jd_{58}An_{42}$; 4 - $Jd_{65}An_{35}$; 5 - $Jd_{75}An_{25}$

Р и с. 12. ИК-спектры образцов в сечении $Jd_{75}Ca-Tsch_{25} - SiO_2$

1-4 - SiO_2 (в мол.%): 1-50, 2-25, 3-12,5, 4-6,25; 5 - $Jd_{75}Ca-Tsch_{25}$

Мао [28]). Так как растворимость избыточного кремнезема в клинопироксене в данной системе (7 мол. % или 8 вес. %) значительно меньше, чем в системе диоксид - Ca-молекула Чермака - SiO_2 (19 мол. % или 21 вес. %), то при определении границы появления свободного SiO_2 были встречены трудности. Для более точной фиксации положения этой границы применены четыре метода анализа продуктов экспериментов: рентгеновский, иммерсионный, рентгеноспектрального микроанализа и ИК-спектроскопии.

В иммерсии полученные клинопироксены очень мелкокристаллические, поэтому было невозможно точно определить показатели преломления n_p и n_g во всех опытах. Гелевая смесь с составом чистого жадеита закристаллизовалась в клинопироксен с $n_p = 1,655 \pm 0,003$, $n_g = 1,667 \pm 0,003$. Встречались в основном раз-

резы, параллельные (010), угол погасания клинопироксенов в данной системе изменяется от 30 до 45°.

В табл. 9 приведены межплоскостные расстояния некоторых рефлексов клинопироксенов в сечениях $Jd-Ca-Tsch$, $Jd-An$, $Jd-Ca-Esk$, $Jd_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$. На рис. 8 показано изменение $d_{(221)}$ в сечении $Jd_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$ в зависимости от содержания избыточного SiO_2 . Как видно из графика, межплоскостное расстояние при увеличении содержания избыточного SiO_2 уменьшается до момента, когда появляется свободный кремнезем (коусит), т.е. происходит "растворение" избыточного SiO_2 , образуется твердый раствор пироксенов $NaAlSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-Ca_{0,5}AlSi_2O_6$. После выделения свободного кремнезема далее в этом сечении при увеличении содержания избыточного SiO_2 состав клинопироксена не изменяется (на графике $d_{(221)}$ идет по прямой линии).

Были сняты ИК-спектры чистых кварца, коусита и жадеита в качестве эталонов (рис. 9), а также продуктов экспериментов в сечениях $Jd-An$, $Jd-Ca-Esk$, $Jd_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$. Анализ ИК-спектров показал, что в ряду $Jd-Ca-Esk$ характерные полосы поглощения кварца 785 и 795 cm^{-1} присутствуют на спектрограммах образцов, содержащих до 85 мол. % жадеитового компонента (рис. 10). По линии $Jd-An$ полосы поглощения кварца отмечены в спектрах образцов с содержанием жадеита до 65 мол. % (рис. 11). В сечении $Jd_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$ полосы поглощения кварца присутствуют на спектрограммах образцов, содержащих более 6 мол. % избыточного SiO_2 (рис. 12).

Экспериментальное исследование системы жадеит - Ca-молекула Чермака - SiO_2 в совокупности с данными по изучению системы диопсид - Ca-молекула Чермака - SiO_2 при 35 кбар и 1200°С показывает, что так как в этих краевых системах существуют поля не содержащих свободный кремнезем ассоциаций, то в четырехкомпонентной системе диопсид - жадеит - Ca-молекула Чермака - SiO_2 при тех же условиях должен существовать объем насыщенных SiO_2 ассоциаций.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ

$CaMgSi_2O_6-NaAlSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ ПРИ 35 КБАР И 1200°С

При исследовании краевых систем $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ и $NaAlSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ экспериментально установлено, что в твердых растворах клинопироксенов в субсолидусе (35 кбар и 1200°С) содержится до 19 мол. % (21 вес. %) избыточного кремнезема в системе $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ и до 7 мол. % (8 вес. %) в системе $NaAlSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$. Найдено положение линий предельного насыщения кремнеземом в этих системах. Для определения границ объема насыщенных кремнеземом ассоциаций в пределах четырехкомпонентной системы диопсид - жадеит - Ca-молекула Чермака - SiO_2 при тех же условиях изучены сечения:

- 1) $Jd_{75}Ca-Tsch_{25}-Di_{50}Ca-Tsch_{50}-SiO_2$,
- 2) $Jd_{91}Ca-Tsch_9-Di_{70}Ca-Tsch_{30}-SiO_2$,
- 3) $Jd_{95}Ca-Tsch_5-Di_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$,
- 4) $Jd-Di-SiO_2$.

В указанных сечениях сначала из гелевых смесей были синтезированы кристаллические ассоциации соответствующих составов, лежащие в основании $Jd-Ca-Tsch-Di$ тетраэдра $Jd-Ca-Tsch-Di-SiO_2$ (условия синтеза: 35 кбар, 1200°С, время 1, 2 и 7 час). Степень раскристаллизации продуктов опытов контролировали оптическим методом в иммерсии: в течение 1 час происходит полная кристаллизация гелевой смеси. Полученные кристаллические ассоциации затем смешивали в нужных

соотношениях с кристаллическим кварцем, помещали в платиновые капсулы, которые герметически заваривали, и выдерживали в течение 1–2 час при 35 кбар и 1200°C по описанной выше методике. Продукты экспериментов анализировали методами ИК-спектроскопии, рентгеновским и иммерсионным.

Результаты экспериментов представлены в табл. 10 и на рис. 13. В сечениях 1, 2 и 3 определено положение линий предельного насыщения кремнеземом (с точностью $\pm 1,5$ мол. %). Точки максимальной растворимости в этих сечениях на линиях $Jd_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$, $Jd_{91}Ca-Tsch_9$, $Jd_{95}Ca-Tsch_5$ и $Di_{50}Ca-Tsch_{50}-SiO_2$, $Di_{70}Ca-Tsch_{30}-SiO_2$, $Di_{75}Ca-Tsch_{25}-SiO_2$ совпадают с таковыми в краевых системах $Jd-Ca-Tsch-SiO_2$ и $Di-Ca-Tsch-SiO_2$.

Эксперименты в сечении $Jd-Di-SiO_2$ показывают, что в ряду составов $NaAlSi_2O_6-CaMgSi_2O_6$ кристаллизуется только клинопироксен. Эти результаты согласуются с литературными данными. П.М. Беллом и Б.Т.К. Дэвисом изучена система жадеит – диопсид при давлении 30 [1] и 40 кбар [20]. При 30 кбар образуется непрерывный твердый раствор $NaAlSi_2O_6-CaMgSi_2O_6$. При 30 кбар авторы отмечают на дифрактограммах продуктов некоторых опытов (ниже 1300°C) расщепление рефлекса (220), что, по их мнению, указывает на существование области несмесимости. При давлении 35 кбар и температуре 1200°C нами не обнаружено расщепление отражения (220). В табл. 11 приведены величины межплоскостных расстояний d рефлексов (311), (330) и (041) (CaK_1) и показатели преломления клинопироксенов, полученных в данном сечении (жадеит – диопсид). Рассчитаны уравнения регрессии для этих величин; они оказались линейными:

$$d_{(311)} = 0,0009688X + 2,207419991 \text{ (коэффициент корреляции } l = 0,997),$$

$$d_{(330)} = 0,000822799X + 2,066540032 \text{ (} l = 0,986),$$

$$d_{(041)} = 0,000720799X + 1,971279993 \text{ (} l = 0,996),$$

$$n_p = 0,0001X + 1,655 \text{ (} l = 0,988),$$

$$n_g = 0,0003X + 1,667 \text{ (} l = 0,997),$$

где X – содержание диопсида (в мол. %).

Эти уравнения дают возможность определять состав клинопироксенов в системе $NaAlSi_2O_6-CaMgSi_2O_6$ по величинам межплоскостных расстояний рефлексов (311), (330) и (041) и показателей преломления n_p и n_g . На рис. 14 представлены графики зависимости $d_{(311)}$, $d_{(330)}$, $d_{(041)}$ клинопироксенов от состава.

Исходные составы смесей $NaAlSi_2O_6-CaMgSi_2O_6$ с кварцем дают при 35 кбар и 1200°C ассоциацию $Cpx + Cs(Q)$ (см. рис. 13 и табл. 10), что также не противоречит литературным данным (см., например, [22]).

Таким образом, проведенные исследования позволили установить фазовые соотношения в системе $CaMgSi_2O_6-NaAlSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ и определить поверхность предельного содержания избыточного кремнезема в твердых растворах пироксенов диопсид – жадеит – Ca-молекула Чермака. Тетраэдр фазовых соотношений представлен на рис. 15, а на рис. 16 на треугольнике составов диопсид – жадеит – Ca-молекула Чермака показаны изолинии содержания избыточного кремнезема. Предельная растворимость кремнезема в изученном объеме составов сохраняется вдоль линии $a-b$, связывающей точки максимальной растворимости в краевых системах $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ и $NaAlSi_2O_6-CaAl_2SiO_6-SiO_2$. Линия максимальной растворимости избыточного кремнезема лежит в плоскости диопсид – жадеит – Ca-молекула Эскола ($Ca_{0,5}AlSi_2O_6$), характеризующая максимальную растворимость этого минала в клинопироксенах высоких давлений. В целом минеральные ассоциации, насыщенные избыточным кремнеземом, занимают существенный объем в виде неправильной пирамиды с вершиной $Ca-Tsch$ и основанием $Di-Jd-b-a$.

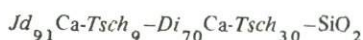
Таблица 10

Результаты экспериментов в системе $Di-Jd-Ca-Tsch-SiO_2$ при 35 кбар, 1200°C

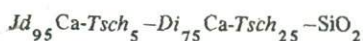
№ опыта	Состав исходной смеси, вес. %				Состояние исходных веществ	Время опыта, час	Фазовый состав после опыта
	<i>Di</i>	<i>Jd</i>	<i>Ca-Tsch</i>	SiO_2			
1	2	3	4	5	6	7	8



1	—	73,54	26,46	—	<i>Г</i>	7	<i>Cpx</i>
2	10,39	58,20	31,41	—	<i>Г</i>	2	<i>Cpx</i>
3	20,56	43,19	36,25	—	<i>Г</i>	2	<i>Cpx + Ga</i>
4	30,52	28,49	40,99	—	<i>Г</i>	1,2	<i>Ga + Cpx</i>
5	25,75	45,07	29,18	—	<i>Г</i>	2	<i>Ga + Cpx</i>
6	49,82	—	50,18	—	<i>Г</i>	1	<i>Ga + Cpx</i>
7	—	65,11	23,42	11,47	<i>К</i>	2,2	<i>Cpx + Q</i>
8	9,80	54,87	29,61	5,72	<i>К</i>	2	<i>Cpx</i>
9	9,21	51,59	27,84	11,36	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Q</i>
10	18,94	39,77	33,38	7,91	<i>К</i>	2	<i>Cpx</i>
11	17,80	37,37	31,37	13,46	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Q(Cs)</i>
12	27,12	25,31	36,42	11,15	<i>К</i>	1	<i>Cpx</i>
13	25,78	24,06	34,63	15,53	<i>К</i>	1,2	<i>Cpx + Cs</i>
14	39,95	12,23	39,60	13,22	<i>К</i>	2	<i>Ga + Cpx</i>
15	32,77	11,47	37,14	18,62	<i>К</i>	2	<i>Ga + Cpx + Q(Cs)</i>
16	39,03	—	39,31	21,66	<i>К</i>	1	<i>Ga + Cpx + Q</i>
17	8,87	34,78	26,81	29,54	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>
18	14,90	31,29	26,26	27,55	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
19	20,57	19,20	27,62	32,61	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>
20	27,23	9,53	30,86	32,38	<i>К</i>	2	<i>Ga + Cpx + Cs(Q)</i>



21	—	90,36	9,64	—	<i>Г</i>	2	<i>Cpx</i>
22	14,70	71,34	13,96	—	<i>Г</i>	2	<i>Cpx</i>
23	29,02	52,82	18,16	—	<i>Г</i>	2	<i>Cpx</i>
24	42,38	34,76	22,26	—	<i>Г</i>	2,2	<i>Cpx</i>
25	56,58	17,16	26,26	—	<i>Г</i>	2	<i>Ga + Cpx</i>
26	69,85	—	30,15	—	<i>Г</i>	2	<i>Ga + Cpx</i>
27	—	78,85	8,42	12,73	<i>К</i>	1,5	<i>Cpx + Q</i>
28	13,51	65,59	12,84	8,06	<i>К</i>	2	<i>Cpx</i>
29	12,68	61,65	12,05	13,71	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Q</i>
30	25,73	46,83	16,11	11,33	<i>К</i>	2	<i>Cpx</i>
31	24,44	44,49	15,30	15,77	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>
32	37,21	30,10	19,28	13,41	<i>К</i>	2	<i>Cpx</i>
33	34,87	28,20	18,06	18,87	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Q</i>
34	47,23	14,33	21,92	16,52	<i>К</i>	2	<i>Cpx</i>
35	44,19	13,41	20,51	21,89	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>
36	53,22	—	22,93	23,80	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Q(Cs)</i>
37	11,38	55,25	10,81	22,56	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs(Q)</i>
38	20,98	38,18	13,13	27,71	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>
39	28,91	23,38	14,98	32,78	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>
40	58,43	—	25,22	16,35	<i>К</i>	2	<i>Cpx + Cs</i>



41	—	94,63	5,37	—	<i>К</i>	2	<i>Cpx</i>
42	15,79	74,67	9,54	—	<i>Г</i>	2	<i>Cpx</i>
43	31,85	56,49	11,66	—	<i>Г</i>	2	<i>Cpx</i>

Таблица 10 (окончание)

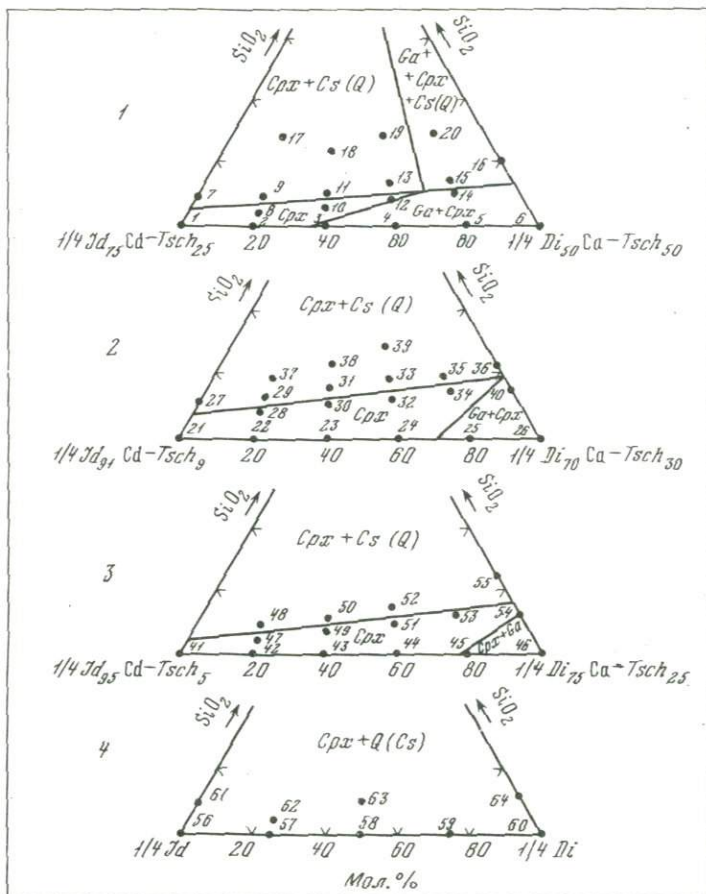
1	2	3	4	5	6	7	8
44	46,11	36,34	17,55	—	Г	2	<i>Cpx</i>
45	60,68	17,93	21,39	—	Г	1,7	<i>Cpx + Ga</i>
46	74,86	—	25,14	—	Г	2	<i>Cpx + Ga</i>
47	15,24	72,06	9,21	3,49	К	2	<i>Cpx</i>
48	14,33	67,79	8,66	9,22	К	2	<i>Cpx + Q</i>
49	29,02	51,46	12,67	6,85	К	2	<i>Cpx</i>
50	27,27	48,36	11,90	12,47	К	2	<i>Cpx + Cs(Q)</i> *
51	40,94	32,26	15,58	11,22	К	2	<i>Cpx</i>
52	38,91	30,67	14,80	15,62	К	2	<i>Cpx + Q</i>
53	52,62	15,56	18,55	13,27	К	2	<i>Cpx</i>
54	63,42	—	21,30	15,28	К	2	<i>Cpx</i>
55	54,67	—	18,36	26,97	К	2	<i>Cpx + Cs</i>
<i>Jd-Di-SiO₂</i>							
56	—	100	—	—	Г	7	<i>Cpx</i>
57	26,31	73,69	—	—	Г	7	<i>Cpx</i>
58	51,72	48,28	—	—	Г	7	<i>Cpx</i>
59	76,27	23,73	—	—	Г	7	<i>Cpx</i>
60	100	—	—	—	Г	7	<i>Cpx</i>
61	—	88,33	—	11,67	К	1,7	<i>Cpx + Q</i>
62	24,79	69,42	—	5,79	К	2,3	<i>Cpx + Q</i>
63	45,87	42,82	—	11,31	К	2	<i>Cpx + Q</i>
64	86,30	—	—	13,70	К	6	<i>Cpx + Cs</i>

Таблица 11

Рентгеновские и оптические характеристики клинопироксенов в сечении *Jd-Di*

Исходный состав, мол. %	d_{hkl}			Показатели преломления	
	(311)	(330)	(041)	n_p	n_g
<i>Jd</i> ₁₀₀	2,2046	2,0678	1,9688	1,655	1,667
<i>Jd</i> ₇₅ <i>Di</i> ₂₅	2,2360	2,0905	1,9909	1,657	1,673
<i>Jd</i> ₅₀ <i>Di</i> ₅₀	2,2542	2,1035	2,0085	1,661	1,681
<i>Jd</i> ₂₅ <i>Di</i> ₇₅	2,2816	2,1214	2,0281	1,662	1,689
<i>Di</i> ₁₀₀	2,3029	2,1552	2,0403	1,665	1,695

В результате настоящих исследований идея о растворимости избыточного кремнезема в клинопироксенах высокого давления, которая долгое время лишь предполагалась, получила экспериментальное подтверждение. Факт, что граница появления свободного кремнезема в двух крайних системах ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ и $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$) при 35 кбар и 1200°С проходит по линиям составов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ соответственно, свидетельствует о том, что растворимость избыточного кремнезема осуществляется в форме минала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (Са-молекулы Эскола); кристаллизация мономинерального клинопироксена по этим линиям (до определенных пределов) указывает на наличие твердых растворов клинопироксенов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$. Более того, существование в пределах

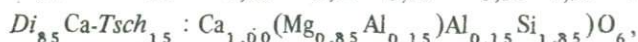
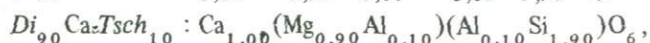


Р и с. 13. Результаты экспериментов в сечениях 1-4 (см. текст) системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C (номера точек соответствуют номерам опытов в табл. 10)

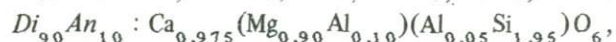
четырёхкомпонентной системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ объема, в котором кристаллизуется только клинопироксен, свидетельствует об образовании более сложного твердого раствора пироксенов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$.

Формулы клинопироксенов (выбраны составы, в которых образуется только клинопироксен) в пересчете на 6 атомов кислорода можно представить следующим образом:

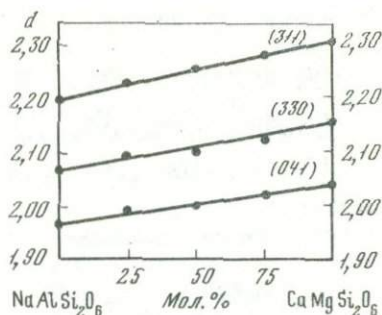
Сечение $\text{Di}-\text{Ca-Tsch}$



Сечение $\text{Di}-\text{An}$

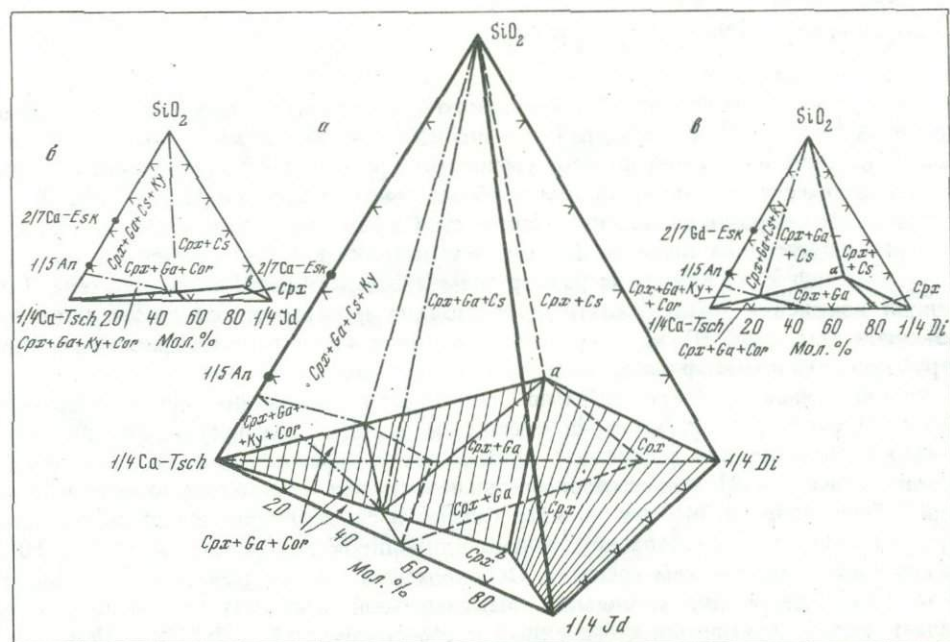


Р и с. 14. Диаграмма состав — d_{hkl} клинопироксенов в ряду жадеит — диопсид

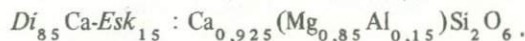
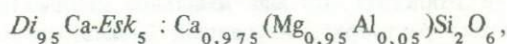


Р и с. 15. Субсолидусные фазовые отношения при 35 кбар и 1200°C

a — в четырехкомпонентной системе диопсид — жадеит — Са-молекула Чермака — SiO_2 ; *б-в* — в крайевых системах



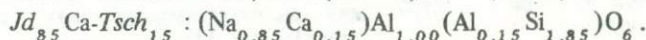
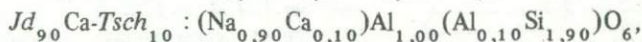
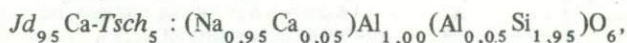
Сечение Di - Ca - Esk



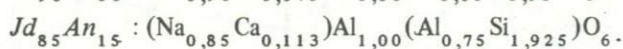
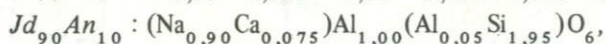
В структуре Са-молекулы Чермака, как известно, половина тетраэдрических позиций занята алюминием. В ряду Di - Ca - $Tsch$ при приближении состава к диопсиду кремний постепенно вытесняет весь алюминий. Сравнение составов с одинаковым содержанием диопсидового компонента показывает, что при увеличении содержания избыточного кремнезема (сечения Di - Ca - $Tsch$, Di - An , Di - Ca - Esk) постепенно возрастает количество кремния в T -позициях (оно становится равным 2 на линии Di - Ca - Esk), и образуются вакансии в позициях $M2$ (количество $Ca < 1$).

Твердые растворы клинопироксенов в системе жадеит — Са-молекула Чермака — SiO_2 можно представить в виде:

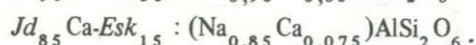
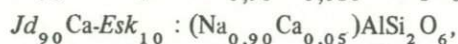
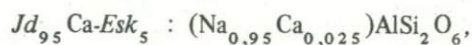
Сечение Jd - Ca - $Tsch$



Сечение *Jd-An*

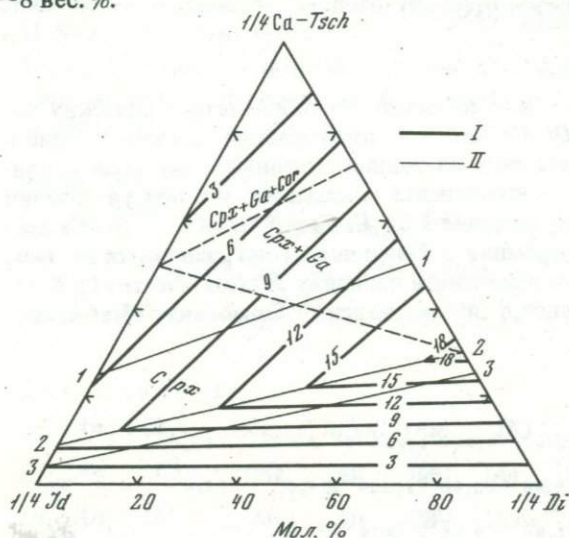


Сечение *Jd-Ca-Esk*



Здесь также "растворение" избыточного кремнезема происходит путем замещения $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ в тетраэдрах, а в позициях *M2* возникает недостаток катионов. В каждом из сечений по мере уменьшения жадеитового компонента увеличивается количество кальция, причем наиболее быстро в сечении *Jd-Ca-Tsch*. В сечении *Jd-An* скорость увеличения количества Са меньше, в сечении *Jd-Ca-Esk* еще меньше. Радиус иона кальция больше, чем натрия, поэтому увеличение доли Са по отношению к Na влияет на размер элементарной ячейки клинопироксена. Тенденции изменения межплоскостных расстояний некоторых рефлексов клинопироксенов (см. табл. 9) подтверждают описанные выше закономерности реакции структуры на изоморфные замещения подобного типа.

Установленная экспериментально способность клинопироксенов высокого давления растворять избыточный кремнезем в виде Са-молекулы Эскола имеет большое значение для понимания условия магмообразования в верхней мантии Земли. Ранее [5, 8] при экспериментальном изучении пород щелочноземельной серии было найдено, что при 35 кбар базальт в субликвидусе и вблизи солидуса кристаллизуется с образованием только клинопироксена (который ниже 1410°C разлагается с выделением граната). Остальные породы (андезит, дацит, липарит) дают кварцсодержащие ассоциации. Максимальной температурой ликвидуса обладает состав, критически насыщенный кремнеземом (~51,5% SiO_2). Появление в породе свободного кварца приводит к резкому падению температуры солидуса. Расчет составов, соответствующих максимумам ликвидуса при 35 кбар в сечениях базальт - андезит, базальт - кварц [8], показал, что максимальное количество избыточного кремнезема, которое может растворить изученный базальт, равно ~8 вес. %.



Р и с. 16. Проекция поверхности предельного насыщения кремнеземом из вершины SiO_2 на плоскость *Di - Jd - Ca-Tsch* (I - линии равных содержаний избыточного SiO_2 , экв. моль. %); сечения 1-1, 2-2, 3-3 (II - проекции линий предельного насыщения в изученных сечениях; см. табл. 10, рис. 13)

Четырехкомпонентная система диопсид – жадеит – Са-молекула Чермака – SiO_2 может служить упрощенной моделью пород щелочноземельного ряда, поскольку составы этих пород могут быть выражены через компоненты данной системы. Если проделать действие, обратное упрощению, т.е. "усложнить" систему $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$, [приняв $\text{Na} = (\text{Na} + \text{K})$, $\text{Mg} = (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn})$, $\text{Al} = (\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$, $\text{Si} = (\text{Si} + \text{Ti})$], то, как показывают предварительные оценки, это вносит некоторые количественные поправки в величину растворимости избыточного SiO_2 , не меняя принципиальных соотношений. Таким образом, закономерности, найденные при экспериментальном исследовании "простой" системы, подтверждая закономерности, обнаруженные при изучении природных систем, помогают глубже понять процессы эволюции магм различного состава.

ЛИТЕРАТУРА

- Белл П.М., Дэвис Б.Т.К. Диаграмма $T-X$ системы $\text{Di}-\text{Jd}$. – В кн.: Экспериментальная петрология и минералогия. М., "Недра", 1971.
- Грин Т.Х. Опыты при высоких давлениях, касающиеся генезиса анортозитов. – В кн.: Происхождение главных серий изверженных пород по данным экспериментальных исследований. Л., "Недра", 1970.
- Грин Д.Х., Рингвуд А.Е. Происхождение базальтовых магм. – В кн.: Петрология верхней мантии. М., "Мир", 1968.
- Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Кутолин В.А. Породообразующие пироксены. М., "Наука", 1971.
- Жариков В.А., Иванов И.П., Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Экспериментальные исследования плавления изверженных пород щелочноземельной серии при давлении 35 кбар. – Докл. АН СССР, 1974, 219, № 2.
- Жариков В.А., Иванов И.П., Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Экспериментальное изучение плавления изверженных пород щелочноземельной серии при давлении 45 кбар. – Докл. АН СССР, 1975, 220, № 4.
- Ито К., Кеннеди Дж. К. Экспериментальное изучение перехода базальт – гранатовый гранулит – эклогит. – Геохимия, 1972, № 4.
- Ишбулатов Р.А. Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлениях 25–45 кбар. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI. М., "Наука", 1977.
- Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Устройство электроконтактного нагрева для создания высокотемпературных полей в агрегатах сверхвысокого давления. Авт. свид. № 443786. Бюлл. изобр., 1974, № 35.
- Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Распределение давления в ячейке твердофазового аппарата "наковальня с лункой" до 3 ГПа. – Приборы и техника эксперимента, 1975, № 3.
- Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М., "Мир", 1965.
- Коржинский Д.С. Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. – Тр. ИГН АН СССР, петрогр. сер. (21), 1945, вып. 61.
- Козн Л.Х., Ито К., Кеннеди Дж. К. Плавление и фазовые соотношения в безводных базальтах при давлении до 40 кбар. – В кн.: Происхождение главных серий изверженных пород по данным экспериментальных исследований. Л., "Недра", 1970.
- Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Давление при высоких температурах в твердофазовом аппарате "наковальня с лункой". – Приборы и техника эксперимента, 1975, № 4.
- Смирнов С.С. Материалы к геологии и минералогии южного Прибайкалья. – Мат. по общей и прикладной геологии, 1928, вып. 83.
- Ступаков Е.П., Литвин Ю.А. Автоматическое прецизионное управление тепловым режимом в аппаратах сверхвысокого давления. – Приборы и техника эксперимента, 1973, № 5.
- Ханухова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Избыточный кремнезем в твердых растворах клинопироксенов высокого давления по данным экспериментального изучения системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C. – Докл. АН СССР, 1976, 229, № 1.
- Ханухова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Твердые растворы клинопироксенов в системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C. – Докл. АН СССР, 1976, 231, № 1.
- Ханухова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А. Поверхность насыщения клинопироксенов кремнеземом в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C. – Докл. АН СССР, 1977, 234, № 1.
- Bell P.M., Davis B.T.C. Melting relations in the system jadeite – diopside at 30 and 40 kilobars. – Amer. J. Sci. (Schaerer Vol.), 1969, 267-A.
- Bell P.M., Mao H.K. Composition of clinopyroxene in the system $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 -$

- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. - Carnegie Inst. Wash., 1972, Year Book, 70.
22. Bell P.M., Roseboom E.H., Jr. Melting relationships of jadeite and albite to 45 kilobars with comments on melting diagrams of binary systems at high pressures. - Min. Soc. Amer., Spec. Paper, 1969, N 2.
 23. Boyd F.K. Garnet peridotites and the system CaSiO_3 - MgSiO_3 - Al_2O_3 . - Min. Soc. Amer., Spec. Paper, 1970, N 3.
 24. Clark S.P., Schairer J.F., de Neufvill J. Phase relations in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ - SiO_2 at low and high pressure. - Carnegie Inst. Wash., 1962, Year Book, 61.
 25. Eskola P. On the eclogites of Norway. - Vidensk. Skrift. 1. Mat.-Natur. Klasse, 1921, N 8.
 26. Hays J.F. Stability and properties of the synthetic pyroxene $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. - Amer. Min., 1966, 51, 1524-1529.
 27. Kushiro L. Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressures. - Min. Soc. Amer., Spec. Paper, 1969, N 2.
 28. Mao H.K. The system jadeite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)-anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) at high pressures. - Carnegie Inst. Wash., 1971, Year Book, 69.
 29. Ringwood A.E., Green D.H. Experimental investigations bearing on the nature of the Mohorovicic discontinuity. - Nature, 1964, 201, N 4919.
 30. Roy R.A. Aids in hydrothermal experimentation. II. Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies. - J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, N 4.
 31. Wood B.J. On the stoichiometry of clinopyroxenes in the system CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 . - Carnegie Inst. Wash., 1976, Year Book, 75.

О МАССООБМЕНЕ МЕЖДУ МАГМАТИЧЕСКИМ РАСПЛАВОМ И ПУЗЫРЬЯМИ ФЛЮИДНОЙ ФАЗЫ

Взаимодействие расплава с флюидом имеет большое значение. Им определяются температурные условия затвердевания магмы, перенос и вынос тех или иных компонентов. Флюидная фаза регулирует кислотность системы и, следовательно, эвтектические отношения компонентов расплава. Этим обусловлен интерес к взаимодействию расплава с флюидом, в частности к вопросу переноса флюидной фазы сквозь магму.

Д.С. Коржинским [15] была выдвинута и развита в ряде более поздних работ гипотеза о сквозьмагматических растворах, которая предполагает существование глубинных потоков, несущих воду и щелочи, приводящих к магматическому замещению и гранитизации. Представление о существовании потоков подкорового происхождения в настоящее время разделяется большинством специалистов [19, 21, 23, 2, 8]. В ряде работ рассматриваются возможные объяснения различных процессов с позиции взаимодействия сквозьмагматических растворов с магмой.

В настоящей работе рассмотрены вещественная форма, в которой осуществляется перенос растворов через магму, и сущность механизма, которым регулируются в магматической камере химические потенциалы вполне подвижных компонентов (ВПК).

Первоначально Д.С. Коржинский предполагал, что потоки эти имеют диффузионный характер и внедрившаяся в верхние горизонты земной коры магма служит проводником для потоков восходящих сквозьмагматических растворов, очевидно, в силу того, что диффузия через расплав может совершаться быстрее, чем просачивание через поры твердых пород [15]. Позже [16] он обсуждает возможность инфильтрационного потока пузырьков и струй, показывает, что именно такой механизм способен привести к выравниванию состава магмы, и дает объяснение закономерностям гранитизации. В 1960 г. Д.С. Коржинский приходит к выводу об инфильтрационном типе процессов [17].

В работе [3] показано, что диффузионный механизм в условиях гранитной магмы при $D_{H_2O} = 10^{-7}$ см²/сек дает скорость переноса воды всего лишь 10^{-4} – 10^{-5} см/год [$3 \cdot 17 \cdot (10^{-12} - 10^{-13})$ см/сек]. Это слишком малая величина, чтобы объяснить все те явления, которые привели к представлениям о сквозьмагматических потоках.

Естественно, что массообмену в магматической камере способствует установление конвекционных потоков. Неизбежность развития таких потоков и значение их для массообмена показаны в работах А.А. Кадика [12, 10]. Из его расчетов следует, что критические (min) размеры камеры, в которой появляется естественная конвекция, составляют (для кислых расплавов) десятки метров. Следовательно, мощность элементарных потоков измеряется по меньшей мере метрами. Проникновение летучих и щелочей путем диффузии через такие толщи расплава, регулирование в них потенциалов ВПК представляются по меньшей мере маловероятными.

Выполненные в последнее время экспериментальные определения D_{H_2O} и $D_{K_2O-Na_2O}$ в водно-альбитовом расплаве [5–7] и D_{H_2O} – в обсидиановом рас-

плаве [32] показали, что эти величины имеют порядок $10^{-6} - 10^{-7}$ см²/сек, и таким образом подтвердили, что осуществление сквозьмагматического потока воды и щелочей диффузионным путем невозможно.

Многие исследователи высказывают предположение о возможности переноса вещества в виде флюидной фазы (пузыри). Так, в упомянутой работе К.В. Бернема указывается, что в виде пузырей при $\eta = 10^6$ пз, $r = 0,1$ см водная фаза будет перемещаться со скоростью 125 см/год. Это уже высокая по геологическим масштабам скорость переноса. Всплывание пузырей в магме рассматривалось неоднократно в связи с различными проблемами. Так, Ферхуген [33] и Мацуо [31] исследуют кинетику пузырения магм, образования пемзы и т.п. А.А. Кадик и О.А. Луканин [11] привлекают этот механизм при анализе динамики отделения флюида от магмы и эволюции составов отделяющегося сложного флюида типа $H_2O - CO_2$. В.Н. Шараров и В.С. Голубев [28], рассматривая динамику конвективного плавления под воздействием глубинного флюида, трактуют сквозьмагматические растворы как поток глубинного флюида в виде пузырей, но не обсуждают вопросы обмена компонентами между магмой и флюидом.

В настоящей работе сделана попытка рассмотреть взаимодействие глубинного водного флюида с магматическим расплавом, в который он попадает. При этом предлагается следующая модель. Пусть имеется ранее сформировавшийся магматический очаг, расположенный в твердой среде, представленной пористыми или трещиноватыми метаморфическими породами. В этот очаг через поры и трещины поступает фильтрующий поток летучих, представляющий, согласно Д.С. Коржинскому, водный раствор с устойчивой концентрацией щелочных металлов и других компонентов. Войдя в контакт с расплавом, раствор вступает с ним во взаимодействие, и этот процесс должен идти до тех пор, пока не наступит химическое равновесие между расплавом и порцией раствора. На характер массообмена между флюидом и магмой влияет то, что водная фаза перемещается, всплывает в результате воздействия гравитационных сил. Касаясь условий перемещения и взаимодействия пузырей водной фазы с расплавом, можно выделить два основных варианта.

1. *Магма насыщена водой.* Раствор существует в виде пузырей, всплывает согласно закону Стокса с определенной скоростью. Размер пузыря при этом несколько растет в результате снижения общего давления по мере подъема, и он проходит всю толщину расплава до кровли камеры. Очевидно, при перемещении пузырей происходит обмен компонентами между флюидной фазой и расплавом, так что система стремится к установлению локального равновесия, т.е. в каждый данный момент на поверхности пузыря устанавливается распределение компонентов между фазами, соответствующее $T-P$ условиям.

2. *Магма более или менее далека от насыщения.* Парциальное давление H_2O во флюиде больше, чем в расплаве ($P_{H_2O}^f > P_{H_2O}^*$). В граничном с пузырьрем слое расплава поддерживается более высокая концентрация воды, равная растворимости ее при $P_{H_2O} = P_{H_2O}^f$. Образуется градиент концентраций, в результате чего пузырь, перемещаясь в расплаве, растворяется. Этот случай интересен именно потому, что представляет собой наиболее затрудненный вариант переноса раствора в виде водной фазы, при котором зона взаимодействия раствора с расплавом ограничена слоем возможного проникновения пузырей флюида в расплав, т.е. толщей расплава, которую проходят пузыри до полного растворения.

Прежде всего покажем, что при внедрении в магму водного раствора через подошву магматической камеры действительно неизбежно формирование пузырей флюидной фазы. Для этого необходимо сравнить скорость потока флюида и скорость растворения водной фазы. Оценка величины потока глубинных флюидов может быть сделана на основе различных предположений. Если считать, что в магматическом очаге поддерживается некоторый баланс газов и количество удаляющихся газов равно количеству поступающих в него через подошву, то о потоке глубинных флюидов можно приблизительно судить по выделению газов из вул-

канов. Например, Везувий за год выбрасывает $\sim 5 \cdot 10^8 \text{ м}^3$ газа [1]. Близкие значения зафиксированы и для других вулканов. Если считать, что очаг средних размеров имеет радиус 1 км (сечение — $\pi \text{ км}^2$), и условно предполагать, что выделяющийся газ — вода, то поток составляет $4 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$. В работе [4] отмечается, что выделение газов вулканами соответствует расчетам А.П. Виноградова баланса дегазации вещества мантии.

Судить о величине потока флюида можно также по данным о теплотоках в областях современного вулканизма и тектонической активности (считая, что тепловой поток обусловлен потоком флюида и его теплосодержанием). При этом получаются близкие величины. Так, в работе [9] для подобных расчетов приняты значения $10^{-7} - 10^{-8} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$. Если принять поток именно таким и учесть среднее сечение пор (например, исходя из эффективной пористости 0,1–1% [24]), то поток, отнесенный к возможному сечению пор (сопел), будет в пределах $10^{-4} - 10^{-6} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек}$. Такие потоки, безусловно, не реализуются в расплаве путем молекулярной диффузии, а также вследствие конвективного массообмена [12]. Следовательно, расход флюида больше, чем возможная скорость его растворения в насыщенном расплаве, и образование пузырей в этом случае совершенно очевидно. Однако, даже предположив противоположную ситуацию (что нам кажется невероятным), мы должны были бы наблюдать следующее: в районе сопел, через которые поступает флюид, будет происходить насыщение расплава водой, уменьшение диффузионного потока за счет снижения градиента концентраций и в конце концов образование пузырей флюида за счет вновь поступающего материала. Таким образом, в более высокие горизонты магмы поток флюида все равно будет поступать в виде пузырей водной фазы. Ниже рассмотрены возможные размеры пузырей, скорости их подъема, зоны проникновения пузырей и характеристики массообмена между ними и магмой в зависимости от термодинамических условий процесса ($P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}, P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}, T$). Проведенные расчеты носят общий характер. Конкретные величины массообмена и поведения пузырей приведены только для гранитных магм в связи с тем, что их свойства изучены более подробно.

Начальный размер пузырей водной фазы. Очевидно, что раствор к подошве магматического очага может подходить либо через поры в породе, либо по трещинам и сдвигам. В первом случае в связи с медленностью диффузии естественно предположить, что установится барботажный режим истечения раствора из капиллярных "сопел", которые образуются порами породы. Во втором случае тем более следует ожидать барботажа. При барботажном режиме диаметр пузыря может быть найден по следующей формуле [14], которая получается из равновесия сил, действующих на пузырь в момент отрыва от сопла¹:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot d_0 \cdot \sigma}{(\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}}) \cdot g}} \quad (1)$$

Межфазное натяжение определено нами ранее для ряда систем: гранит — вода, $Q\text{-Ab-Or}$ — вода, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ — вода. Было показано, что при $P_{\text{H}_2\text{O}}$ выше

¹ Здесь и далее в формулах приняты следующие обозначения: d_0 — диаметр сопла, м; d , r — диаметр и радиус пузыря, м; V — объем пузыря, м^3 ; m — количество вещества в пузыре, кмоль; M — вес 1 моль вещества; $c^{\text{ж}}, c^{\text{г}}$ — суммарное число киломолей вещества (воды и силиката) в 1 м^3 расплава (жидкости) или флюида (газа), $c = c_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{сил}}$; $\rho^{\text{ж}}, \rho^{\text{г}}$ — плотность расплава и флюида, $\Delta\rho = (\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}})$, кг/м^3 ; g — земное ускорение, м/сек^2 ; V_t — скорость перемещения пузыря, м/сек ; τ — время, сек; τ_p — время полного растворения пузыря или избытка компонента сверх равновесной концентрации в случае насыщенного расплава, сек; S — путь, проходимый пузырем за время его существования, м; σ — поверхностное натяжение на границе между расплавом и флюидом, н/м; $\eta^{\text{ж}}$ — вязкость среды (расплава), н · сек/м²; $\eta^{\text{г}}$ — вязкость дисперсионной фазы (флюида), н · сек/м²; D — коэффициент молекулярной диффузии, м²/сек; $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}, P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ — парциальное давление воды во флюиде

500 бар оно меняется незначительно и составляет для разных расплавов от $(4-5) \cdot 10^{-2}$ до 10^{-1} н/м [29, 30]. Для ориентировочного расчета примем $\sigma = 10^{-1}$ н/м (кг/сек²), $\Delta\rho = 2000$ кг/м³.

Для расчетов размеров сопел может быть использована зависимость между удельной проницаемостью породы (L), ее эффективной пористостью (n) и средним диаметром пор d_0 согласно "модели из прямых капилляров" [24, с. 20]:

$$L = \frac{n \cdot d_0^2}{32}.$$

Отсюда при значениях $L \approx 10^{-5}$ мд = 10^{-20} м² и $n \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ находим, что $d_0 = (5-15) \cdot 10^{-9}$ м. Тогда диаметр пузырей при барботажном режиме будет $(5-7) \cdot 10^{-5}$ м.

Легко показать, что и при струйном режиме диаметр образующихся пузырей (при принятых расходах и размерах (и числе) пор) будет иметь близкие порядки.

Более вероятным представляется, что флюид в камеру поступает не через поры, а по трещинам и разломам, являющимся концентраторами потоков и проводниками растворов. При размере трещин $10^{-4} - 10^{-2}$ м следует ожидать, что размер формируемых пузырей составляет $(1,4-6) \cdot 10^{-3}$ м. К сожалению, у нас недостаточно данных, чтобы представить себе дальнейшее поведение этих пузырей (будут ли они объединяться, как быстро, до каких размеров). Это в значительной мере зависит от гидродинамических условий, которые нам неизвестны. Поэтому далее будем рассматривать движение пузырей, размер которых несколько перекрывает указанный интервал: $r \leq 10^{-2}$ м.

Скорость пузырей в магматическом расплаве, имеющих интересующие нас размеры (r до 1 см). Особенность движения пузыря по сравнению с твердой сферой состоит во внутренней циркуляции в нем, благодаря чему уменьшается сопротивление и увеличивается скорость движения. Известно, что при малых значениях критерия Рейнольдса ($Re < 1$) для капли применимо уравнение Стокса-Навье:

$$V_t = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot d^2}{18\eta^{\text{ж}}} \cdot \left(\frac{1 + \eta^{\text{г}}/\eta^{\text{ж}}}{2/3 + \eta^{\text{г}}/\eta^{\text{ж}}} \right). \quad (2)$$

Первая дробь представляет собой выражение для твердых сфер, а дробь в скобках — поправку на внутреннюю циркуляцию. Расчет показывает, что (при $d = 10^{-2}$ м) $Re < 1$ обеспечивается при значениях вязкости среды выше $0,6 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ (6 пз). Таким образом, это уравнение применимо практически ко всем магматическим расплавам (данные об их вязкости см. в [13, 27, 22]). Учитывая, что вязкость флюида на много порядков ниже, чем вязкость силикатного расплава, поправку на внутреннюю циркуляцию можно считать равной 1,5 и для расчета скорости движения пузыря пользоваться выражением:

$$V_t = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot d^2}{12\eta^{\text{ж}}} = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot r^2}{3\eta^{\text{ж}}}. \quad (3)$$

Окончание сноски

и расплаве, бар; $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$, $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ — концентрация воды во флюиде и расплаве, мольная доля; $\Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ — градиент концентрации воды в расплаве между поверхностью пузыря и массой расплава; K — коэффициент массопереноса, кмоль/м² · сек. (кмоль/м³) (кмоль/м³ — единица движущей силы); $N = N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{сил}}$ — общий массовый поток вещества из пузыря, равный сумме потоков воды и силиката, кмоль/м² · сек; Re — критерий Рейнольдса, $Re = d \cdot V_t \cdot \rho^{\text{ж}}/\eta^{\text{ж}}$ (безразмерный); Sh — критерий Шервуда, $Sh = 2K \cdot r/D$ (безразмерный); Pe — критерий Пекле, $Pe = Re\eta/\rho \cdot D$ (безразмерный).

Массообмен и определение потока вещества из пузыря в магму. При рассмотрении процесса растворения движущегося пузыря флюида в магме целесообразно опереться на богатый опыт химической технологии, где подобные задачи исследуются в теории жидкостной экстракции. Мы здесь используем некоторые решения и эмпирические зависимости, найденные для случая растворения жидкой капли в жидкой среде [26]. Р. Трейбал проиллюстрировал на примере метилэтилкетона в воде [26, с. 187, 214], что движущаяся капля обменивается веществом со средой примерно в 300 раз быстрее, чем неподвижная. Это вызвано тем, что при движении капли в ней осуществляется циркуляция, а в сплошной среде постоянно поддерживается высокий градиент концентраций растворяющегося вещества. Интересно оценить, как велик эффект "движения" в случае вязких магматических расплавов.

Заметим, что одновременно с водой из пузыря диффундируют и растворенные силикаты, причем так, что раствор все время остается насыщенным по отношению к силикатному расплаву, т.е.:

$$N = N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{сил}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\Gamma}} .$$

Поток воды из пузыря в расплав может быть выражен через коэффициент массопереноса и градиент концентраций:

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot c^{\text{ж}} \cdot \Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} . \quad (4)$$

Связь K с коэффициентом молекулярной диффузии выражается критерием Шервуда, и коэффициент массопереноса находим из следующего выражения:

$$K = \frac{Sh \cdot D}{2 \cdot r} . \quad (5)$$

Критерий Шервуда в свою очередь может быть найден из значения критерия Пекле. Для больших значений Pe (что соответствует нашему случаю) связь между ними выражается следующим образом:

$$Sh = 1,13\sqrt{Pe} = 1,13\sqrt{\frac{2rV_t}{D}} . \quad (6)$$

Проведя соответствующие подстановки, получаем выражение для потока вещества из пузыря:

$$N = N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{сил}} = \frac{0,461 \cdot c^{\text{ж}} \cdot \Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\Gamma}} \cdot \sqrt{\frac{\Delta\rho \cdot D \cdot g \cdot r}{\eta^{\text{ж}}}} = A \cdot \sqrt{r} , \quad (7)$$

$$\text{где } A = \frac{0,461 \cdot c^{\text{ж}} \cdot \Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\Gamma}} \sqrt{\frac{\Delta\rho \cdot D \cdot g}{\eta^{\text{ж}}}} .$$

Нахождение времени полного растворения пузыря. Изменением радиуса пузыря в связи с изменением давления по мере всплывания мы пренебрегли (приводимые ниже результаты для ненасыщенного водой расплава показывают правомерность такого приема, так как, растворяясь в расплаве, пузырь проходит сравнительно небольшой путь). Изменение массы пузыря m во времени может быть выражено следующим образом:

$$(N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{сил}}) \cdot 4\pi \cdot r^2 = - \frac{dm}{dt} , \quad (8)$$

где $r = f(\tau)$; знак минус указывает на уменьшение массы пузыря. Учитывая, что

$$dm = \frac{\rho^{\Gamma} \cdot dV}{M^{\Gamma}} = \frac{\rho^{\Gamma}}{M^{\Gamma}} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr , \quad (9)$$

подставляя это значение в уравнение (8) и интегрируя его, получаем:

$$\tau_p = \frac{2\rho^\Gamma}{M^\Gamma \cdot A} \cdot \sqrt{r} = B \cdot \sqrt{r}, \quad (10)$$

$$\text{где } B = \frac{4,338 \cdot \rho^\Gamma \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma}{M^\Gamma \cdot c^{\text{ж}} \cdot \Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}} \sqrt{\frac{\eta^{\text{ж}}}{\Delta\rho \cdot g \cdot D}}$$

Путь S , проходимый пузырем за время его существования, находим следующим образом:

$$S = \int_0^{\tau_p} V_t \cdot d\tau. \quad (11)$$

Заменяя согласно уравнению (10) переменную τ на r и подставляя значение V_t , получаем:

$$S = \int_r^0 \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot r^2 \cdot 0,5 \cdot B \cdot r^{-0,5} \cdot dr}{3\eta^{\text{ж}}} = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot B \cdot r^{2,5}}{15\eta^{\text{ж}}} = E \cdot r^{2,5}, \quad (12)$$

$$\text{где } E = \frac{0,2892 \cdot \rho^\Gamma \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}^\Gamma}{M^\Gamma \cdot c^{\text{ж}} \cdot \Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}} \cdot \sqrt{\frac{g \cdot \Delta\rho}{D \cdot \eta^{\text{ж}}}}$$

При рассмотрении уравнений (7), (10), (12) привлекает внимание тот факт, что величины N , τ_p , S являются функциями радиуса пузыря и ряда физико-химических свойств расплава и флюида. При заданных термодинамических условиях (и, следовательно, при постоянстве этих свойств) комплексные выражения, включающие значения свойств, становятся некими коэффициентами пропорциональности A , B , E . Они отражают влияние различных физико-химических свойств расплава при соответствующих параметрах на ту или иную величину, а по физическому смыслу величины A , B , E являются соответственно величинами потока, времени, пути при единичном радиусе ($r = 1$ м). Таким образом, в общем виде найдены искомые величины, характеризующие поведение пузырей водного флюида в насыщенном магме.

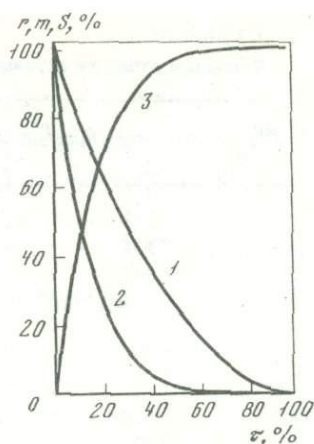
Естественно, что массообмен идет неравномерно во время существования пузыря, так как при этом меняется величина его поверхности. Вследствие того, что B и E являются коэффициентами пропорциональности, относительные изменения радиуса пузыря (и, следовательно, объема и массы) от времени, так же как и длины пройденного пути от времени, сохраняются постоянными для произвольных T - P условий существования системы. Эти функции графически представлены на рис. 1. Видим, что со временем растворение пузыря (уменьшение его массы) замедляется. Так, например, за первые $0,5\tau_p$ диаметр уменьшается примерно на 75%, растворяется около 98% массы пузыря, а проходит пузырь более 97% всего пути. Наиболее активное растворение идет в начальный период.

Движение пузырей в насыщенном водой расплаве. Пузыри водной фазы, как отмечено ранее, проходят через всю толщу расплава. В этом случае обмен магмы с движущимися пузырями компонентом i описывается уравнением, подобным (7):

$$N_i = 0,461 \cdot c^{\text{ж}} \cdot \Delta X_i^{\text{ж}} \sqrt{\frac{\Delta\rho \cdot g \cdot D_i}{\eta^{\text{ж}}}} \cdot \sqrt{r}. \quad (13)$$

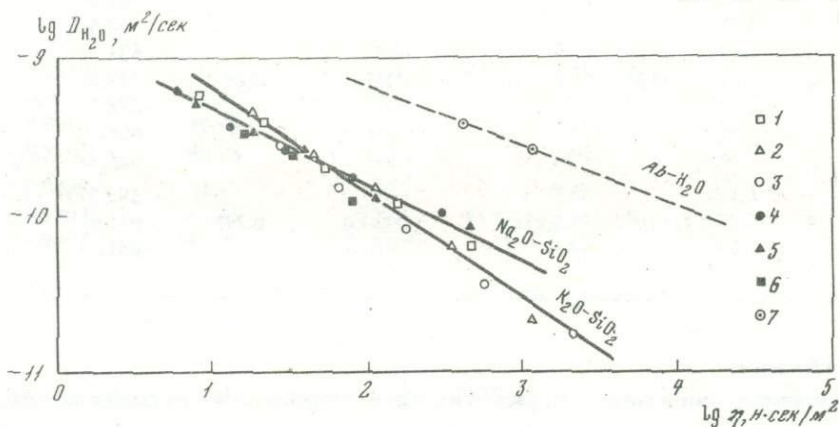
Заметим, что величина потока пропорциональна ΔX_i . Если изменением объема и плотности флюида во времени при растворении в расплаве i можно пренебречь (а это оправдано, например, при малых $\Delta X_i \approx 0,01$ мол. дол.), и так как поток N_i при $\Delta X_i = \text{const}$ постоянен, то можно утверждать, что X_i^Γ меняется линейно. Следовательно, и N_i во времени меняется линейно от $N_i^\Gamma = \text{max}$ в начальный момент

Р и с. 1. Относительное изменение радиуса (1), массы пузыря (2) и пройденного им пути (3) в зависимости от времени перемещения его в расплаве. Величины r , m — в % от исходного значения; S , τ — в % от S_p и τ_p



Р и с. 2. Зависимость коэффициента диффузии от вязкости для расплавов следующих составов (в мол.%)

1 — $K_2O - 29,1, SiO_2 - 70,9$; 2 — $K_2O - 23,2, SiO_2 - 76,8$;
3 — $K_2O - 19,9, SiO_2 - 80,1$; 4 — $Na_2O - 27,2, SiO_2 - 72,8$;
5 — $Na_2O - 24,9, SiO_2 - 75,1$; 6 — $Na_2O - 20,2, SiO_2 - 79,8$;
7 — $Ab \sim 94,1, H_2O \sim 5,9$



до $N_i = 0$ в момент установления равновесия. Поэтому время установления равновесной концентрации может быть найдено следующим образом:

$$\tau_p = \frac{\Delta m_i}{4\pi r^2 \cdot \frac{N_i \max}{2}} = \frac{\Delta m_i}{2\pi r^2 \cdot N_i \max} \quad (14)$$

Здесь Δm_i — избыточное против равновесного количества компонента i в пузыре: $\Delta m_i = 4/3\pi \cdot r^3 \cdot c^r \Delta X_i^r$. Далее, используя уравнение (3), находим путь (S_p), проходимый пузырем за время τ_p :

$$S_p = V_i \cdot \tau_p \quad (15)$$

Теперь оценим величину потока, а также S и τ для конкретных условий, близких к условиям существования гранитных магм. Расчеты проделаны при следующих исходных данных и предположениях. Вязкость гранита взята по данным [22], плотность водного флюида найдена по аддитивности, для чего использовали данные по H_2O , приведенные в [25], а мольный объем силикатной части был принят $27,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (как для сухого гранита). Для простоты расчета содержание силиката во флюиде (в вес. %) принимали численно равным P_{H_2O} (в кбар). По данным [25] (например, для санидина) это довольно близко соответствует истине. Плотность гранитного водусодержащего расплава также находили по аддитивности, причем парциальный мольный объем воды принят как объем 1 г-атом кислорода в силикатах — $13,5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Концентрацию H_2O принимали по данным [13]. Коэффициент диффузии воды для разных условий найден путем экстраполяции данных для водно-альбитового расплава [5]. Соображения, позволяющие проводить экстраполяцию, изложены ниже.

Т а б л и ц а 1

Исходные данные и результаты расчета параметров массообмена и движения пузыря водного

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$, кбар	η , н·сек/м ²	$D_{\text{H}_2\text{O}}$, м ² /сек	$\rho^{\text{ж}}$, кг/м ³	$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$, мол. дол.	$\rho^{\text{г}}$, кг/м ³	$\Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$, мол. дол.
1	$4,17 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	2286,5	0,13	277,9	0,01
					318,9	0,02
					359,9	0,03
					366,0	0,04
					432,0	0,05
					468,2	0,06
					494,4	0,07
2	$6,46 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	2259,6	0,18	468,2	0,01
					494,4	0,02
					531	0,03
					557,3	0,04
					578,5	0,05
					605,1	0,06
					626,2	0,07
3	$2,51 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	2234,0	0,225	592,3	0,01
					615,5	0,02
					631,8	0,03

Т а б л и ц а 2

Исходные данные и результаты расчета параметров массообмена и движения пузыря водного

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$, кбар	η , н·сек/м ²	$D_{\text{H}_2\text{O}}$, м ² /сек	$\rho^{\text{ж}}$, кг/м ³	$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$, мол. дол.	$\rho^{\text{г}}$, кг/м ³	$\Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$, мол. дол.
1	$1,78 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	2292,7	0,118	217,4	0,01
					258,4	0,02
					294,4	0,03
					325,5	0,04
					356,7	0,05
					382,7	0,06
					414,0	0,07
2	$3,55 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	2271,6	0,158	356,7	0,01
					382,7	0,02
					414,0	0,03
					429,8	0,04
					440,4	0,05
					456,2	0,06
					466,9	0,07
3	$1,44 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^{-10}$	2239,8	0,215	461,7	0,01
					477,6	0,02
					488,3	0,03

Анализ многочисленных данных по вязкости и диффузии H_2O в различных по составу расплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [20] показывает, что $\lg D_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\lg \eta$ в первом приближении находятся в линейной зависимости, причем зависимость эта в данной системе единая для расплавов с разным содержанием R_2O и для разных температур (рис. 2). В кварцевом стекле также наблюдаем линейную зависимость, но с иным наклоном. Очевидно, воспользовавшись этим

флюида в гранитном расплаве при температуре 800°C

$X_{H_2O}^Г$, мол. дол.	$c^Ж$, кмоль/м ³	$A \cdot 10^6$, кмоль/м ^{2,5} сек	$B \cdot 10^{-6}$, сек/м ^{0,5}	V , сутки/м ^{0,5}	$E \cdot 10^{-6}$, 1/м ^{1,5}
0,9966	39,0	1,00	30,58	353,9	0,96
0,9960	39,1	1,99	17,64	204,2	0,54
0,9955	39,2	2,96	13,35	154,5	0,40
0,9949	39,32	3,95	10,16	117,6	0,31
0,9943	39,45	4,87	9,71	112,3	0,28
0,9938	39,55	5,81	8,81	101,9	0,25
0,9932	39,65	6,75	7,99	92,4	0,22
0,9938	40,1	3,50	14,62	169,2	2,65
0,9932	40,2	6,97	7,74	89,6	1,39
0,9925	40,3	10,38	5,57	64,5	0,97
0,9919	40,4	13,78	4,39	50,9	0,76
0,9913	40,55	17,19	3,61	41,7	0,62
0,9905	40,65	20,53	3,19	36,9	0,53
0,9900	40,78	23,89	2,83	32,7	0,47
0,9909	41,11	6,51	9,88	114,3	4,22
0,9903	41,25	12,97	5,14	59,5	2,16
0,9897	41,36	19,42	3,52	40,7	1,47

флюида в гранитном расплаве при температуре 1000°C

$X_{H_2O}^Г$, мол. дол.	$c^Ж$, кмоль/м ³	$A \cdot 10^6$, кмоль/м ^{2,5} сек	$B \cdot 10^{-6}$, сек/м ^{0,5}	V , сутки/м ^{0,5}	$E \cdot 10^{-6}$, 1/м ^{1,5}
0,9966	38,75	8,58	2,79	32,3	2,11
0,9958	38,85	17,05	1,65	19,1	1,24
0,9951	38,97	25,44	1,26	14,6	0,93
0,9944	39,07	33,76	1,05	12,2	0,76
0,9938	39,17	42,00	0,93	10,8	0,66
0,9932	39,27	50,22	0,83	9,6	0,58
0,9926	39,40	58,34	0,77	8,9	0,53
0,9938	39,60	26,07	1,48	17,1	5,24
0,9932	39,70	51,94	0,80	9,2	2,78
0,9926	39,80	77,51	0,58	6,7	1,98
0,9921	39,92	103,26	0,45	5,2	1,63
0,9918	40,05	129,17	0,37	4,3	1,25
0,9914	40,15	154,78	0,31	3,6	1,07
0,9910	40,28	180,69	0,28	3,2	0,93
0,9911	40,85	48,63	1,03	11,9	8,32
0,9906	41,00	97,23	0,53	6,13	4,26
0,9903	41,15	145,97	0,36	4,16	2,89

свойством, можно провести экстраполяцию и получить данные для D_{H_2O} в гранитном расплаве. Учитывая близость свойств гранитного и альбитового расплавов в отношении растворимости воды [13], а также вязкости [27], можно использовать для экстраполяции наши данные по температурной зависимости D_{H_2O} в водно-альбитовом расплаве. Такая прямая приведена на рис. 2. С нее сняты значения D_{H_2O} , соответствующие тем или иным величинам вязкости гранитного расплава.

Таблица 3

Исходные данные и результаты расчета параметров массообмена и движения пузыря водного

$P_{H_2O}^*$, кбар	η , н*сек/м ²	D_{H_2O} , м ² /сек	ρ^* , кг/м ³	$X_{H_2O}^*$, мол. дол.	ρ^r , кг/м ³	$\Delta X_{H_2O}^*$, мол. дол.
1	$1,91 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	2297,3	0,109	182,2	0,01
					223,2	0,02
					254,2	0,03
					285,4	0,04
					306,3	0,05
					321,9	0,06
					337,6	0,07
2	$5,01 \cdot 10^1$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	2280,7	0,141	285,4	0,01
					306,3	0,02
					321,8	0,03
					337,6	0,04
					348,2	0,05
					358,7	0,06
					369,3	0,07
3	$1,99 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	2239,8	0,215	380,1	0,01
					390,6	0,02
					396,1	0,03

Далее для расчетов были взяты различные величины $\Delta X_{H_2O}^*$ (через 0,01 мол. дол. H_2O), т.е. по существу разные величины $P_{H_2O}^*$ при постоянном $P_{H_2O}^*$.

В табл. 1–3 приведены исходные данные и результаты расчета констант A , B , E для различных термодинамических условий. Ранее отмечено, что эти величины отражают влияние физико-химических свойств расплава и флюида соответственно на N , τ_p , S . Для нас более интересно оценить влияние не тех или иных свойств (это видно непосредственно из формул), а термодинамических условий существования системы (T , $P_{H_2O}^*$, $P_{H_2O}^*$), т.е. влияние изменения соответствующих параметров на свойства. Так, рост температуры снижает вязкость и повышает коэффициент диффузии, снижает ρ^r , т.е. увеличивает $\Delta\rho$. Рост парциального давления воды также снижает η и повышает D . Соотношение $P_{H_2O}^*$ и $P_{H_2O}^*$ обуславливает величину $\Delta X_{H_2O}^*$.

На рис. 3 показано влияние $P_{H_2O}^*$ и T на значения коэффициентов A , B , E (при $\Delta X_{H_2O}^* = 0,03$). Из графиков следует, что повышение температуры ведет к росту потока вещества и уменьшению времени растворения при увеличении проходимого пузырем пути. Аналогичным образом влияет и рост давления воды. По величинам A , B , E легко могут быть найдены N , S , τ_p для пузырей разного размера. В качестве примера на рис. 4–6 приведены такие данные для 800°C и $P_{H_2O}^* = 1$ кбар (достаточно характерные для гранитных магм параметры) в зависимости от радиуса пузыря в интересующей нас области $0-10^{-2}$ м.

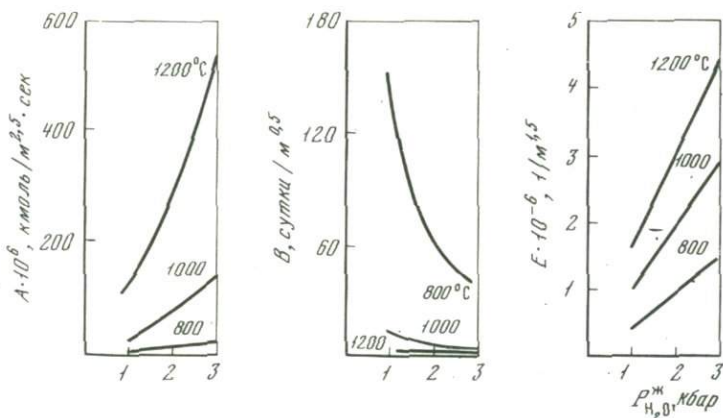
Рис. 4 и расчеты для других параметров показывают, что потоки могут достигать значительных величин ($10^{-7}-10^{-5}$ г/см². сек). Проведенный нами расчет для неподвижного пузыря при тех же параметрах и свойствах расплавов (схему его см. [26, с. 187]) показывает, что в случае движения массообмен на 2–2,5 порядка выше. Такой активный процесс растворения приводит к тому, что пузырь растворяется за довольно короткое время (от суток до месяца, см. рис. 5) и проходит при этом путь, исчисляемый всего единицами или десятками метров (см. рис. 6).

Таким образом, при попадании в ненасыщенный расплав водная фаза быстро растворяется. При этом неизбежно растворяются в магме (или выделяются из пузыря в твердом виде) и все остальные компоненты флюида. Следовательно, время насыщения гранитной магмы летучим зависит практически от величины

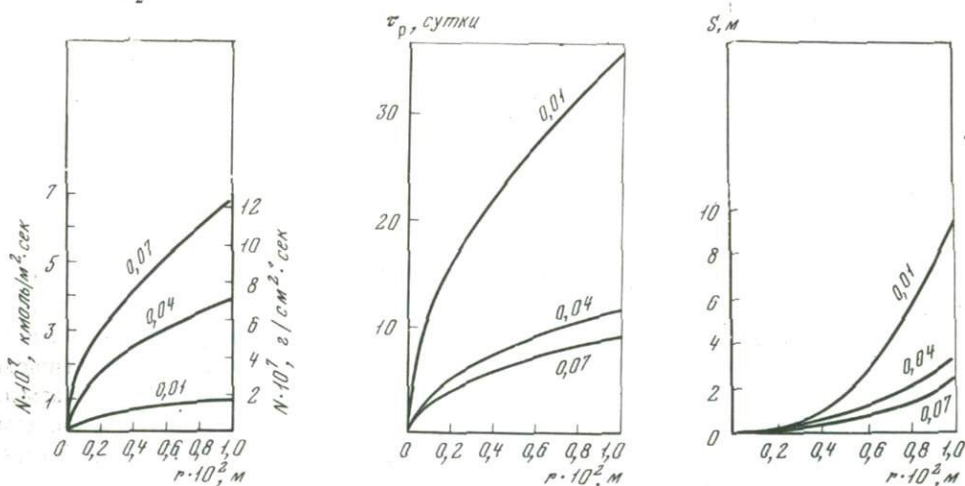
$X_{H_2O}^1$ мол. дол.	c^* , кмоль/м ³	$A \cdot 10^6$, кмоль/м ^{2,5} сек	$B \cdot 10^{-6}$, сек/м ^{0,5}	V , сутки/м ^{0,5}	$E \cdot 10^6$, 1/м ^{1,5}
0,9963	38,6	40,39	0,49	5,67	3,56
0,9955	38,7	80,27	0,30	3,47	2,16
0,9947	38,8	119,9	0,23	2,66	1,62
0,9939	38,9	159,2	0,19	2,26	1,35
0,9933	39,0	198,6	0,17	1,94	1,15
0,9929	39,1	238,1	0,15	1,71	0,99
0,9925	39,2	277,5	0,13	1,53	0,89
0,9939	39,2	99,1	0,31	3,62	8,15
0,9933	39,3	197,9	0,17	1,94	4,32
0,9929	39,4	296,6	0,12	1,36	3,01
0,9925	39,5	395,0	0,093	1,07	2,35
0,9922	39,63	494,2	0,077	0,89	1,93
0,9919	39,75	593,4	0,066	0,76	1,64
0,9916	39,85	692,5	0,058	0,67	1,44
0,9911	40,85	190,9	0,216	2,50	13,18
0,9908	41,00	382,0	0,111	1,28	6,72
0,9904	41,15	573,0	0,075	0,87	4,53

потока глубинного флюида. Расчет показывает, например, что для очага, имеющего радиус и высоту 1 км, $P_{H_2O}^* = 1$ кбар при $\Delta X_{H_2O}^* = 0,01$ мол. дол.; при глубинном потоке воды 10^{-7} г/см². сек насыщение произойдет примерно за 200 лет. Отсюда следует, что практически все гранитные магмы равновесны с флюидом в отношении воды (и, вероятно, вообще летучих компонентов). Даже магмы, сформировавшиеся в условиях равновесия с относительно маловодным флюидом и попадающие затем в контакт с флюидом, имеющим более высокое P_{H_2O} , быстро приходят к равновесию.

Рассмотрим поведение различных компонентов, растворенных во флюиде при движении пузыря в насыщенном расплаве. Согласно уравнению (13), их потоки будут отличаться лишь из-за различий в величине D_i (при $\Delta X_i = \text{const}$). Если, например, полагать, что D_{R_2O} и D_{RO} , а также D_{R_2O} и D_{RO_2} различаются соответственно на 2 и на 4 порядка (именно такие данные сейчас получены нами для водусодержащего альбита), то время установления равновесия флюидной фазы с расплавом по этим компонентам будет отличаться на 1 и 2 порядка. Оценим время установления равновесия τ_p и путь, проходимый за это время пузырем при следующих условиях: гранитная магма; $T = 800^\circ\text{C}$; $P_{H_2O}^* = 1$ кбар; $r = 0,01$ м; $\Delta X_i^* = 0,01$ мол. дол.; $\Delta X_i^f = 0,01$ мол. дол.; $\eta = 4,17 \cdot 10^4$ н.сек/м². Примем коэффициенты диффузии щелочных окислов равными D_{H_2O} [5], а для окислов типа RO и RO₂ — соответственно на 2 и 4 порядка ниже. Изменением размера пузыря при расчете пренебрегаем. По формулам (14) и (15) получаем соответственно: $\tau_p = 10, 100, 1000$ час; $S_p = 0,58, 5,8, 58$ м. Следовательно, в пузырях водной фазы, проходящих через насыщенный летучими газами, равновесное с расплавом распределение компонентов устанавливается для различных компонентов на разных горизонтах. По щелочам равновесие наступает очень быстро, на коротком участке пути, у самой подошвы камеры, а по RO и RO₂ компонентам (при той же ΔX_i) для этого требуются десятки (сотни?) метров. Если учесть при этом, что элементарный конвективный поток имеет мощность, измеряемую единицами метров, то именно сочетанием конвекции и пузырей может быть объяснено регулирование химических потенциалов ВПК в магмах. Действительно, в таком случае успевает выравняться лишь потенциал R₂O, а пузыри с далеко еще неравновесной концент-



Р и с. 3. Влияние температуры и парциального давления воды на значение коэффициента A , B , E (при $\Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} = 0,03$)



Р и с. 4. Зависимость величины массового потока из пузыря от радиуса последнего и от величины $\Delta X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ (цифры у кривых) для гранитного расплава при 800°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

Р и с. 5. Зависимость времени жизни пузыря в гранитном расплаве ($T = 800^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар) от радиуса пузыря при различных $\Delta X_{\text{H}_2\text{O}}$ (цифры у кривых)

Р и с. 6. Зависимость пути, проходимого за время жизни пузыря, от радиуса и величины $\Delta X_{\text{H}_2\text{O}}$ (цифры у кривых). Расплав гранита при 800°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

рацией RO и RO_2 могут быть перенесены конвективными потоками к кровле камеры. Можно думать, что конвективные потоки являются причиной выравнивания состава в магматической камере, а наличие и перемещение пузырей – причиной регулирования потенциалов ВПК. В этом случае поток пузырей флюида переносит и другие компоненты, но активно регулирует потенциал лишь наиболее подвижных, успевающих прийти к равновесию. Отмечая, что инфильтрационная гипотеза дает хорошее объяснение закономерностям гранитизации, Д.С. Коржинский предлагал для наглядности представлять сквозьмагматические растворы в виде пузырей раствора, хотя на глубине они и отсутствуют [16]. В настоящее время (см. [18]) он склонен считать, что перенос флюидов осуществляется в виде потока пузырей. Вряд ли есть основания утверждать, что на глубине отсутствуют пузыри. Приведенный выше элементарный расчет показывает, что диффузионный поток в расплаве в районе сопла, которым может служить пора (или разлом в породах), меньше того потока, который поступает через сечение сопла. В результате неизбежно появ-

ление пузырей флюидной фазы в расплаве. По-видимому, также нет оснований утверждать существование каких-то специфических механизмов транспорта растворов через магму, не охватываемых сочетанием молекулярной диффузии с конвекцией и перемещением флюидной фазы.

Что касается усиления массообмена вследствие движения (поддержания градиентов концентраций), то найденные в этой работе значения в количественном отношении хорошо согласуются с аналогичным эффектом активизации обмена магмы с вмещающей породой благодаря конвекции граничного слоя [12, 32]. В этих же работах было показано, что массообмен увеличивается на 2–3 порядка по сравнению с молекулярной диффузией.

Очевидно, не следует противопоставлять перенос вещества водной фазой и конвекцией или пытаться выяснить преимущественное значение того или иного механизма. Каждый из них не только более активно, чем молекулярная диффузия, осуществляет перенос вещества в магматической камере, но и усиливает работу второго механизма. Так, например, вследствие поступления водной фазы в расплав и снижения за счет этого средней плотности придонных слоев магмы должна существенно увеличиваться конвекция. В то же время скорость перемещения водной фазы по вертикали камеры является суммой скоростей конвективного потока и относительной скорости пузыря в потоке.

В заключение необходимо отметить, что приведенные расчеты выполнены для случая водной фазы и гранитных магм. Однако мы не видим каких-либо принципиальных ограничений для применения расчетных формул к более сложным флюидам и к расплавам иного состава. Очевидно также, что для всех случаев применимо утверждение о потоке глубинных флюидов через магму именно в форме потока пузырей. Эта форма позволяет осуществлять не только перенос воды (CO_2 и др.) через магму, но и обеспечивает массообмен прочими компонентами между флюидом и расплавом, на 2–3 порядка более активный, чем обусловленный только молекулярной диффузией компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Показана неизбежность образования пузырей в магме при наличии потока водного флюида глубинного происхождения.

2. Пузыри водной фазы в магме всплывают со скоростью, в 1,5 раза большей, чем это следовало бы по формуле Стокса для перемещения твердых сфер.

3. Массообмен движущегося пузыря на 2–3 порядка выше, чем неподвижного в тех же T - P условиях.

4. Для условий ненасыщенной водной гранитной магмы рассчитано время жизни водного пузыря и путь, проходимый при этом. Невысокие значения этих параметров в сочетании с конвекцией показывают, что в этом случае гранитная магма должна быстро прийти к насыщению.

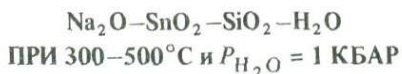
5. Для условий насыщенной водой гранитной магмы рассчитаны время и путь, необходимые для установления равновесия по компонентам с различными коэффициентами диффузии. Показано, что по щелочам равновесие устанавливается на расстоянии, на 1–2 порядка меньшем, чем по компонентам типа RO и RO_2 . Последние, вероятно, выносятся с пузырями к кровле камеры конвективными потоками, так и не успев прийти в равновесие с магмой. Этим может быть объяснено вполне подвижное поведение в магматических процессах щелочей и воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Апродов В.А.* Неотектоника, вулканические провинции и великие сейсмические пояса. М., "Мир", 1965.
2. *Бейли Д.* Генерация магмы. — В кн.: Механизм интрузий магмы. М., "Мир", 1972.
3. *Бернем К.В.* Гидротермальные флюиды магматической стадии. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., "Мир", 1970.
4. *Велинский В.В.* Дегазация вещества верхней мантии как основной фактор магмообразования. — Геол. и геофиз., 1970, № 1.
5. *Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б.* Диффузия воды и щелочей в водно-альби-

- товом расплаве. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VI, М., "Наука", 1977.
6. Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б., Ступакова Г.Д. Исследование диффузии воды в водноальбитовом расплаве при $P_{H_2O} = 1000$ атм. — Тезисы докл. на 9 Всес. сов. по экспер. и техн. минералогии и петрографии. Иркутск, 1973.
 7. Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б., Ступакова Г.Д. Методика определения коэффициента диффузии воды в магматических расплавах при высоких давлениях и температурах. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. V, М., "Наука", 1975.
 8. Дударев А.Н., Кудрявцев В.А., Меламед В.Г., Шаранов В.Н. Теплообмен в магматогенных процессах. Новосибирск, "Наука", 1972.
 9. Калинин А.С., Шаранов В.Н., Васильева Э.Н. О динамике конвективного плавления пород коры в зонах глубинных разломов. — Геол. и геофиз., 1976, № 2.
 10. Кадик А.А. Отделение воды от магм в процессе их движения к поверхности земли. — Докл. на I Междун. геохим. конгр. "Магматические процессы т. 1. М., "Наука", 1972.
 11. Кадик А.А., Луканин О.А. Зависимость дегазации магм от условий массопереноса в вулканическом очаге. — Геохимия, 1974, № 5.
 12. Кадик А.А., Хитаров Н.И. Роль естественной конвекции в переносе магматического тепла и вещества. — Геохимия, 1968, № 6.
 13. Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М., "Наука", 1971.
 14. Кафаров В.В. Основы массопереноса. М., "Высшая школа", 1972.
 15. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1952, № 2.
 16. Коржинский Д.С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией. — В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1955.
 17. Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность при магматических процессах. — Тр. Междун. геол. конгресса. М., 1960.
 18. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие магмы с трансмагматическими флюидами. — В кн.: Геохимия, минералогия, петрология. Доклады сов. геологов на XXV сессии МГК. М., "Наука", 1976.
 19. Кузнецов Ю.А. Главные типы магматических формаций. М., "Недра", 1964.
 20. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1. Л., "Наука", 1973.
 21. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Происхождение и эволюция трансмагматических и метаморфических флюидов. — Докл. на I Междун. геохим. конгр. "Метаморфизм и метасоматоз", т. III, кн. 1. М., "Наука", 1972.
 22. Персигов Э.С. Вязкость водонасыщенных гранитных расплавов при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Проблемы физики процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск, "Наука", 1976.
 23. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М., "Наука", 1973.
 24. Пэк А.А. О динамике ювенильных растворов. М., "Наука", 1968.
 25. Справочник физических констант горных пород. Под ред. Кларка. М., "Мир", 1969.
 26. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М., "Химия", 1966.
 27. 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.
 28. Шаранов В.Н., Голубев В.С. Динамика взаимодействия магмы с породами. Новосибирск, "Наука", 1976.
 29. Эпельбаум М.Б., Салова Т.П. Поверхностное натяжение на границе различных силикатных расплавов и равновесных с ними водных растворов при давлениях до 1000 атм. — В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. Тбилиси, 1974.
 30. Эпельбаум М.Б., Салова Т.П., Бабашов И.В. Поверхностное натяжение кислых магматических расплавов при высоких параметрах. — Геохимия, 1973, № 3.
 31. Matsuo S. The behavior of volatiles in magma. — J. Earth Nagoya Univ., 1961, 9, N 1.
 32. Shaw H.R. Diffusion of H_2O in granite liquids. Geochemical transport and kinetics. — Carnegie Inst. Wash., 1974, Year Book, 73.
 33. Verhoogen J. Mechanism of ash formation. — Amer. J. Sci., 1951, 249, N 10.

ФАЗЫ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ



В оловоносных пегматитах, касситерит-кварцевых и касситерит-силикатно-сульфидных месторождениях главная масса касситерита отложилась совместно с кварцем. В тесном парагенезисе с ними выделялись и многие силикаты щелочных металлов: альбит, адуляр, микроклин, мусковит, лепидолит, циннвальдит и др. Их соотношения с касситеритом обычно довольно сложные вследствие многостадийности минералообразования. При отложении касситерита, кварца и щелочных силикатов из растворов одной стадии наиболее часто наблюдается такая последовательность их выделения: щелочные силикаты типа альбита и адуляра → касситерит + кварц → Na-, K- или Li-слюды. Вследствие этого в рудах пегматитовых и касситерит-кварцевых месторождений часто формируются крупные идиоморфные выделения SnO_2 в миароловых пустотках альбита или адуляра или его клиновидные кристаллы, отложившиеся в трещинах спайности и межзерновых пространствах этих минералов. Нередко в пегматитах и миароловых пустотках гранитов развиты шетки касситерита, нарощего на альбит или адуляр. Кварц может выделяться раньше касситерита, одновременно с ним или завершать минералообразование данной стадии. Na-, K- и Li-слюды возникают либо одновременно с касситеритом, в частности в грейзенах, зальбандах кварцевых жил и центральных зонах пегматитовых тел, либо несколько позднее SnO_2 . В последнем случае слюда проникает по трещинкам в SnO_2 , или ее скопления отлагаются в пустотах и друзовых полостях мономинеральных выделений касситерита (рис. 1, вкл.). Обычно также массовое замещение ранних щелочных силикатов (альбита, адуляра и др.) агрегатом касситерита и слюды. Описанные взаимоотношения минералов показывают, что главная масса касситерита отлагалась из растворов на фоне их понижающейся щелочности. Изучая систему $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{HCl}$ при 300–500°C, мы установили, что перенос и отложение олова в кремнекислых растворах могут осуществляться в виде как хлоридных, так и своеобразных Sn-силикатных комплексов с эмпирической формулой типа $\text{Sn}_3\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это соединение стабильно только при температуре выше 280°C. При более низкой температуре оно разлагается на $\text{SnO}_2 + \alpha$ -кварц [5].

До постановки настоящих исследований вопрос о формах нахождения олова в щелочных кремнекислых растворах и о составе образующихся из них соединений оставался не изученным, что и побудило нас провести исследование системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 300–700°C, так как именно в этом температурном интервале формировались оловоносные пегматиты, а также месторождения касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-сульфидной формаций. В настоящем сообщении изложены результаты исследований фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ только в трех изотермических сечениях (300, 400 и 500°C) при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ

При изучении системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в качестве исходных компонентов служили SnO_2 (марки ОСЧ), аморфная SiO_2 (марки ОСЧ) и NaOH. Шихту, состоящую из смеси SnO_2 и SiO_2 в определенных соотношениях (SnO_2 : SiO_2 от 98 : 2 до 2 : 98 мол. дол.), готовили механическим путем, т.е. истиранием в

халцедоновой ступке под слоем ацетона или спирта во избежание частичного распыления SiO_2 . Отдельные серии опытов мы проводили при постоянной ионной силе растворов, которая задавалась NaCl .

Исходную шихту и раствор определенной концентрации NaOH или $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ загружали в серебряные ампулы, которые герметизировали плазменной сваркой на установке МПС-4. Серию таких ампул (по 3–5 штук) помещали в автоклавы из сплава ЭИ-437Б, которые нагревали до заданной температуры в печах сопротивления. Все опыты проведены в безградиентных условиях. Температуру на обмотке печей регулировали приборами ВРТ-3 и регистрировали потенциометром КСП-4. Точность поддержания температуры во время опытов $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление в ампулах оценивали по коэффициенту заполнения с учетом поправок на растворенный электролит (NaOH или NaCl) с точностью ± 50 атм.

Время, необходимое для достижения равновесия в системе, определяли эмпирически по неизменности составов твердых фаз и содержания компонентов в равновесных с ними растворах при различных экспозициях опытов для смесей с одним и тем же соотношением $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$. В опытах при 300°C равновесие достигалось только за 90–100 суток, при 400°C – за 20–35 суток, а при 500°C – за 18–20 суток. После опытов автоклавы с ампулами охлаждали холодной водой до комнатной температуры за 8–10 мин. Растворы, содержащиеся в ампулах, сразу после вскрытия автоклавов анализировали на SnO_2 и SiO_2 . Концентрацию Na в них определяли на пламенном фотометре. Твердые фазы изучали под микроскопом, затем диагностировали на дифрактометре ДРОН и рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 "Cameca". Для всех синтетических фаз были получены ИК-спектры.

При определении малых количеств олова в щелочных кремнекислых растворах мы пользовались двумя методиками [7, 3]. Первая методика основана на фотокolorиметрическом измерении интенсивности оранжевой окраски коллоидного комплекса $\text{Sn}(\text{IV})$ с фенилфлюороном. Для отделения олова от кремнекислоты была использована способность $\text{Sn}(\text{IV})$ сорбироваться анионообменными смолами.

Ионообменной смолой служил анионит АВ-17, который истирали в фарфоровой ступке до 0,1 мм и заливали водой для набухания. После отмучивания в воде его помещали в колонку диаметром 0,7–0,8 см, промывали раствором 2N HCl для удаления из него железа и использовали для сорбирования $\text{Sn}(\text{IV})$. При десорбции олова серной кислотой анионит регенерируется и после дополнительной промывки 2N HCl (30–40 мм) может снова использоваться. Однако многократное использование анионита приводит к его уплотнению и, как следствие, к снижению скорости протекания раствора. Поэтому анионит АВ-17 подлежит периодической замене в колонках. Ход анализа по данной методике следующий.

К закалочным растворам, после отделения от них твердых фаз, добавляли концентрированную HCl в таком количестве, чтобы они соответствовали 2–2,5 N по HCl , но в объеме, не превышающем 100 мл. Затем раствор пропускали через колонку с анионитом АВ-17 со скоростью 100–110 мл/час. При этом $\text{Sn}(\text{IV})$ отделяется от SiO_2 . Анионит промывали 50 мл 2,5 N HCl и дистиллированной водой до нейтральной реакции выходящего раствора. Десорбцию $\text{Sn}(\text{IV})$ осуществляли пропусканием через колонку разбавленной H_2SO_4 (133 мл кислоты на 867 мл H_2O) со скоростью 150 мл/час. Фильтрат собирали в мерную колбу емкостью 250 мл и доводили до метки дистиллированной H_2O . Из мерной колбы отбирали аликвоту (5 мл), которую переносили в колбу емкостью 25 мл. К ней приливали 0,8 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 2,5 мл 0,5%-ного раствора желатины. После тщательного перемешивания сюда же добавляли 5 мл 0,03%-ного спиртового раствора фенилфлюорона, раствор доводили водой до метки, перемешивали и выдерживали при комнатной температуре не менее 1 час.

Содержание олова в этом растворе находили по калибровочному графику, который строился по серии стандартных растворов, приготовленных параллельно с исследуемыми растворами. Оптическую плотность растворов измеряли на фотокolorиметре ФЭК-60 со светофильтром № 4. При колориметрическом опреде-

лении олова на окраску раствора существенно влияют его кислотность и время выдержки. Снижение кислотности раствора влечет за собой увеличение интенсивности окраски. Точно так же интенсивность окраски растворов увеличивается при стоянии раствора более 1 час (при выдержке до 2,5 час она возрастает незначительно). Описанный метод анализа позволяет определять до 0,08 г/мл олова с точностью $\pm 10\%$ в сильно- и умереннокислых растворах с pH 0,5–5,5.

Для определения олова в слабощелочных растворах ($\leq 0,01 N$ NaOH) мы использовали методику, предложенную А.П. Клинцовой [3], сущность которой заключается в следующем. Олово, отделенное от других элементов анионитом АВ-17, в дальнейшем экстрагируется толуолом из 4,5 M раствора H_2SO_4 в присутствии 5M KI. При избытке иод-иона образуется только нейтральная молекула SnI_4 , и вследствие этого исключается формирование комплексов олова с какими-либо другими анионами. Поэтому и достигается полное извлечение олова из раствора H_2SO_4 в толуол.

Определение кремнекислоты в анализируемых закалочных растворах проводили по методу В.Ф. Гиллебранда и др. [2]. Он основан на образовании кремнемолибденового комплекса при взаимодействии кремниевой кислоты с молибдатом аммония в кислом растворе. Подкисление растворов необходимо потому, что в нейтральной и щелочной средах кремнекислота имеет тенденцию к полимеризации. Вследствие этого желтый кремнемолибденовый комплекс не образуется.

Для анализа SiO_2 использовали растворы, пропущенные через анионит АВ-17. В зависимости от содержания SiO_2 в растворе объем аликвоты составляет 1,5–10 мл. Аликвоту вливали в колбу емкостью 50 мл. К ней добавляли 20 мл H_2O , 2,5 мл 5%-ного раствора молибденовокислого аммония и 1–1,5 мл 1 N раствора H_2SO_4 (до pH 1,65). Через 10–15 мин в растворе образуется упомянутый желтый комплекс. После его появления в колбу вливали восстановитель (2,5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты в 5%-ном растворе лимонной кислоты). Раствор доводили в колбе до метки серной кислотой с pH 1,65. Измерение на фотоколориметре (с фильтром № 8) проводили не ранее чем через 20 мин после добавления восстановителя. Этот метод позволяет определять SiO_2 в растворах с относительной ошибкой $\pm (2-3)\%$.

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА СИЛИКАТОВ ОЛОВА И ИХ ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Na_2O-SnO_2-SiO_2-H_2O$

В системе $Na_2O-SnO_2-SiO_2-H_2O$ при 300–500°C, $P_{H_2O} = 1$ кбар и концентрации NaOH в исходных растворах 0,4–80 мг/мл (0,01–2 M) были синтезированы шесть соединений: касситерит (SnO_2), α -кварц и четыре силиката олова. На основании химического состава (табл. 1) эмпирические формулы силикатов олова могут быть представлены в следующем виде: силикат 1 – $Na_2O \cdot 3SnO_2 \cdot 9SiO_2 \cdot (Na_2Sn_3Si_9O_{25})$; силикат 2 – $2Na_2O \cdot 5SnO_2 \cdot 10SiO_2 (Na_4Sn_5Si_{10}O_{32})$; силикат 3 – $4Na_2O \cdot 7SnO_2 \cdot 20SiO_2 (Na_8Sn_7Si_{20}O_{58})$; силикат 4 – $5Na_2O \cdot 2SnO_2 \cdot 9SiO_2 (Na_{10}Sn_2Si_9O_{27})$. Условия синтеза соединений приведены в табл. 2–4, а поля устойчивости показаны на рис. 3–5, представляющих собой изотермические сечения $T-X$ диаграммы системы (рис. 2). На рис. 3–5 по оси ординат отложена концентрация NaOH в исходных растворах, а по оси абсцисс – соотношение двух других компонентов системы ($SnO_2 : SiO_2$) в мольных долях.

При анализе диаграмм такого типа следует помнить, что в равновесии с твердыми фазами находится еще и раствор, растворимость компонентов в котором неодинакова. Два компонента данной системы (NaOH и SiO_2) хорошо растворимы в H_2O , а SnO_2 слабо растворим не только в воде, но и в щелочных растворах даже при повышенной температуре. Поэтому олово в закалочных растворах, равновесных с SnO_2 или $SnO_2 +$ силикат, часто анализами не обнаруживается, т.е. его содержание ниже чувствительности использованных нами методов.

Положение границы устойчивости мономинеральных SnO_2 и α -кварца на рис. 2–5, вследствие упомянутой особенности системы, зависит от растворимости этих компонентов в растворах разной щелочности при заданной температуре. При уве-

Таблица 1

Химический состав силикатов олова, синтезированных 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

Компоненты	Силикат 1, оп. 171	Силикат 2		Силикат 3			Силикат 4, оп. 036
		оп. 33	оп. 42	оп. 45	оп. 85	оп. 95	
Na_2O	6,55	8,91	8,35	10,09	9,34	9,92	29,01
SnO_2	41,64	49,81	50,66	42,59	42,10	42,20	27,35
SiO_2	53,65	40,80	40,51	46,94	47,03	48,11	43,60
Сумма	101,84	99,52	99,34	99,63	98,47	100,23	99,96

Примечание. Все образцы силиката 3 синтезированы в системе $\text{NaCl}-\text{NaOH}-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ при 400°

Таблица 2

Условия постановки опытов по синтезу фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}+\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 300°C в серебряных ампулах (объем раствора 1 мл, навеска $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 = 80$ мг, продолжительность 100 суток)

Мольные отношения $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в исходном растворе (N)	Состав продуктов синтеза	Мольные отношения $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в исходном растворе (N)	Состав продуктов синтеза	
90 : 10	0,01	SnO_2	45 : 55	0,025	SnO_2 , α -кварц	
	0,1	SnO_2		0,5	SnO_2 , силикат 1	
	0,5	SnO_2		1,0	SnO_2 , силикат 3	
	1,0	SnO_2		0,01	SnO_2 , α -кварц	
	2,0	SnO_2		0,1	SnO_2 , силикат 1	
95 : 15	0,01	SnO_2	40 : 60	0,5	SnO_2 , силикат 1	
	0,1	SnO_2		1,0	SnO_2 , силикат 1	
	0,5	SnO_2		2,0	SnO_2 , силикат 3	
80 : 20	0,01	SnO_2 , α -кварц	30 : 70	0,01	SnO_2 , α -кварц	
	0,1	SnO_2 , силикат 3		0,025	SnO_2 , α -кварц	
	0,5	SnO_2 , силикат 3		0,05	SnO_2 , силикат 1	
	1,0	SnO_2 , силикат 3		0,075	SnO_2 , силикат 1	
70 : 30	0,01	SnO_2 , α -кварц	25 : 75	0,1	Силикат 1, α -кварц	
	0,025	SnO_2 , α -кварц		0,5	Силикат 1, α -кварц	
	0,05	SnO_2 , силикат 1		1,0	Силикат 1, α -кварц	
	0,075	SnO_2 , силикат 3		0,025	SnO_2 , α -кварц	
	0,1	SnO_2 , силикат 3		0,1	Силикат 1, α -кварц	
60 : 40	0,5	SnO_2 , силикат 3	20 : 80	0,01	SnO_2 , α -кварц	
	1,0	SnO_2 , силикат 3		0,1	α -кварц	
	0,01	SnO_2 , α -кварц		0,5	Силикат 1, α -кварц	
	0,1	SnO_2 , силикат 1		1,0	Силикат 1, α -кварц	
	0,5	SnO_2 , силикат 3		0,01	SnO_2 , α -кварц	
50 : 50	1,0	SnO_2 , силикат 3	10 : 90	0,1	Силикат 1, α -кварц	
	0,01	SnO_2 , α -кварц		1,0	Силикат 1, α -кварц	
	0,025	SnO_2 , α -кварц		15 : 95	0,01	SnO_2 , α -кварц
	0,05	SnO_2 , силикат 1			0,5	Силикат 1, α -кварц
	0,1	SnO_2 , силикат 1			2 : 98	0,01
0,5	SnO_2 , силикаты 3 и 1	0,5	α -кварц			
	1,0	SnO_2 , силикат 3				

Таблица 3

Условия постановки опытов по синтезу фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 400°C
(объем раствора 1 мл, навеска $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 = 70$ мг)

Мольные отношения $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в исходном растворе (N)	Состав продуктов синтеза	Мольные отношения $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в исходном растворе (N)	Состав продуктов синтеза
98 : 2	0,01	SnO_2	40 : 60	0,01	SnO_2 , силикат 1
	0,01	SnO_2 , силикат 1		0,05	SnO_2 , силикат 1
	0,1	SnO_2		0,1	SnO_2 , силикат 1
95 : 5	0,5	SnO_2	30 : 70	0,5	SnO_2 , силикаты 2 и 4
	1,0	SnO_2		1,0	SnO_2 , силикат 4
	0,01	SnO_2 , силикат 1		0,01	SnO_2 , силикат 1
90 : 10	0,05	SnO_2 , силикат 1	20 : 80	0,05	SnO_2 , силикат 1
	0,1	SnO_2 , силикат 1		0,1	SnO_2 , силикат 1
	0,5	SnO_2 , силикат 2		0,5	SnO_2 , силикат 1
	1,0	SnO_2 , силикат 2	10 : 90	1,0	SnO_2 , силикат 4
	2,0	SnO_2 , силикат 4		2,0	SnO_2 , силикат 4
	0,01	SnO_2 , силикат 1		0,01	SnO_2 , α -кварц, силикат 1
80 : 20	0,05	SnO_2 , силикат 1	5 : 95	0,05	α -кварц, силикат 1
	0,1	SnO_2 , силикат 1		0,1	α -кварц, силикат 1
	0,025	SnO_2 , силикат 2		0,5	α -кварц, силикат 1
	0,5	SnO_2 , силикат 2	2 : 98	1,0	SnO_2 , силикат 4
	1,0	SnO_2 , силикат 2		2,0	SnO_2 , силикат 4
	0,01	SnO_2 , силикат 1		0,01	α -кварц, силикат 1
70 : 30	0,05	SnO_2 , силикат 1	50 : 50	0,05	α -кварц, силикат 1
	0,1	SnO_2 , силикат 1		0,1	α -кварц, силикат 1
	0,025	SnO_2 , силикаты 1 и 2		0,5	α -кварц, силикат 1
	0,5	SnO_2 , силикат 2	2 : 98	1,0	α -кварц, силикат 1
	1,0	SnO_2 , силикаты 2 и 4		2,0	SnO_2 , силикат 4
	2,0	SnO_2 , силикат 4		0,1	α -кварц, силикат 1
60 : 40	0,01	SnO_2 , силикат 1	2 : 98	0,5	α -кварц, силикат 1
	0,05	SnO_2 , силикат 1		1,0	α -кварц, силикат 1
	0,1	SnO_2 , силикат 1		2,0	SnO_2 , силикат 4
	0,25	SnO_2 , силикат 1	2 : 98	0,1	α -кварц
	0,5	SnO_2 , силикат 2		0,5	α -кварц
	1,0	SnO_2 , силикат 4		2,0	α -кварц
50 : 50	0,01	SnO_2 , силикат 1	2 : 98	0,1	α -кварц
	0,05	SnO_2 , силикат 1		0,5	α -кварц
	0,1	SnO_2 , силикат 1		2,0	α -кварц
	0,5	SnO_2 , силикат 2	2 : 98	0,5	α -кварц
	1,0	SnO_2 , силикат 4		2,0	α -кварц
	2,0	SnO_2 , силикат 4			

личении температуры растворимость SnO_2 и SiO_2 в щелочных растворах возрастает (от 0,002 до 0,02 мг/мл для Sn при 300 и 500°C в 0,1 N NaOH и от 0,3 до 1,0 вес. % для SiO_2 при концентрации 0,2% Na_2O). Вследствие этого поля мономинеральных фаз на рис. 3–5 сужаются. От растворимости SnO_2 и SiO_2 зависит и образование соединений олова с Si и Na в растворах. Из сопоставления рис. 3 и 4 видно, что с ростом температуры особенно сильно сужается мономинеральное поле устойчивости касситерита, а за счет него расширяются двухфазные поля ус-

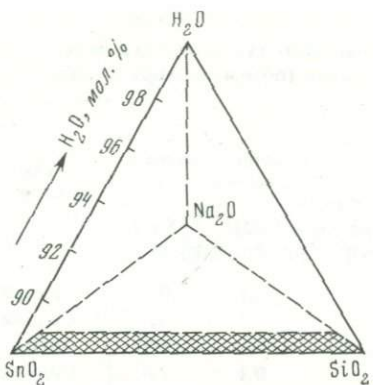
Таблица 4

Условия постановки опытов по синтезу силикатов олова в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 500°C (объем раствора 0,6 мл, навеска $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 = 60$ мг)

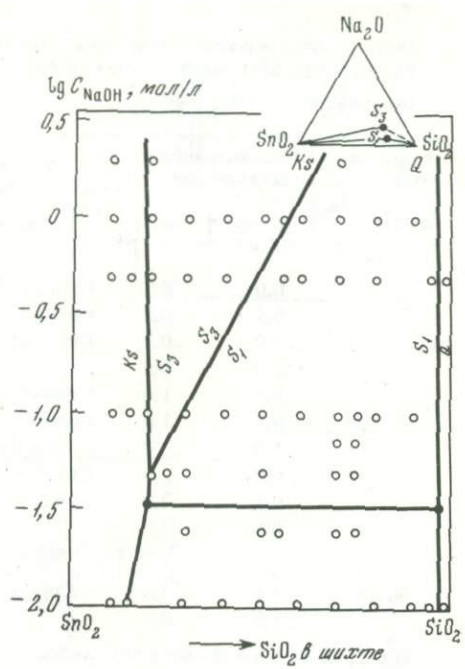
Мольные отношения $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в исходном растворе (N)	Состав продуктов синтеза	Мольные отношения $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в исходном растворе (N)	Состав продуктов синтеза
98 : 2	0,025	SnO_2	50 : 50	0,01	SnO_2 , силикат 1
	0,1	SnO_2		0,1	SnO_2 , силикат 4
95 : 5	0,025	SnO_2 , силикат 2	50 : 50	0,5	SnO_2 , силикат 4
	0,5	SnO_2 , силикат 2		1,0	SnO_2 , силикат 4
90 : 10	0,01	SnO_2 , силикат 2	40 : 60	0,01	SnO_2 , силикат 1
	0,1	SnO_2 , силикат 2		0,05	SnO_2 , силикат 1
	0,5	SnO_2 , силикат 2		0,1	SnO_2 , силикат 4
	1,0	SnO_2 , силикат 2		0,5	SnO_2 , силикат 4
	0,01	SnO_2 , силикат 2		1,0	SnO_2 , силикат 4
80 : 20	0,025	SnO_2 , силикат 2	30 : 70	0,1	Силикат 1, α -кварц
	0,05	SnO_2 , силикат 2		0,05	Силикат 1, α -кварц
	0,1	SnO_2 , силикат 4		0,1	Силикат 4, α -кварц
	0,5	SnO_2 , силикат 4		0,5	Силикат 4, α -кварц
75 : 25	0,025	SnO_2 , силикаты 2, 4	20 : 80	1,0	Силикат 4, α -кварц
	0,05	SnO_2 , силикат 4		0,01	Силикат 1, α -кварц
	0,01	SnO_2 , силикат 1		0,1	Силикат 4, α -кварц
70 : 30	0,1	SnO_2 , силикат 4	10 : 90	0,01	Силикат 1, α -кварц
	0,5	SnO_2 , силикат 4		0,1	Силикат 4, α -кварц
65 : 35	1,0	SnO_2 , силикат 4	10 : 90	0,5	Силикат 4, α -кварц
	0,05	SnO_2 , силикат 1		1,0	Силикат 4, α -кварц
	0,01	SnO_2 , силикат 1		0,01	α -кварц
60 : 40	0,05	SnO_2 , силикат 1	5 : 95	0,1	α -кварц
	0,1	SnO_2 , силикат 4		1,0	α -кварц
	0,5	SnO_2 , силикат 4			
	1,0	SnO_2 , силикат 4			

тойчивости SnO_2 + силикаты олова. В меньшей мере эта тенденция характерна и для α -кварца. По существу границы между однофазными (SnO_2 и α -кварц) и двухфазными полями на диаграммах рис. 3–5 представляют собой линии насыщения щелочных растворов оловом и кремнекислотой соответственно.

При температуре 300°C в слабощелочных растворах (концентрация NaOH до 2 мг/л) из шихты с соотношением $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2 = (8,5 : 1,5) - (2,5 : 7,5)$ образуются только касситерит и кварц. Все силикаты олова при таких параметрах неустойчивы. При более высокой концентрации NaOH в растворах и примерно таких же соотношениях $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$ в исходной шихте при 300°C устойчивы два силиката олова: силикат 1, силикат 3. При этом силикат 3 ассоциирует только с касситеритом, а силикат 1 – как с касситеритом, так и с α -кварцем. При повышении температуры до 400°C изменяются конфигурации не только однофазных полей устойчивости SnO_2 , α -кварца, но также и двухфазных полей (силикат 1 + SnO_2 и силикат 1 + α -кварц). Силикат 3 при 400°C в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ неустойчив. Он образуется лишь в некоторых опытах как промежуточная (метастабильная) фаза при синтезе силиката 2. Хорошо ограниченные кристаллы силиката 3 при 400°C нам удалось синтезировать в растворах NaOH + NaCl (табл. 5), т.е.

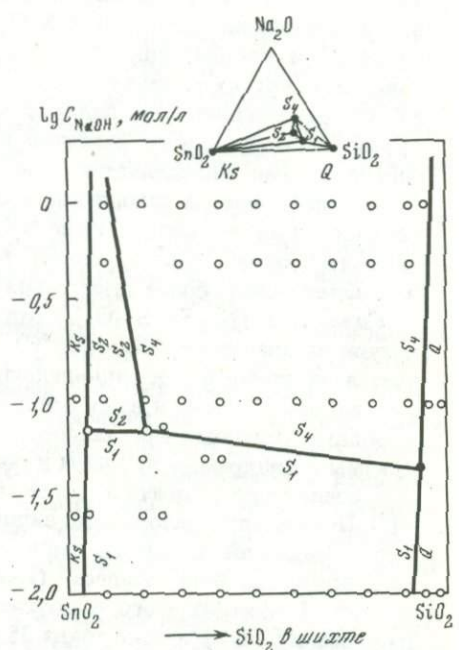
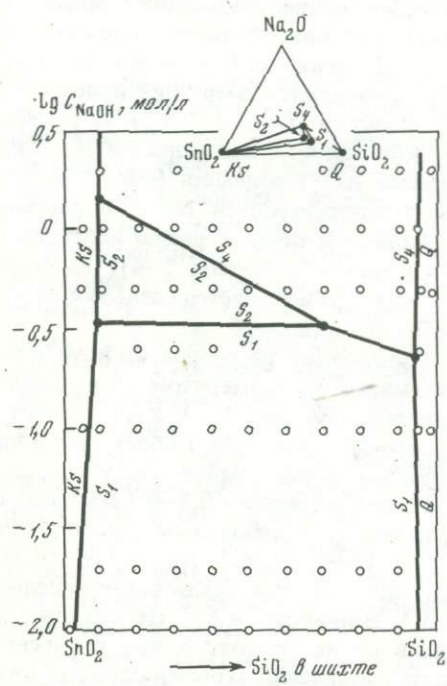


Р и с. 2. Положение изученного разреза (заштриховано) в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $m_{\text{H}_2\text{O}} : \sum m_{\text{SnO}_2} + \text{SiO}_2 = 12,5$



Р и с. 3. Изобаро-изотермическое сечение диаграммы фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 300°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

Q - кварц; Ks - касситерит; S_1 - силикат олова 1 ($\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}$); S_2 - силикат олова 2 ($\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$); S_3 - силикат олова 3 ($\text{Na}_8\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58}$); S_4 - силикат олова 4 ($\text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27}$)



Р и с. 4. Изобаро-изотермическое сечение диаграммы фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 400°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

Р и с. 5. Изобаро-изотермическое сечение диаграммы фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 500°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

Таблица 5

Опорные опыты по синтезу силиката олова 3 и определению его стабильности в системе $\text{NaCl}-\text{NaOH}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 400°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар (объем раствора = 1 мл, навеска $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 = 80$ мг)

Мольное отношение $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация в растворе (N)		Состав продуктов синтеза	Мольное отношение $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация в растворе (N)		Состав продуктов синтеза
	NaOH	NaCl			NaOH	NaCl	
70 : 30	0,01	0,5	Силикат 1	50 : 50	0,1	0,5	Силикат 1
	0,5	0,5	Силикат 3		0,5	0,5	Силикат 3
	1,0	0,5	Силикат 4		1,0	0,5	Силикат 4
	2,0	0,5	"		0,1	1,0	Силикат 1
	0,1	1,0	Силикат 1		0,5	1,0	Силикат 3
	0,5	1,0	Силикат 3		1,0	1,0	Силикат 4
	1,0	1,0	Силикат 4		0,1	2,0	Силикат 1
	0,05	2,0	Силикат 1		0,5	2,0	Силикат 3
	0,1	2,0	Силикат 3		1,0	2,0	Силикат 4
	0,5	2,0	"				
60 : 40	1,0	2,0	Силикат 4				
	0,5	1,0	Силикат 3				
	1,0	0,5	"				

Примечание. Во всех опытах в качестве дополнительной фазы присутствует касситерит (SnO_2).

уже в иной системе ($\text{Na}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$), где это соединение, несомненно, устойчиво. Поле устойчивости $\text{SnO}_2 + \alpha = \text{SiO}_2$ при температуре 400°C выклинивалось даже в слабощелочных растворах ($< 0,01\text{-NaOH}$), а поле устойчивости силикат 1 + SnO_2 резко уменьшилось. Дальнейшее повышение температуры (до 500°C) приводит к еще большему изменению конфигурации полей устойчивости ассоциаций силикат 1 + SnO_2 и силикат 1 + α -кварц. В зависимости от температуры и концентрации NaOH в растворах изменяются очертания полей устойчивости и других силикатов. Так, поле стабильности силикат 2 + SnO_2 сужается за счет разрастания поля силикат 4 + SnO_2 как при 400 , так и при 500°C . Таким образом, смена одного силиката олова другим или ассоциации $\text{SnO}_2 + \alpha$ -кварц Sn-силикатами определяется температурой и концентрацией NaOH в растворе. В меньшей мере на стабильность силикатов олова и конфигурацию полей их устойчивости влияет соотношение $\text{SnO}_2 : \text{SiO}_2$ в системе (см. табл. 2–4). Поскольку силикаты олова синтезированы впервые, нам представляется целесообразным охарактеризовать более детально их состав и физические свойства.

Силикат 1 ($\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{23}$) отлагается из щелочных растворов во всем температурном диапазоне ($300-500^\circ\text{C}$). В парагенезисе с касситеритом он кристаллизуется из слабо- и умереннощелочных растворов (см. рис. 3–5), а в парагенезисе с α -кварцем — также и из сильнощелочных растворов. Силикат 1 образуется в виде хорошо ограненных кристаллов, представляющих собой комбинацию уплощенной призмы с дипирамидой. Длина кристаллов 3,5 мм, а толщина 0,2–0,3 мм (рис. 6). Это соединение оптически положительное, двусное, с небольшим углом $2V$ ($9-11^\circ$). Показатели преломления силиката 1: $N_g = 1,564 \pm 0,002$; $N_p = 1,569 \pm 0,001$. Его химический состав, по данным рентгеноспектрального анализа, выполненного на микронзонде M-46 "Cameca" (аналитики В.А. Боронихин и А.И. Цепин) приведен в табл. 1. Анализ этого и других силикатов олова проводили при ускоренном напряжении 15 кв и токе зонда 35 ма. Кристаллами-анализаторами служили кварц (1011), PET и KAP, а анализируемыми линиями — SiK_{α_1} , NaK_{α_1} , SnL_{α_1} , CaK_{α_1} . В качестве эталонов использованы синтетический маляит CaSnSiO_5 , альбит и химически проанализированный силикат олова $\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$. Поскольку натриевые силикаты олова легко разрушаются (плавятся) под электронным пучком,

Рис. 6. Кристалл силикатов олова I (S_1).
Зарисовка под бинокляром

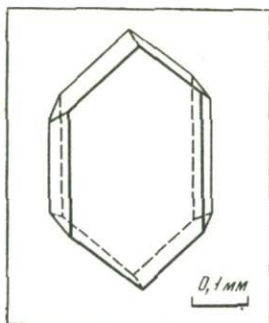
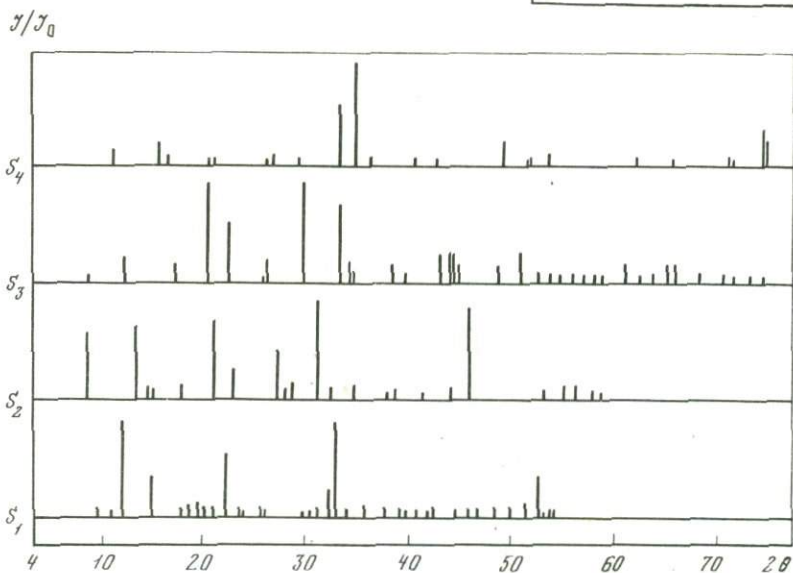


Рис. 7. Штрих-дифрактограммы силикатов олова (λ -Cu, Ni-фильтр)

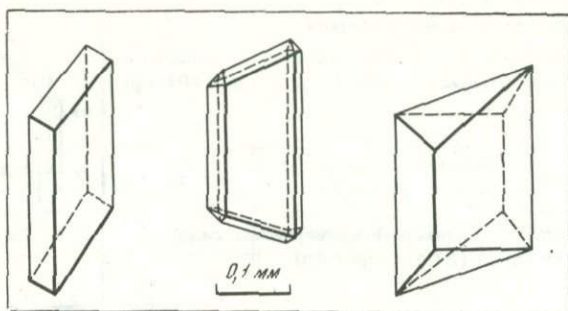


регистрацию интенсивностей спектральных линий проводили при непрерывном движении образца. Средний состав каждого образца вычисляли по данным измерения зерен не менее чем в пяти точках. Поправки на атомный номер и поглощение вводили на ЭВМ по программе, разработанной в ИГЕМ АН СССР. Распределение Na, Sn, Si в силикате равномерное. Мелкие кристаллы силикатов, содержащие точечные включения SnO_2 , отбраковывали.

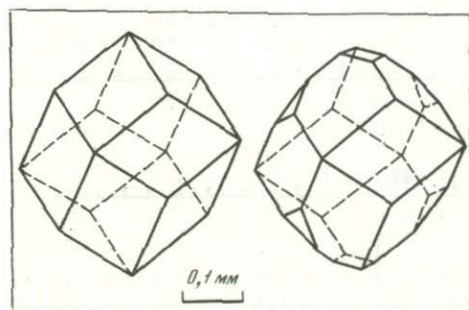
Рентгенограммы силикатов 1, 2 и 3 были опубликованы нами ранее [7]. Для сравнения с рентгенограммой силиката основные рентгеновские отражения представлены на рис. 7. Для силиката 1 наиболее характерны шесть следующих отражений d , Å (интенсивность): 7,14(100); 5,82(40); 3,962(65); 2,916(25); 2,865(95); 1,763(40). Фотометодом для силиката 1 определены¹ моноклинная сингония и параметры элементарной ячейки: $a_0 = 9,19 \pm 0,02$; $b_0 = 7,53 \pm 0,02$; $c_0 = 8,69 \pm 0,05$ Å; $\beta = 118^\circ$; $Z = 1$. Вычисленная плотность соединения $3,32 \text{ г/см}^3$, а измеренная — $3,55 \text{ г/см}^3$ (завышена из-за включения SnO_2). На ИК-спектрах этого силиката олова отчетливо проявлены полосы в области валентных колебаний связей в тетраэдрах SiO_4 при $1130\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ с максимумами в вершинах 1035 , 970 и 940 см^{-1} и полоса 550 см^{-1} в области деформационных колебаний. В области деформационных колебаний слабо разрешена полоса при 450 см^{-1} . Эти данные свидетельствуют о принадлежности соединения к силикатам с изолированными группами SiO_4 .

Силикат 2 ($\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$) синтезирован в системе $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SnO}_2\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ при 400 и 500°C . При 300°C он неустойчив. Обычно силикат 2 кристаллизуется совместно с касситеритом. Поле его устойчивости при 400°C ограничено по кон-

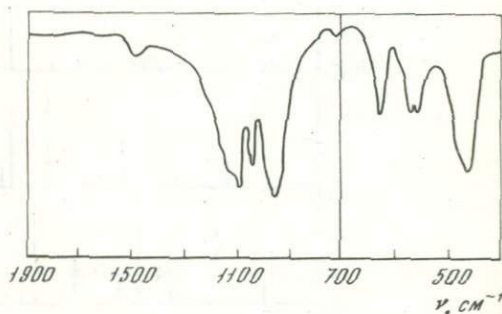
¹ Определения сингонии и параметров силикатов олова выполнены Н.В. Заякиной.



Р и с. 9. Зарисовка кристаллов силиката олова 3 (S_3)



Р и с. 11. Кристаллы силиката олова 4 (S_1). Зарисовка под бинокуляром



Р и с. 12. ИК-спектр силиката олова 4 (S_4)

центрации NaOH 0,25–1,25 N , а при 500°C смещается в область более разбавленных растворов, вплоть до 0,1 N . Силикат 2 образуется в виде плоских шестигранных таблитчатых кристаллов толщиной 0,05–0,2 мм, достигающих в поперечнике 3 мм. Эти кристаллы часто срastaются друг с другом в виде двойников типа ласточкина хвоста. Большинство кристаллов этого силиката из-за обилия точечных включений SnO_2 (рис. 8, вкл.) матовые. В отдельных кристаллах удастся найти участки, не содержащие SnO_2 . В них силикат 2 водяно-прозрачный, а распределение Sn , Si , Na равномерное. Силикат 2 двусосный, оптически отрицательный, угол $2V = 25\text{--}28^\circ$; $N_g = 1,618 \pm 0,002$; $N_p = 1,615 \pm 0,003$. Сингония силиката $\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$ триклинная. Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 5,24 \pm 0,02$; $b_0 = 6,89 \pm 0,002$; $c_0 = 10,64 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $\alpha = 70^\circ$, $\beta = 77^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; $Z = 1$. Вычисленная плотность $3,68 \text{ г/см}^3$, т.е. тоже завышена за счет включений SnO_2 . Химический состав силиката 2 приведен в табл. 1, а рентгенограмма – на рис. 7. Для него характерны следующие величины d , \AA (интенсивность) наиболее сильных отражений: 9,76 (46); 6,445 (67); 4,879 (76); 3,830 (50); 3,257 (100); 1,960 (90).

На ИК-спектре $\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$ интенсивно проявлены полоса с тремя максимумами 935 см^{-1} и три сильные деформационные полосы в области 618,558–540 и 450 см^{-1} . Это типовой ИК-спектр для силикатов с радикалом Si_2O_7 , сцепленным в цепочки.

Силикат 3 ($\text{Na}_2\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58}$) получен только в изотермическом сечении данной системы при 300°C и при 400°C в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 5) из растворов с концентрацией NaOH выше 0,05 N . При увеличении щелочности растворов поле его устойчивости в парагенезисе с SnO_2 заметно расширяется в сторону увеличения отношения $m_{\text{SiO}_2} : m_{\text{SnO}_2}$ в системе. Выше 400°C силикат 3 сменяется ассоциациями силикат 1 + SnO_2 (при концентрации NaOH в растворах 0,15 N) или силикат 2 + SnO_2 ($\text{NaOH} \leq 0,15 N$) практически независимо от концентрации NaCl в растворе (см. табл. 5).

Силикат 3 образуется в виде плоскопризматических кристаллов, увенчанных пирамидами. В разрезе по оси 001 они имеют характерную шестигранную форму

Таблица 6

Расчет рентгенограммы силиката 4 (оп. 110). Условия съемки: камера RKD, $d = 57,3$ мм, Ni-фильтр

№ пп	I	d	№ пп	I	d
1	12	7,29	13	3	2,438
2	22	5,27	14	4	2,088
3	8	5,07	15	28	1,832
4	6	4,17	16	5	1,757
5	3	4,05	17	15	1,697
6	5	3,319	18	4	1,487
7	11	3,232	19	4	1,409
8	3	2,969	20	10	1,319
9	5	2,918	21	6	1,317
10	8	2,819	22	30	1,274
11	64	2,640	23	20	1,271
12	100	2,543			

(рис. 9). Длина кристаллов 2,5–3 мм, толщина не более 0,5 мм. Это соединение двуосное, оптически положительное; показатели преломления: $N_g = 1,582 \pm 0,002$; $N_p = 1,575 \pm 0,003$. Измеренная плотность силиката 3 равна 3,94 г/см³, а вычисленная — 4,32 г/см³. Сингония соединения моноклиная, параметры элементарной ячейки: $a_0 = 12,69 \pm 0,05$; $b_0 = 14,44 \pm 0,07$; $c_0 = 5,29 \pm 0,02$ Å; $\beta = 114^\circ$; $Z = 1$.

Химический состав силиката 3 представлен в табл. 1, а распределение компонентов — на рис. 10, вкл. Из растровых картин (см. рис. 10), полученных в характеристических рентгеновских лучах, видно, что компоненты в кристаллах силиката 3 распределены равномерно. Штрих-рентгенограмма соединения помещена на рис. 7. Для него характерны следующие наиболее интенсивные отражения: 4,15(100); 3,79(60); 2,61(90); 2,017(30); 1,499(30).

На ИК-спектре интенсивно разрешены полоса с двумя максимумами в области 900 и 1015 см⁻¹, а также две полосы (550 и 450 см⁻¹) в области деформационных колебаний, что весьма характерно для силикатов с изолированными тетраэдрами SiO₄.

Силикат 4 (Na₁₀Sn₂Si₉O₂₇) кристаллизуется в системе Na₂O–SnO₂–SiO₂–H₂O при температуре выше 350°C из растворов с концентрацией NaOH более 0,25N. С ростом температуры (от 400 до 500°C) поле кристаллизации этого соединения существенно расширяется (см. рис. 4, 5) по концентрации NaOH. При 500°C силикат 4 образуется даже из слабощелочных ($\approx 0,025N$ NaOH) растворов в широком диапазоне изменения отношения $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ (от 85 : 15 до 15 : 85).

Повсеместно силикат 4 кристаллизуется в ассоциации с касситеритом. От описанных выше силикатов олова соединение Na₁₀Sn₂Si₉O₂₉ отличается характерной ромбододекаэдрической (гранатовидной) формой кристаллов (рис. 11) водяно-прозрачного цвета. Под микроскопом для него свойственны секториальные двойники. Минерал одноосный, ромбический, в отдельных участках с сильной анизотропией. Его показатель преломления: $N = 1,593 \pm 0,003$. Параметры элементарной ячейки: $a = 7,45 \pm 0,06$; $b = 7,34 \pm 0,03$; $c = 7,31 \pm 0,03$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Измеренная плотность силиката 4 составляет 3,28 г/см³. В табл. 1 впервые приведен химический состав минерала, а в табл. 6 — расчет рентгенограммы.

На ИК-спектре силиката 4 (рис. 12) очень хорошо выражена полоса с четко разделенными максимумами 1015 и 1075 см⁻¹ в валентной области и тремя сильными максимумами в деформационной области (625, 540–560 и 450 см⁻¹). Такой тип ИК-спектра, как известно, характерен для силикатов с радикалом Si₂O₇.

Все описанные Na-силикаты олова легко разлагаются в слабой (0,1–0,5M) HCl и H₂SO₄ с выпадением в осадок гидроокиси Sn и аморфной SiO₂. Вероятно, поэтому они до сих пор не найдены в природных образованиях, так как при формировании большинства эндогенных месторождений ранние щелочные растворы, из которых могли отлагаться щелочные силикаты Sn, закономерно сменяются кислотными на более поздней стадии постмагматического процесса. Не исключено поэтому, что такие соединения олова были разложены на касситерит + кварц в эту кислотную стадию минералообразования. Для их сохранности в природе неблагоприятна и зона окисления, поскольку в ней циркулируют сульфатные воды, легко растворяющие Na-силикаты олова с образованием гель-касситерита, кварца и соответствующих сульфатов типа тенардита.

СОСТАВ РАВНОВЕСНЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Na₂O–SnO₂–SiO₂–H₂O ПРИ 300 и 400°C

Изучение жидкой фазы любой системы позволяет получить ценную информацию не только о фазовых соотношениях в ней, но и о форме нахождения компонентов в растворах. Если состав растворов системы близок к природным, то эта информация может быть использована для интерпретации физико-химических условий минералообразования. Количественные данные о концентрации компонентов в растворах, равновесных с твердыми фазами, позволяют определять термодинамические функции тех реакций, которые протекали в системе при заданных параметрах (T, P_{H_2O}, μ_K). В природных гидротермальных растворах высокая концентрация сильных щелочей вряд ли возможна даже при высокой температуре, поскольку растворимость щелочных минералов (полевых шпатов) в H₂O, находящейся в равновесии даже с водно-силикатным расплавом, не превышает половины величины растворимости кварца. Так, для природной системы, в которой при 600°C равновесны кварц, щелочной полевой шпат и H₂O (пегматиты или высокотемпературные кварц-полевошпатовые жилы), характерны растворы, содержащие всего 0,1–0,16 вес. % Na₂O (или суммы Na₂O + K₂O) и 1–1,2 вес. % SiO₂ [8]. Увеличение в растворах количества SiO₂, в силу закона действующих масс, будет понижать содержание в них щелочей. Поэтому концентрация Na₂O в растворе порядка 0,1–0,2 вес. % (0,01–0,05M), на наш взгляд, оптимальна в условиях формирования оловоносных пегматитов и касситерит-кварц-полевошпатовых жил. При падении температуры щелочность растворов должна экспоненциально уменьшаться вследствие их реакции с вмещающими горными породами и выведения из системы значительной части щелочей, идущих на образование слюд и полевых шпатов в зонах серицитизации и альбитизации пегматитов и высокотемпературных кварцевых жил. Этот процесс снижения pH растворов до нейтральных, а затем кислых при уменьшении температуры весьма характерен для многих эндогенных оловорудных месторождений.

Исходя из этих данных о концентрации щелочей в природных растворах, мы можем предполагать, что в равновесии с ними в оловорудных среднетемпературных месторождениях наиболее вероятно образование силиката 1, а в высокотемпературных месторождениях ($\geq 500^\circ\text{C}$) не исключено отложение силиката 2 и силиката 4 в парагенезисе с касситеритом и кварцем (см. рис. 3–5).

Необходимо отметить, что к результатам определения концентрации компонентов в растворах, полученных после закалки реакционных сосудов до комнатной температуры, следует относиться весьма осторожно. При анализе растворов могут иметь место существенные погрешности, обусловленные выпадением в осадок части компонентов при закалке или вскоре после нее. Так, SiO₂ при закалке может частично осаждаться на стенках реакторов в виде аморфной закалочной фазы или α -кристобалита. Олово при закалке автоклавов или ампул редко выпадает в осадок, но при длительном стоянии растворов на воздухе (10 час и более) гидролизуются и выпадают в виде гидроокиси, которая со временем переходит в гель-касситерит, плохо растворимый даже в HCl.

Поэтому во избежание больших ошибок анализ растворов на Sn^{4+} и SiO_2 мы проводили сразу после вскрытия ампул. Параллельно тщательно изучали стенки ампул для обнаружения на них закалочной SiO_2 . В случае ее обнаружения растворы таких опытов отбраковывали. Периодически для каждой смеси $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ставили опыты по методу раздельной шихты [4]. Исходную смесь $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ помещали в контейнеры, которые подвешивали к обтюратору автоклавов, а раствор NaOH (не выше $0,5N$) заливали в автоклав. Это позволяет отделить закалочную SiO_2 , выпадающую из растворов на стенках и дне автоклавов, от α -кварца, кристаллизующегося в контейнере с силикатами олова или без них. При этом установлено, что закалочная SiO_2 не выпадает из растворов, недосыщенных этим компонентом. Такие растворы обычны для данной системы при соотношении в ней $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ от $9,75 : 0,25$ до $3 : 7$; $m_{\text{H}_2\text{O}} : (m_{\text{SnO}_2} + m_{\text{SiO}_2}) = 12 : 1$. При более высоком содержании SiO_2 в исходной смеси часть кремнекислоты может выпадать из раствора в осадок при закалке реакционного сосуда. Поэтому растворы тех опытов, в которых отношение $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в шихте было меньше $8 : 2$, не анализировали на оба компонента.

Результаты анализа растворов помещены в табл. 7 и 8, из которых видно, что содержание Sn^{4+} в них почти на 2 порядка ниже, чем SiO_2 . В той части системы, которая обогащена SiO_2 , олово анализами по использованным нами методикам в растворах не обнаружено вследствие низкой растворимости силикатов олова. Важным для геохимии олова представляется рассмотрение поведения этого элемента в растворах с различной концентрацией в них двух других компонентов — Na и SiO_2 . Для этой цели по данным табл. 7 и 8 построены корреляционные графики (рис. 13, 14) для двух изобаро-изотермических сечений системы.

Рассматривая эти графики и сопоставляя их с диаграммами фазовых соотношений (см. рис. 3, 4), можно проследить взаимную зависимость изменения содержания компонентов в растворах от состава фаз и их количественного соотношения. Так, в изобаро-изотермическом сечении системы (при 300°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар) при соотношении $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2} = 9 : 1$ в равновесии с растворами лю-

бой задаваемой щелочности ($0,01$ – 2 моль/л NaOH) сосуществует лишь одна фаза — касситерит (SnO_2). Содержание Sn^{4+} в растворах этого сечения системы изменяется от $0,037$ до $0,005$ мг/мл и зависит от концентрации NaOH . При низкой концентрации NaOH ($0,01N$) содержание Sn^{4+} максимальное, а при наиболее высокой концентрации NaOH ($1,0N$) оно минимальное ($0,005$ мг/мл). Это свидетельствует о том, что при увеличении C_{NaOH} в растворе (при постоянном соотношении $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в шихте) олово частично высаживается из раствора. Параллельно

с уменьшением $C_{\text{Sn}^{4+}}$ снижается и C_{SiO_2} , т.е. эта два компонента в сильнощелочных растворах соосаждаются вместе. При сопоставлении концентрации Sn^{4+} в щелочных растворах, содержащих SiO_2 и находящихся в равновесии с касситеритом, с концентрацией Sn^{4+} в растворах такой же щелочности, но не содержащих SiO_2 , видно, что в присутствии кремнекислоты растворимость SnO_2 увеличивается более чем на порядок. Так, растворимость SnO_2 в $0,01N$ растворе NaOH (без SiO_2) при 300°C составляет $0,002$ мг/мл, а в таком же растворе, но в присутствии SiO_2 — $0,037$ мг/мл. Такое резкое увеличение концентрации Sn^{4+} в слабощелочном растворе в присутствии SiO_2 мы склонны объяснять образованием оловосиликатного комплекса, устойчивого при низком pH. При повышении концентрации NaOH в растворе (до $0,05N$ и более) этот комплекс становится неустойчивым вследствие образования силиката 1 ($\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}$) и осаждения его совместно с касситеритом.

При ином отношении $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в исходной шихте ($7 : 3$), но таких же параметрах, что и для предыдущего сечения (300°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар), выявляется

Таблица 7

Состав закалочных растворов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, полученных при 300°C ,
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар (объем раствора 1 мл, навеска $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 = 80$ мг)

Мольное отношение $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в растворе (N)	Содержание компонента в растворе, $\mu \cdot 10^{-3}$ мг/мл		Мольное отношение $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в растворе (N)	Содержание компонента в растворе, $\mu \cdot 10^{-3}$ мг/мл	
		SiO_2	Sn^{4+}			SiO_2	Sn^{4+}
9 : 1	0,01	441	37	5 : 5	0,01	352	29
	0,1	398	8		0,1	240	2
	0,5	360	6		0,5	150	4
	1,0	278	5		1,0	60	7
8 : 2	0,01	400	—	4 : 6	0,01	375	—
	0,1	378	—		0,1	224	2
	0,5	375	28		0,5	360	4
7 : 3	0,01	396	20	3 : 7	1,0	546	24
	0,1	360	10		0,01	66	Ниже чувствительности метода
	0,5	290	35		0,1	428	То же
	1,0	212	53				
6 : 4	0,01	350	—	0,5	720	''	
	0,1	390	3	1,0	1155	''	
	0,5	378	3				
	1,0	1216	3				

аналогичная зависимость $C_{\text{Sn}^{4+}}$ от C_{NaOH} и состава фаз, сосуществующих с раствором. В этом сечении при низкой C_{NaOH} в равновесии с раствором находятся силикат 1 + SnO_2 , а при относительно высокой ($\geq 0,05M$) — силикат 3 + SnO_2 . Изменение фазового состава выразилось на графике рис. 13 в скачкообразном изменении концентрации SiO_2 и Sn^{4+} в растворах. При концентрации $\text{NaOH} \leq \leq 0,03N$ в системе устойчивы $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$, а в равновесных с ними растворах содержание обоих компонентов довольно высокое (0,396 и 0,028 мг/мл соответственно), т.е. и в данном разрезе сначала имеет место комплекссообразование Sn с SiO_2 без участия натрия. Появление экстремумов на графике (см. рис. 13,б) совпадает со сменой одной парагенетической ассоциации другой ($\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ сменяются силикатом 1 + SnO_2 , а последние — силикатом 3 + SnO_2).

Появление экстремумов на концентрационных кривых характерно и для сечений с другим соотношением $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ (см. рис. 13,в) вплоть до такого сечения системы, в котором отношение этих компонентов не достигает 3 : 7. При этом растворы станут пересыщенными в отношении SiO_2 . В таких растворах Sn^{4+} чаще всего анализами не обнаруживается (ниже чувствительности метода), а содержание SiO_2 неуклонно растет по мере увеличения количества данного компонента в исходной шихте. Факт закономерного снижения $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и увеличения C_{SiO_2} в растворах, начиная с соотношения $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в системе меньше 4 : 6, позволяет сделать вывод об отсутствии комплекссообразования Sn с Na и SiO_2 . Так как в растворах таких разрезов исследованной системы C_{NaOH} и C_{SiO_2} возрастают закономерно по мере увеличения SiO_2 в шихте, то, вероятнее всего, в этих условиях формируются кремнекислотные комплексы. Тип кремнекислотных комплексов, как известно, зависит от концентрации Na в растворе и соотношения $\text{Na} : \text{Si}$. При низкой концентрации Na обычно образуются тетрамерные комплек-

Таблица 8

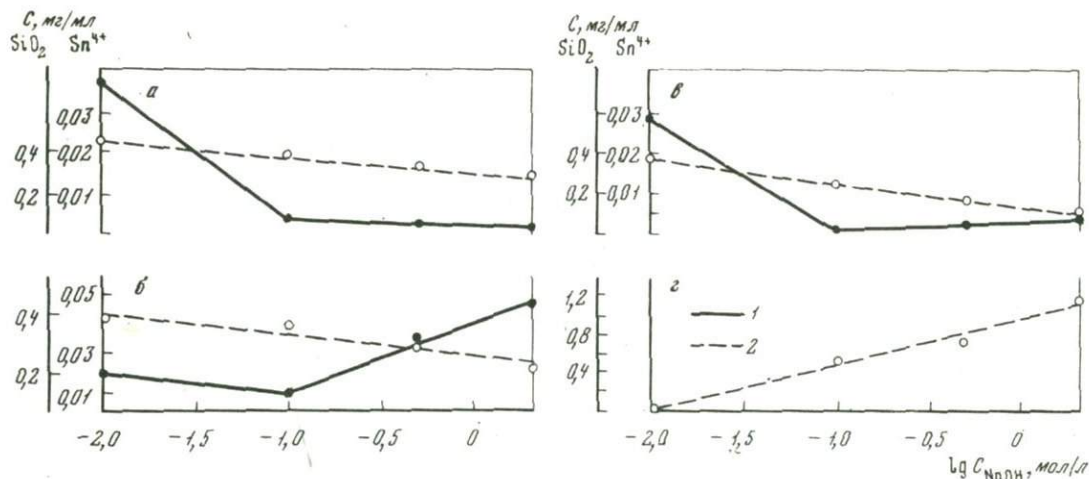
Состав закалочных растворов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, полученных при 400°C ,
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар (объем раствора 1 мл, навеска $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 = 80$ мг)

Молярное отношение $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в растворе (N)	Содержание компонента в растворе, $\mu \cdot 10^{-3}$ мг/мл		Молярное отношение $\text{SnO}_2:\text{SiO}_2$ в шихте	Концентрация NaOH в растворе (N)	Содержание компонента в растворе, $\mu \cdot 10^{-3}$ мг/мл	
		SiO_2	Sn^{4+}			SiO_2	Sn^{4+}
9 : 1	0,01	228,5	660,4	6,5 : 3,5	0,01	628,0	15
	0,05	329	721,1		0,05	406,9	Сл.
	0,1	634,3	789,2		0,5	357,0	139
	0,5	428,4	—		1,0	207,0	278
	1,0	863,9	182,5				
8,5 : 1,5	0,01	756,8	5,3	6 : 4	0,01	400,0	1
	0,05	596,2	Сл.		0,05	787,7	2
	0,1	535,5	„		0,1	864,3	4
	0,5	435,5	„		0,5	714,3	5
	1,0	222,8	431		1,0	1193,0	76
8 : 2	0,01	600,0	4	4 : 6	0,01	799,7	Сл.
	0,05	564,5	7		0,05	571,2	„
	0,1	607,2	4		0,1	449,8	„
	0,5	407,2	6		0,5	535,5	„
	1,0	721,4	57		1,0	228,5	„
7 : 3	0,01	364,0	1	3 : 7	0,01	428,4	96
	0,05	405,0	Сл.		0,05	207,0	96
	0,1	380,0	5		0,1	585,5	Сл.
	0,5	605,0	8		0,5	564,0	„
	1,0	300,0	61		1,0	628,3	„
	2,0	180,0	32		0,01	39,0	Ниже чувствительности метода
			2 : 8	0,05	250,6	То же	
				0,1	410,7	„	
				0,5	520,0	„	

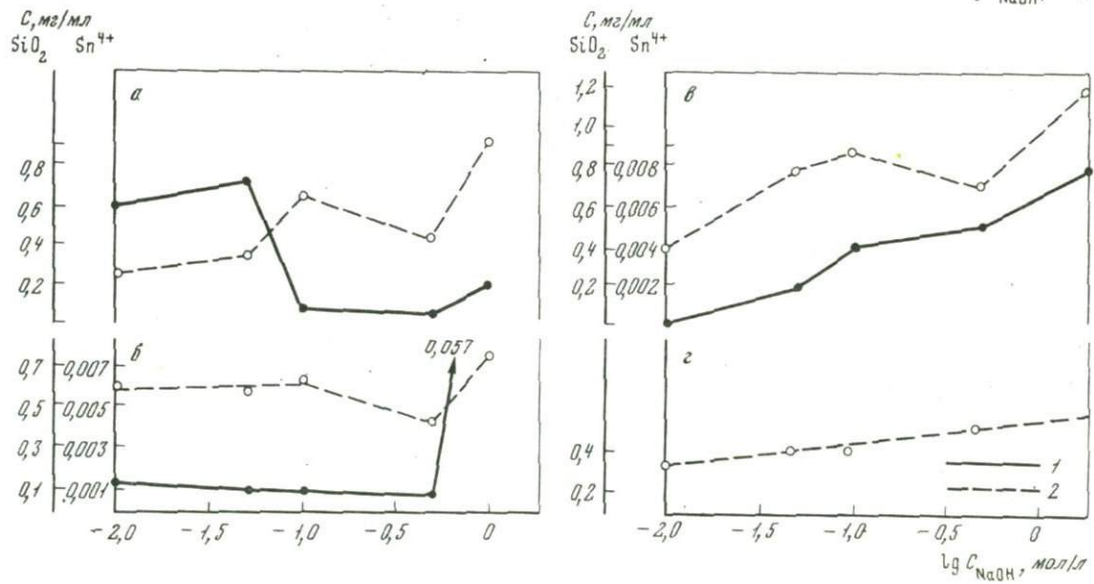
сы типа $(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_8^{4-}$, а при повышенной концентрации Na — мономерные комплексы типа $(\text{OH})_2\text{SiO}_2^-$ [1].

В изобаро-изотермическом сечении при 400°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар имеются свои особенности в изменении состава растворов, поскольку они равновесны здесь не только с SnO_2 , SiO_2 и силикатом 1, но и с силикатами 2 и 4 (см. рис. 4, 14). При соотношении $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в шихте, равном 9 : 1 и 8 : 2 (см. рис. 14, а, б), концентрация обоих компонентов в слабощелочных растворах (0,05–0,075 моль/л NaOH) сначала возрастает, а затем резко падает при достижении $C_{\text{NaOH}} = 0,5$ моль/л. Появление такого экстремума на кривых $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и C_{SiO_2} при $C_{\text{NaOH}} \sim 0,5$ моль/л связано с изменением фазовых отношений в системе — сменой силиката 1 + SnO_2 ассоциацией силикат 2 + SnO_2 . Любопытно, что в пределах поля стабильности ассоциации силикат 2 + SnO_2 величины $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и C_{SiO_2} закономерно возрастают с ростом C_{NaOH} . Поэтому мы допускаем возможность образования при таких условиях сложного Na—Sn силикатного комплекса, состав которого, вероятнее всего, близок к равновесному с ним силикату 2 ($\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$).

Несколько сложнее корреляционная зависимость между $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и C_{SiO_2} в растворах в сечении при 400°C с соотношением $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в шихте, равном 6 : 4.



Р и с. 13. График зависимости содержания Sn^{4+} и SiO_2 в закалочных растворах, равновесных с твердыми фазами системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 300°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар, от соотношения $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$
 а - 9:1; б - 7:3; в - 5:5; г - 3:7; 1 - $C_{\text{Sn}^{4+}}$; 2 - C_{SiO_2}



Р и с. 14. График зависимости содержания Sn^{4+} и SiO_2 в закалочных растворах, равновесных с твердыми фазами системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 400°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар, от соотношения $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$
 а - 9 : 1; б - 8:2; в - 6:4; г - 2:8; 1 - $C_{\text{Sn}^{4+}}$; 2 - C_{SiO_2}

Для этого сечения (см. рис. 14, в) характерны два экстремума на кривых содержания Sn^{4+} и SiO_2 в растворах — при 0,1 и 0,5 моль/л NaOH. Возникновение первого из них связано со сменой парагенезиса силикат 1 + SnO_2 парагенезисом силикат 2 + SnO_2 , а второго — с моновариантной реакцией перехода силиката 2 в силикат 4. В данном случае $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и C_{SiO_2} хорошо коррелируются не только в пределах поля стабильности силикат 2 + SnO_2 , но и в поле силикат 4 + SnO_2 , что свидетельствует о смене комплексов в системе по мере увеличения C_{NaOH} при других фиксированных параметрах ($t, P_{\text{H}_2\text{O}}, m_{\text{SnO}_2}, m_{\text{SiO}_2}$).

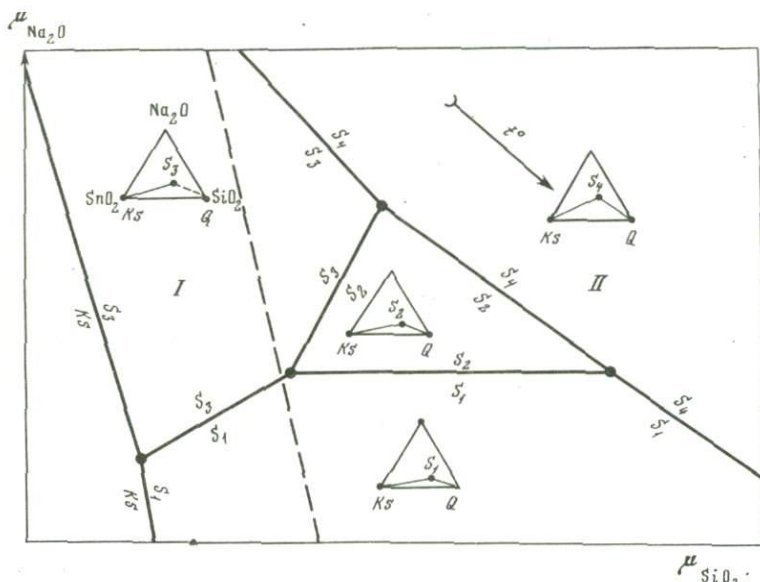
Характер зависимости между C_{SiO_2} и C_{NaOH} в этом изобаро-изотермическом сечении (400°C) при соотношении $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2} = 2 : 8$, т.е. в поле устойчивости α -кварца с силикатом 1, аналогичен уже описанному для сечения при 300°C, т.е. C_{SiO_2} закономерно увеличивается по мере увеличения C_{NaOH} в растворе.

Из краткого рассмотрения результатов анализа содержаний SiO_2 и Sn^{4+} в растворах разной щелочности при различном, но строго фиксированном отношении $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в системе и постоянных t и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ можно сделать некоторые выводы о форме нахождения компонентов. Так, в той области системы, которая недосыщена SiO_2 , при низкой концентрации Na в растворах ($\leq 0,1$ моль/л NaOH) образуется олово-силикатный комплекс типа $\text{Sn}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{SiO}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При более высокой концентрации Na он сменяется Na-Sn кремневыми комплексами, например в поле стабильности силиката 2 или силиката 4. Для той части системы, растворы которой пересыщены в отношении SiO_2 , комплексообразование Sn с кремнекислотой не происходит. Здесь формируются лишь тетрамерные или мономерные кремнекислотные комплексы.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Особенностью изученной системы является наличие в ней компонентов с резко различной растворимостью в воде и щелочных растворах. Наиболее хорошо растворимым компонентом является Na_2O . В изученном сечении системы растворы недосыщены в отношении Na_2O , так как значительная его часть входит в твердые фазы. При анализе топологии системы Na_2O следует принять за вполне подвижный компонент. В противоположность Na_2O касситерит (или SnO_2 (аморф.)) труднорастворим в H_2O и щелочных растворах. Из табл. 7 и 8 видно, что в растворах многих опытов Sn^{4+} анализами не обнаруживается при использованных нами методиках. Поэтому SnO_2 следует считать инертным компонентом, а касситерит, образующийся путем перекристаллизации аморфной SnO_2 , — дополнительной фазой во многих дивариантных полях системы с силикатами олова и α -кварцем. По растворимости SiO_2 занимает промежуточное положение между SnO_2 и Na_2O . Его растворимость на 1–2 порядка выше, чем SnO_2 , но значительно ниже, чем Na_2O . В изученных разрезах системы SiO_2 все же можно принять за вполне подвижный компонент. В то же время при соотношении $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2} \leq 1 : 1$ в системе SiO_2 является избыточной фазой, перекристаллизуясь в α -кварц. В виде избыточной фазы (α -кварца) он, подобно касситериту, нередко ассоциирует с силикатами олова.

Таким образом, в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ имеется один инертный ($K_i = \text{SnO}_2$) и два вполне подвижных компонента ($K_m = \text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$). Для анализа фазовых соотношений в системах подобного типа наиболее удобны диаграммы, отображающие зависимость минеральных равновесий от активностей (a_K) или химических потенциалов (μ_K) вполне подвижных компонентов. На диаграм-



Р и с. 15. Топологическая схема зависимости фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ от химического потенциала вполне подвижных (растворимых) компонентов (Na , SiO_2)

Поля: *I* – низкотемпературное; *II* – высокотемпературное

ме $\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - \mu_{\text{SiO}_2}$ системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в соответствии с правилом фаз ($n = K_i + 2 - \varphi = -2$) возможны 10 инвариантных точек ($h = C_3^5$). В каждой из них равновесны три фазы. На общей топологической схеме мы имели бы 10 моновариантных линий ($h = C_3^4$) и пять дивариантных полей. Однако среди 10 моновариантных равновесий имеются два метастабильных, что упрощает построение диаграммы.

Качественная диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в координатах $\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - \mu_{\text{SiO}_2}$ представлена на рис. 15, а реакции моновариантных равновесий, на основании которых она построена, – в табл. 9. Из их рассмотрения следует, что образование интересующих нас щелочных силикатов олова осуществляется

Таблица 9

Моновариантные равновесия, стабильные в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 300–500°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

№ реакции	Реакция
1	$5\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25} + \text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32} + 15\text{SiO}_2$
2	$7\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25} + 5\text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_8\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58} + 3\text{SiO}_2$
3	$7\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32} + 12\text{Na}_2\text{O} + 30\text{SiO}_2 = 5\text{Na}_8\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58}$
4	$2\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32} + 21\text{Na}_2\text{O} + 25\text{SiO}_2 = 5\text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27}$
5	$2\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25} + 9\text{SiO}_2 + 13\text{Na}_2\text{O} = 3\text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27}$
6	$2\text{Na}_8\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58} + 23\text{SiO}_2 + 27\text{Na}_2\text{O} = 7\text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27}$
7	$3\text{SnO}_2 + 9\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}$
8	$7\text{SnO}_2 + 20\text{SiO}_2 + 4\text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_8\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58}$

по восьми моновариантным реакциям, протекающим с участием двух вполне подвижных компонентов — Na_2O и SiO_2 . Сопоставляя диаграмму (см. рис. 15) с концентрационными диаграммами фазовых соотношений (см. рис. 3–5), нетрудно заметить, что парагенезисы левой части мультисистемы характерны для низкотемпературных ($\leq 300^\circ\text{C}$), а правой части — для высокотемпературных ($400\text{--}500^\circ\text{C}$) условий. По этому принципу мультисистема условно разделена на два поля. В низкотемпературном поле I при небольшой величине $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ устойчивы парагенезисы

SnO_2 + силикат 1 + кварц (дополнительная фаза) и SnO_2 + силикат 1 + силикат 3, а при высоком химическом потенциале $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ — парагенезис силикат 3 + SnO_2 .

В высокотемпературном поле II, где μ_{SiO_2} возрастает, они сменяются парагенезисами силикат 1 + силикат 2 + SnO_2 ; силикат 2 + силикат 4 + SnO_2 (или α -кварц) и силикат 1 + силикат 4 + α -кварц. Дальнейшее изучение моновариантных равновесий (см. табл. 9) при t и $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ ($300, 400, 500^\circ\text{C}$ и 1 кбар) и контролируемых активностях (или концентрациях) Na_2O и SiO_2 в растворах позволит получить количественные данные о равновесных концентрациях компонентов в системе. Эти экспериментальные данные могут быть использованы для вычисления свободной энергии образования силикатов олова ΔG_T^0 .

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено экспериментальное изучение системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SnO}_2\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ при $300\text{--}500^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар и концентрации NaOH в растворах 0,01–1,0 моль/л. Синтезированы четыре силиката олова и на концентрационных диаграммах определены поля их стабильности.

2. Выполнено всестороннее изучение состава и свойств всех силикатов олова и на основании ИК-спектроскопии и предварительных рентгеноструктурных исследований предпринята попытка определить в них тип кремнекислородного тетраэдра. Для силиката 1 ($\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}$) и силиката 3 ($\text{Na}_8\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58}$) предполагаются изолированные группы SiO_4 , а для силикатов 2 и 4 ($\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$ и $\text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27}$) — радикалы Si_2O_7 .

3. Оценены концентрации Sn^{4+} и SiO_2 в растворах, равновесных с твердыми фазами при 300 и 400°C , и прослежен характер их зависимости от щелочности и соотношения $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ в системе. Установлено, что появление экстремумов на графиках зависимости $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и C_{SiO_2} от C_{NaOH} в растворах при $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2} = \text{const}$ обусловлено изменением состава кристаллизующихся из них фаз, т.е. экстремальные величины $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и C_{SiO_2} совпадают с границами дивариантных полей на концентрационных диаграммах.

4. Из анализа зависимости $C_{\text{Sn}^{4+}}$ и C_{SiO_2} от C_{NaOH} в растворах для различных соотношений $m_{\text{SnO}_2} : m_{\text{SiO}_2}$ следует, что в щелочных растворах перенос олова возможен как в виде гетерополикислот типа $\text{Sn}_3\text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (в 0,01 N NaOH при 300°C), так и в виде сложных натрий-олово-кремнекислотных комплексов. Смена одного комплекса другим, как и смена одного силиката олова другим, определяется главным образом щелочностью раствора, точнее $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ в нем. На устойчивость этих комплексов, состав и строение которых будут уточнены, в меньшей степени влияют t и a_{SiO_2} .

5. Из экспериментальных данных определены условия, в которых силикаты олова могут образоваться в природе. Можно предполагать, что в природных образованиях (оловоносных гранитах, пегматитах и касситерит-кварцевых жилах) наиболее вероятно обнаружение силиката 1, отлагающегося из слабощелочных растворов в широком диапазоне изменения температуры ($300\text{--}500^\circ\text{C}$ и выше). Для его образования благоприятны зоны альбитизации и адуляризации, не затронутые последующими процессами грейзенизации. Менее вероятны находки в при-

роде других силикатов олова (силиката 3 в низкотемпературных, а силикатов 2 и 4 в высокотемпературных рудах).

6. При воздействии на силикаты олова кислых хлоридных или сульфатных растворов они становятся неустойчивыми и в конечном счете разлагаются на касситерит + кварц. Псевдоморфозы $\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ по силикатам олова, следовательно, могут быть встречены в грейзенах, а также в зоне окисления касситерит-кварцевых или касситерит-силикатно-сульфидных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов М.В. Экспериментальное исследование формы нахождения кремнекислоты в водных растворах. МГУ, 1976.
2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гобфман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1967.
3. Клинцева А.П. Экспериментальное исследование растворимости SnO_2 в воде и водных растворах электролитов в интервале температур 25–300°C. М., 1974.
4. Некрасова Р.А. Графический метод оценки растворимостей в гидротермальной системе. – Докл. АН СССР, 1975, 25, №3.
5. Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. О растворимости касситерита в кремнекислых хлоридных растворах при 300–400°C. – Докл. АН СССР, 1973, 213, №4.
6. Некрасов И.Я., Дадзе Т.П., Боронихин В.А., Рудницкая Е.С. О новых силикатах олова в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. – Докл. АН СССР, 1977, 232, №4.
7. Хализова В.А., Алексеева А.Я., Смирнова Е.П., Красюкова Н.Т. Изучение анионнообменного отделения олова при анализе минерального сырья. – Ж. анал. хим., 1970, №8.
8. Morey G.W., Hesselgesser J.M. The system $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ at 400°C. – Amer. J. Sci., Bowen vol., 1952, 87, N 3.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Горбачев Н.С., Некрасов И.Я.</i>	
Особенности генезиса основных и ультраосновных рудно-силикатных магм (по геологическим и экспериментальным данным)	5
<i>Глаголев А.А., Боронихин В.А.</i>	
Петрологическое исследование амфиболитов и ассоциирующих с ними пород района Вороньих тундр (Кольский полуостров)	25
<i>Иванов И.П., Безмен Н.И., Ступакова Г.Д.</i>	
Расчеты и построение на ЭВМ диаграмм состояния сложных минеральных систем	48
<i>Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б.</i>	
Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. II. Влияние кислотности равновесного флюида на смещение эвтектик кварц + ортоклаз и кварц + ортоклаз + биотит	62
<i>Куршакова Л.Д., Каминский В.Ф.</i>	
Синтез и условия стабильности боратов железа	76
<i>Маракушев А.А.</i>	
Периодическая система элементов переменной валентности	86
<i>Некрасова Р.А.</i>	
Фазовые соотношения в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 500°C и 1000 атм	103
<i>Подлесский К.В.</i>	
Химические потенциалы и активности щелочей при скарнообразовании	123
<i>Сорокин В.И., Алехин Ю.В., Дадзе Т.П.</i>	
Растворимость ртути в системах $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}-\text{S}-(\text{Cl})-\text{H}_2\text{O}$ и формы ее существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир.	133
<i>Столярова Т.А.</i>	
Энтальпия образования CoAs и NiAs	150
<i>Ханухова Л.Т.</i>	
Экспериментальное исследование системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{CaAl}_2\text{SiO}_6-\text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C	155
<i>Эпельбаум М.Б.</i>	
О массообмене между магматическим расплавом и пузырями флюидной фазы	179
<i>Некрасов И.Я., Дадзе Т.П.</i>	
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°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар	193

Особенности генезиса основных и ультраосновных рудно-силикатных магм (по геологическим и экспериментальным данным). Горбачев Н.С., Некрасов И.Я. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Рассмотрены особенности химического состава основных и ультраосновных пород и дифференцированных рудосносных массивов. Сделан вывод о гетерогенном составе мантийных пород из силикатной и сульфидной составных частей. Приведены термодинамические расчеты и экспериментальные данные по плавлению перидотитов и эклогитов и сделан вывод о возможности выплавления рудно-силикатных магм на глубинах 40–60 км при 1000–1200°C и $P_{\text{общ}} = 15\text{--}18$ кбар. Обсуждены результаты опытов по совместному плавлению пирротина и фаялита в присутствии 1–4% HCl, 5% NaCl и 5% Na_2S при 650–1100°C и $P = 1$ и 5 кбар. Показано, что Cl и S_2 понижают температуру плавления пирротина на 200–240°C, а фаялита – на 70–80°C. Построены модельные системы силикат – сульфид – летучий (Si-S-f) для двух крайних случаев: хорошо растворимой в силикатном расплаве H_2O ; слабо растворимого в нем CO_2 . Разобраны фазовые соотношения в тройной системе Si-S-f для этих двух случаев и выявлена область, наиболее благоприятная для формирования рудно-силикатных магм. Табл. 5. Библ. 51 назв. Илл. 10.

Петрологическое исследование амфиболитов и ассоциирующих с ними пород района Вороньих тундр (Кольский полуостров). Глаголев А.А., Бороныхин В.А. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Проведен анализ парагенезисов минералов амфиболитов и ассоциирующих с ними известково-силикатных скарноподобных пород района Вороньих тундр. С помощью рентгеновского микроанализатора изучены составы роговых обманок, гранатов, клинопироксенов, эпидотов, биотитов и плагиоклазов. Сделаны следующие выводы. 1. Амфиболиты и известково-силикатные породы являются регионально-метаморфическими породами. 2. Метаморфизм имел прогрессивный характер и проходил на уровне амфиболитовой фации (570–630°C). 3. Дометаморфический состав пород, превратившихся в разнообразные амфиболиты и известково-силикатные породы, определялся составом первичных основных эффузивов, частично измененных процессами поствулканического кислотного выщелачивания. 4. Поствулканические изменения привели к выносу CaO из амфиболитов в зонах продольных нарушений и частично перетолжению этого компонента в виде кальцита в сериях жилков по сланцеватости в измененных или неизмененных амфиболитах. Обедненные CaO основные вулканиты превращались в жедрит-куммингтонитовые (трехамфиболитовые) и куммингтонитовые (двухамфиболитовые) амфиболиты, а вулканиты, пронизанные жилками кальцита, – в клинопироксеновые амфиболиты и известково-силикатные породы (скарноиды). Табл. 7. Библ. 15 назв. Илл. 10.

Расчеты и построения на ЭВМ диаграмм состояния сложных минеральных систем. Иванов И.П., Безмен Н.И., Ступакова Г.Д. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

На примере системы $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ рассмотрена задача построения диаграмм состояния сложных систем с минералами постоянного состава на ЭВМ. В основу расчета положены термодинамический аппарат физико-химического анализа парагенезисов минералов, позволяющий по минимальной экспериментальной информации предсказать целый ряд еще не изученных равновесий. Разобраны алгоритмы задачи и приведены полученные на машине диаграммы состояния, построенные в координатах $\mu\text{-T}$, $\mu\text{-P}$, $P\text{-T}$, $\mu_1\text{-}\mu_2$. Предлагаемый метод реализован на БЭСМ-6, на языке "Фортран". Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 9.

Экспериментальное изучение эффекта кислотного-основного взаимодействия в кислых расплавах. II. Влияние кислотности равновесного флюида на смещение эвтектик кварц + ортоклаз и кварц + ортоклаз + биотит. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. – В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Эвтектические отношения изучены при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1$ кбар. Составы эвтектики $Q + Or$ в присутствии H_2O 0,5, 3 и 6 н. растворов HCl, 6,5 н. раствора NH_4OH и смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ($N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$) определены с помощью закалочного метода и рентгеновского микрозондирования. Обнаружены существенные смещения этой эвтектики (до ~ 10 вес. % Q и до ~ 35°C) в зависимости от кислотности флюида. Установлены содержание биотита в тройной эвтектике $Q + Or + Bi$ в присутствии H_2O (~ 7 вес. % Bi) и 3 н. раствора HCl (~ 3%), а также состав и температура эвтектики в краевой системе $Q + Bi$ в присутствии H_2O (~ 27,3 вес. % Bi , $1010 \pm 10^\circ\text{C}$). На основании полученных данных по содержаниям Cl в эвтектических расплавах (стеклах) бинарной системы проведен модельный расчет зависимости положения кварц-ортоклазовой эвтектики от основности расплава, выраженной через активность O^{2-} в расплаве. Результаты расчета, несмотря на некоторое расхождение с данными экспериментов,

показывают принципиальную пригодность принятой схемы. Обсуждается влияние кислотности флюида на порядок кристаллизации в гранитных системах и подчеркнута необходимость учета разнообразного действия флюида на расплав. Табл. 4. Библ. 25 назв. Илл. 10.

УДК 549.07:549.731

Синтез и условия стабильности боратов железа. Куршакова Л.Д., Каминский В.Ф. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

В сухой системе $\text{FeO} + \text{B}_2\text{O}_3$ в температурном интервале 300–700°C и при фиксированном давлении кислорода получены такие бораты железа, как вонсенит (Fe_3BO_5), Fe-аналог варвикита (Fe_2BO_4), тетраборат железа (FeB_4O_7), моноборат (FeBO_3) и др. Изучены их оптические и физические свойства. Обсуждаются условия синтеза и устойчивости боратов железа. Табл. 4. Библ. 20 назв. Илл. 4.

УДК 550.4 (021)

Периодическая система элементов переменной валентности. Маракушев А.А. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Рассмотрены соотношения средних потенциалов ионизации и сродства к электрону химических элементов и выведен расширенный вариант периодической таблицы, охватывающей все стабильные положительные и отрицательные степени их окисления. На этой основе проанализированы соотношения химических свойств элементов и их стабильных изотопов, определяющие их фазовое разделение и общие черты поведения в геохимических процессах. Табл. 4. Библ. 6 назв. Илл. 10.

УДК 550.89

Фазовые соотношения в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 500°C и 1000 атм. Некрасова Р.А. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Дано подробное описание расчета составов системы и методики эксперимента. Синтезированы фазы: поргландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ортоборат $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, пироборат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, кальцийборит $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, кальциохондрит $\text{Ca}_5\text{SiO}_4(\text{OH})_2$, деллаит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$, гиллебрандит $6\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, волластонит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, кристобалит SiO_2 . Изучены их поля устойчивости на концентрационных диаграммах состав системы — состав твердых фаз в двух частных сечениях по содержанию воды. Приведены данные о нерастворимом поведении CaO в системе и концентрации SiO_2 и B_2O_3 в равновесных растворах при различных составах системы. Показано высаживающее действие избытка CaO на SiO_2 и B_2O_3 . Особенности фазовых отношений рассмотрены с точки зрения изменения режима подвижности-инертности компонентов в зависимости от состава системы, в том числе относительного количества воды. Табл. 6. Библ. 45 назв. Илл. 4.

УДК 550.360:549.3:549.51

Химические потенциалы и активности щелочей при скарнообразовании. Подлесский К.В. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Предпринята попытка количественно оценить условия щелочности, при которых образуются известковые скарны гранат-эпидотовой температурной фации. С помощью термодинамических расчетов получены вероятные значения химических потенциалов калия и натрия, а также магния и железа. Оценка активностей щелочных ионов показала, что эта активность зависит от pH раствора и на 2–3 порядка выше активности ионов водорода. Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 1.

УДК 550.89

Растворимость ртути в системах $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}-\text{S}-(\text{Cl})-\text{H}_2\text{O}$ и формы ее существования в сульфидообразующих термальных водах Камчатки и о-ва Кунашир. Сорокин В.И., Алехин Ю.В., Дадзет Т.П. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Измерена растворимость ртути в воде при 200°C и 500 и 1000 атм, равная соответственно $2,45 \cdot 10^{-2}$ и $1,23 \cdot 10^{-2}$ г/кг H_2O . На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны свободные энергии образования Hg_0^{aq} при 200°C, составляющие 11,6; 12,2 и 12,9 ккал/моль при 16, 600 и 1000 атм соответственно. В системе $\text{Hg}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ на основе диаграмм Eh–pH рассмотрена относительная роль известных воднорастворимых форм ртути с последующим учетом роли хлоридных и карбонатных комплексов. Показано, что транспорт ртути в гидротермальных условиях (до 200°C) осуществляется хлоридными, гидрооксохлоридными, сульфидными, гидросульфидными и тиосульфидными комплексами, а также элементарной формой ртути в виде ее паров, растворенных в воде; последняя преобладает в очень широком диапазоне условий, и роль ее увеличивается при повышении температуры. При повышенных температурах (выше 250°C) важную роль играют хлоридные и гидрооксокомплексы. В геологически реальном диапазоне температур 50–250°C образование сульфата ртути может происходить из элементарной, сульфидной, гидросульфидной и тиосульфатной форм, независимо от того, в какой форме шел транспорт. Для большинства изученных природ-

ных терм Анапельских источников, кальдеры Узон (Камчатка) и вулкана Головинна (о-в Кунашир) предполагаемой формой переноса ртути является элементарная (17 из 19 источников), в одном случае хлоридная и в одном гидросульфидная. Табл. 3. Библ. 41 назв. Илл. 7.

УДК 541.11

Энтальпия образования CoAs и NiAs. С т о л я р о в а Т.А. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Измерены теплоты образования арсенидов кобальта и никеля в вакуумно-блочном высокотемпературном калориметре. Установка допускает проведение калориметрических определений при условии поддержания реагирующей смеси при высокой температуре в течение нескольких минут. Для определения энтальпий образования арсенидов CoAs и NiAs выбрана реакция непосредственного синтеза металла с мышьяком. Энтальпии образования, полученные в настоящей работе, следующие (в ккал/г-форм): для CoAs $H_{298,15}^0 = -16,80 \pm 0,61$; для NiAs $H_{298,15}^0 = -16,21 \pm 0,44$. Табл. 2. Библ. 5 назв. Илл. 1.

УДК 552.11

Экспериментальное исследование системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C. Х а н у х о в а Л.Т. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Экспериментально установлены субсолидусные фазовые отношения в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ при 35 кбар и 1200°C в безводных условиях. При исследовании краевых систем $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ и $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ найдено, что в твердых растворах клинопироксенов в данных системах содержится до 19 мол. % (21 вес. %) и до 7 мол. % (8 вес. %) избыточного кремнезема соответственно. Определено положение линий предельного насыщения кремнеземом в краевых системах и поверхности предельного содержания избыточного кремнезема в четырехкомпонентной системе диоксид — жадеит — Са-молекула Чермака — SiO_2 . Растворимость избыточного SiO_2 в клинопироксенах происходит в виде минала $\text{Ca}_{0,5}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (Са-молекулы Эскола). Способность клинопироксенов высокого давления растворять избыточный кремнезем имеет большое значение для понимания условий магмообразования в верхней мантии Земли, так как изученная система может служить упрощенной моделью пород щелочноземельной серии. Табл. 11. Библ. 31 назв. Илл. 16.

УДК 551.0 + 551.2 + 551.22

О массообмене между магматическим расплавом и пузырями флюидной фазы. Э п е л ь б а у м М.Б. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Для расчетов массообмена между пузырями флюидной фазы и магмой применен аппарат, обычно привлекаемый для расчета процессов экстракции в химической технологии в системе жидкость—жидкость. Рассмотрены формирование пузырей глубинного водного флюида при фильтрации его в магму, скорости перемещения, массообмена при всплывании пузырей для случаев ненасыщенной и насыщенной в отношении воды магмы. Анализируются влияние термодинамических параметров на процесс массообмена и такие характеристики поведения пузыря, как время его жизни и проходимость при этом путь. Рассмотрен массообмен между пузырями и магмой компонентами, имеющими различные коэффициенты диффузии. Предложена схема объяснения механизма вполне подвижного поведения воды и щелочей в магматических процессах. Табл. 3. Библ. 33 назв. Илл. 6.

УДК 549.5; 550.89

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°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. Н е к р а с о в И.Я., Д а д з е Т.П. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. VIII. М., "Наука", 1978.

Обобщены результаты экспериментального исследования системы при параметрах, близких к природным. Система изучена впервые. В ней стабильны шесть фаз: касситерит SnO_2 , α -кварц и четыре щелочных силиката олова. Детально изучены состав и свойства силикатов олова: $\text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}(S_1)$, $\text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(S_2)$, $\text{Na}_8\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58}(S_3)$, $\text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27}(S_4)$. Определены поля их устойчивости в зависимости от $C_{\text{Na}_2\text{O}}$, C_{SiO_2} в трех изобаро-изотермических сечениях. Показано, что S_1 стабилен в слабощелочных растворах (0,025–0,65 моль/л NaOH) во всем диапазоне температуры (300–500°C). Соединение S_2 устойчиво в умереннощелочных растворах (0,25–1,25 моль/л NaOH) при 400 и 500°C, а S_3 — только при 300°C. Силикат S_4 устойчив в сильнощелочных растворах ($C_{\text{NaOH}} = 0,5$ моль/л) при $t = 300$ –500°C и выше. На основе анализа состава растворов, равновесных с касситеритом, кварцем и силикатами олова, сделаны выводы о смене комплексных соединений типа $\text{Sn}_3\text{Si}_{15}\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при низких C_{NaOH} и C_{SiO_2} сложными Na–Sn кремнекислыми комплексами. Отстроена диаграмма мультисистемы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sn}_3\text{O}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в координатах $\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - \mu_{\text{SiO}_2}$. Дана геологическая интерпретация экспериментальных данных и определены условия, благоприятные для нахождения силикатов олова в гранитах, пегматитах и кварц-полевошатовых жилах. Табл. 9. Библ. 8 назв. Илл. 15.

