
ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск X

18457



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
МОСКВА 1982



Работа посвящена общим вопросам экспериментального исследования эндогенных процессов: экспериментальным и расчетным исследованиям минеральных и газовых равновесий, распределения компонентов в твердых растворах, растворимости минералов в гидротермальных системах, вязкости магматических расплавов, петрологическим аспектам гранитизации и другим вопросам. В ряде статей приведены новые экспериментальные данные по минеральным и газовым равновесиям в гидротермальных системах. Рассмотрены вопросы приложения полученных результатов к природной обстановке минералообразования.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый читателю выпуск X "Очерков физико-химической петрологии" открывается статьей "Исследования в области физико-химической петрологии и минералогии", отражающей главные результаты преимущественно экспериментальных исследований, которые были выполнены в Институте экспериментальной минералогии за 1976—1980 гг. Тематика исследований охватывает широкий круг проблем: фазовые соотношения и магмообразование в условиях мантии, свойства расплавов и различные аспекты магматизма, исследование минеральных равновесий и распределения компонентов между сосуществующими минералами, термодинамические свойства флюидных систем и флюидный режим процессов минералообразования, экспериментальное изучение метасоматизма и фильтрации растворов в тонкопористых средах, изучение фазовых равновесий в рудных и гидротермальных системах, ряд других направлений экспериментальных и теоретических исследований. Краткий обзор результатов, опубликованных в различных изданиях (библиография главных публикаций также приведена в статье), поможет широкому использованию этих важных данных в различных геологических исследованиях.

Ведущая тема оригинальных статей сборника — физико-химические исследования гетерогенных равновесий минерал — гидротермальный флюид. Эта проблема в той или иной степени затрагивается почти во всех экспериментальных и теоретических исследованиях, итоги которых представлены в данном сборнике. В статье И.Я. Некрасова, А.П. Рядчикова и А.П. Зуева приведены результаты изучения растворимости герценбергита в солянокислых растворах, полученные методом радиохимических измерений. В статье И.П. Иванова и В.А. Покровского рассматриваются теоретические аспекты расчета фазовых диаграмм растворимости и показателей кислотности-основности среды минералообразования на основе термодинамических характеристик минералов и водных растворов.

Для ряда систем с участием флюида выполнены исследования по распределению компонентов между сосуществующими минералами, а также по диффузии петрогенных окислов в магматических расплавах. Так, в статье В.И. Фонарева подводится итог многолетних экспериментальных исследований автора системы $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$. В широком диапазоне температуры, давления, фугитивности воды и кислорода экспериментально определены изотермы распределения железа и магния между оливином, ортопироксеном, куммингтонитом, магнетитом и кварцем, рассчитаны фазовые равновесия между ними и флюидной составляющей системы.

Закономерности распределения железа и магния между оливином и шпинелью, экспериментально выявленные при $T = 700-900^\circ\text{C}$ и $P = 1-4$ кбар, рассмотрены в статье А.М. Аксюка, Т.Н. Жуковской и О.Л. Самохваловой. В статье А.С. Чехмира и М.Б. Эпельбаума изложены результаты экспериментального исследования влияния давления паров воды на коэффициенты диффузии главных петрогенных окислов. Рассмотрен механизм влияния растворенной воды и показана возможность вычисления коэффициентов диффузии в широком диапазоне температур и давлений (на основе определенной зависимости их от вязкости расплава).

Данные об определяющей роли флюида в сложных природных системах можно найти и в статье С.Н. Гавриковой, посвященной детальному описанию и анализу явлений гранитизации архейских гранулитов. В этих процессах, включающих фельдшпатизацию субстрата, плавление метасоматитов и последующее замещение расплавом метасоматитов и вмещающих пород, выявлены натриевая и калиевая линии, определяемые особенностями состава флюида и вмещающих пород.

Итоги многолетних исследований по изучению фильтрационного эффекта, возникающего при просачивании растворов электролитов в тонкопористых средах, изложены в статье Ю.В. Алехина, А.Г. Вакуленко и Л.З. Лакштанова. Подробно описаны методы и результаты изучения влияния различных параметров на это явление.

В статье В.Н. Балашова и Г.П. Зарайского приводятся результаты изучения обнаруженного авторами явления разуплотнения и значительного повышения проницаемости горных пород при нагревании их в водной среде. Эти данные позволяют по-новому подойти к решению проблемы транспорта вещества в массивах горных пород.

Представленные статьи отражают последние достижения в соответствующих направлениях исследований, охватывают большой круг проблем и, несомненно, представляют интерес для широкого круга минералогов, петрологов, геохимиков и геологов-рудников.

В.А. Жариков, В.В. Федькин

В.А. ЖАРИКОВ, В.В. ФЕДЬКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ (обзор работ Института экспериментальной минералогии АН СССР за 1976–1980 гг.)

Экспериментальные и теоретические исследования Института экспериментальной минералогии АН СССР в 1976–1980 гг. развивались в следующих главных направлениях: 1) физико-химические условия зарождения и эволюции магм; 2) минеральные равновесия и флюидный режим минералообразования; 3) минеральные равновесия и динамика процессов окислительного метасоматизма; 4) физико-химическая природа гидротермальных растворов; 5) перенос и отложение металлов гидротермальными растворами.

В процессе проведения исследований по этим проблемам в лабораториях Института получен ряд важных научных результатов, имеющих существенное значение для понимания эндогенных процессов образования минералов, горных пород и минеральных месторождений, вносящих заметный вклад в развитие соответствующих разделов наук о Земле.

Настоящая статья содержит обзор некоторых наиболее важных результатов, впервые полученных в мировой и отечественной науке. По необходимости нам пришлось ограничиться самой краткой информацией, однако приводимая библиография поможет заинтересованному читателю получить более подробные сведения. Материал сгруппирован по тематическому признаку. В скобках указаны главные исполнители проведенных исследований.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЗАРОЖДЕНИЕ МАГМ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(В.А. Жариков, Р.А. Ишбулатов, Ю.А. Литвин, Л.Т. Чудиновских)

Экспериментальные исследования субсолидусных фазовых равновесий в системе $Jd-Di - Ca-Tsch$ — кремнезем при 35 кбар и 1200°C [123, 124] выявили растворимость в клинопироксенах кремнезема, избыточного против обычного соотношения $(Ca, Mg, Al) \geq Si$. Определены пределы растворимости избыточного SiO_2 в краевых сечениях и в системе в целом (рис. 1). Установлено, что растворение избыточного кремнезема в клинопироксенах происходит в виде молекулы $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ (Ca-молекулы Эскола)¹. Изучение влияния давления показало, что растворимость $Ca_{0,5}AlSi_2O_6$ в диопсиде уменьшается от 47 вес. % при 35 кбар до 0 при 70 кбар (при $T = 1200^\circ C$). Полученные доказательства существенной растворимости избыточного кремнезема в клинопироксенах при высоком давлении важны для выяснения условий формирования кварцсодержащих серий горных пород из вещества верхней мантии [26], а содержание Ca-Esk в этих клинопироксенах может служить показателем глубинности образования соответствующих парагенезисов.

Экспериментальными исследованиями плавления пород известково-щелочнозе-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: Ak — аккерманит; Akm — акмит; Act — актинолит; Ab — альбит; Am — амфибол; And — андалузит; Ank — анкерит; An — анортит; Ap — апатит; Bi — биотит; Bl — буланжерит; Wol — волластонит; Gal — галенит; Gel — геленит; Hem — гематит; Gl — глаукофан; Gr — гранат; Gross — гроссуляр; Gru — грюнерит; Da — дацит; Di — диопсид; Dol — доломит; Jd — жадеит; Ksp — калиевый полевой шпат; Ca-Esk — кальциевая молекула Эскола; Ca-Tsch — кальциевая молекула Чермака; Cal — кальцит; Kl — каолинит; Kas — касситерит; Q — кварц; Qt — кварцит; Ky — кианит; Kil — кильхоанит; Cpx — клинопироксен; Cor — кордиерит; Cod — корунд; Cs — коусит; Cum — куммингтонит; Lar — ларнит; Lc — лейцит; Mst — магнезит; Mt — магнетит; Mer — мервинит; Mont — монтичеллит; Mo — монтмориллонит; Mu — мусковит; Ne — нефелин; Ol — оливин; Or — ортоклаз; Opx — ортопироксен; Per — периклаз; Py — пирит; Px — пироксен; Pf — пирофиллит; Po — пирротин; Pl — плагиоклаз; Pr — пренит; Pum — пумпеллиит; Ran — ранкинит; L — расплав; Hb — роговая обманка; Ser — серицит; Sil — силлиманит; Sc — скаполит; Spr — спуррит; St — станнин; Sf — сфалерит; Til — тиллит; Tr — тремолит; Tu — турмалин; Fa — фаялит; Fs — ферросилит; For — форстерит; Fr — франкеит; Ccp — халькопирит; Chl — хлорит; Zo — цоизит; Sp — шпинель; Ep — эпидот.

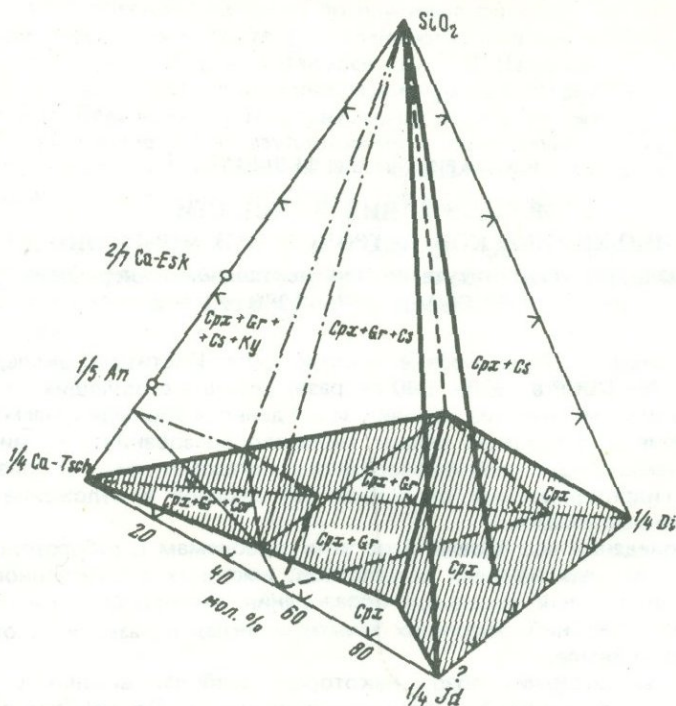


Рис 1. Объем насыщенных кремнеземом ассоциаций в системе $Jd-Di-Ca-Tsch - SiO_2$ при $P = 35$ кбар и $T = 1200^\circ C$

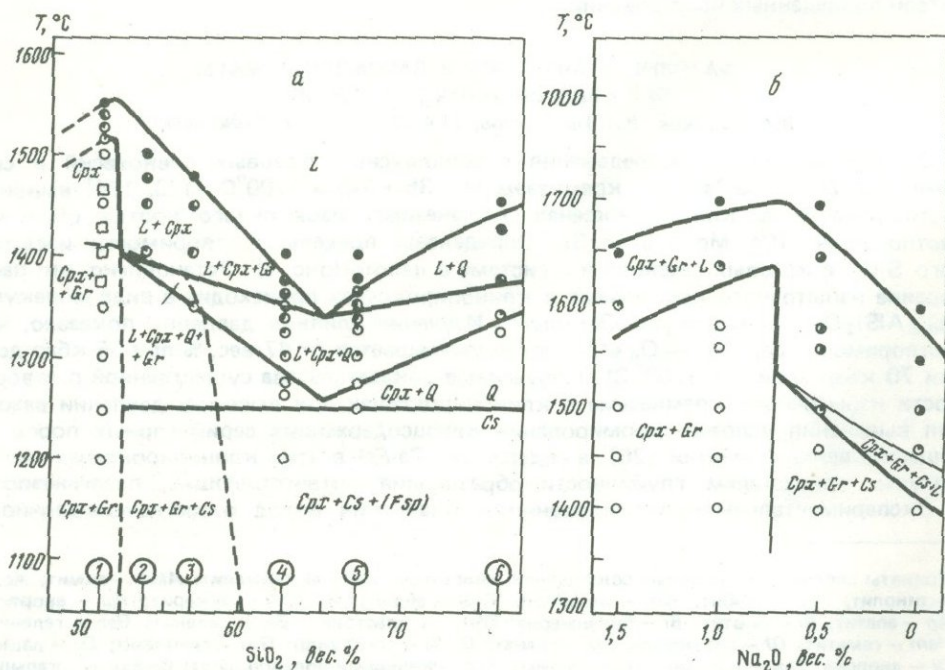


Рис 2. Положение температурного барьера при изменении содержания SiO_2 ; $P = 35$ кбар; а - в ряду пород известково-щелочной серии при изменении содержания Na_2O в природном базальте, $P = 40$ кбар. Степень зачернения кружков - степень плавления; 1 - базальт; 2-3 - смеси базальт + андезит; 4 - андезит; 5 - дацит; 6 - риолит

мельной серии (базальт — риолит) при 25—45 кбар было показано, что экологитовый температурный барьер при этих параметрах смещен в сторону составов, обогащенных (около 52 вес.% SiO_2) кремнеземом (рис. 2). Эти данные также подтверждены экспериментами в пироксеновой системе — в сечении $0,75\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot 0,25\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - 0,50\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \cdot 0,5\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{SiO}_2$ при 40 кбар и 1110—1700°С. В этой системе установлено резкое понижение температуры солидуса кремнезем-содержащих экологитовых парагенезисов, что дополнительно свидетельствует о существовании петрологически важного температурного барьера.

Скачкообразное возрастание температур солидуса примерно на 100°С непосредственно устанавливается в экспериментах по изучению влияния добавок Na_2O на фазовый состав и температуру плавления природного базальта при 35—40 кбар. В базальте с добавкой 0,5 вес.% Na_2O образуются гранат, клинопироксен и коэзит, тогда как при больших содержаниях Na_2O (опыты проведены с 1,0 и 1,5 вес. % Na_2O) кристаллизуются ассоциации без кремнезема. Базальт с добавкой 0,8 вес. % Na_2O характеризуется максимумом температуры ликвидуса (см. рис. 2). Полученные данные подтверждают выдвинутую ранее гипотезу о происхождении магм щелочноземельной серии за счет плавления пород верхней мантии, потерявших часть щелочей в результате взаимодействия с потоком глубинных флюидов [27].

ПРОИСХОЖДЕНИЕ БАЗАЛЬТОВЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ МАГМ

(Л.Л. Перчук)

Анализ закономерностей дифференциации вулканических серий от толеитовых до ультращелочных показал [88, 146], что главной причиной разнообразия составов является различие в глубинности генерации этих магм. Положение котектических минимумов в проекции на плоскость щелочи — кремнезем и соответствующие им вулканические серии не зависят от типа земной коры (океанической или континентальной), и число их может быть неограниченно большим (в отличие от бытующего мнения о существовании трех серий). Эффект влияния щелочности ювенильного флюида на смещение этих минимумов (вулканических серий) оказался незначительным. В равной мере с давлением на состав исходных магм оказывает влияние фугитивность CO_2 : чем она выше, тем более щелочной будет магма и соответственно серия. Режим флюидов играет важную роль в процессе эволюции вулканической серии, особенно на завершающей стадии. Показано, что прохождение щелочности через экстремум (в конце развития серии) с образованием риолитовых продуктов дифференциации связано с хлоридным, а фонолитовых — с углекислым составом флюидов.

Экспериментально изучались эффекты карбонатизации базальтовых и ультраосновных магм [90, 91] с образованием щелочных расплавов ($T = 1200\text{--}1500^\circ\text{C}$, $P = 10\text{--}40$ кбар). В частности, путем карбонатизации плагиоклазового расплава под воздействием щелочно-углекислого флюида получены разнообразные составы щелочных жидкостей — от ийолита до фонолита, а расплав гранатовых перидотитов превращается во флогопитсодержащий.

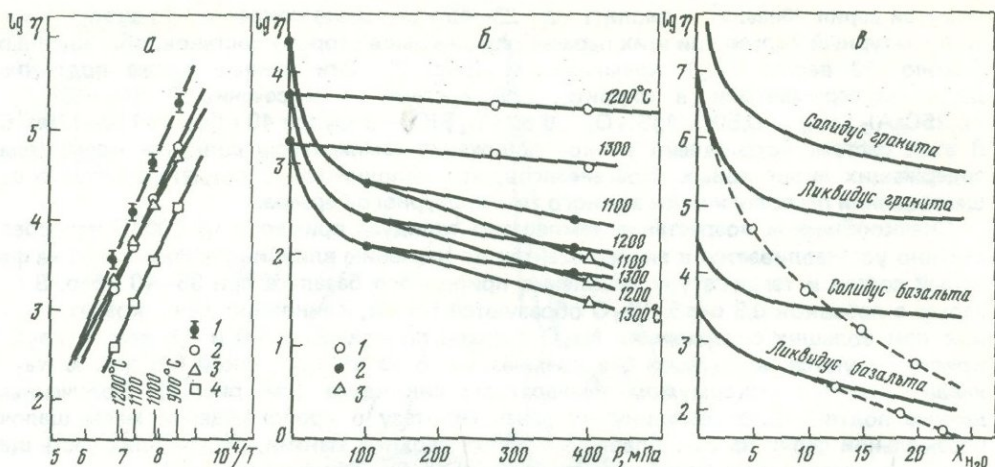
ВЯЗКОСТЬ И ДИФфуЗИЯ КОМПОНЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

(М.Б. Эпельбаум, Э.С. Персиков, А.С. Чехмир)

На специально разработанном в ИЭМ АН СССР радиационном вискозиметре высокого газового давления [19] при температуре 900—1400°С и давлении до 4 кбар проведены экспериментальные исследования вязкости расплавов гранита, базальта и модельных силикатных расплавов (альбит, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$) в присутствии воды и водных растворов HF и HCl [78, 81]. Летучие компоненты H_2O , HCl и HF оказывают разное влияние на вязкость расплавов, что связано с их различным положением в структуре расплава. Растворение воды приводит к значительному понижению вязкости гранитного расплава (особенно существенному при растворении первых 5—10 мол.% H_2O), растворение HCl (при таком же содержании воды) вызывает некоторое повышение вязкости, так же как эквимолекулярная замена H_2O в расплаве на HF (рис. 3). Из данных о вязкости следует вывод о деполимеризующем действии воды на структуру расплава, тогда как HCl и HF способствуют полимеризации.

Понижение вязкости под деполимеризующим действием воды зависит: 1) от состава расплава, заметно уменьшаясь от кислых к основным (при растворении 10 мол.% воды вязкость гранитного расплава уменьшается в 10^4 раз, базальтового — в 10 раз); 2) от температуры, уменьшаясь при ее повышении; 3) от формы существования растворенной воды: наибольшее влияние оказывает диссоциированная вода.

Вязкость водосодержащих магматических расплавов понижается с ростом общего



Р и с. 3. Влияние T , P , P_{H_2O} , X_{H_2O} на вязкость магматических расплавов (η — в Па)

a — температурная зависимость вязкости гранитоидных расплавов с летучими компонентами: 1 — система гранит + H_2O + HCl , $X_{H_2O} = 14$ мол.%, $X_{HCl} = 0,3$ мол.%; 2 — система гранит + H_2O , $X_{H_2O} = 14$ мол.%; 3 — система гранит + H_2O + HF , $X_{H_2O} = 14$ мол.%, $X_{HF} = 4,7$ мол.%; 4 — система гранит + H_2O , $X_{H_2O} = 18,7$ мол.%; *б* — зависимость вязкости сухих и водосодержащих базальтовых расплавов от давления: 1 — сухой расплав; 2 — при $P_{H_2O} < P_{общ}$; 3 — при $P_{общ} = P_{H_2O}$; *в* — зависимость вязкости гранитного и базальтового расплавов от содержания растворенной воды (X_{H_2O} — в мол.%) при $T = 1100^\circ C$ (пунктирные линии); вязкость водосодержащих расплавов гранита и базальта при термодинамических параметрах солидуса и ликвидуса — сплошные линии

давления ($P_{общ} > P_{H_2O}$, $X_{H_2O} = const$) [80], вследствие чего с ростом глубинности становления и эволюции магм их степень подвижности будет увеличиваться. Вязкость близиквидусных водосодержащих гранитных и базальтовых расплавов (см. рис. 3) в широком диапазоне глубин земной коры (при содержании воды более 5–7 мол.%) соизмерима и по существу не зависит от содержания воды в расплаве.

Полученные данные позволяют на количественной основе охарактеризовать ряд закономерностей магматизма, в частности однородность огромных гранитоидных батолитов, тонкий инъекционный гранитный магматизм, сравнительно редкие проявления кислого вулканизма и т.д.

Определены коэффициенты диффузии (D) главнейших петрогенных компонентов в расплавах горных пород в условиях высокого давления флюида. Основные эксперименты по диффузии проведены в расплаве альбита, моделирующем по условиям вязкости гранитные расплавы [125, 136, 139]. Установлено, что по величине коэффициента диффузии все окислы делятся на три группы, различающиеся приблизительно на 2 порядка, что связано с их различным положением в структуре расплава (см. таблицу).

При растворении многокомпонентных минералов в расплаве возможны два типа диффузионного перемещения: сопровождающееся дифференциацией компонентов (энстатит, волластонит, фаялит); стехиометрическое их перемещение (анортит, нефелин), что указывает на существование минералов в расплаве [135, 136, 139].

Увеличение содержания воды в расплаве ведет к росту коэффициента диффузии всех его компонентов на 2 порядка по сравнению с сухими расплавами.

Диффузия F и Si в расплаве близка по значениям D к диффузии других компонентов расплава, имеющих близкие размеры. Перемещение окислительно-восстановительного агента в расплаве (H_2 , O_2) лимитируется подвижностью в нем H_2O [125].

Сравнение величин D в кислом альбитовом и основном (габбро-норитовом) расплаве показывает, что в последнем коэффициенты диффузии компонентов приблизительно на 1 порядок (до 1,5) выше. Присутствие других летучих (HF , HCl) не меняет существенно D петрогенных окислов. Экстраполяция значений D для разных расплавов и разных термодинамических параметров может быть с успехом выполнена по зависимости типа $lg D = f(lg \eta)$.

Полученные значения коэффициентов диффузии однозначно показывают невозможность выравнивания состава расплава и регулирования режима подвижности компонентов путем молекулярной диффузии в магматических камерах значитель-

Коэффициенты диффузии различных компонентов в водно-альбитовом расплаве при температуре 1000–1100° С и различном давлении (содержании H₂O)

| Диффундирующий компонент | Растворенный минерал — источник компонента | Коэффициент диффузии, см ² /с | | | | |
|---------------------------------|--|--|---|------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | 0,5 кбар (1,8 вес.%) | | 4 кбар (6,5 вес.%) | | 6 кбар (8,5 вес.%) |
| | | 1000° С | 1100 | 1000 | 1100 | 1000° С |
| SiO ₂ | Кварц | 1,12·10 ⁻¹⁰ | 2,5·10 ⁻¹⁰ | 2,85·10 ⁻⁹ | — | — |
| SiO ₂ | Анортит | 2,5·10 ⁻¹¹ | 4,4·10 ⁻¹⁰ | 2,5·10 ⁻⁹ | 4,4·10 ⁻⁹ | 3,4·10 ⁻⁹ |
| SiO ₂ | Нефелин | 1,35·10 ⁻⁹ | 4,13·10 ⁻⁹ | 6,4·10 ⁻⁹ | 8,6·10 ⁻⁹ | — |
| Al ₂ O ₃ | " | 1,35·10 ⁻⁹ | 4,13·10 ⁻⁹ | 6,4·10 ⁻⁹ | 8,6·10 ⁻⁹ | — |
| Al ₂ O ₃ | Анортит | 2,5·10 ⁻¹¹ | 4,4·10 ⁻¹⁰ | 6,5·10 ⁻⁹ | 9,5·10 ⁻⁹ | 8,0·10 ⁻⁹ |
| CaO | " | 2,5·10 ⁻¹¹ | 4,4·10 ⁻¹⁰ | 4,0·10 ⁻⁷ | 5,1·10 ⁻⁷ | 9,1·10 ⁻⁷ |
| CaO | Волластонит | 1,35·10 ⁻⁸ | 2,03·10 ⁻⁸ | — | — | — |
| MgO | Энстатит | 2,5·10 ⁻⁹ | 5,0·10 ⁻⁹ | 7,0·10 ⁻⁸ | — | 1,1·10 ⁻⁷ |
| FeO | Фаялит | 7,8·10 ⁻⁹ | 1,88·10 ⁻⁸ | — | — | — |
| Na ⁺ -K ⁺ | (Ab-Or) | 6,0·10 ⁻⁷ | (1,7·10 ⁻⁶) при 1050° С) | — | — | (2·10 ⁻⁵) |
| Na ₂ O | Нефелин | 1,35·10 ⁻⁹ | 4,13·10 ⁻⁹ | 6,4·10 ⁻⁹ | 8,6·10 ⁻⁹ | — |
| H ₂ O | H ₂ O | 9,14·10 ⁻⁷ | 1,6·10 ⁻⁶ | (1·10 ⁻⁵) | — | (2·10 ⁻⁵) |
| HCl | (HCl + H ₂ O) | 1,41·10 ⁻⁹ | 5,13·10 ⁻⁹ | (5·10 ⁻⁸) | — | (1·10 ⁻⁷) |
| HF | (HF + H ₂ O) | 1·10 ⁻⁷ | 1·10 ⁻⁷ | (1·10 ⁻⁶) | — | (1·10 ⁻⁵) |
| P ₂ O ₅ | Апатит | 3,36·10 ⁻¹¹ | 5,26·10 ⁻¹¹ | (3·10 ⁻¹⁰) | — | (1·10 ⁻⁹) |

Примечание. В скобках — значения *D*, полученные путем экстраполяции по зависимости $\lg D = f(\lg \eta)$.

ного размера (десятки и более метров). Разрабатывается модель перемещения флюидной фазы через магматический расплав в виде "капель" с активным диффузионным массообменом между расплавом и поднимающимися "каплями" флюида. Установлено, что массообмен и дистанции переноса возрастают в этом случае на 2–3 порядка, делая этот механизм геологически значимым [135].

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВАХ

(М.Б. Эпельбаум, А.Д. Кузнецов)

Экспериментально изучено [46, 103, 138, 140] влияние кислотности флюида на положение эвтектик в модельных системах *Q + Or* и *Q + Or + Bi*. Установлено, что при $P_{общ} = P_{фл} = 1$ кбар состав эвтектики *Q + Or* смещается в сторону уменьшения содержания кварца (до 10 вес.%) с повышением кислотности флюида (до 6 н. раствора HCl); сходным образом смещается и тройная эвтектика *Q + Or + Bi* (рис. 4). Тем самым экспериментально охарактеризовано значение эффекта кислотно-основного взаимодействия, выдвинутого Д.С. Коржинским, в качестве фактора формирования состава магматических пород в условиях открытых систем.

Для характеристики относительной основности расплавов (*pO*) разработан метод оценки изменения основности расплава по мере растворения компонента, основан-

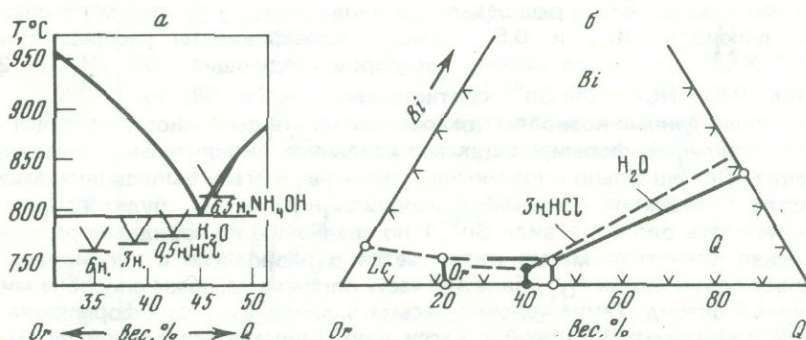


Рис. 4. Изменение состава эвтектики при разном составе воздействующего флюида а — в системе Or-Q; б — в системе Or-Q-Bi

ный на использовании данных по растворимости:

$$\Delta pO = \lg S'/S'' \pm \lg X'_{H_2O} / X''_{H_2O} - \lg K'/K'',$$

где S', S'' — растворимости компонента в двух состояниях расплава; K', K'' — константы реакции взаимодействия компонентов при растворении; X'_{H_2O}, X''_{H_2O} — мольные доли воды. Анализ диаграмм плавкости показал, что отклонение от линейности в закрытых тройных системах эвтектического типа связано как с формированием в расплаве миналов, соответствующих химическим соединениям, образующимся в системе добавляемым компонентом, так и с кислотно-основным взаимодействием, оценивать которое следует по отклонению от базовой котектики, рассчитываемой по уравнениям Шредера [138].

Для открытых систем с вполне подвижными компонентами целесообразно введение понятия "эвтектика по химическому потенциалу вполне подвижного компонента" [47, 137]. Получены общие выражения, описывающие положение эвтектической поверхности в пространстве $T-P-\mu_{ВПК}-X_{ин}$, и рассмотрены возможные топологические типы диаграмм.

ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

(В.А. Жариков)

Обобщение экспериментальных данных о влиянии летучих на температуру кристаллизации магм и расчеты возможного распределения петрогенных и рудных элементов между расплавом и флюидом разного состава позволили наметить общую схему эволюции отделяющегося (существенно водного) магматогенного флюида:

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|---|-----------------|---|--------------------|---|--------------------|---|--------------------|---|--|
| Летучие | → | CO ₂ | → | H ₂ S | → | H ₂ O | → | HCl | → | (SO ₂), (P ₂ O ₅), B ₂ O ₃ , HF |
| "экстрагируемые" компоненты | → | K, Na, Ca, Ba | → | Fe, Cu, Ni, Zn, Pb | → | Pb, Cu, Zn, Ni, Mg | → | Fe, Zn, Pb, Hg, Sn | → | Sn, W, Mo, Si, Zr, U, As и др. |

Флюидно-магматическая дифференциация существенно зависит от давления (глубинности) и окислительно-восстановительных условий.

Дальнейшая эволюция отделившегося магматогенного флюида определяется изменением его свойств при понижении температуры и вследствие кислотно-основного фильтрационного эффекта [24, 149].

РАСТВОРИМОСТЬ ОЛОВА В ГРАНИТНОМ РАСПЛАВЕ

(И.Я. Некрасов, В.П. Соболев)

Определена растворимость двух- и четырехвалентного олова в гранитном расплаве. Опыты проведены при 850°С и различной фугитивности (f_{O_2}) кислорода. Установлено, что при f_{O_2} , соответствующей Ni-NiO буферу (умеренно-окислительные условия), в расплаве кварц-альбитового состава растворяется не более 0,57 вес.% Sn. При этом в равновесии с оловоносным расплавом кристаллизуется касситерит. В сильно восстановительной среде (Ti-TiO₂, Mo-MoO₂ буферы) растворимость олова возрастает до 34 вес.%. В этом случае в равновесии с Sn-стеклом находится фаза β-Sn. Установлено, что в первом случае все олово входит в кварц-альбитовое стекло в виде Sn⁴⁺, а во втором — основное его количество находится в стекле в виде Sn²⁺ (хотя до 0,5 вес.% может содержаться и в виде Sn⁴⁺) [69]. Проведены исследования по изучению распределения олова между гранитным расплавом и хлоридным флюидом (0,1 и 0,5 н. HCl). Коэффициенты распределения ($K_D = X_{Sn}^{распл} / X_{Sn}^{раств}$) Sn²⁺ для разных растворов следующие: 529 (H₂O); 299 (0,1 н. HCl); 146 (0,5 н. HCl); для Sn⁴⁺ соответственно — 179; 68; 14.

Полученные данные позволяют охарактеризовать особенности генезиса оловорудных месторождений, формирующихся в различной окислительно-восстановительной обстановке. Потенциально оловоносная гранитная магма, выплавляющаяся в корневых частях складчатых областей в условиях низкой f_{O_2} , будет предпочтительнее концентрировать олово (в виде Sn²⁺) по сравнению с хлоридным раствором. Если оловоносная гранитная магма оказывается в равновесии с хлоридным флюидом в условиях повышенной f_{O_2} , большая часть олова из расплава способна мигрировать в хлоридный флюид. Такие условия весьма благоприятны для формирования месторождений касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-кварцевой формаций [69].

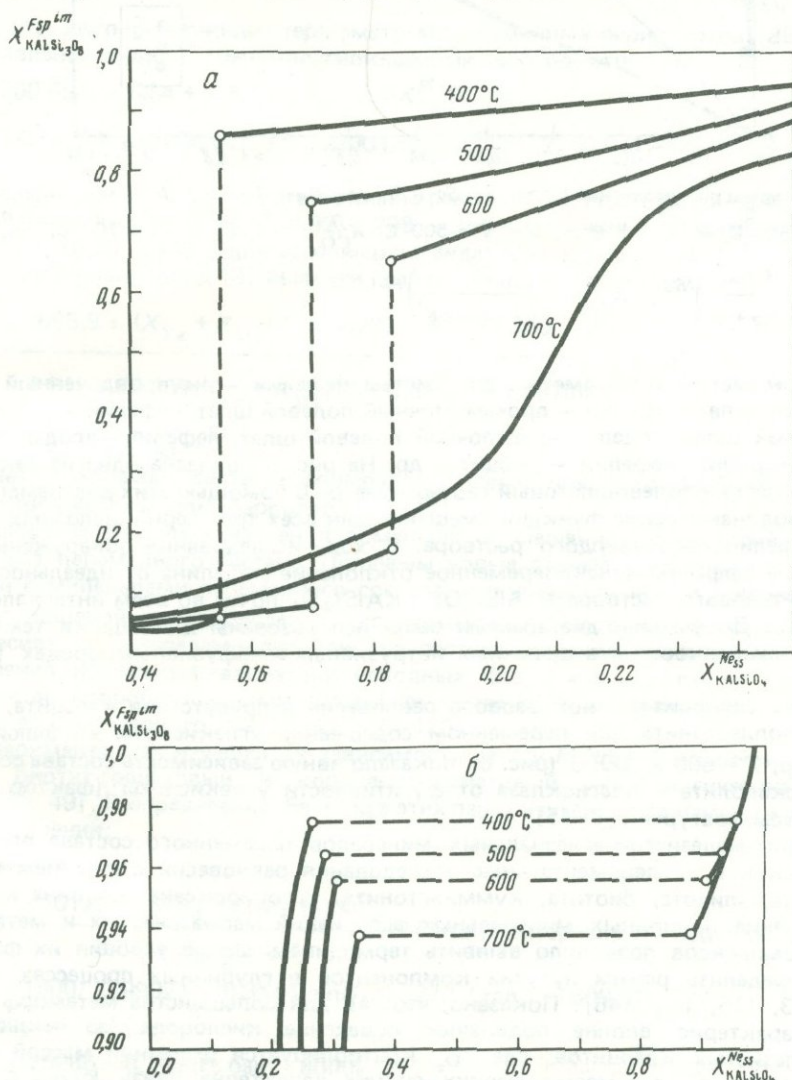
**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
МЕЖДУ ГРАНИТНЫМ РАСПЛАВОМ И ХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ**
(Р.А. Некрасова)

Экспериментальные данные о распределении La и Yb получены в опытах при $T = 850^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар, Ni-NiO кислородном буфере и содержании окислов редких земель в исходных гомогенных стеклах от 1,0 до 10 вес.%. Коэффициент распределения лантана между расплавом и раствором HCl ($K_D = X_{\text{La}}^{\text{распл}}/X_{\text{La}}^{\text{раств}}$) варьирует в зависимости от состава раствора (от 0,1 до 1,0 N HCl) в пределах 0,58–1,7. Для иттербия он меняется от 0,47 до 0,86. Это свидетельствует о том, что хлоридными растворами может быть экстрагировано из гранитоидного расплава значительное количество редкоземельных элементов. Показано, что тяжелые лантаноиды склонны накапливаться в щелочном гранитном расплаве в большей степени, чем легкие [71].

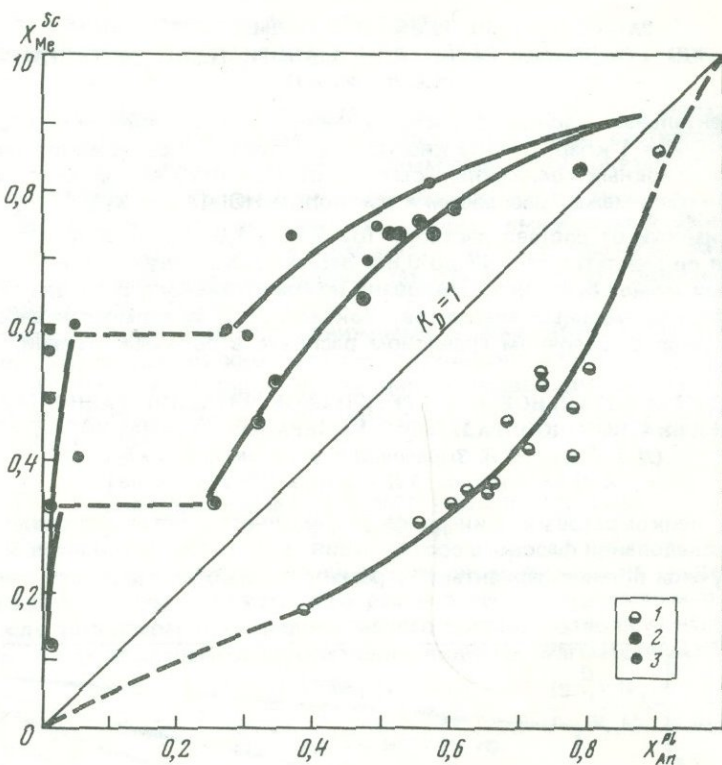
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ
ГЛАВНЕЙШИХ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА**

(Л.Л. Перчук, В.Н. Зырянов, В.В. Федькин, Л.Я. Аранович,
А.А. Котельников, В.И. Фонарев, Г.Я. Корольков)

В группе лейкократовых минералов переменного состава проведен широкий комплекс исследований фазового соответствия K-Na полевых шпатов и фельдшпатоидов. Получены полные варианты диаграмм фазового соответствия — минералогии



Р и с. 5. Диаграмма фазового соответствия $\text{Ne}^{\text{SS}} - \text{Fsp}^{\text{Lm}}$, $P = 1000$ кг/см²
а — для натриевой части системы; б — для калиевой части системы



Р и с. 6. Изотермы распределения Ca между Sc и Pl при $P_{Pl} = 1$ кбар

1 — $T = 500^\circ\text{C}$, $X_{\text{CO}_2}^{\text{Pl}} = 0,04$; 2 — $T = 500^\circ\text{C}$, $X_{\text{CO}_2}^{\text{Pl}} = 0,30$; 3 — $T = 700^\circ\text{C}$, $X_{\text{CO}_2}^{\text{Pl}} = 0,25$.

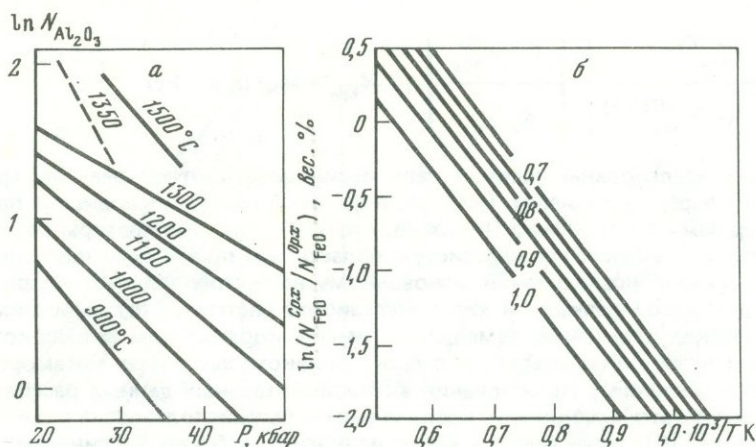
$$X_{\text{Me}}^{\text{Sc}} = \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}} \right)_{\text{Sc}}; \quad X_{\text{An}}^{\text{Pl}} = \left(\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}} \right)_{\text{Pl}}$$

ческие термометры и барометры для систем нефелин — неупорядоченный щелочной полевой шпат, нефелин — промежуточный полевой шпат, нефелин — упорядоченный полевой шпат, содалит — щелочной полевой шпат, нефелин — содалит, нефелин — канкринит, нефелин — лейцит и др. На рис. 5 показана одна из таких диаграмм — нефелин-полевошпатовый геотермометр. С помощью этих диаграмм рассчитаны термодинамические функции смещения для всех трех серий щелочных шпатов и для нефелинового твердого раствора. В ходе исследования обнаружены ранее неизвестные эффекты (знакопеременное отклонение нефелина от идеальности, стабильность твердого раствора $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{KAlSi}_2\text{O}_6$ почти во всем интервале составов и др.). Полученные диаграммы были использованы для оценки температур минеральных равновесий в щелочных интрузивных и эффузивных породах [35–39, 86].

Изучение скаполит-плагноклазового равновесия в присутствии кальцита, кварца и (или) волластонита при переменном содержании углекислоты во флюиде при $P = 1$ кбар, $T = 500$ и 700°C (рис. 6) показало явную зависимость состава сосуществующих скаполита и плагноклаза от фугитивности углекислоты (фактор глубинности) и температуры [43–45].

В группе железисто-магнезиальных минералов переменного состава проведены теоретические и экспериментальные исследования равновесий с участием граната, кордиерита, эпидота, биотита, куммингтонита, ортопироксена, оливина и других фаз. Изучение природных минеральных ассоциаций магматических и метаморфических комплексов позволило выявить термодинамические условия их формирования, определить режим лутучих компонентов в глубинных процессах [82, 83, 87, 92, 93, 115, 145, 146]. Показано, что: а) для большинства метаморфических систем характерно вполне подвижное поведение кислорода (за исключением толщ железистых кварцитов, где f_{O_2} контролируется огромной массой первичного железа); б) для магматических систем характерна связь $\lg f_{\text{O}_2}$ с общим давлением и температурой [89].

Введены новые минералогические термометры и барометры: пироксеновый баро-



Р и с. 7. Пироксеновые геотермометры и геобарометры для глубинных перидотитов

а — содержание Al_2O_3 в ортопироксене (в ассоциации с гранатом и клинопироксеном) в зависимости от давления и температуры; б — зависимость распределения железа между клинопироксеном и ортопироксеном, $\bar{X}_{Mg} = 0,5 (X_{Mg}^{Opx} + X_{Mg}^{Cpx})$

метр [84], двупироксеновый термометр для глубинных перидотитов [85], которые представлены на рис. 7, гранат-плагноклазовый геобарометр:

$$P (\pm 700 \text{ бар}) = C [A + T K (B - 1,987 \ln X_{Ca}^{Pl} / X_{Ca}^{Gr}) + 3200 (X_{Mg}^{Gr})^2 - 1000 (X_{Fe}^{Gr})^2 + 2200 (X_{Mg}^{Gr} \cdot X_{Fe}^{Gr}) - 2206,5 (1 - X_{Ca}^{Pl})^2],$$

где коэффициенты A, B, C соответственно равны: 3075, 11,87, 1,896 — для ассоциации с кианитом и кварцем; 2070, 9,92, 2,299 — для ассоциации с силлиманитом и кварцем; 2377, 10,39, 2,446 — для ассоциации с андалузитом и кварцем [9].

Для глубинных пород [8] выведен гранат-шпинелевый геотермометр:

$$TK = \frac{1895,9 + (X_{Fe} + X_{Mg})^{Gr} \cdot 55203 + X_{Fe}^{Sp} \cdot 4890}{0,647 + 28,089(X_{Fe} + X_{Mg})^{Gr} + 0,5X_{Fe}^{Sp} - 1,987 \ln K_D} \pm 40^\circ,$$

$$\text{где } K_D = X_{Cr}^{Gr} X_{Al}^{Sp} / X_{Al}^{Gr} X_{Cr}^{Sp}.$$

С учетом реальных составов минералов выведен новый гранат-биотит-мусковит-силлиманитовый геотермобарометр [94, 147].

Разработана методика изучения обменных и смещенных равновесий с участием Fe-Mg фаз переменного состава. Получены новые данные о кинетике и механизме реакций с минералами переменного состава, использованные при анализе равновесных соотношений при проведении экспериментов. В частности обнаружено, что в равновесиях с минералами переменного состава основную роль играют процессы растворения и перекристаллизации исходных фаз с изменением их состава. При этом состав новообразованных фаз может меняться в широких пределах — от исходного до равновесного [42, 48, 49, 116–120].

Экспериментально изучены (в зависимости от T и P) широко известные эмпирические биотит-гранатовый и кордиерит-гранатовый минералогические геотермометры [48, 49]. Распределение Fe и Mg в этих парах изучено в зависимости от температуры и давления:

биотит — гранат

$$T, ^\circ C = \frac{30176 - 0,318 (P, \text{ бар} - 6000)}{8,313 \ln K_D + 21,04} - 273 \text{ (для интервала } T = 600 - 900^\circ C);$$

$$T, ^\circ C = 1000 / (0,99021 - 0,3144 \ln \ln K_D) - 273 \text{ (для } T \leq 600^\circ C);$$

кордиерит — гранат

$$T, ^\circ C = \frac{25986 + 0,148 (P, \text{ бар} - 6000)}{8,313 \ln K_D + 10,699} - 273,$$

где

$$K_D = \left[\frac{X_{Mg}^{Bi(Cor)}}{1 - X_{Mg}^{Bi(Cor)}} \right] \left[\frac{1 - X_{Mg}^{Gr}}{X_{Mg}^{Gr}} \right]; \quad X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe).$$

Детально исследованы условия равновесия дивариантной реакции гранат + силлиманит + кварц = кордиерит (рис. 8), в которой гранат и кордиерит представлены Fe-Mg твердыми растворами. Показано, что с ростом температуры составы граната и кордиерита смещаются в железистую область, что прямо противоположно результату предыдущих исследований, основанному на экстраполяции экспериментальных данных по краевой реакции в чисто железистой системе. Этот вывод имеет важное петрологическое следствие: замещение граната кордиеритом в высокотемпературных метapelитах свидетельствует о прогрессивном характере метаморфизма (при постоянном давлении). На основании экспериментальных данных рассчитана $P-T-X$ диаграмма для этой ассоциации, которая может быть использована в качестве геотермобарометра [10] (практически единственного для богатых глиноземом метаморфических пород).

В системе $MgO-FeO-SiO_2-H_2O-O_2$ синтезирован полный ряд твердого раствора ортопироксена, определены параметры его элементарной ячейки, молекулярные и избыточные объемы [118]. Экспериментально изучены равновесия с участием оливина, ортопироксена и куммингтонита: $Opx = Ol + Cum + Q$; $Ol + Q = Opx + Mt$; $Fa + Q = Fs$; $Fa + Q = Gru$; $Opx + Q = Cum + Mt$ [116, 141, см. статью В.И. Фонарева в наст. сб.]. В широком интервале температуры, давления, парциального давления воды и летучести кислорода в следующих ассоциациях определены составы сосуществующих фаз [42, 119-122, см. статью В.И. Фонарева в наст. сб.]:

1. $Ol + Opx + Q$ при $T = 750-850^\circ C$, $P = 3-9$ кбар;
2. $Ol + Cum + Q$ при $T = 650-740^\circ C$, $P = 3,5$ кбар;
3. $Opx + Cum + Q$ при $T = 730-790^\circ C$, $P = 3,5$ кбар;
4. $Opx + Mt + Q$ при $T = 700-850^\circ C$, $P = 1,5$ кбар;
5. $Cum + Mt + Q$ при $T = 580-770^\circ C$, $P = 1,5$ кбар.

На основе изучения парагенезиса 1 предложен оливин-ортопироксен-кварцевый геобарометр (рис. 9) [117, 122]. Для ассоциации 3 обнаружены экстремальные соотношения составов фаз и определена температура экстремума при различных давлениях воды и общем давлении.

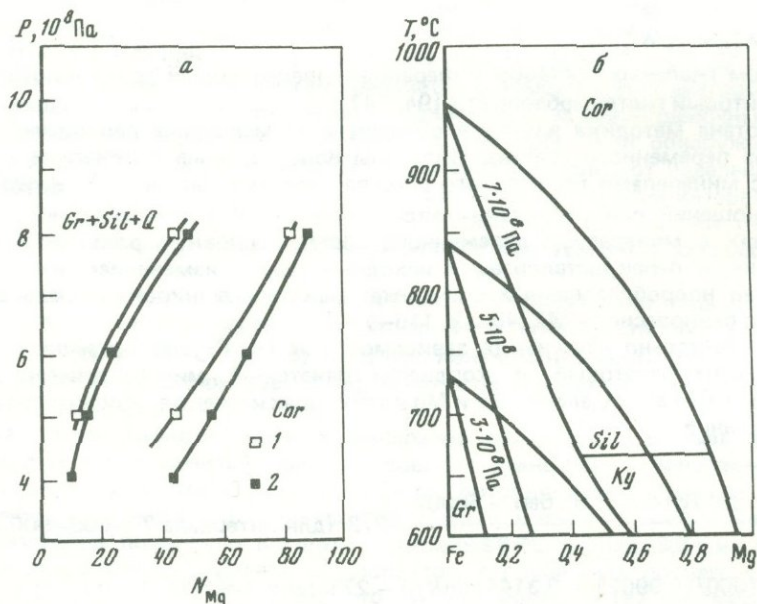
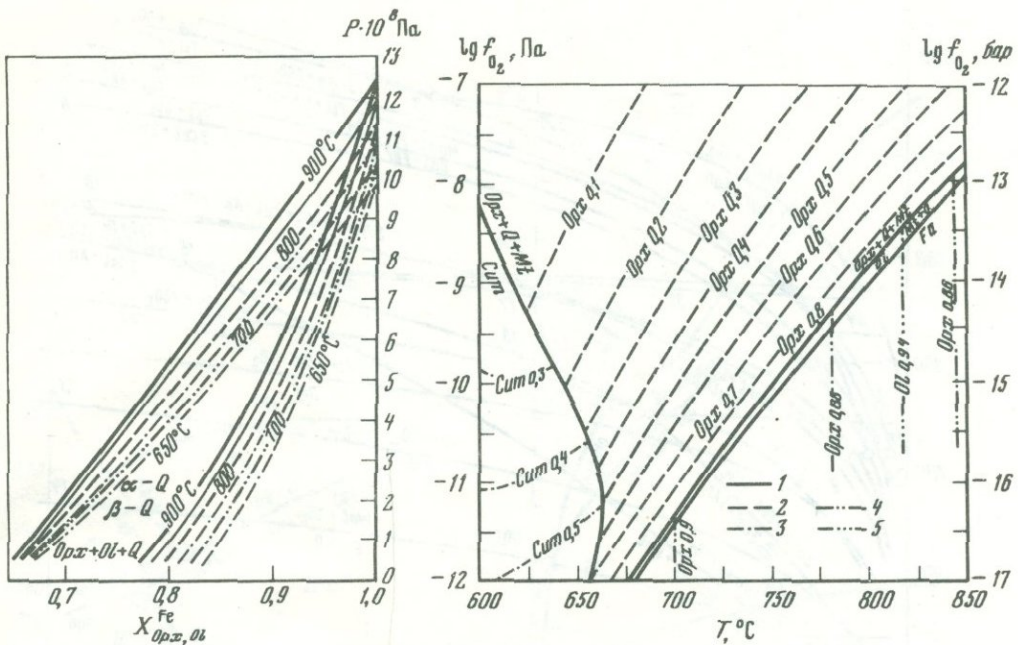


Рис. 8. Составы Cor и Gr в равновесии с кианитом (силлиманитом) и кварцем при повышенных T и P [10]

a — барическая зависимость, экспериментальные данные при $T = 750^\circ C$ (1) и $700^\circ C$ (2), $N_{Mg} = Mg / (Mg + Fe) \cdot 100\%$; b — температурная зависимость, расчетные данные



Р и с. 9. Ортопироксен-оливин-кварцевый геобарометр (термодинамическая экстраполяция экспериментальных данных); $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$.

Р и с. 10. Изменение железистости ортопироксена в ассоциации $\text{Orpx} + \text{Mt} + \text{Q}$ в зависимости от T и $\lg f_{\text{O}_2}$ при $P_{\text{общ}} = 700 \text{ МПа}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 P_{\text{общ}}$ (ортопироксен-магнетит-кварцевый геооксиметр [123])

1 — линии моновариантных переходов; 2–5 — изолинии составов минералов: 2 — Orpx в ассоциации $\text{Orpx} + \text{Mt} + \text{Q}$, 3 — Cum в ассоциации $\text{Cum} + \text{Mt} + \text{Q}$, 4 — Orpx в ассоциации $\text{Orpx} + \text{Ol} + \text{Q}$, 5 — Ol в ассоциации $\text{Orpx} + \text{Ol} + \text{Q}$.

Изучение зависимости от температуры и фугитивности кислорода составов сосуществующих оливина и ортопироксена в присутствии кварца, магнетита или металлического железа позволило предложить эти равновесия в качестве сенсора фугитивности кислорода — геооксиметра (рис. 10). На этой основе проведено систематическое изучение летучести кислорода при метаморфизме ряда железорудных месторождений Приазовья и Побужья.

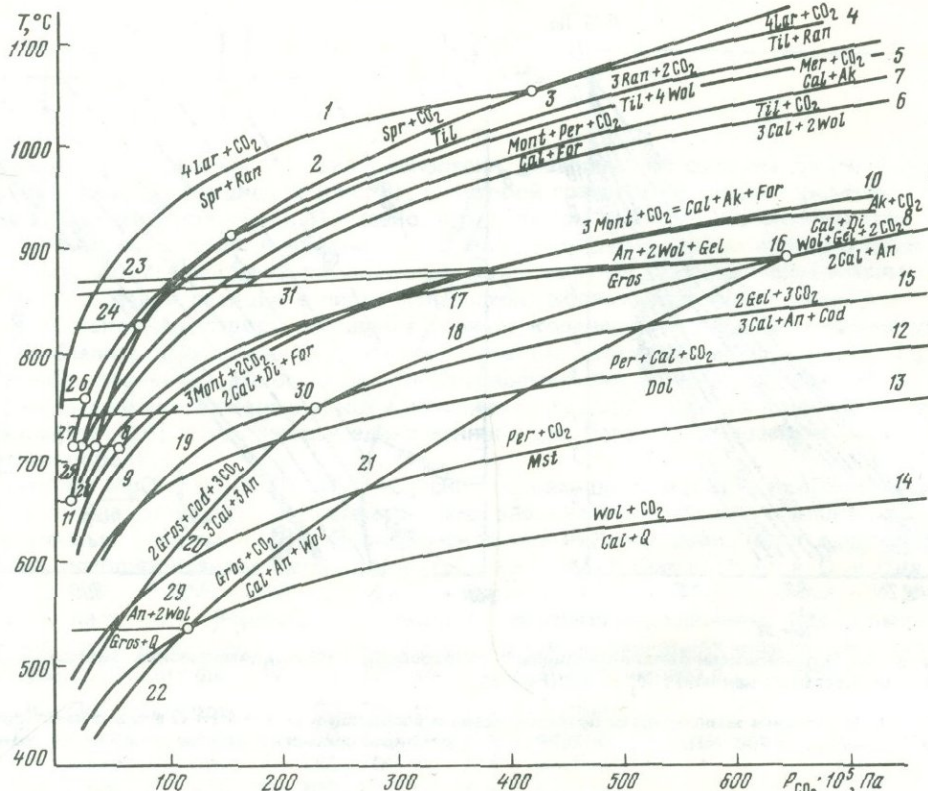
В сосуществующих орто- и клинопироксенах при $T = 750$ и 800°C и $P = 3$ кбар экспериментально изучено распределение трех изоморфных компонентов (Fe^{2+} , Mg , Ca), определено содержание CaO в клинопироксенах в присутствии ортопироксена. При теоретической обработке результатов рассчитаны термодинамические стандартные и избыточные функции минералов переменного состава: эпидота, граната, оливина, ортопироксена и куммингтонита.

УСЛОВИЯ КОНТАКТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА

(В.А. Жариков, К.И. Шмулович)

На основе экспериментальных исследований и последующих термодинамических расчетов построена общая диаграмма состояния высокотемпературной части системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2 \pm \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от P , T , X_{CO_2} (рис. 11). Исследовано влияние активностей компонентов в смеси вода — углекислота на положение главных равновесий (границы устойчивости монтичеллита, мервинита, аккерманита и гроссуляра). Предложены петрогенетические схемы, характеризующие условия контактового и регионального метаморфизма в пределах земной коры [150].

Изучение минеральных равновесий в присутствии сложного флюида ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{MeCl}$) обнаружило существенную зависимость коэффициентов активности H_2O и CO_2 от солевой составляющей. Показано, что модель природного флюида, не учитывающая взаимодействие в системах вода — неполярный газ — электролит, будет завышать концентрации неполярного компонента даже при высокой температуре [130].



Р и с. 11. Минеральные равновесия в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (экспериментальные и расчетные данные)

1 - $\text{Spr} + \text{Ran} = 4\text{Lar} + \text{CO}_2$; 2 - $\text{Til} = \text{Spr} + \text{CO}_2$; 3 - $\text{Til} + 4\text{Wol} = 3\text{Ran} + 2\text{CO}_2$; 4 - $\text{Til} + \text{Ran} = 4\text{Lar} + 2\text{CO}_2$; 5 - $\text{Ak} + \text{Cal} = \text{Mer} + \text{CO}_2$; 6 - $2\text{Wol} + 3\text{Cal} = \text{Til} + \text{CO}_2$; 7 - $\text{For} + \text{Cal} = \text{Mont} + \text{Per} + \text{CO}_2$; 8 - $\text{Di} + \text{Cal} = \text{Ak} + \text{CO}_2$; 9 - $\text{Di} + \text{For} + 2\text{Cal} = 3\text{Mont} + 2\text{CO}_2$; 10 - $\text{Ak} + \text{For} + \text{Cal} = 3\text{Mont} + \text{CO}_2$; 11 - $\text{Di} + \text{Cal} = \text{Wol} + \text{Mont} + \text{CO}_2$; 12 - $\text{Dol} = \text{Cal} + \text{Per} + \text{CO}_2$; 13 - $\text{Mst} = \text{Per} + \text{CO}_2$; 14 - $\text{Q} + \text{Cal} = \text{Wol} + \text{CO}_2$; 15 - $\text{An} + \text{Cod} + 3\text{Cal} = 2\text{Gel} + 3\text{CO}_2$; 16 - $\text{An} + 2\text{Cal} = \text{Wol} + \text{Gel} + 2\text{CO}_2$; 17 - $\text{Gros} + \text{Cal} = \text{Gel} + 2\text{Wol} + \text{CO}_2$; 18 - $2\text{An} + 3\text{Cal} = \text{Gros} + \text{Gel} + 3\text{CO}_2$; 19 - $\text{Gros} + 3\text{Cal} + 2\text{Cod} = 3\text{Gel} + 3\text{CO}_2$; 20 - $3\text{An} + 3\text{Cal} = 2\text{Gros} + \text{Cod} + 3\text{CO}_2$; 21 - $\text{An} + \text{Wol} + \text{Cal} = \text{Gros} + \text{CO}_2$; 22 - $\text{An} + 2\text{Cal} + \text{Q} = \text{Gros} + 2\text{CO}_2$; 23 - $3\text{Mont} + \text{Di} = 2\text{Ak} + \text{For}$; 24 - $2\text{Mont} + \text{Spr} = 3\text{Mer} + \text{Cal}$; 25 - $\text{Mont} + \text{Wol} = \text{Ak}$; 26 - $\text{Ran} = \text{Kil}$; 27 - $\text{Kil} + 2\text{Mont} = \text{Mer} + \text{Ak}$; 28 - $\text{Ca-Ol} + \text{Mont} = \text{Mer}$; 29 - $\text{Gros} + \text{Q} = \text{An} + 2\text{Wol}$; 30 - $\text{Gros} + \text{Cod} = \text{An} + \text{Gel}$; 31 - $2\text{Gros} = \text{An} + \text{Gel} + 3\text{Wol}$

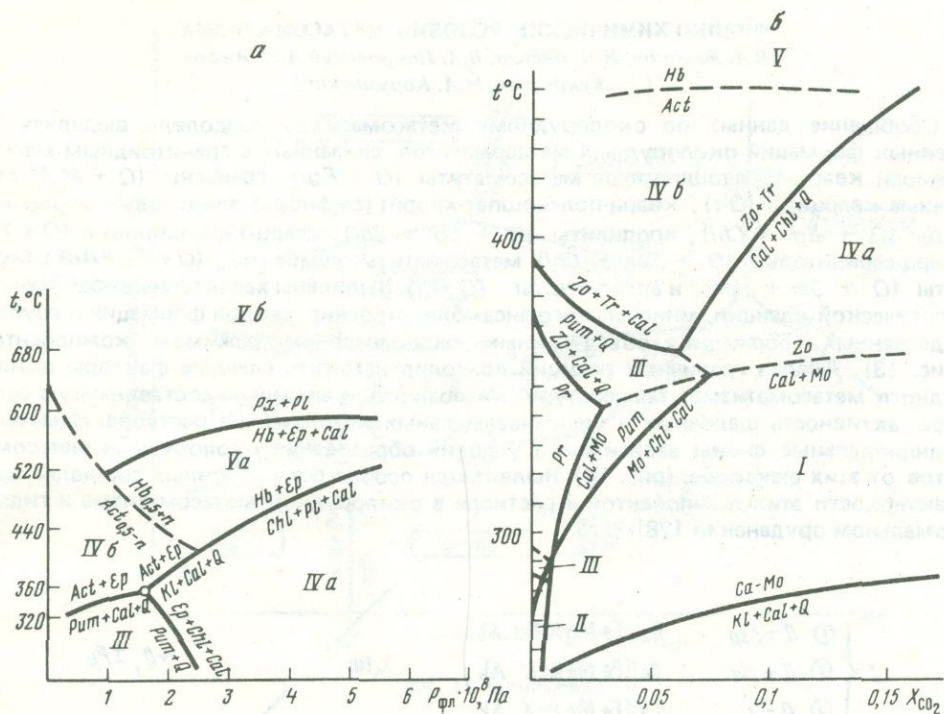
УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА ОСНОВНЫХ ПОРОД

(Л.П. Плюснина, И.П. Иванов, Г.Г. Лихойдов)

Методом изучения граничных реакций в системе $\text{CaO}-\text{Mg}(\text{Fe})\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ получена количественная характеристика условий низко- и среднетемпературного метаморфизма основных пород и установлены $T-P-X_{\text{CO}_2}$ границы цеолитовой, пренит-пумпеллитовой, зеленосланцевый и амфиболитовой фаций [95, 97]. Сводная диаграмма представлена на рис. 12.

При изучении верхней границы зеленосланцевой фации по реакции образования роговой обманки впервые экспериментально доказано отсутствие разрыва смеси-мости в тремолит-парагаситовой и тремолит-чермакитовой сериях растворов, существование которого оживленно дискутируется на протяжении последних 20 лет. Также экспериментально намечено положение олигоклазовой изограды (500°C) в метабазитизации, определяющей верхнюю границу альбит-эпидот-амфиболитовой фации. Данные об изменении сосуществующих составов роговых обманок и плагиоклазов в зависимости от температуры и давления позволяют получить экспериментальный плагиоклаз-роговообманковый геотермобарометр, который использован при изучении ряда метаморфических комплексов [53, 96].

Для оценки влияния солевых добавок в метаморфизирующем флюиде на устойчивость рассмотренных ассоциаций метабазитов изучен ряд равновесий во флюиде $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$. Наиболее существенное влияние эффекта высаливания получено в области температур ниже 400°C , что обуславливает устойчивость пренит-пумпел-



Р и с. 12. Границы минеральных фаций метабазитов в координатах
 а - $P_{\text{фл}} - T$ при $X_{\text{CO}_2} = \text{const} = 0,05$; б - $T - X_{\text{CO}_2}$ при $P_{\text{фл}} = 2$ кбар

Фации: I - серицит-хлорит-карбонатная, II - цеолитовая, III - прениит-пумпеллиитовая, IVa - эпидот-хлоритовая, IVб - актинолит-эпидотовая субфация зеленосланцевой фации, V - альбит-эпидот-амфиболитовая, Va - эпидотовые амфиболиты, Vб - пироксеновые амфиболиты

лиитовых ассоциаций с растворами с крайне низкой концентрацией NaCl ($< 0,05 M$). В области средних температур (400–550°С) влияние солевых добавок менее существенно: типичные эпидот-актинолитовые ассоциации зеленосланцевой фации устойчивы во флюиде, содержащем $< 0,5M$ NaCl [98].

Полученные данные свидетельствуют о крайне низких содержаниях CO_2 ($X_{\text{CO}_2} < 0,05$), а также KCl, NaCl, HCl в растворах при низкотемпературном метаморфизме базитов. Увеличение концентраций солей во флюиде ведет к замещению рассмотренных ассоциаций серицит-карбонатными парагенезисами, характерными для зон пропилитизации [98].

В связи с проблемой глаукофановых сланцев проведено изучение влияния потенциала натрия и давления на образование и устойчивость глаукофана и пироксена акмит-жадеитового ряда. Реакция разложения природного глаукофана (кроссита) изучена в области $T = 250-500^\circ\text{C}$ и $P = 2-3$ кбар в водных растворах NaCl, NaOH, NaCO_3 низкой концентрации (до $1,0 M$). Установлен верхний температурный предел устойчивости кроссита по реакции $Gl = Ab + Chl + Q + Na$ в $1 M$ NaCl, который при 3 кбар составляет $450 \pm 20^\circ\text{C}$. В опытах с чистой водой кроссит неустойчив.

Устойчивость акмита изучена по реакции $Akm + H^+ = Q + Hem + Na^+$ при $T = 350, 400, 500^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации NaCl в растворе и $P_{\text{общ}} = 2, 4, 6$ кбар. Установлено, что равновесная концентрация NaCl в этой ассоциации возрастает с увеличением давления.

Концентрация (m) NaCl в растворе, равновесном с моновариантной ассоциацией $Akm = Hem + Q$, изменяется в следующих пределах:

| $P_{\text{пост}}$ | 350°С | 400 | 500°С |
|-------------------|-------|------|-------|
| 1 | 0,08 | 0,05 | 0,03 |
| 2 | 0,16 | 0,10 | 0,07 |
| 4 | 0,30 | 0,20 | 0,17 |
| 6 | 0,47 | 0,30 | 0,24 |

Полученные данные позволили рассчитать состав равновесного раствора с учетом явлений диссоциации и комплексообразования при температуре до 350°С, значения pH раствора рассчитаны до 500°С и 6 кбар [51, 52].



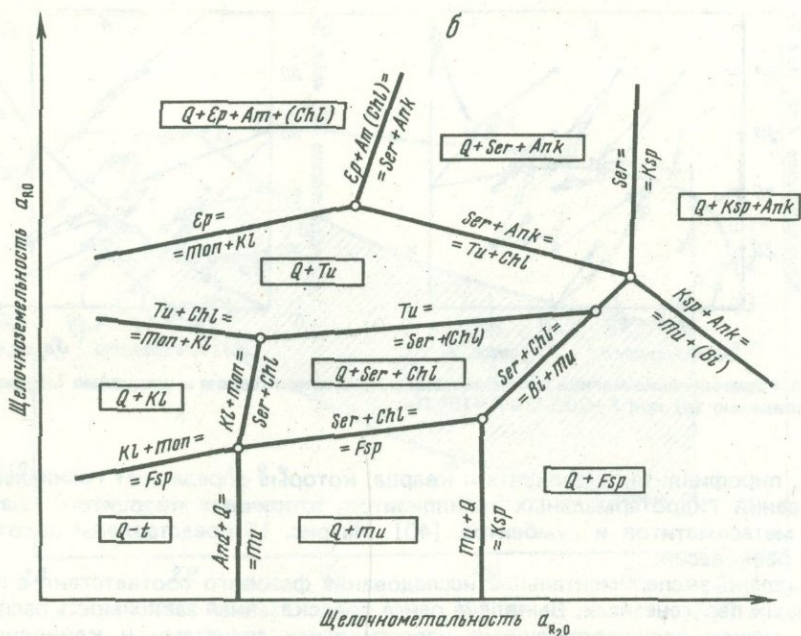
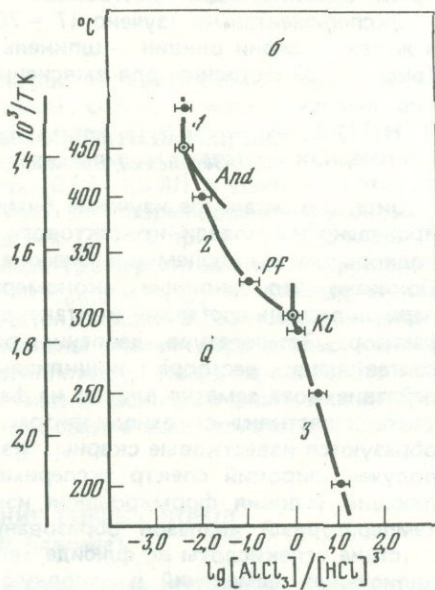
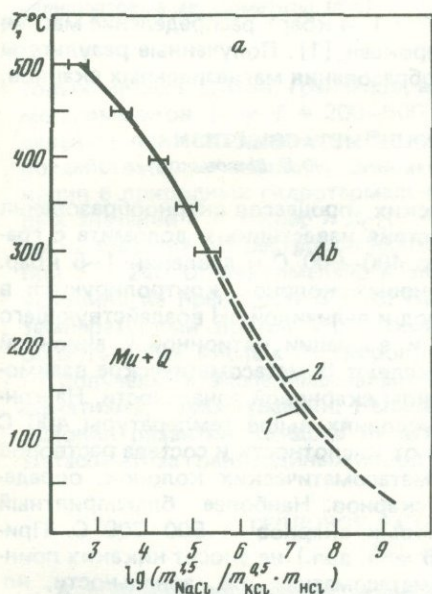


Рис. 14 (окончание)

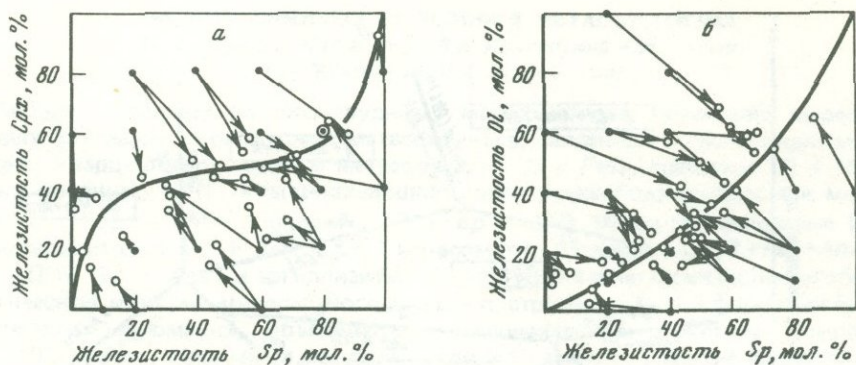


Р и с. 15. Равновесия реакций гидролиза [165]

а — по экспериментальным и расчетным данным, $P_{\text{фл}} = 1$ кбар (пунктирные линии): 1 — давление насыщенного пара; 2 — $P = 1$ кбар; б — по экспериментальным данным при $P = 1$ кбар: 1 — $0,5 \text{ And} + 3\text{HCl} = 0,5\text{Q} + \text{AlCl}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O}$; 2 — $0,5\text{Pf} + 3\text{HCl} = 2\text{Q} + \text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; 3 — $0,5\text{Kf} + 3\text{HCl} = \text{Q} + \text{AlCl}_3 + 2,5\text{H}_2\text{O}$

Разработаны методы расчета гетерогенных равновесий в системах минеральные парагенезисы метасоматических зон — гидротермальный раствор сложного состава, позволяющие охарактеризовать состав и концентрацию компонентов равновесного раствора. Рассчитаны граничные условия для кварц-серицитовых метасоматитов [28, 99].

Методом минеральных равновесий при $T = 100\text{--}500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар изучены реакции гидролиза с участием калиевого полевого шпата, мусковита, альбита, као-



Р и с. 16. Распределение магния и железа между клинопироксеном и шпинелью (а), между оливином и шпинелью (б) при $T = 700^{\circ}\text{C}$ и $P = 10^8$ Па

линита, пиррофиллита, андалузита и кварца, которые определяют граничные условия образования гидротермальных аргиллизитов, вторичных кварцитов, кварц-серицитовых метасоматитов и гумбеитов [40]. На рис. 15 представлены некоторые изученные равновесия.

Проведено экспериментальное исследование фазового соответствия в некоторых скарновых парагенезисах. Выявлена ранее предсказанная зависимость распределения железа между сосуществующими известковыми гранатами и клинопироксенами от кислотности растворов: повышение кислотности приводит к перераспределению железа из граната в клинопироксен [25]. Составы сосуществующих клинопироксена и граната могут служить показателем кислотности и потенциальной рудоносности "скарнирующих" растворов.

Экспериментально изучено ($T = 700\text{--}800^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{--}4$ кбар) распределение магния и железа в серии оливин — шпинель — клинопироксен [1]. Полученные результаты (рис. 16) существенны для выяснения условий образования магнезиальных скарнов.

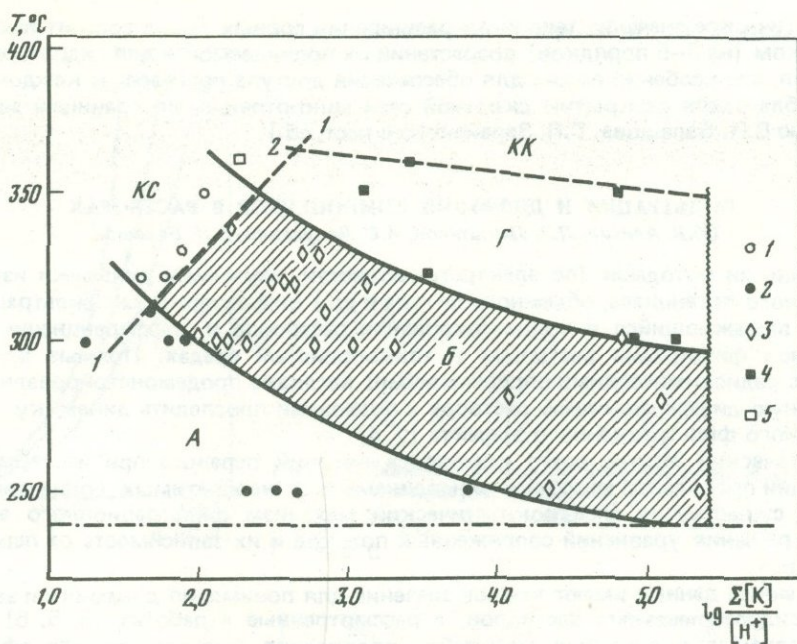
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЗМА

(Г.П. Зарайский, В.А. Жариков, Ф.М. Стояновская, Ю.Б. Шаповалов)

Экспериментальное изучение биметасоматических процессов скарнообразования проведено на модели контактового взаимодействия известняка и доломита с гранодиоритом и кварцем в диапазоне температур $400\text{--}900^{\circ}\text{C}$ и давлений $1\text{--}5$ кбар. Показано, что основные закономерности скарновых колонок контролируются в первую очередь составами контактирующих пород и величиной pH воздействующего раствора. Температура, давление, режим CO_2 и вариации катионной и анионной составляющих раствора принципиально не определяют биметасоматическое взаимодействие, хотя заметно влияют на фациальные типы скарновой зональности. На контакте известняка с гранодиоритом в любых условиях выше температуры 400°C образуются известковые скарны. В зависимости от кислотности и состава растворов получен широкий спектр экспериментальных метасоматических колонок, определяющий условия формирования известковых скарнов. Наиболее благоприятный температурный диапазон образования известковых скарнов — $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Присутствие углекислоты во флюиде (вплоть до 0,5 мол. дол.) не вносит никаких принципиальных изменений в основную схему биметасоматической зональности, но отражается в особенностях строения колонок [30, 33].

Типичные магнезиальные скарны не были получены несмотря на исследование всех возможных условий биметасоматического взаимодействия гранодиорита с доломитом. В интервале температур $450\text{--}700^{\circ}\text{C}$ строение эндоконтактной части колонки такое же, как и в случае известковых скарнов, лишь гранат никогда не образуется. Со стороны доломита у контакта возникают кальцит-форстеритовая и форстеритовая зоны. Миграция алюминия в экзоконтактную область с образованием шпинели или других глиноземсодержащих фаз (даже в растворе AlCl_3) не происходит, и лишь при $T = 850^{\circ}\text{C}$, когда возрастает миграционная активность всех компонентов, в том числе и алюминия, появляется геленитовая экзоконтактная зона. Однако типичная для магнезиальных скарнов шпинель и в этих условиях не образуется.

Проведено экспериментальное исследование процессов кислотного метасоматоза, моделирующего различные типы околорудных метасоматитов: кварц-полевошпа-



Р и с. 17. Поле стабильности березитов в координатах $T - \lg \Sigma [K] / [H^+]$, $X_{CO_2} = 0,1$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

Значки соответствуют экспериментальным колонкам различного типа: 1 — кварц-серицитовые метасоматиты (КС); 2 — аргиллизиты (А); 3 — березиты (Б); 4 — гумбеиты (Г); 5 — кварц-кальципатовые метасоматиты (КК)

товых метасоматитов, грейзенов, вторичных кварцитов, кварц-серицитовых и других метасоматитов (при $T = 200\text{--}500^\circ\text{C}$ и $P = 1$ кбар). Особое внимание уделено определению поля стабильности березитов в координатах $T, P, X_{CO_2}, \lg [\Sigma K] / [H^+]$ в воздействующем растворе (рис. 17). В наиболее реальном диапазоне концентрации калия в природных гидротермальных растворах (0,01–1,0 М) в условиях оптимальных значений $P = 1$ кбар и $X_{CO_2} = 0,1$ допустимая для формирования березитов область значений рН растворов находится в пределах 1,7–4,9 при $T = 310^\circ\text{C}$ и 2,9–7,6 при $T = 240^\circ\text{C}$. Максимально возможная температура березитизации при указанных условиях не превышает 350°C . При повышении $P_{\text{общ}}$ и X_{CO_2} во флюиде верхний температурный предел березитизации повышается, а поле березитов сдвигается в область более кислых растворов. Охарактеризованы отличия березитовых колонок от полученных экспериментально колонок аргиллизации, кварц-серицитового метасоматизма, гумбеитизации. Намечены оптимальные и граничные физико-химические условия развития каждого из этих типов низко-среднетемпературного кислотного метасоматоза гранитоидных пород [28, 31, 32, 128].

ТЕПЛОЕ РАЗУПЛОТНЕНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД

(Г.П. Зарайский, В.Н. Балашов)

В процессе проведения экспериментов с природными образцами горных пород в гидротермальных условиях обнаружено тепловое разуплотнение горных пород. Это явление, обусловленное анизотропией расширения минеральных зерен, было изучено на примере главных типов горных пород — кислых, средних, основных, ультраосновных магматических, а также осадочных. Исследована температурная область $25\text{--}700^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, под давлением $P_{CO_2} = 1000 \text{ кг/см}^2$, $P_{Ar} = 1000 \text{ кг/см}^2$, а также в гидротермальных условиях при $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$. Показано, что разуплотнение происходит во всех породах и в разных средах, а его интенсивность возрастает с температурой и закономерно увеличивается от ультраосновных пород к кислым. Измеренные коэффициенты теплового расширения горных пород в 1,5–2 раза выше, чем рассчитанные на основе коэффициентов расширения слагающих их минералов. Это объясняется приростом порового пространства, происходящим главным образом по границам зерен и на их стыках.

Геологическое значение теплового расширения горных пород состоит прежде всего в резком (на 3–5 порядков) возрастании их проницаемости для гидротермальных растворов, что особенно важно для обеспечения доступа раствора к каждому зерну породы благодаря раскрытию сквозной сети микротрещин по границам зерен [29, см. статью В.Н. Балашова, Г.П. Зарайского в наст. сб.]

ФИЛЬТРАЦИЯ И ДИФФУЗИЯ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ

(Ю.В. Алехин, Л.З. Лакштанов, А.С. Вакуленко, В.Н. Балашов)

Различными методами (по электропроводности, изучением динамики изменения мембранного потенциала, объемного потока и др.) охарактеризован фильтрационный эффект, выражающийся в концентрировании растворов и дифференциации компонентов при фильтрации растворов в тонкопористых средах. Прямые модельные опыты (с радиохимическими определениями) наглядно продемонстрировали кислотно-основную дифференциацию раствора и позволили проследить динамику кислотно-основного фильтрационного эффекта [2, 4].

Теоретический анализ всего комплекса явлений переноса при изотермической фильтрации проводился методами термодинамики необратимых процессов. Подтверждено существенно электрокинетический механизм фильтрационного эффекта, найдены решения уравнений сопряженных потоков и их зависимость от параметров процессов.

Полученные данные имеют важное значение для понимания динамики и эволюции состава гидротермальных растворов, а рассмотренные в работах [3, 5, 6] модели свидетельствуют о реальных масштабах проявления фильтрационного эффекта в условиях земной коры.

Измерены коэффициенты диффузии хлоридов в поровых растворах гранитов и в инертных пористых средах при температурах 25–250°С и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$. Эффективные коэффициенты диффузии в поровых растворах при 250°С составляют (в $\text{см}^2/\text{с}$):

| | NaCl | KCl | CaCl ₂ | MgCl ₂ |
|----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| R | $0,95 \cdot 10^{-6}$ | $0,56 \cdot 10^{-6}$ | $0,64 \cdot 10^{-6}$ | $0,13 \cdot 10^{-7}$ |
| Cl | $0,12 \cdot 10^{-5}$ | $0,81 \cdot 10^{-6}$ | $0,95 \cdot 10^{-6}$ | $0,4 \cdot 10^{-7}$ |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ЧАСТЯХ СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}-\text{NaCl}$ – СИЛИКАТ

(В.А. Жариков, К.И. Шмулович, Н.Г. Сретенская, В.М. Шмонов,

Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко, А.В. Чичагов)

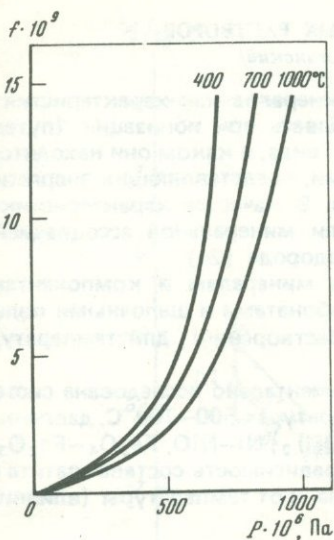
Создана аппаратура и отработана методика проведения прецизионных $P-V-T$ измерений газов и газовых смесей. На этой аппаратуре проведены экспериментальные измерения $P-V-T$ соотношений чистой CO_2 , выявившие очень существенную зависимость фугитивности углекислоты от давления (рис. 18). Рассчитаны полные таблицы термодинамических свойств CO_2 до 10 кбар и 1000 К, принятые в качестве эталонных [131].

Проведено экспериментальное исследование $P-V-T$ соотношений в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при $T = 400-500^\circ\text{C}$ и P до 5 кбар, показавшее, что максимальные отклонения от идеальности смеси приходятся на давление 800 бар и уменьшаются при повышении температуры (рис. 19). На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты активности воды и углекислоты, что имеет первостепенное значение для определения $P-T-X$ координат метаморфических реакций и проблемы флюидного режима [129, 132, 133].

Разработан обобщенный метод расчета $P-V-T$ свойств газовых смесей. Вычислены величины коэффициентов активности компонентов в системах типа H_2O – неполярный газ. Предложено правило оценки коэффициента активности компонента смеси, состоящей из H_2O и нескольких неполярных газов [132, 133].

Определена барическая зависимость констант диссоциации сероводорода в пределах $P = 1-2500$ бар и $T = 25-90^\circ\text{C}$. Рассчитаны парциальные мольные объемы, сжимаемости и найдены экстраполяционные уравнения этих величин до $T = 250^\circ\text{C}$ [104].

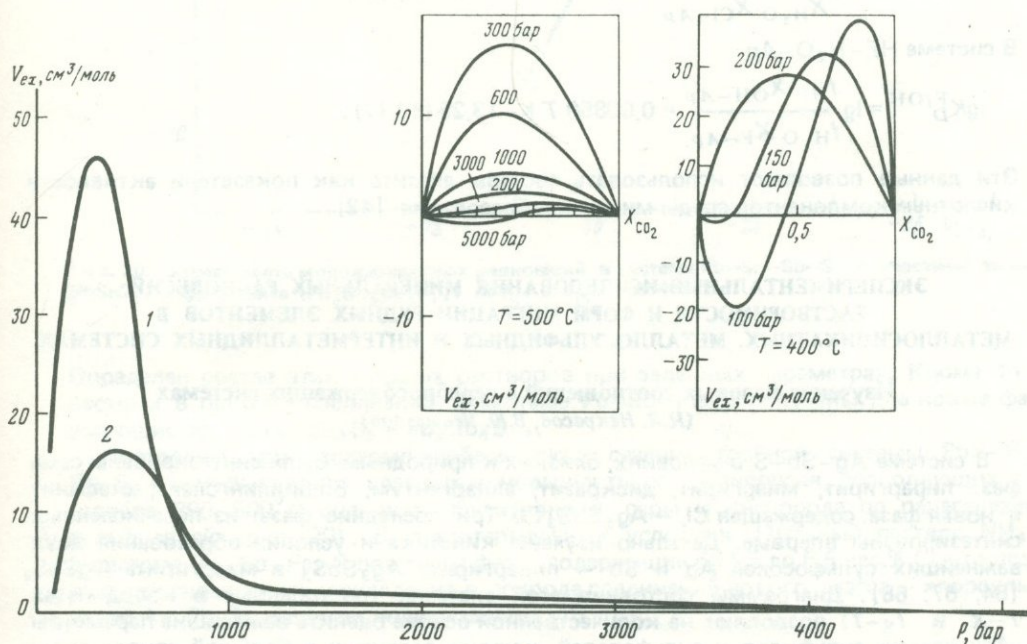
Завершены исследования ИК-спектров поглощения воды и ее дейтероаналогов при температурах до 550°С и давлении до 500 бар. Изучено агрегатное состояние воды в закритической области и выделены области жидко-, газоподобного и переходного состояний. Доказано, что колебательные спектры воды отражают дискретный харак-



Р и с. 18. Зависимость летучести (f) CO_2 от давления [141]

Р и с. 19. Зависимость мольного объема смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (V_{ex}) от температуры и давления [138]

1 — при $X_{\text{CO}_2} = 0,4$, $T = 400^\circ\text{C}$; 2 — при $X_{\text{CO}_2} = 0,4$, $T = 500^\circ\text{C}$



тер распределения молекул воды по энергии. Двумя независимыми способами показано, что льдоподобное ближнее упорядочение в структуре воды сохраняется до температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ в диапазоне давлений $1\text{--}7000$ бар. Водородные же связи существуют при самых высоких достигнутых температурах [13, 14, 18].

Впервые получены экспериментальные данные о рассеянии рентгеновских лучей жидкой и жидкоподобной водой при давлении 1 кбар и температурах до 500°C . Была разработана специальная аппаратура для рентгеноструктурного анализа жидкостей, плотных газов и твердых фаз, находящихся в равновесии с жидкостью, непосредственно при высоких температурах и давлениях. Установка основана на принципе энергодисперсионной дифрактометрии и рассчитана на параметры до 600°C и до 2 кбар. С ее помощью проведено исследование функций радиального распределения атомной плотности для воды при давлении 1 кбар и температурах от 25 до 500°C . Созданный комплекс с успехом применен для исследования минеральных равновесий и кинетики реакций в гидротермальных системах непосредственно в режиме опыта на примере реакции дегидратации брусита [19].

Развиты представления о кислотности-основности минералов как характеристики способности элементов, слагающих минерал, образовывать при ионизации (путем перераспределения электронов) анионы и катионы того вида, в каком они находятся в минералах. Уточнены значения потенциалов ионизации, представляющих энергетические кислотно-основные характеристики минералов. В качестве характеристики кислотности раствора, равновесного с минералом или минеральной ассоциацией, предложен эффективный химический потенциал иона водорода [24].

С использованием термодинамических данных по минералам и компонентам раствора рассчитаны рН растворов, равновесных с карбонатами и щелочными полевыми шпатами (и продуктами их инконгруэнтного растворения), для температур 25–300°С.

Для характеристики активностей HCl и HF экспериментально исследована система фтор–хлор– гидроксилapatит – раствор при температурах 500–700°С, давлении 1–4 кбар в присутствии буферов Ag–AgCl, CaF₂–Ca(OH)₂, Ni–NiO, Fe₃O₄–Fe₂O₃, Cu–Cu₂O. Результаты экспериментов выявили общую зависимость состава апатита и от активностей компонентов сосуществующего раствора, и от температуры (влияние давления незначительно). В системе HCl–H₂O–Ap

$$\lg K_D^{Cl/OH} = \lg \frac{X_{HCl} X_{OH-Ap}}{X_{H_2O} X_{Cl-Ap}} = 0,00333 T K - 6,74 (\pm 0,07).$$

В системе HF–H₂O–Ap

$$\lg K_D^{F/OH} = \lg \frac{f_{HF} X_{OH-Ap}}{f_{H_2O} X_{F-Ap}} = 0,00850 T K - 13,25 (\pm 0,17).$$

Эти данные позволяют использовать составы апатита как показатели активности кислотных компонентов среды минералообразования [42].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ, РАСТВОРИМОСТИ И ФОРМ МИГРАЦИИ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛОСИЛИКАТНЫХ, МЕТАЛЛОСУЛЬФИДНЫХ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СИСТЕМАХ

Изучение фазовых соотношений в серебросодержащих системах

(И.Я. Некрасов, В.Ю. Чевычелов)

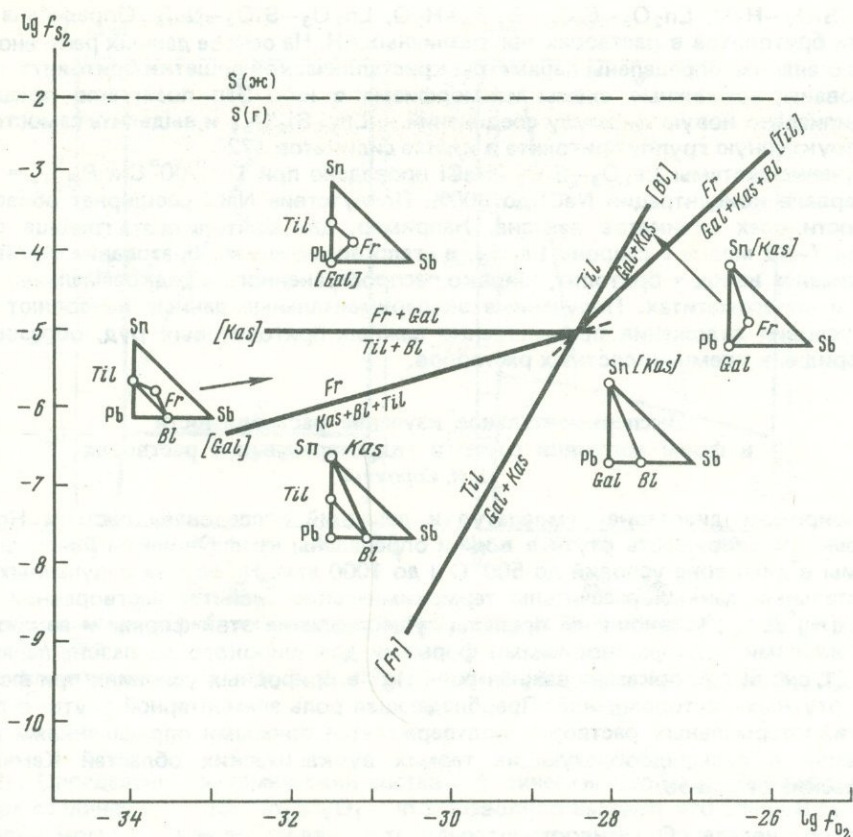
В системе Ag–Sb–S в условиях, близких к природным, были синтезированы семь фаз: пираргирит, миаргирит, дискразит, алларгентум, Sb-биллингслеит, стефанит и новая фаза, содержащая Cl, – Ag₅SbS₃Cl. Три последние фазы из перечисленных синтезированы впервые. Детально изучены кинетика и условия образования двух важнейших сульфосолей Ag и Sb – пираргирита Ag₃SbS₃ и миаргирита AgSbS₂ [64, 67, 68]. Диаграммы состояния этой системы (построенные в координатах T–X и f_S–T) позволяют на количественной основе оценить важнейшие параметры образования сульфидов и сульфосолей, широко развитых в большой группе эндогенных месторождений (олово-серебряных боливийского типа, золото-серебряных телетермальных, кобальт-серебряных пятиэлементной формации, полиметаллически-колчеданных и др.).

Кроме того, проведены эксперименты в системах Ag₂S–SnS и Ag₂S–SnS₂. В первой из них впервые установлены ограниченные твердые растворы на основе аргентита и герценбергита. Растворимость SnS в аргентите меняется в зависимости от температуры от 6 (при 200°С) до 21 мол.% (при 500°С); растворимость Ag₂S в SnS – соответственно от 0,5 до 2,2 мол.%. В системе Ag₂S–SnS₂ синтезированы две тройные фазы: канфильдит и новое соединение переменного состава, соответствующее формуле Ag_{2-2x}Sn_{1+x}S_{3+x}. Доказано существование двух температурных модификаций этой фазы [70].

Изучение фазовых соотношений в системе Pb–Sb–Fe–S

(И.Я. Некрасов, Н.С. Бортников)

Система изучена при T = 300, 500°С в сухих условиях. Синтезированы 16 стабильных фаз, среди которых четыре фазы переменного состава (джермонит, буланжерит, робинсонит и цинкениит) представляют собой ограниченные твердые растворы.



Р и с. 20. Зависимость моновариантных равновесий в системе Pb-Sn-Sb-S с участием тиллита ($PbSnS_2$) и франкента ($Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$) от f_{S_2} и f_{O_2} при $400^\circ C$

Определен состав этих твердых растворов при заданных параметрах. Кроме 14 известных в природе соединений, в системе Pb-Sb-Fe-S получены две новые фазы, имеющие состав $Pb_2Sb_3S_5$ и $Pb_5Sb_6S_{14}$.

Построены три изотермо-изобарических сечения тройной системы PbS-FeS-Sb₂S₃ и изучены четыре главных моновариантных равновесия, позволяющих в интервале $300-500^\circ C$ оценивать фугитивность серы и кислорода по парагенезисам сульфосолей (рис. 20). В гидротермальных условиях (10%-ный раствор NH_4Cl) в системе Pb-Sb-Fe-S получены фазы, содержащие от 1,5 до 6,5 вес.% Cl, что позволяет прогнозировать нахождение в природе соединений нового класса — хлорсульфосолей Ag, Pb, Sb и других полиметаллов [15, 16].

Экспериментальное изучение редкоземельно-силикатных и редкоземельно-боросиликатных систем $Y_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ и $La_2O_3-SiO_2-NaCl$ в гидротермальных условиях
(И.Я. Некрасов, Р.А. Некрасова)

Система $Y_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ исследована при температуре $300-650^\circ C$ и $P_{H_2O} = 1$ кбар. Определены поля устойчивости силикатов иттрия, являющихся аналогами природных минералов группы тортвейтита-иттриалита-таленита, свойственных многим редкоземельным пегматитам и редкометалльным метасоматитам. В крайнем сечении системы $Y_2O_3-SiO_2-H_2O$ синтезированы три силиката иттрия: Y_2SiO_5 , $Y_2SiO_2O_7$, $Y_4Si_2O_7(OH)_4$. Фаза $Y_4Si_2O_7(OH)_4$ получена впервые. Всего в системе синтезированы восемь соединений; два из которых (борат $9Y_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ и боросиликат $Y_2BSi_3O_{18}$) являются новыми. Изучена важнейшая для этой системы моновариантная реакция образования боросиликата иттрия из силиката Y_2SiO_5 и бората YBO_3 [63].

В системе $La_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $T = 500-700^\circ C$ и $P_{H_2O} = 1$ кбар синтезированы 12 разновидностей бритолита (лантановая, цериевая, неодимовая, празеодимовая, самариевая, европиевая и др.). Определены поля их кристаллизации в системах

$\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$. Определена устойчивость бритоцитов в растворах при различных pH. На основе данных рентгеноструктурного анализа определены параметры кристаллической решетки бритоцита, проанализированы возможные схемы изоморфизма в них. Это позволило предложить принципиально новую формулу соединений — $\text{Ln}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ и выделить самостоятельную структурную группу бритоцита в классе силикатов [72].

Изучение системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ проведено при $T = 700^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар в интервале концентраций NaCl до 300%. Присутствие NaCl расширяет область стабильности всех силикатов лантана. Например, для бритоцита эта граница сместилась на 7–12 мол.% в сторону La_2O_3 , и стало возможным образование устойчивого парагенезиса кварц + бритоцит, широко распространенного в редкоземельных пегматитах и метасоматитах. Полученные экспериментальные данные позволяют объяснить условия отложения промышленно важных бритоцитовых руд, образованных из хлоридных кремнекислотных растворов.

Экспериментальное изучение растворимости и форм миграции ртути в гидротермальных растворах

(В.И. Сорокин)

В широком диапазоне температур и давлений исследована система $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$. Измерена растворимость ртути в воде и определены коэффициенты Генри для этой системы в диапазоне условий до 500°C и до 1000 атм. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические свойства растворенной в воде ртути ($\text{Hg}^0/p-p$), установлены пределы существования этой формы и ее соотношения с другими воднорастворимыми формами для широкого диапазона параметров (рис. 21, см. вкл.), показана важная роль Hg^0 в природных условиях при формировании ртутных месторождений. Преобладающая роль элементарной ртути в природных гидротермальных растворах подтверждается прямыми определениями ее концентрации в сульфидообразующих термах вулканических областей Камчатки и Курильских островов.

Экспериментальное изучение оловосодержащих систем

(И.Я. Некрасов, Т.Л. Евстигнеева, В.П. Соболев, Т.П. Дадзе)

Изучены олово-палладиевая система $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Pd}$ и ее бинарные разрезы (при $T = 300-400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар) [21–23]. Определены равновесные концентрации Pd и Sn в хлоридных растворах, изучены окислительно-восстановительные равновесия $\text{Pd}_3\text{Sn} + \text{O}_2 = 3\text{Pd} + \text{SnO}_2$ и $3\text{Pd}_2\text{Sn} + \text{O}_2 = 2\text{Pd}_3\text{Sn} + \text{SnO}_2$. Для этих реакций получены уравнения температурной зависимости фугитивности кислорода:

$$\lg f_{\text{O}_2} = -134,03 + 0,117K;$$

$$\lg f_{\text{O}_2} = -181,775 + 0,2757K.$$

Экспериментальные исследования системы $\text{Pd}-\text{Sn}-\text{HCl}$ подтвердили предположение, что станнопалладиниты медно-никелевых руд образовались при температуре $300-400^\circ\text{C}$ и выше в восстановительной среде.

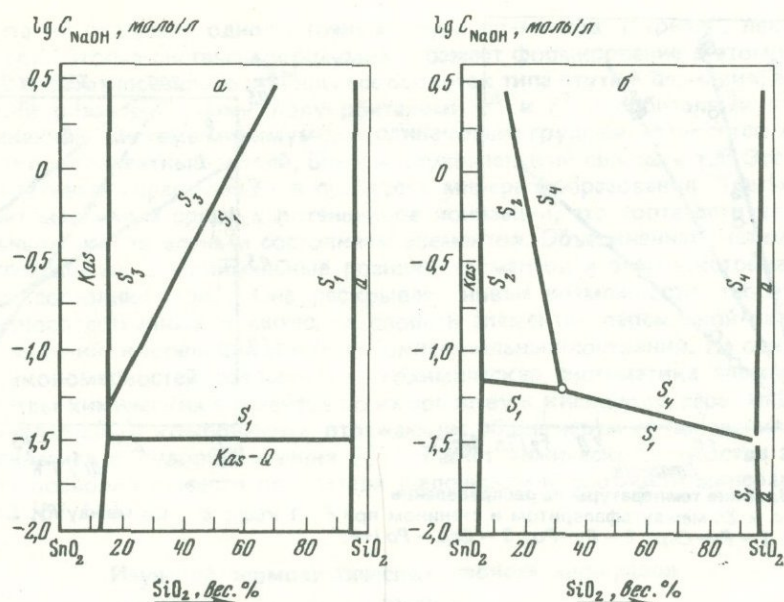
В псевдобинарной системе $\text{Pd}_3\text{Sn}-\text{Cu}_3\text{Sn}$ при температуре выше солидуса установлена и изучена серия непрерывных твердых растворов, которые в субсолидусной области распадаются с образованием трех индивидуальных фаз: $\text{Pd}_6\text{Sn}_3\text{Cu}$, $\text{Pd}_5\text{Sn}_2\text{Cu}$, Pd_2SnCu . Они соответствуют природным минералам: станнопалладиниту, таймыриту и кабрииту. В гидротермальных условиях при 400 и 500°C синтезированы $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Pd}$ интерметаллиды; определены их фазовые соотношения с атоцитом, паоловитом, оловянистым палладием и касситеритом.

Экспериментальное изучение фазовых соотношений в олово-силикатных системах типа $\text{Me}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

(И.Я. Некрасов, Т.П. Дадзе)

При $T = 300-650^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар изучены две системы: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, моделирующие фазовые соотношения касситерита и щелочных силикатов олова в большой группе оловоносных редкометалльных (сподуменовых, амблигонитовых, лепидолитовых и др.) пегматитов, касситерит-кварц-полевошпатовых жилах и грейзенах.

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ впервые синтезированы 5 силикатов олова



Р и с. 22. Фазовые соотношения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $T = 300^\circ\text{C}$ (а) и $T = 500^\circ\text{C}$ (б); $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

Состав силикатов олова: $S_1 - \text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}$; $S_2 - \text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$; $S_3 - \text{Na}_2\text{Sn}_7\text{Si}_{20}\text{O}_{58}$; $S_4 - \text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

(рис. 22). Определены их химический состав и физические свойства. Расшифрована структура соединения — $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{Si}_2\text{O}_{17}$, что позволило выявить его важные свойства, которые могут быть использованы в твердых электролитах. Определены пределы устойчивости этих фаз системы в зависимости от температуры, pH и концентрации NaOH в растворе [61, 62]. Изучение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ позволило сделать вывод о новых формах миграции олова в щелочных кремнеземсодержащих растворах — в виде силикостаннатных соединений. Тип этих станнатных комплексов меняется в зависимости от концентрации щелочей в растворах и температуры, в кислых и нейтральных растворах эти соединения олова с кремнием неустойчивы и распадаются на $\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$, растворимость которых существенно ниже, чем силикостаннатов, и они осаждаются из раствора.

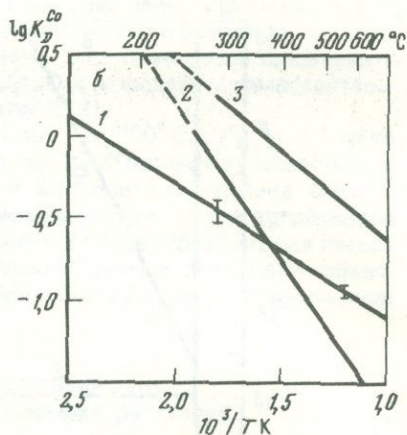
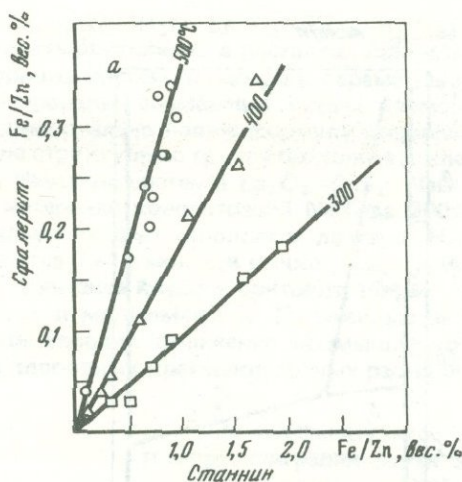
Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ изучена при $300-650^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар, в интервале концентраций LiOH в растворах от 0,01 до 2 н. При этих параметрах в системе, кроме касситерита и SiO_2 , устойчивы два силиката лития (Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) и бренокит ($\text{Li}_4\text{Sn}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$). Синтез бренокита осуществлен впервые. Определены поля устойчивости силикатов лития и бренокита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, ИЗОТОПОВ И ПРИМЕСЕЙ МЕЖДУ РУДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Распределение Zn, Fe и Cd между сосуществующими станнином и сфалеритом (В.И. Сорокин, Е.Г. Осадчий)

В температурном интервале $300-500^\circ\text{C}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар изучено распределение Zn и Fe между станнином и сфалеритом (рис. 23, а) [65]. Коэффициент распределения $K_D = (\text{Fe}/\text{Zn})^{Sf} : (\text{Fe}/\text{Zn})^{St}$ при $T = 400$ и 500°C равен соответственно 0,002 и 0,035. Определены пределы вхождения Sn в сфалерит при 300, 400 и 500°C (0,15, 0,19 и 0,25 вес.%) [66]. На основе полученного геотермометра оценена температура образования касситерит-сульфидных руд оловорудных месторождений Приморья и Северо-Востока СССР.

Завершены исследования термодинамики твердых растворов системы сфалерит-станнин. На основе экспериментальных данных рассчитаны активности минералов ZnS и FeS в сфалерите при $P = 1-1000$ бар и температурах 200, 400, 600°C . Вычислены



Р и с. 23. Влияние температуры на распределение
 а — Fe и Zn между сфалеритом и станином при $P = 1$ кбар; б — Co между $Pу$, Csr и Po при $P = 1$ кбар; 1 — $Pу-Csr$; 2 — $Pу-Po$; 3 — $Csr-Po (+Pу)$

избыточные функции смешения для этих твердых растворов. Оба твердых раствора имеют близкие избыточные функции смешения и положительное отклонение от идеальности с коэффициентом активности до 3,3 (в сфалерите при $T = 500^\circ C$ и $P = 1000$ атм) [65].

Изучение распределения кобальта, никеля и железа между сульфидами и силикатами

(Н.С. Горбачев, И.Я. Некрасов, Н.И. Безмен)

Осуществлен синтез двух непрерывных рядов твердых растворов $CoS-FeS$ и $Co_2SiO_4-Fe_2SiO_4$. Экспериментально получены следующие значения коэффициентов распределения кобальта и железа ($K_D = (Co/Fe)^{Pyrr} : (Co/Fe)^{O'l}$): 0,292 (при $T = 750^\circ C$ и $P = 1$ кбар); 0,549 (при $T = 750^\circ C$ и $P = 10$ кбар); 0,987 (при $T = 6350^\circ C$ и $P = 20$ кбар). Коэффициенты распределения никеля и железа при тех же параметрах соответственно равны 0,084, 0,116, 0,784. Эти данные свидетельствуют о тенденции перераспределения Co и Ni из сульфидной фракции расплава в силикатную по мере увеличения температуры и давления в системе. Для формирования никеленосных сульфидных расплавов наиболее благоприятны умеренные величины T и P (порядка $1000-1100^\circ$ и $P_{фл} = P_{общ} = 5-8$ кбар) [20, 59, 60].

Экспериментально изучены распределение кобальта между сосуществующими пиритом, халькопиритом и пирротинном в интервале $300-500^\circ C$ (см. рис. 23, б) и распределение никеля между троилитом и металлическим железом [11]. По этим данным разработаны минералогические термометры для анализа температурного режима формирования колчеданных месторождений и образования метеоритов [12].

Выполнено также (В.А. Суворова) экспериментальное изучение распределения изотопа ^{34}S между сульфидами молибдена, вольфрама и сурьмы [113, 114]. Установлено: $\ln(WS_2/MoS_2) = 1,04 \cdot 10^6 T^{-2}/1000$; $\ln(Sb_2S_3/MoS_2) = 8,6 \cdot 10^6 T^{-2}/1000$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СРОДСТВА К ГЛАВНЕЙШИМ ФЛЮИДНЫМ КОМПОНЕНТАМ

(А.А. Маракушев)

Обобщение данных по потенциалам ионизации, сродству к электрону и другим непосредственным свойствам химических элементов привело к установлению их экстремальных валентных состояний [54, 55, 56]. Элементы в экстремальных состояниях образуют три скоординированные одна с другой термодинамические системы. Две из них отвечают минимумам средних потенциалов ионизации и отражают наиболее стабильные окислительные состояния. Одна из этих систем охватывает элементы, стабилизация групповых окислительных состояний которых связана с формированием в их атомной структуре оболочек благородных газов и их комбинаций с завершенными полуорбиталями d^5 и f^7 и орбиталями d^{10} и d^{14} . Эта система элементов является по существу Менделеевской, но в отличие от принятого в настоящее время

ее варианта не содержит одноклеточных групп элементов ("триад", лантаноидов, актиноидов). Вторая система минимумов отражает формирование в атомной структуре элементов относительно стабильных оболочек типа ртути и бериллия, а также их комбинаций с завершёнными полуорбиталями d^5 и f^7 и орбиталями d^{10} и f^{14} . В объединенной системе минимумов к одинаковым группам относятся щелочные металлы и одновалентные таллий, цинк и двухвалентный свинец и т.д. Это объясняет их устойчивые парагенезисы в процессах минералообразования. Третья система охватывает максимум средних потенциалов ионизации, что соответствует наиболее нестабильным окислительным состояниям элементов. Объединенная система охватывает максимальные и минимальные позиции элементов и все неэкстремальные их валентные состояния [58]. Она раскрывает новые возможности теоретического расчета непосредственных химических свойств элементов переменной валентности, их сопоставлений, корреляций и оценки окислительных состояний. На основе выявленных закономерностей разработана геохимическая систематика элементов. Расчитаны ряды химических элементов по их сродству к кислороду, сере, хлору, фтору и другим флюидным компонентам, отражающие общие черты их поведения в процессе петрогенезиса и рудообразования [55]. Расчет химического сродства элементов к протону позволил вывести показатели щелочности-кислотности минералов и горных пород [57, 55].

Изучение термохимических свойств минералов

(Т.А. Столярова)

В высокотемпературном вакуумно-блочном калориметре, созданном в ИЭМ АН СССР, определены теплоты образования (в ккал/моль) ряда сульфидов и арсенидов железа, кобальта, никеля:

| | $\Delta H_{298,15}^{\circ}$ | |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------|
| $Fe_{0,877}S$ (моноклинный пиротин) | $-28,7 \pm 0,4$ | [111] |
| Sb_2S_3 (антимонит) | $-36,76 \pm 1,2$ | [112] |
| As_2S_3 (аурипигмент) | $-22,5 \pm 1,0$ | [104] |
| Fe_2As | $-10,42 \pm 0,35$ | [108] |
| $FeAs$ | $-10,4 \pm 0,3$ | [106] |
| $FeAs_2$ | $-20,5 \pm 0,7$ | [106] |
| $NiAs$ (никелин) | $-16,21 \pm 0,44$ | [107] |
| Ni_3As_2 | $-48,8 \pm 1,4$ | [105] |
| $CoAs$ | $-16,80 \pm 0,61$ | [107] |
| $CoAs_{2,77}$ (скуттерудит) | $-27,18 \pm 0,6$ | [105] |
| $ZnSb$ | $-3,0 \pm 0,3$ | [109] |
| Zn_3As_2 | $-30,04 \pm 0,51$ | [110] |

Методом низкотемпературной калориметрии определена низкотемпературная теплоемкость и рассчитана энтропия кварца ($S_{298,15}^{\circ} = 9,88$ э.е.) и жадеита ($S_{298,15}^{\circ} = 134,137$ э.е.).

Квантово-химические исследования минералов

(В.В. Суриков)

Разработана полуэмпирическая квантово-химическая модель кристалла, позволяющая с использованием рентгеноструктурных данных и минимальной информации об атомах (потенциал ионизации) рассчитывать энергию связи кристалла, величины ее отдельных составляющих, вклады в энергию связи отдельных подрешеток. На примере ряда кристаллов (окислы щелочноземельных металлов, окислы переходных металлов, α -кварц, α - и β -кристобалит, корунд) показано, что полученная модель дает оценки величин энергии связи, отражающие особенности поведения их по экспериментальным данным [149].

На базе информации, получаемой при расчетах кристаллов по разработанной модели, предпринята попытка на единой качественной и количественной основе определить важнейшие понятия энергетической кристаллохимии: энергия связи, эффективный заряд атома, ионность, ковалентность отдельной связи, металличность кристалла.

Методом энергетического кристаллохимического анализа исследована тонкая структура энтальпии смешения в системе $SrO-BaO$. Показано, что разработанная модель может явиться основой для исследования природы $\Delta H_{см}$ в кристаллах [149].

Двумя независимыми способами выполнен расчет упругих свойств политипов для двух структур (плотной упаковки атомов одного сорта и тетраэдрически координированных структур типа ZnS). На основании полученных результатов показано влияние упругой негидростатической нагрузки на устойчивость политипных модификаций. В частности установлено, что внешние напряжения приводят к расщеплению структурного фазового перехода от гранецентрированной кубической упаковки к гексагональной плотнейшей упаковке (например, сфалерит \rightleftharpoons вюртцит) с образованием более сложных слоистых структур. Выведено уравнение типа уравнения Клаузиуса — Клапейрона, учитывающее поле негидростатических напряжений. Получена связь между упругими модулями фаз в случае одномерного полиморфизма. Показано, что из-за различия в упругих модулях фаз внешние негидростатические напряжения не только смещают температуру фазового равновесия, но и определяют ориентацию выделяющейся фазы. Исследованием влияния примесей на стабилизацию политипных состояний на примере перехода сфалерит \rightleftharpoons вюртцит выявлено, что фазовая диаграмма этой системы обнаруживает сильную зависимость от характера вводимой примеси [17, 142, 143].

Кинетика и структурные превращения в Fe-содержащих минералах

(Г.В. Новиков, В.К. Егоров)

Методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии исследованы механизм и кинетика процессов распада и структурных превращений в метастабильных ассоциациях сульфидов железа. Показано, что в равновесных при температуре опыта образцах, подвергнутых быстрому охлаждению, имеют место химические и структурные превращения, протекающие особенно интенсивно в течение первых часов после закалки и продолжающиеся при выдержках (комнатная температура) в течение года. Подобные эффекты должны наблюдаться и в других важных природных и синтетических системах, что имеет первостепенное значение при интерпретации результатов экспериментального изучения минеральных равновесий. Исследованы общие закономерности кинетики и механизма твердофазовых реакций [73, 144].

Экспериментальным исследованием обменных равновесий методом меченого атома с применением ЯГР-спектроскопии в системе оливин—раствор железа (^{57}Fe) — клинопироксен обнаружен эффект "блокировки" взаимодействия одной из твердых фаз (оливина) с раствором в присутствии другой фазы (клинопироксена). В эксперименте при $T = 700^\circ C$ и $P = 1$ кбар за 25 суток степень обогащенности оливина железом ^{57}Fe в присутствии пироксена увеличилась с 0,02 до 0,05. В присутствии другой фазы оливин того же исходного состава при тех же параметрах опыта имеет обогащение 0,15. Полученные данные существенны для выявления механизма и скорости протекания обменных реакций в системах с участием фаз переменного состава.

Приведенный обзор результатов научно-исследовательских работ Института охватывает, естественно, далеко не все вопросы, изучавшиеся в процессе решения перечисленных в начале статьи проблем. Многие исследовательские, научно-методические и аппаратные разработки не вошли в настоящий обзор. Тем не менее авторы надеются, что содержащиеся в статье данные дадут читателю представление о направлениях и проблемах, разрабатываемых в настоящее время в области экспериментальной минералогии, теоретической геохимии и петрологии, помогут в использовании этих результатов. Более подробные материалы можно найти в трудах и монографиях сотрудников ИЭМ АН СССР, а также в специализированных сборниках статей, посвященных отдельным проблемам экспериментальной минералогии [34, 37, 41, 55, 74–77, 100–102, 126, 131, 134, 136].

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксюк А.М., Жуковская Т.А., Самохвалова О.Л. Распределение железа и магния между пироксеном и шпинелью при $700^\circ C$ и 1000 бар. — ДАН СССР, 1979, 245, № 3, с. 697–699.
2. Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З. Экспериментальное и теоретическое исследование транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX, с. 5–19.
3. Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З. Фильтрационный эффект и его связи с конвективным и диффузионным массопереносом в пористых средах. — В кн.: Динамические модели физической геохимии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 144–162.

4. *Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.* Основные закономерности фильтрационного эффекта. — ДАН СССР, 1980, 253, № 3, с. 701—705.
5. *Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.* Концепция диффузии и конвекции в термодинамике необратимых процессов и фильтрационный эффект. — В кн.: Всесоюз. совещание по физико-химическому моделированию в петрологии и геохимии. Иркутск: Ин-т геохим. АН СССР, 1981, с. 58—60.
6. *Алехин Ю.В., Лакштанов Л.З., Вакуленко А.Г., Жариков В.А.* Новое представление о фильтрационном эффекте. — В кн.: Флюиды в магматических процессах. М.: Наука, 1982.
7. *Аранович Л.Я.* Фазовое соответствие в системе эпидот—гранат по экспериментальным данным. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI, с. 14—33.
8. *Аранович Л.Я., Косякова Н.Г.* Гранат-шпинелевый геотермометр для глубинных пород. — ДАН СССР, 1980, 254, № 4, с. 978—981.
9. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Гранат-плагиоклазовый геобарометр. — ДАН СССР, 1980, 251, № 5, с. 1216—1219.
10. *Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Экспериментальное изучение равновесия гранат+кордиерит+кварц+силлиманит. — ДАН СССР, 1981, 259, № 6, с. 1440—1443.
11. *Безмен Н.И., Лютов В.С., Осадчий Е.Г.* Распределение никеля между троилитом и металлическим железом как минералогический термометр. — Геохимия, 1978, № 10, с. 1466—1473.
12. *Безмен Н.И., Еремин Н.И., Наразаули И.Г.* и др. Пирит-халькопиритовый геотермометр: распределение кобальта. — Геохимия, 1978, № 3, с. 384—389.
13. *Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е.* Анализ контура полосы поглощения ($\nu_2 + \nu_3$). — Журн. структур. химии, 1976, № 6, с. 1036—1043.
14. *Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е.* Колебательно-вращательные спектры дейтероаналогов воды при давлениях до 500 бар и температурах до 550°С. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI, с. 46—53.
15. *Бортников Н.С., Некрасов И.Я., Мозгова Н.Н.* О фазовых соотношениях в системе Fe—Pb—Sb—S. — ДАН СССР, 1978, 230, № 2, с. 420—423.
16. *Бортников Н.С., Некрасов И.Я., Мозгова Н.Н.* и др. Факторы, определяющие типоморфизм минеральных ассоциаций сульфокантонитов и сульфостаннатов свинца. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980, с. 106—115.
17. *Гейликман М.Б.* Упругие свойства политипов. Черногловка: ИЗМ АН СССР, 1977. 15 с.
18. *Горбатый Ю.Е.* Некоторые новые данные о строении жидкой и надкритической фаз воды. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. II, с. 15—23.
19. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н., Чичагов А.В.* Рентгеновские исследования фазовых равновесий и кинетики минералообразования при высоких температурах и высоких давлениях. — В кн.: Расширенные тезисы докладов на VI Международной конференции по росту кристаллов. М.: Наука, 1980, т. 4, с. 377—378.
20. *Горбачев Н.С., Некрасов И.Я.* Особенности генезиса основных и ультраосновных рудно-силикатных магм (по геологическим и экспериментальным данным). — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII, с. 5—24.
21. *Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я.* Синтез станнопалладинитов и их фазовые соотношения в системе Pd—Sn—HCl при 300—500°С и $P_{H_2O} = 1$ кбар. — ДАН СССР, 1978, 238, № 1, с. 229—232.
22. *Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я.* Условия синтеза фаз и фазовые соотношения в системах Pd₃Sn—Cu₃Sn и Pd—Sn—Cu—HCl. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX, с. 20—35.
23. *Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я., Белоусов Г.Е.* Условия синтеза фаз и минеральные равновесия в системе Pd—Sn—HCl при 300—400°С и $P_{H_2O} = 1$ кбар. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. II, с. 244—258.
24. *Жариков В.А.* Проблемы кислотности рудообразующего флюида. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1979, с. 9—29.
25. *Жариков В.А., Аксюк А.М., Коржинский М.А.* Влияние кислотности раствора на распределение железа между пироксеном и гранатом (по экспериментальным данным). — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. I, с. 46—59.
26. *Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А.* Проблемы происхождения магм островных дуг в свете экспериментальных исследований при высоких давлениях. — В кн.: Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1978, с. 8—18.
27. *Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А.* Влияние щелочных и флюидных компонентов на генезис мантийных магм. — В кн.: Экспериментальная минералогия: Труды XI съезда Международной минералогической ассоциации. М.: Наука, 1980, с. 22—34.
28. *Зарайский Г.П.* О дифференциальной подвижности компонентов при экспериментальном диффузионном метасоматозе. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. II, с. 118—144.
29. *Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Тепловое разуплотнение горных пород как фактор формирования гидротермальных месторождений. — Геология руд. месторождений, 1981, № 6, с. 19—35.
30. *Зарайский Г.П., Лапутина И.П.* Распределение вещества в экспериментальных биметасоматических колонках по данным рентгеновского микроанализа. — Геология руд. месторождений, 1976, № 2, с. 34—48.
31. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б.* Влияние KCl/HCl в растворе на типы метасоматитов стадии кислотного выщелачивания гранитов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI, с. 65—78.
32. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное исследование физико-химических условий березитизации. — ДАН СССР, 1978, 238, с. 207—210.
33. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М.* Экспериментальное исследование влияния состава раствора на скарновую биметасоматическую зональность. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978, с. 48—62.

34. Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Беляевская О.Г. Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М.: Наука, 1981. 220 с.
35. Зырянов В.Н. Температура микроклин-ортоклазового перехода по экспериментальным данным и природным парагенезисам. — ДАН СССР, 1977, 233, № 6, с. 1192—1195.
36. Зырянов В.Н. Температура санидин-ортоклазового перехода. — ДАН СССР, 1978, 241, № 4, с. 917—919.
37. Зырянов В.Н. Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатовидов. М.: Наука, 1981. 220 с.
38. Зырянов В.Н., Перчук Л.Л. Природа натровых и калиевых магм с избытком кремнезема: теория, эксперимент, приложение. — ДАН СССР, 1978, 242, № 6, с. 187—189.
39. Зырянов В.Н., Перчук Л.Л., Подлеский К.К. Влияние избытка SiO_2 в твердом растворе нефелина на его фазовое соответствие со щелочными полевыми шпатами. — Геохимия, 1977, № 1, с. 56—62.
40. Иванов И.П., Борисов М.В., Редькин А.Ф. Термодинамическое и экспериментальное моделирование локальных равновесий в метасоматических колонках кислотного выщелачивания. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. II, с. 145—176.
41. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
42. Коржинский М.А. Апатитовый твердый раствор как индикатор летучести HCl^0 и HF^0 в гидротермальном флюиде. — Геохимия, 1981, № 5, с. 689—706.
43. Котельников А.Р. Экспериментальное исследование кальцит-скаполит-плаггиоклазового равновесия в гидротермальной среде. — ДАН СССР, 1977, 237, с. 923—925.
44. Котельников А.Р. Устойчивость скаполита в гидротермальных условиях. — Геохимия, 1978, № 5, с. 780—782.
45. Котельников А.Р. Расчет функций смешения твердого раствора плаггиоклаза. — Геохимия, 1980, № 2, с. 226—230.
46. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. I. Методика и результаты эвтектики $Q + Qg$ при различной кислотности равновесного флюида. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI, с. 169—175.
47. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Некоторые особенности термодинамического описания систем с вполне подвижными компонентами. — Геохимия, 1981, № 6, с. 820—835.
48. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Кордиерит-гранатовый термометр. — ДАН СССР, 1981, 259, № 3, с. 697—701.
49. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе биотит — гранат: экспериментальные данные. — ДАН СССР, 1981, 260, № 3, с. 731—734.
50. Литвин Ю.А. К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов. — Геохимия, 1981, № 8, с. 1234—1242.
51. Лихойдов Г.Г. Устойчивость акмита в растворе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ и характеристика равновесного флюида. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX, с. 62—69.
52. Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П. К вопросу о происхождении глаукофансодержащих пород на примере северо-запада Камчатской области. — ДАН СССР, 1979, 246, № 5, с. 1203—1205.
53. Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Мищенко Г.А. О Р-Т условиях образования амфиболитов уфалейского комплекса. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981, № 9, с. 14—25.
54. Маракушев А.А. Периодическая система элементов переменной валентности. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII, с. 86—102.
55. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М.: Наука, 1979. 262 с.
56. Маракушев А.А. Экстремальные состояния химических элементов. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. I, с. 82—102.
57. Маракушев А.А. Основность минералов горных пород и минеральных равновесий. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 1, с. 30—46.
58. Маракушев А.А. Периодическая система ионных и атомных радиусов химических элементов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1980, ч. 109, вып. 1, с. 3—14.
59. Некрасов И.Я., Горбачев Н.С. О возможном механизме образования кимберлитов. — ДАН СССР, 1978, 240, № 1, с. 181—184.
60. Некрасов И.Я., Горбачев Н.С. К вопросу о генезисе базитовых рудно-силикатных магм. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. II, с. 258—272.
61. Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. О фазовых соотношениях в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 650°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — ДАН СССР, 1978, 243, № 4, с. 1286—1288.
62. Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. Фазы и фазовые соотношения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $300-650^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII, с. 193—212.
63. Некрасов И.Я., Каширцева Г.А. Фазовые соотношения в системе $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $300-650^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — ДАН СССР, 1976, 231, № 3, с. 698—701.
64. Некрасов И.Я., Чевычелов В.Ю. Парагенезисы серебро-сурьмяных минералов и экспериментальное изучение системы $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$ в сухих и гидротермальных условиях при $110-400^\circ\text{C}$. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX, с. 93—133.
65. Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г. Распределение Fe и Zn между сфалеритом и станином при $300-500^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — ДАН СССР, 1976, 226, № 5, с. 1166—1168.
66. Некрасов И.Я., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г. О причине повышенной оловоносности сфалерита. — Сов. геология, 1979, № 6, с. 81—86.
67. Некрасов И.Я., Чевычелов В.Ю., Тронева Н.В. Фазовые соотношения в системе $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$ в гидротермальных условиях при $200-400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. — ДАН СССР, 1978, 238, № 4, с. 932—935.
68. Некрасов И.Я., Чевычелов В.Ю., Цепина А.И. Устойчивость сульфидов и сульфосолей системы $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{S}$ в хлоридных растворах при $300-400^\circ\text{C}$ и синтез хлорсульфоантимонита серебра. — ДАН СССР, 1980, 251, № 1, с. 198—202.
69. Некрасов И.Я., Эпельбаум М.Б., Соболев В.П. Изучение модельной системы

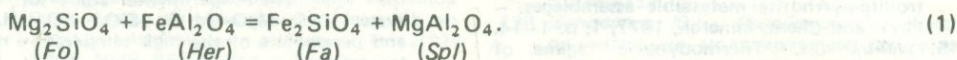
- гранит — $\text{SnO}(\text{SnO}_2)$ — флюид. Зависимость содержания олова в кварц-альбитовом расплаве от $f\text{O}_2$. — ДАН СССР, 1979, 247, № 3, с. 696—699.
70. Некрасов И.Я., Кулаков М.П., Соколовская Ж.Д., Чичагов А.В. Фазовые соотношения в серебросодержащих системах $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}$ и $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$. — Геохимия, 1976, № 5, с. 669—681.
 71. Некрасов Р.А., Некрасов И.Я. Минералогические и физико-химические критерии связи редкоземельного оруденения с гранитоидами. — В кн.: Тез. докл. XI съезда Междунар. минерал. ассоциации. Новосибирск: Наука, 1978, т. 1, с. 178—179.
 72. Некрасов Р.А., Некрасов И.Я. Новые данные о минералах групп бритолита. — В кн.: Докл. сов. геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980, с. 170—175.
 73. Новиков Г.В., Егоров В.К., Попов В.И., Безмен Н.И. Влияние состава пирротинов и условий их образования на низкотемпературное магнитное превращение. — Геохимия, 1976, № 1, с. 124—128.
 74. Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. VI. 255 с.
 75. Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. VII. 229 с.
 76. Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. 216 с.
 77. Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980. Вып. IX. 204 с.
 78. Персигов Э.С. Экспериментальное исследование вязкости базальтовых расплавов. — Вулканология и сейсмология, 1981, № 2, с. 70—76.
 79. Персигов Э.С., Эпельбаум М.Б. Плотность-вискозиметр для работы при высоких давлениях. — В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978, с. 94—98.
 80. Персигов Э.С., Эпельбаум М.Б. Влияние давления на вязкость водосодержащих магматических расплавов. — ДАН СССР, 1979, 245, № 5, с. 1198—1200.
 81. Персигов Э.С., Эпельбаум М.Б. Вязкость системы гранит — H_2O — HCl при высоких давлениях. — В кн.: Труды X Всесоюз. совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрологии. Киев: Наук. думка, 1981.
 82. Перчук Л.Л. Режим воды и углекислоты при метаморфизме и гранитизации. — В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976, с. 68—78.
 83. Перчук Л.Л. Термодинамический аспект полиметаморфизма. — В кн.: Метаморфическая зональность и полиметаморфические комплексы. М.: Наука, 1982.
 84. Перчук Л.Л. Пироксеновый барометр и пироксеновые геотермометры. — ДАН СССР, 1977, 233, № 6, с. 1196—1199.
 85. Перчук Л.Л. Усовершенствование дупироксенового геотермометра для глубинных перидотитов. — ДАН СССР, 1977, 233, № 3, с. 456—460.
 86. Перчук Л.Л., Александров А.Л. Расчет изобарических диаграмм для дуполевошпатового равновесия. — В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1976, с. 5—10.
 87. Перчук Л.Л., Аранович Л.Я. Термодинамический контроль метаморфизма в областях поддвижения литосферных плит (на границе океан—континент). — В кн.: Докл. сов. геологов на XXVI сессии МГК. М.: Наука, 1980, с. 125—129.
 88. Перчук Л.Л., Ваганов В.И. Температурный режим кристаллизации и дифференциации основных и ультраосновных магм. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VII, с. 142—174.
 89. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В. Контроль состава магматического и метаморфического флюида в глубинах Земли. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. II, с. 75—86.
 90. Перчук Л.Л., Линдсли Д.Х. Экспериментальное исследование карбонатизации базальтовых магм. — ДАН СССР, 1980, 250, № 5, с. 1232—1236.
 91. Перчук Л.Л., Линдсли Д.Х. Эффект карбонатизации перидотитового расплава. — ДАН СССР, 1980, 250, № 4, с. 932—934.
 92. Перчук Л.Л., Федькин В.В. Вывод P—T диаграмм для равновесий минералов переменного состава. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. IV, с. 162—175.
 93. Перчук Л.Л., Федькин В.В. Температурный и газовый режим формирования гранитоидов (статистические данные). — В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976, с. 97—104.
 94. Перчук Л.Л., Подлесский К.К., Аранович Л.Я. Расчет термодинамических свойств природных минералов на основе принципа фазового соответствия. — Минерал. журн., 1980, 2, № 3, с. 5—16.
 95. Плюснина Л.П. Термодинамический режим низкотемпературного метаморфизма метабазитов. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. I, с. 117—130.
 96. Плюснина Л.П. Зависимость глиноземистости Са-роговых обманок от условий их образования. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981, № 7, с. 19—28.
 97. Плюснина Л.П., Иванов И.П. P—T границы и флюидный режим пренит-пумпеллиитовой фации метаморфизма по экспериментальным данным. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 3, с. 36—48.
 98. Плюснина Л.П., Иванов И.П. Устойчивость типичных ассоциаций метабазитов зеленосланцевой фации в сложном флюиде $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$ по экспериментальным данным. — ДАН СССР, 1978, 239, № 2, с. 427—430.
 99. Покровский В.А., Иванов И.П. Новый метод исследования минеральных равновесий. — Геохимия, 1981, № 5, с. 637—649.
 100. Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980. Т. I. 206 с.
 101. Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980. Т. II. 280 с.
 102. Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1981.
 103. Салова Т.П., Эпельбаум М.Б. Влияние температуры на кислотную агрессивность флюида по отношению к гранитному расплаву. — ДАН СССР, 1980, 250, № 4, с. 965—968.
 104. Сретвенская Н.Г. Диссоциация сероводородной кислоты под давлением. — Геохимия, 1977, № 3, с. 430—438.
 105. Столярова Т.А. Термохимия арсенидов железа, кобальта, никеля. — В кн.: Труды X Всесоюз. совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрологии. Киев: Наук. думка, 1981.
 106. Столярова Т.А. Энтальпия образования арсенидов железа. — Геохимия, 1977, № 7, с. 1095—1098.
 107. Столярова Т.А. Энтальпия образования CoAs и NiAs . — В кн.: Очерки физико-

- химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII, с. 150—154.
108. *Столярова Т.А.* Энтальпия образования арсенида железа Fe_2As . — Журн. физ. химии, 1978, № 2, вып. 6, с. 1548—1549.
 109. *Столярова Т.А.* Энтальпия образования антимонита цинка. — Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 6, с. 73—74.
 110. *Столярова Т.А.* Теплота образования арсенида цинка Zn_3As_2 . — Журн. физ. химии, 1979, № 43, вып. 5, с. 1331—1334.
 111. *Столярова Т.А., Безмен Н.И.* Энтальпия образования моноклинного пирротина $Fe_{1-x}S$. — Журн. физ. химии, 1976, № 50, вып. 2, с. 559.
 112. *Столярова Т.А., Колпакова Н.Н.* Энтальпия образования антимонита Sb_2S_3 . — ДАН СССР, 1976, 243, № 6, с. 550—552.
 113. *Суворова В.А.* Распределение изотопов серы между сульфидами Mo, W и Sb по экспериментальным данным. — ДАН СССР, 1978, 243, № 2, с. 485—488.
 114. *Суворова В.А., Тенишев А.С.* Экспериментальное изучение равновесного распределения изотопов серы между сульфидами Mo, Pt, Zn, Sn. — Геохимия, 1976, № 11, с. 1739—1742.
 115. *Федькин В.В.* Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных компонентов. — В кн.: Метаморфическая зональность и полиметаморфические комплексы. М.: Наука, 1982.
 116. *Фонарев В.И., Корольков Г.Я.* Равновесие ассоциации ортопироксен, куммингтонит, магнетит, кварц в интервале давлений 1000—5000 кг/см² при буфуре NNO. — ДАН СССР, 1976, 228, № 6, с. 1441—1444.
 117. *Фонарев В.И., Корольков Г.Я.* Оливин-ортопироксен-кварцевый геобарометр (экспериментальные данные). — ДАН СССР, 1978, 238, № 3, с. 687—690.
 118. *Фонарев В.И., Докина Т.Н., Корольков Г.Я.* Синтез и параметры элементарной ячейки ортопироксенов ряда энстатит—ферросилит. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1980, ч. 109, вып. 2, с. 243—246.
 119. *Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н.* Стабильность ассоциации куммингтонит + кварц + магнетит. — Геохимия, 1976, № 9, с. 1340—1353.
 120. *Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н.* Экспериментальное изучение стабильности ассоциации ромбической пироксен+магнетит+кварц в гидротермальных условиях. — Геохимия, 1976, № 10, с. 1498—1511.
 121. *Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н.* Поля устойчивости ассоциации куммингтонит—оливин—кварц по экспериментальным данным. — Геохимия, 1979, № 7, с. 984—996.
 122. *Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н.* Экспериментальное исследование ассоциации ортопироксен—оливин—кварц. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. I, с. 159—171.
 123. *Ханухова Л.Т.* Экспериментальное исследование системы $CaMgSi_2O_6$ — $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2SiO_6$ — SiO_2 при 35 кбар и 1200°С. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII, с. 155—178.
 124. *Ханухова Л.Т., Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Литвин Ю.А.* Поверхность насыщения клинопироксенов кремнеземом в системе $CaMgSi_2O_6$ — $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2SiO_6$ — SiO_2 при 35 кбар 1200°С. — ДАН СССР, 1977, 234, № 1, с. 168—171.
 125. *Чехмир А.С., Эльзбаум М.Б., Лютов В.С.* Транспортные характеристики некоторых компонентов флюида в магматических расплавах при высоких давлениях и температурах. — ДАН СССР, 1979, 246, № 3, с. 698—701.
 126. *Чичагов А.В., Сипавина Л.В.* Рентгенометрические параметры твердых растворов. М.: Наука, 1982.
 127. *Чичагов А.В., Суриков В.В., Иванова Л.Н.* Уточнение параметров элементарной ячейки и индексов дифракционных рефлексов на основе рентгенометрических данных от поликристалла. — В кн.: Вопросы изоморфизма и генезиса минеральных индивидов и комплексов. Элиста, 1977, с. 329—333.
 128. *Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П.* Экспериментальное моделирование средне-низкотемпературных матесоматитов кислотного выщелачивания горных пород. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1978, с. 129—138.
 129. *Шмонов В.М., Шмулович К.И.* Измерение P — V — T свойств системы H_2O — CO_2 при 500°С и давлениях до 5000 бар. — В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978, с. 133—137.
 130. *Шмулович К.И., Котова Н.* Влияние электролита на активность CO_2 в надкритических водных растворах. — ДАН СССР, 1980, 253, № 4, с. 952—956.
 131. *Шмулович К.И., Шмонов В.М.* Таблицы термодинамических свойств газов и жидкофаз. Вып. 3. Двуокись углерода. М.: Стандарт, 1978. 167 с.
 132. *Шмулович К.И., Мазур В.А., Калинин А.Г., Ходоревская Л.И.* Термодинамика метаморфического флюида. I. Соотношения P — V — T и активность — концентрация компонентов в системах H_2O — неполярный газ. — Геохимия, 1980, № 11, с. 1625—1639.
 133. *Шмулович К.И., Шмонов В.М., Мазур В.А., Калинин А.Г.* Термодинамика метаморфического флюида. II. Соотношение P — V — T и активность — концентрация в системе H_2O — CO_2 . — Геохимия, 1980, № 12, с. 1806—1816.
 134. Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. 212 с.
 135. *Эльзбаум М.Б.* О массообмене между магматическим расплавом и пузырями флюидной фазы. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VIII, с. 179—192.
 136. *Эльзбаум М.Б.* Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 256 с.
 137. *Эльзбаум М.Б., Кузнецов А.Д.* Эвтектика по химическому потенциалу вполне подвижного компонента. — ДАН СССР, 1980, 254, № 1, с. 200—204.
 138. *Эльзбаум М.Б., Кузнецов А.Д.* О катектических отношениях в закрытой трехкомпонентной системе и эффекте кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах. — Геохимия, 1980, № 4, с. 513—519.
 139. *Эльзбаум М.Б., Чехмир А.С., Лютов В.С.* Диффузионное распределение компонентов в водно-альбитовом расплаве при ассимиляции компонентов. — Геохимия, 1978, № 2, с. 231—242.
 140. *Эльзбаум М.Б., Чичагов А.В., Немошкеленко В.В.* и др. Возможности оценки

- основности минералов по рентгенэлектронным спектрам кислорода. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VII, с. 204—210.
141. *Fonarev V.I., Korolkov G.Ya.* The assemblage orthopyroxene + cummingtonite + quartz. The lower stability bracket for orthopyroxene. — *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1980, 73, p. 413—420.
142. *Geilikman M.B.* Elastic properties of polytypes. — *Phys. Stat Solid*, 1979, 91, p. 725.
143. *Geilikman M.B.* Coherent transitions between the non-hydrostatically stressed phases with different elastic properties. — *Phys. and Chem. Mineral.*, 1980, 6, p. 1—7.
144. *Novikov G.V., Egorov V.K., Popov V.I., Sipavina L.V.* Kinetics and Mechanism of transformations in iron-rich pyrrhotites and troilite-pyrrhotite metastable assemblages. — *Phys. and Chem. Mineral.*, 1977, 1, p. 1—14.
145. *Perchuk L.L.* Thermodynamic regime of magmatism and metamorphism at early stages of island arc development. — In: 25-th Int. Geol. Congr. Abstracts, 1976, N 1, p. 59—60.
146. *Perchuk L.L.* Thermodynamic control of metamorphic processes. — In: *Energetic geological processes*. Springer-Verl., 1977, p. 285—352.
147. *Perchuk L.L., Podlesskii K.K., Aronovich L.Ya.* Calculation of thermodynamic of properties end-member mineral from natural parageneses. — In: *Advances in physical geochemistry*. N.Y.: Springer-Verl., 1981, 1, p. 111—130.
148. *Surkiv V.V.* A quantum-chemical model of calculating the bond energy of crystals. — *Phys. and Chem. Mineral.*, 1980, N 5, p. 297—307.
149. *Zharikov V.A.* Fluid-magmatic and hydrothermal differentiation generates ore-bearing solutions. — In: 26-th Int. Geol. Congr. Abstracts, 1980, 1, p. 110.
150. *Zharikov V.A., Shmulovich K.I., Bulatov V.K.* The experimental study of the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and parameters of the high temperature metamorphism. — *Tectonophysics*, 1977, 43, p. 145—162.
151. *Zuryanov V.N., Perchuk L.L., Podlesskii K.K.* Nepheline-alkali feldspar equilibria: 1. Experimental data and thermodynamical calculations. — *J. Petrol.*, 1978, 19, N 1, p. 1—44.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ И ЖЕЛЕЗА МЕЖДУ ОЛИВИНОМ И ШПИНЕЛЬЮ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ**
($T = 600-800^\circ\text{C}$, $P = (1-4) \cdot 10^8 \text{ Па}$)

Целью данной работы было изучение распределения железа и магния между оливином в ряду форстерит-фаялит и шпинелями шпинель-герцинитового ряда. Это распределение можно представить как обменную реакцию



Опыты выполнены в гидротермальных условиях при температуре $600-800^\circ\text{C}$ и давлении $(1-4) \cdot 10^8 \text{ Па}$. Результаты такого исследования интересны для определения физико-химических условий формирования ультраосновных пород и магнезиальных скарнов, где оливин-шпинелевый парагенезис широко распространен, а также для оценки термодинамических характеристик оливиновых и шпинелевых твердых растворов. Распределение железа между оливином и шпинелью неоднократно рассчитывалось в связи с проблемой оливин-хром-шпинелевого геотермометра [6-8].

Попытка экспериментального изучения равновесия (1) была предпринята М. Энги [5]. Им получены по четыре состава сосуществующих оливина и шпинели при $700, 800^\circ\text{C}$ и $1 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Опыты велись в хлоридных расплавах магния и железа. В продуктах опытов, кроме оливина и шпинели, образовывался кордиерит. В проведенных опытах, судя по графикам (таблица опытов не приводится), подход к равновесию с двух сторон реализован лишь в одной из точек, поэтому полученные данные вряд ли можно считать достаточно полными и надежными. Они заметно отличаются от наших данных в области составов, где железистость шпинели выше 30 мол.%, а оливина — выше 20 мол.%. Коэффициент распределения K_D , если его определить как $K_D = \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}} (1 - X_{\text{Fe}})^{\text{Spl}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{Spl}} (1 - X_{\text{Fe}})^{\text{Ol}}}$, по данным М. Энги [5], увеличивает свое значение с ростом железистости фаз, оставаясь в целом выше значений, полученных нами.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты осуществляли ампульным методом в автоклавах или на гидротермальных установках высокого давления, неоднократно описанных в литературе [3]. В ходе опытов температуру регулировали автоматически с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление задавали в автоклавах по заполнению, а на гидротермальных установках — с помощью пресса. Точность задания давлений $\pm 1\%$. Пролонгированность экспериментов от 7 до 29 сут. Закалку продуктов опытов проводили быстрым охлаждением автоклавов, реакторов проточной холодной водой или сжатым воздухом и водой.

В качестве исходных веществ использовали предварительно синтезированные минералы заданного состава. Полные ряды от форстерита до фаялита и от шпинели до герцинита были синтезированы из механических смесей при 700°C и $1 \cdot 10^8 \text{ Па}$ и парциальном давлении кислорода, задаваемом вюстит-магнетитовым буфером. Смеси готовили из оксалатов магния и железа марки "х.ч."; Al_2O_3 , прокаленной при 1200°C ; окиси кремния, осажденной из этилортосиликата. Для уточнения влажности реактивов определяли потери при прокаливании. Условия синтеза шпинелей и их некоторые физические характеристики приведены в работе [2].

Исходные минералы заданного состава в количествах по 8-10 мг смешивали в спирте и герметизировали в платиновых или золотых ампулах вместе с водой. Большинство опытов проведено в золотых ампулах с толщиной стенки 0,2 мм. Более широкое использование золотых ампул связано с тем, что в ряде опытов в платиновых ампулах наблюдалось значительное смещение исходного состава смеси минералов в магнезиальную область из-за потерь железа в платину.

Для расширения поля стабильности сосуществующих фаз по составу в более

железистую область и чтобы ограничить возможную нестехиометричность шпинелей, опыты, как и синтез исходных фаз, вели при вюстит-магнетитовом буфере.

Ряд опытов проведен с тройной ассоциацией минералов переменного состава — оливин, шпинель и клинопироксен диоксид-геденбергитового ряда. В этом случае фигуративная точка составов оливин-шпинелевой смеси могла в ходе опыта существенно смещаться в зависимости от состава исходных фаз, в том числе клинопироксена, и соотношений скоростей обменных реакций между минералами в этой тройной ассоциации. Результаты исследований распределения магния и железа между клинопироксеном и другими фазами будут изложены в отдельной статье.

Состав фаз определяли рентгенометрически по зависимости от состава положений отражений (311) у шпинелей или (130) у оливинов. Калибровочные кривые для синтетических шпинелей приведены в работе [1], для оливинов — в [4]. Зависимость величины межплоскостного расстояния от железистости фаз, выраженная в мольных долях железистого минерала, описывается уравнениями

$$d_{311} = 2,4379 + 0,02487 \cdot X_{\text{Fe}}^{\text{SpI}};$$

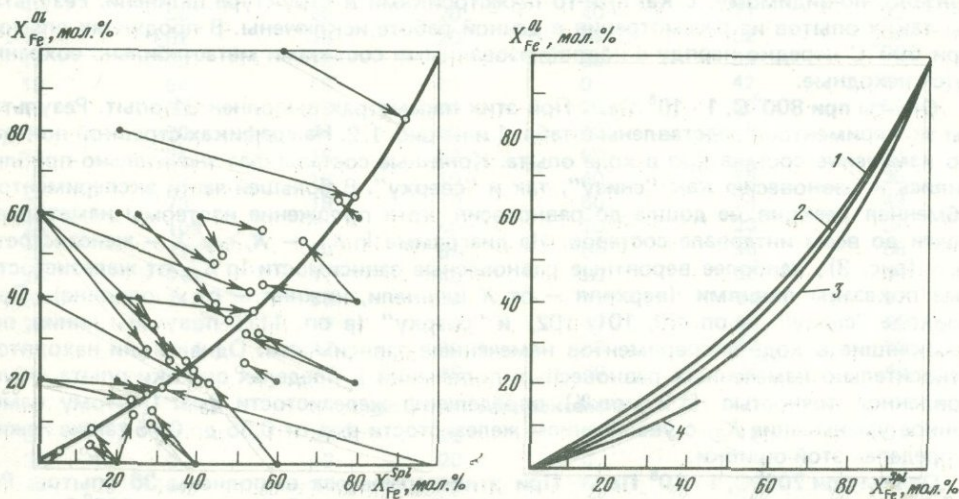
$$d_{130} = 2,7666 + 0,062 \cdot X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}.$$

Запись профилей дифракционных пиков проводили на дифрактометре типа TUR-M-62 (CoK $_{\alpha}$ -излучение, β -фильтр) в дискретном режиме с шагом 0,01 по θ . Это позволяло определять железистость фаз с точностью ± 2 мол. %.

Проведение микронзондовых определений состава фаз после опыта затруднено из-за малого размера зерен. Ряд замеров, где такой анализ удалось провести, не показал систематических различий между результатами микронзондового и рентгеновского анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Проведенное исследование показывает, что обмен магнием и железом между оливином и шпинелью идет с относительно высокой скоростью, позволяя в ряде опытов уже за 7 сут существенно приблизиться к равновесию. При этом легко реализуется подход к равновесию как "снизу", так и "сверху", т.е. как со стороны меньших по сравнению с равновесными отношений железистостей исходных минералов, так и со стороны больших его значений. Опыты длительностью свыше 7 сут показывают, что не наблюдается четкого постепенного во времени приближения к равновесию. Вблизи равновесия, в интервале 5–10 мол. % по составу фаз, обмен вообще крайне замедлен, и уточнение положения равновесия в этом интервале является весьма затруднительной задачей. Как и в опытах с клинопироксеном [1], изучение изотерм в области сильно железистых составов, где железистость шпинели более 70–80 мол. %, осложняется тем, что хотя синтез фаз и опыты проводили при одном кислородном буфере, после опыта в ряде случаев железистость шпинели, опреде-



Р и с. 1. Распределение магния и железа между оливином и шпинелью ($800^{\circ}\text{C}, 1 \cdot 10^8 \text{ Па}$)

Р и с. 2. Изотермы распределения магния и железа между оливином и шпинелью
1 — $800^{\circ}\text{C}, 1 \cdot 10^8 \text{ Па}$; 2 — $700^{\circ}\text{C}, 1 \cdot 10^8 \text{ Па}$; 3 — $700^{\circ}\text{C}, 4 \cdot 10^8 \text{ Па}$; 4 — $600^{\circ}\text{C}, 1 \cdot 10^8 \text{ Па}$

Таблица 1

Распределение железа между оливином и шпинелью (800°C , $1 \cdot 10^8$ Па)

| № п/п | № опыта | Продолжительность, сут | Железистость фаз, мол.% | | | |
|-------------------------|---------|------------------------|-------------------------|---------|---------------------|---------|
| | | | исходные составы | | составы после опыта | |
| | | | оливин | шпинель | оливин | шпинель |
| 1 | 48 | 12 | 60 | 0 | 42 | 52 |
| 2 | 56 | 11 | 20 | 40 | 23 | 39 |
| 3 | 57 | 11 | 20 | 80 | 32 | 55 |
| 4 | 58 | 11 | 40 | 40 | 35 | 48 |
| 5 | 59 | 11 | 40 | 25 | 25 | 33 |
| 6 | 60 | 11 | 40 | 80 | 54 | 66 |
| 7 | 61 | 11 | 60 | 25 | 39 | 44 |
| 8 | 74 | 16 | 100 | 60 | 84 | 92 |
| 9 | 90 | 15 | 40 | 20 | 27 | 37 |
| 10 | 96 | 15 | 20 | 0 | 18 | 32 |
| 11 | 97 | 15 | 40 | 20 | 37 | 54 |
| 12 | 98 | 15 | 20 | 20 | 17 | 28 |
| 13 | 99 | 15 | 20 | 60 | 25 | 52 |
| 14 | 116 | 12 | 20 | 0 | 15 | 24 |
| 15 | 117 | 12 | 0 | 60 | 20 | 43 |
| 16 | 136 | 10 | 0 | 40 | 10 | 29 |
| 17 | 139 | 10 | 60 | 0 | 34 | 29 |
| 18 | 142 | 10 | 0 | 100 | 18 | 31 |
| Опыты с клинопироксеном | | | | | | |
| 19 | 63 | 10 | 0 | 20 | 4 | 14 |
| 20 | 66 | 10 | 0 | 0 | 2 | 6 |
| 21 | 67 | 10 | 0 | 20 | 8 | 14 |
| 22 | 68 | 10 | 0 | 40 | 13 | 29 |
| 23 | 72 | 7 | 0 | 20 | 12 | 24 |
| 24 | 73 | 7 | 60 | 20 | 48 | 44 |
| 25 | 74 | 7 | 60 | 40 | 56 | 56 |
| 26 | 75 | 7 | 60 | 0 | 28 | 28 |
| 27 | 100 | 7 | 20 | 80 | 32 | 52 |
| 28 | 101 | 7 | 40 | 80 | 44 | 56 |
| 29 | 102 | 7 | 60 | 80 | 64 | 75 |
| 30 | 116 | 12 | 80 | 22 | 65 | 79 |
| 31 | 117 | 12 | 40 | 0 | 21 | 40 |

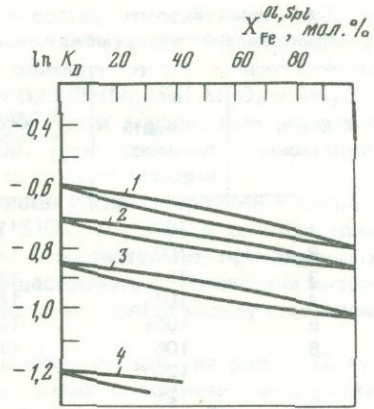
ленная с помощью рентгеновского метода, оказывалась сильно завышенной. Это связано, по-видимому, с какими-то перестройками в структуре шпинели. Результаты таких опытов из рассмотрения в данной работе исключены. В продуктах опытов при 600°C нередко наряду с новообразованными составами метастабильно сохраняются исходные.

Опыты при 800°C , $1 \cdot 10^8$ Па. При этих параметрах выполнен 31 опыт. Результаты экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. На графиках стрелкой показано изменение состава фаз в ходе опыта. Конечные составы фаз значительно приблизились к равновесию как "снизу", так и "сверху". В большей части экспериментов обменная реакция не дошла до равновесия, хотя положение изотермы намечилось почти во всем интервале составов. На диаграмме $\ln K_D - X$, где X — железистость фаз (рис. 3), наиболее вероятные равновесные зависимости $\ln K_D$ от железистости фаз показаны линиями (верхняя — от X шпинели, нижняя — от X оливина). При подходе "снизу" (в оп. 60, 101, 102) и "сверху" (в оп. 117) получены линии, пересекавшие в ходе экспериментов намеченные зависимости. Однако они находятся относительно намеченных равновесных положений в пределах ошибки опыта, обусловленной точностью (± 2 мол.%) определения железистости фаз. Поэтому намеченное уменьшение K_D с увеличением железистости фаз от 0,55 до 0,45 также лежит в пределах этой ошибки.

Опыты при 700°C , $1 \cdot 10^8$ Па. При этих параметрах выполнены 36 опытов. Результаты экспериментов приведены в табл. 2 и на рис. 2. Как и при 800°C , положение изотермы 700°C намечено почти во всем интервале составов за исключением сильно железистой области. В большинстве опытов полное равновесие не достигается, видимо, из-за резкого снижения скорости обменной реакции вблизи рав-

Р и с. 3. Зависимость K_{D_1} от X_{Fe}^{Ol} (нижняя линия) и X_{Fe}^{Spr} (верхняя линия)

1 - 800°C, $1 \cdot 10^8$ Па; 2 - 700°C, $1 \cdot 10^8$ Па; 3 - 700°C, $4 \cdot 10^8$ Па; 4 - 600°C, $1 \cdot 10^8$ Па



новесия. Так, в оп. 49 исходные составы фаз, находившиеся вблизи равновесия, практически не изменились за 29 сут. Как и при температуре 800°C, при 700°C были опыты (62, 99, 151), в которых конечные составы фаз оказались за пределами наиболее вероятного равновесного положения изотермы. Однако как этот разброс экспериментальных данных, так и намеченное снижение величины K_D с 0,49 до 0,42 при увеличении железистостей фаз лежат в пределах ошибки определения состава фаз.

Опыты при 700°C, $4 \cdot 10^8$ Па. Для исследования влияния давления на обменное равновесие (1) на гидротермальных установках высокого давления проведены 16 опытов (табл. 3), в том числе шесть опытов с оливином, шпинелью и клинопироксеном. В семи экспериментах осуществлен подход к равновесию "сверху",

Таблица 2

Распределение железа между оливином и шпинелью (700°C, $1 \cdot 10^8$ Па)

| № п/п | № опыта | Продолжительность, сут | Железистость фаз, мол. % | | | |
|-------------------------|---------|------------------------|--------------------------|---------|---------------------|---------|
| | | | исходные составы | | составы после опыта | |
| | | | оливин | шпинель | оливин | шпинель |
| 1 | 1 | 7 | 20 | 60 | 26 | 43 |
| 2 | 2 | 7 | 60 | 20 | 57 | 40 |
| 3 | 11 | 14 | 100 | 20 | 68 | 56 |
| 4 | 18 | 15 | 0 | 20 | 7 | 15 |
| 5 | 25 | 25 | 20 | 0 | 9 | 2 |
| 6 | 30 | 25 | 0 | 40 | 2 | 14 |
| 7 | 38 | 14 | 40 | 0 | 32 | 28 |
| 8 | 40 | 14 | 40 | 40 | 36 | 54 |
| 9 | 49 | 29 | 10 | 20 | 12 | 20 |
| 10 | 50 | 29 | 10 | 60 | 23 | 45 |
| 11 | 51 | 29 | 10 | 80 | 24 | 50 |
| 12 | 52 | 29 | 20 | 0 | 17 | 18 |
| 13 | 53 | 29 | 40 | 20 | 21 | 29 |
| 14 | 54 | 29 | 20 | 80 | 33 | 58 |
| 15 | 55 | 29 | 20 | 40 | 21 | 38 |
| 16 | 62 | 18 | 20 | 80 | 32 | 48 |
| 17 | 63 | 18 | 40 | 80 | 54 | 73 |
| 18 | 68 | 18 | 60 | 0 | 42 | 44 |
| 19 | 69 | 18 | 60 | 20 | 50 | 50 |
| 20 | 70 | 18 | 60 | 40 | 58 | 65 |
| 21 | 71 | 18 | 60 | 60 | 59 | 68 |
| 22 | 72 | 18 | 10 | 40 | 15 | 35 |
| 23 | 73 | 18 | 10 | 60 | 24 | 48 |
| 24 | 109 | 17 | 40 | 20 | 23 | 30 |
| 25 | 110 | 17 | 60 | 60 | 53 | 68 |
| 26 | 111 | 17 | 40 | 20 | 26 | 34 |
| 27 | 112 | 17 | 40 | 100 | 64 | 87 |
| 28 | 113 | 17 | 80 | 40 | 61 | 60 |
| 29 | 114 | 17 | 60 | 40 | 43 | 58 |
| 30 | 115 | 17 | 40 | 40 | 28 | 48 |
| Опыты с клинопироксеном | | | | | | |
| 31 | 2 | 25 | 20 | 0 | 13 | 3 |
| 32 | 4 | 13 | 20 | 0 | 14 | 8 |
| 33 | 5 | 13 | 20 | 60 | 14 | 44 |
| 34 | 89 | 18 | 20 | 20 | 16 | 24 |
| 35 | 98 | 18 | 20 | 80 | 40 | 62 |
| 36 | 99 | 18 | 20 | 60 | 32 | 48 |

Таблица 3

Распределение железа между оливином и шпинелью (700°C , $4 \cdot 10^8$ Па)

| № п/п | № опыта | Продолжительность, сут | Железистость фаз, мол. % | | | |
|-------------------------|---------|------------------------|--------------------------|---------|---------------------|---------|
| | | | исходные составы | | составы после опыта | |
| | | | оливин | шпинель | оливин | шпинель |
| 1 | 102 | 11 | 20 | 60 | 27 | 58 |
| 2 | 103 | 11 | 40 | 40 | 35 | 43 |
| 3 | 104 | 11 | 20 | 60 | 23 | 44 |
| 4 | 104a | 14 | 20 | 60 | 32 | 58 |
| 5 | 105a | 14 | 40 | 20 | 30 | 50 |
| 6 | 106 | 11 | 60 | 40 | 47 | 50 |
| 7 | 120 | 11 | 20 | 80 | 31 | 64 |
| 8 | 121 | 11 | 0 | 40 | 12 | 39 |
| 9 | 122 | 11 | 0 | 60 | 11 | 50 |
| 10 | 123 | 11 | 60 | 80 | 60 | 80 |
| Опыты с клинопироксеном | | | | | | |
| 11 | 15 | 10 | 40 | 20 | 15 | 10 |
| 12 | 42 | 8 | 40 | 20 | 30 | 24 |
| 13 | 43 | 8 | 0 | 20 | 7 | 10 |
| 14 | 45 | 8 | 0 | 60 | 11 | 32 |
| 15 | 46 | 8 | 40 | 60 | 30 | 50 |
| 16 | 77 | 7 | 20 | 20 | 11 | 27 |

Таблица 4

Распределение железа между оливином и шпинелью (600°C , $1 \cdot 10^8$ Па)

| № п/п | № опыта | Продолжительность, сут | Железистость фаз, мол. % | | | |
|-------|---------|------------------------|--------------------------|---------|---------------------|---------|
| | | | исходные составы | | составы после опыта | |
| | | | оливин | шпинель | оливин | шпинель |
| 1 | 7 | 11 | 20 | 20 | 5 | 14 |
| 2 | 8 | 11 | 20 | 0 | 19 | 14 |
| 3 | 24 | 28 | 0 | 40 | 5 | 36 |
| 4 | 25 | 28 | 0 | 60 | 3 | 11 |
| 5 | 54 | 24 | 0 | 40 | 2 | 35 |
| 6 | 56 | 24 | 0 | 20 | 8 | 31 |
| 7 | 58 | 24 | 0 | 0 | 6 | 18 |
| 8 | 80 | 17 | 20 | 20 | 12 | 32 |
| 9 | 81 | 17 | 60 | 0 | 32 | 25 |
| 10 | 83 | 17 | 60 | 0 | 36 | 28 |
| 11 | 92 | 20 | 40 | 0 | 38 | 20 |

в восьми — "снизу", и в оп. 123 исходные составы не изменялись. Положение изотермы намечено почти во всем интервале составов (см. рис. 2). Наиболее вероятное, по нашему мнению, равновесное положение зависимости коэффициента распределения от состава фаз показано на диаграмме $\ln K_D - X$ (см. рис. 3). При 700°C и $4 \cdot 10^8$ Па, как и при 800 и 700°C и $1 \cdot 10^8$ Па, были опыты, в ходе которых пересекалось положение равновесия (оп. 43, 77). Однако, как и при других параметрах, этот разброс экспериментальных данных и уменьшение K_D от 0,43 до 0,37 с увеличением железистости фаз могут быть обусловлены величинами ошибок в определении состава этих фаз.

Как мы покажем дальше, даже небольшая ошибка в определении состава минералов приводит к большой неопределенности в K_D при приближении к чисто магнезиальным или железистым составам. Разница между намеченными наиболее вероятными опытными значениями K_D при 700°C , $1 \cdot 10^8$ Па и $4 \cdot 10^8$ Па составляет $(0,05 \div 0,06)$, что отвечает положительному объемному эффекту реакции (1) около $3,45 \text{ см}^3$. Однако и это различие, четко устанавливаемое по экспериментам, лежит все-таки в пределах точности определения состава фаз.

Опыты при 600°C , $1 \cdot 10^8$ Па. При этих параметрах выполнены 11 опытов. Все они проводились с тремя фазами. В продуктах опытов, кроме основных фаз — оли-

вина, шпинели и клинопироксена, изменяющих свой состав относительно исходного, появляется хлорит типа репидолита $(\text{Fe}, \text{Mg})_4 \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$. Образование хлорита идет при гидратации смеси оливина со шпинелью или по экстремальной реакции вида $2,667 (\text{Mg}_1 \text{Fe})_2 \text{SiO}_4 + 0,6665 (\text{Mg}_1 \text{Fe}) \text{Al}_2 \text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{Mg}_1 \text{Fe})_6 \text{Al}_{1,333} \text{Si}_{2,667} \text{O}_{10} (\text{OH})_8$, или с выходом части магния или железа в раствор, если образуется хлорит с другим соотношением кремния и алюминия. Мы предполагаем, что у нас обычно реализуется экстремальная реакция.

Четырехминеральная ассоциация шпинель + оливин + клинопироксен + хлорит, состоящая из пяти компонентов ($\text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$), в соответствии с правилом фаз обладает тремя степенями свободы. Следовательно, при заданных температуре и давлении фазы могут устойчиво сосуществовать в некотором интервале своих составов, и равновесная изотерма распределения железа между оливином и шпинелью должна быть без особенностей.

Результаты экспериментов приведены в табл. 4 и представлены на рис. 2. Полученные данные характеризуют положение изотермы лишь в магнезиальной части составов, где железистость шпинели менее 40 мол.%, а оливина — 20 мол.%. Они включают подходы "сверху", "снизу" и даже "вдоль" изотермы. В оп. 58 железистость обеих фаз увеличивалась за счет клинопироксена.

Результаты опытов не противоречат некоторому уменьшению K_D с увеличением железистости фаз (см. рис. 3), но оно лежит в пределах разброса экспериментальных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на то что во всех сериях опытов были подходы к равновесию с двух сторон, определение положения равновесия — далеко не простая задача. Использование широко известных математических методов, например метода наименьших квадратов, предполагает определенный характер распределения результатов измерений около положения равновесия. Закон этого распределения при исследовании химических реакций, как правило, неизвестен. Учитывая, что нередко в опытах обменная реакция осуществляется лишь при подходе к равновесию с одной стороны, можно предполагать, что кинетика подхода к равновесию и, следовательно, характер разброса экспериментальных данных "снизу" и "сверху" в общем случае различны. А приращение правильных весов результатам отдельных опытов предполагает знание правильного положения равновесия, т.е. знание того, что мы лишь хотим найти. Поэтому нами наиболее вероятное положение изотерм устанавливалось по результатам максимально приблизившихся к равновесию опытов с учетом направления подхода к равновесию и величины ошибки, вносимой неточностью определения состава фаз.

Полученные нами данные для 600, 700 и 800°С не противоречат предположениям: 1) $K_D^{X_1, 2 \rightarrow 0} = K_1, K_D^{X_1, 2 \rightarrow 1} = K_2$, где X_1 — железистость оливина; X_2 — железистость шпинели; 2) величины X_1 и X_2 при данном значении $\ln K_D$ располагаются симметрично около точек линии, проходящей через значения $\ln K_1$ и $\ln K_2$.

Это приводит к следующим соотношениям:

$$\ln K_D = \frac{X_1 + a}{\ln K_2 - \ln K_1} + \ln K_1;$$

$$\ln K_D = \frac{X_2 - a}{\ln K_2 - \ln K_1} + \ln K_1,$$

$$\text{где } a = \frac{X_1(1-X_1)(1-K_D)}{(1-2X_1)(K_D-1)+K_D+1}; \quad a = \frac{X_2(1-X_2)(1-K_D)}{(2X_2-1)(K_D-1)+K_D+1}; \quad a = \frac{X_2-X_1}{2}.$$

$$\text{Или же } a = 0,5 \left(-\frac{K_D+1}{K_D-1} - \sqrt{\left(\frac{K_D+1}{K_D-1}\right)^2 - 4X(1-X)} \right); \quad a = X_2 - X; \quad a = X - X_1;$$

$X = (\ln K_D - \ln K_1) / (\ln K_2 - \ln K_1)$, где X — координата состава на линии, соединяющей величины $\ln K_1$ и $\ln K_2$, отвечающая значению K_D .

Наиболее вероятные равновесные значения $K_D, X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}$ и $X_{\text{Fe}}^{\text{Spl}}$, отвечающие полученным экспериментальным данным и приведенным выше допущениям, помещены в табл. 5.

Зависимость значений K_D от температуры приведена на рис. 4. Полученные данные показали неожиданно сильное изменение K_D при снижении температуры в

Таблица 5

Равновесные значения K_D и железистостей (в мол.%) оливина и шпинели, по экспериментальным данным*

| X | 800° С, $1 \cdot 10^8$ Па | | | 700° С, $1 \cdot 10^8$ Па | | |
|-----|---------------------------|----------------|-------|---------------------------|----------------|-------|
| | X_{Fe}^{Ol} | X_{Fe}^{Spl} | K_D | X_{Fe}^{Ol} | X_{Fe}^{Spl} | K_D |
| 0 | 0 | 0 | 0,55 | 0 | 0 | 0,49 |
| 5 | 0,36 | 6,4 | 0,544 | 3,3 | 6,6 | 0,486 |
| 10 | 7,3 | 12,7 | 0,539 | 6,8 | 13,2 | 0,482 |
| 20 | 15,0 | 25,0 | 0,528 | 14,2 | 25,8 | 0,475 |
| 30 | 23,2 | 36,8 | 0,518 | 22,2 | 37,8 | 0,468 |
| 40 | 31,9 | 48,0 | 0,508 | 30,8 | 49,2 | 0,461 |
| 50 | 41,4 | 58,6 | 0,497 | 40,2 | 59,8 | 0,454 |
| 60 | 51,5 | 68,5 | 0,488 | 50,5 | 69,5 | 0,447 |
| 70 | 62,4 | 77,6 | 0,478 | 61,6 | 78,4 | 0,440 |
| 80 | 74,1 | 85,9 | 0,468 | 73,5 | 86,5 | 0,433 |
| 90 | 86,6 | 93,4 | 0,459 | 86,3 | 93,7 | 0,426 |
| 95 | 93,2 | 96,8 | 0,454 | 93,1 | 96,9 | 0,423 |
| 100 | 1 | 1 | 0,45 | 1 | 1 | 0,42 |

Таблица 5 (окончание)

| X | 700° С, $4 \cdot 10^8$ Па | | | 600° С, $1 \cdot 10^8$ Па | | |
|-----|---------------------------|----------------|-------|---------------------------|----------------|-------|
| | X_{Fe}^{Ol} | X_{Fe}^{Spl} | K_D | X_{Fe}^{Ol} | X_{Fe}^{Spl} | K_D |
| 0 | 0 | 0 | 0,43 | 0 | 0 | 0,298 |
| 5 | 3,1 | 6,9 | 0,427 | 2,4 | 7,6 | 0,296 |
| 10 | 6,3 | 13,7 | 0,424 | 4,9 | 15,0 | 0,294 |
| 20 | 13,2 | 26,8 | 0,417 | 10,7 | 29,3 | 0,290 |
| 30 | 20,9 | 39,1 | 0,411 | 17,5 | 42,5 | 0,286 |
| 40 | 29,4 | 50,6 | 0,405 | | | |
| 50 | 38,7 | 61,3 | 0,399 | | | |
| 60 | 49,0 | 71,0 | 0,393 | | | |
| 70 | 60,3 | 79,7 | 0,387 | | | |
| 80 | 72,6 | 87,4 | 0,381 | | | |
| 90 | 85,8 | 94,2 | 0,376 | | | |
| 95 | 92,8 | 97,2 | 0,373 | | | |
| 100 | 1 | 1 | 0,37 | | | |

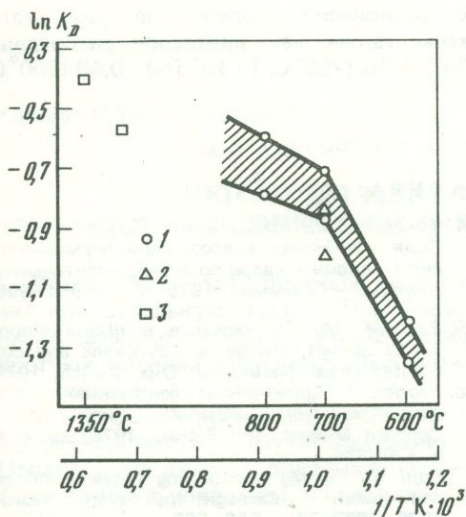
* X — координата состава на прямой $\ln K_1 - \ln K_2$.

интервале 700–600° С, т.е. увеличение энтропии обменной реакции при 600° С. Это, возможно, связано с режимом кислорода и некоторым упорядочением шпинели, приводящих к уменьшению энтропии у ее герцинитового минала. В области более высоких температур (выше 800° С) намеченную зависимость K_D от температуры подтверждают данные Т. Фьюи [7]. Они получены как экстраполяция по составу результатов экспериментов по изучению обмена магния и железа между оливином и хромшпинелидами.

Изменения K_D с давлением, по экспериментальным данным, при 700° С, $1 \cdot 10^8$ Па и $4 \cdot 10^8$ Па составили 0,05–0,06. Рассчитанный из полученных данных объемный эффект обменной реакции составил +3,45 см³/моль, что выше значения +1,56 см³/моль, которое следует из справочных данных для изучаемых фаз. Причина этого может быть та же, что привела к уменьшению K_D при 600° С.

Уменьшение величины K_D с увеличением железистости оливина и шпинели наблюдается при всех изученных температурах (600, 700, 800° С). Это изменение соответствует увеличению приращения изобарно-изотермической энергии обменной реакции на 1000–1800 Дж.

Эта величина значительно меньше, чем при изменении K_D из-за ошибки определения железистости шпинели и оливина. Максимальный интервал неопределенности величины $K_D = \frac{X_1(1-X_2)}{(1-X_1)X_2}$, когда X_1 и X_2 определяются с точностью $\pm \Delta X_1$ и

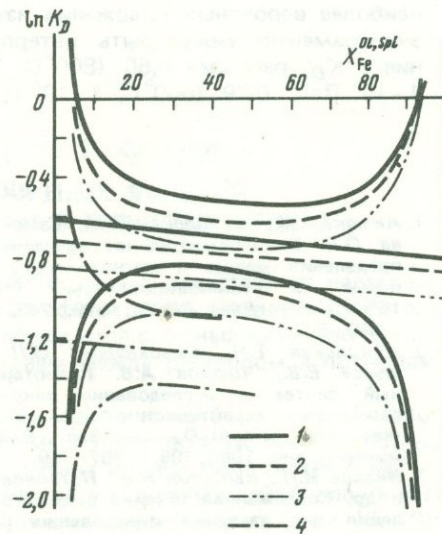


Р и с. 4. Зависимость K_D от температуры.

1 — результаты экспериментов при давлении $1 \cdot 10^8$ Па; 2 — при давлении $4 \cdot 10^8$ Па; 3 — данные Т. Фьюи [7]

Р и с. 5. Интервалы неопределенности K_D из-за ошибки определения железистостей оливина и шпинели, равной ± 2 мол. %

1 — 800°C , $1 \cdot 10^8$ Па; 2 — 700°C , $1 \cdot 10^8$ Па; 3 — 700°C , $4 \cdot 10^8$ Па; 4 — 600°C , $1 \cdot 10^8$ Па



$\pm \Delta X_2$, будет

$$\Delta K_D = (K_3 - K_D) + (K_D - K_4) = K_3 - K_4,$$

$$\text{где } K_3 = \frac{(X_1 + \Delta X_1)(1 - X_2 + \Delta X_2)}{(1 - X - \Delta X_1)(X_2 - \Delta X_2)}; \quad K_4 = \frac{(X_1 - \Delta X_1)(1 - X_2 - \Delta X_2)}{(1 - X_1 + \Delta X_1)(X_2 + \Delta X_2)}.$$

Для оценки неопределенности ΔK_D в зависимости от K_D , X_1 , ΔX_1 , ΔX_2 можно воспользоваться выражением

$$\Delta K_D = \frac{a(b - \epsilon)}{(1 - a)c} - \frac{n(b - m)}{(1 - n)m},$$

где $a = X_1 + \Delta X_1$; $b = X_1 + K_D - K_D X_1$; $c = X_1 - b \Delta X_2$; $n = X_1 - \Delta X_1$; $m = X_1 + b \Delta X_2$.

Зависимость ΔK_D от K_D , X_2 , ΔX_1 , ΔX_2 определяется выражением

$$\Delta K_D = \frac{(1 - a_1)c_1}{a_1(b_1 - c_1)} - \frac{(1 - n_1)m_1}{n_1(b_1 - m_1)},$$

где $a_1 = X_2 + \Delta X_2$; $b_1 = 1 - X_2 + K_D X_2$; $c_1 = K_D X_2 + b_1 \Delta X_1$; $n_1 = X_2 - \Delta X_2$; $m_1 = K_D X_2 - b_1 \Delta X_1$.

На рис. 5 показаны зоны неопределенности K_D за счет ΔX_1 и ΔX_2 , равных ± 2 мол.%. Для простоты они даны относительно не X_1 и X_2 , а X , т.е. координаты состава на линии, соединяющей $\ln K_1$ и $\ln K_2$. Из этих данных видно, что неопределенность K_D при постоянных ΔX_1 и ΔX_2 резко возрастает при приближении X_1 и X_2 к нулю или единице. Наименьшей ΔK_D характеризуются средние составы фаз и распределение с K_D , равным единице.

Фактические ΔK_D для полученных в результате экспериментов равновесных оливина и шпинели, при 600 , 700 , 800°C будут несущественно смещены относительно зон, показанных на рис. 5. Результаты расчетов хорошо объясняют "перекрытие" результатов опытов, отмеченное ранее. По абсолютной величине ΔK_D существенно больше или того же порядка, как и изменение K_D с составом фаз. Поэтому, несмотря на известную обоснованность ранее приведенной трактовки

наиболее вероятных положений изученных равновесий, полученные результаты экспериментов могут быть интерпретированы также как идеальное распределение с K_D , равными $0,50$ (800°C , $1 \cdot 10^8$ Па); $0,46$ (700°C , $1 \cdot 10^8$ Па); $0,40$ (700°C , $4 \cdot 10^8$ Па); $0,29$ (600°C , $1 \cdot 10^8$ Па).

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксюк А.М., Жуковская Т.Н., Самохвалова О.Л. Экспериментальное изучение распределения железа и магния между шпинелью и клинопироксеном (700°C , 10^8 Па). — ДАН СССР, 1979, 245, № 3, с. 697—699.
2. Жуковская Т.Н., Самохвалова О.Л., Бушуева Е.В., Чичагов А.В. Гидротермальный синтез и исследование некоторых физических характеристик шпинелей состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{O}_4$. — Зал. Всесоюз. минерал. о-ва, 1980, 109, с. 367—369.
3. Иванов И.П., Капустин Н.В., Литвинов А.В. и др. Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий и процессов минералообразования. 1. Установки высокого давления с реакторами внешнего нагрева. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI, с. 79—96.
4. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Поля устойчивости ассоциации куммингтонит + оливин + кварц по экспериментальным данным. — Геохимия, 1979, № 7, с. 984—996.
5. Engi M. Mg-Fe exchange equilibria among Al-Cr spinels, olivine, orthopyroxene and cordierite: Doct. Natur. Sci. Diss. Zürich, 1978.
6. Fabries I. Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. — Contribs Mineral. and Petrol., 1979, 69, N 4, p. 329—336.
7. Fujii T. Fe-Mg partitioning between olivine and spinel. — Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1976—1977, 77, p. 563—569.
8. Roeder P.L., Cambell J.H., Jamieson H.E. Re-evolution of the olivine-spinel geothermometer. — Contribs Mineral. and Petrol., 1979, 68, N 3, p. 325—334.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Исследование транспортных явлений в пористых средах представляет нелегкую экспериментальную задачу. При изотермической фильтрации растворов электролитов даже в отсутствие химических реакций наблюдается сложный комплекс транспортных явлений, обусловленный взаимодействием между раствором и пористым каркасом.

В настоящее время отсутствует оптимальный подход к наиболее рациональному экспериментальному исследованию необходимых транспортных характеристик. Однако опыт авторов показывает, что во всех случаях исследуемые системы могут быть разумно упрощены, а необходимая информация о величинах действующих сил и кинетических коэффициентов может быть получена широко известными [6, 19] методами.

В гидротермальном диапазоне условий представляется необходимым всестороннее изучение не только структурных, но и электроповерхностных характеристик среды фильтрации, которые необходимы в этих условиях практически для любых модельных построений. Изучение динамики изменения электрических потенциалов в процессе фильтрации, характера распределения компонентов порового раствора, измерение диффузионных характеристик процессов разделения привело также к созданию ранее кратко описанных [1, 2] оригинальных методов и приемов. Наши более ранние теоретические и экспериментальные разработки [1–3] показали, что в качестве измеряемых кинетических коэффициентов удобно использовать коэффициенты самодиффузии [1], определяемые как трассерные [13] коэффициенты диффузии с помощью радиоактивной метки [4], а также константы Дарси K для конвективного переноса, методы определения которых достаточно широко известны [5, 19]. Применение широкоизвестных и новых методик при исследовании сложных транспортных процессов требует также определенной осторожности с точки зрения контроля постоянства других, прямо не измеряемых действующих сил. Поэтому основной задачей этой работы является обзор экспериментальных методик и областей их применения, а также использованных экспериментальных установок, устройств и ячеек. Зачастую результаты экспериментов и подходы, используемые при получении первичной информации, основаны на тех или иных теоретических предположениях, которые в этом случае также кратко приводятся. Для единства изложения в работе также обсуждается (но более подробно) ряд экспериментальных результатов, рассмотренных нами ранее [1–3].

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН И МИНЕРАЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ

Для проведения экспериментов по фильтрации был отобран ряд органических мембран и минеральных фильтров. Коллодиевые мембраны были получены из безводного медицинского коллодия высушиванием на поверхности ртути в течение 13 ч [6]. Полученные мембраны коагулировали и тщательно отмывали водой. Затем мембраны в течение 20 мин активировали 1 M раствором $NaOH^1$, после чего вновь отмывали водой и приводили в равновесие с рабочими растворами.

Ацетат-целлюлозные мембраны типа "Владипор" МГА-10 № 799 получены во ВНИИСС (г. Владимир). Паспортные данные для мембран следующие: производительность — 230 л/м² в сутки, солезадержание — 97,5% (определено для раствора $NaCl$, $c = 5$ г/л при $\Delta p = 50$ атм). Перед исследованиями мембраны промывали в течение 2 недель в бидистиллированной воде, после чего приводили в равновесие с исследуемым раствором электролита.

Минеральные фильтры. Нами исследованы две разновидности керсильных

¹ Действие щелочи заключается в расщеплении целлюлозы; при этом образуется HNO_2 , являющаяся окислителем.

фильтров¹: чистый керсил и керсил с добавками 1–3% ZrO_2 (возможна примесь TiO_2). Чистый керсил готовят на основе кварцевого стекла, предварительно сваренного из ювелирного кварца или кварцевой крупки. Затем молотое стекло обогащают кислотной обработкой (для удаления окислов железа) и промывают дистиллированной водой. Исходные образцы получены шликерным литьем в гипсовых формах с тальковой смазкой и сушкой в течение 0,5–1 сут при 100–120° С. Далее образцы спекают при ~1150° С в течение 0,5–1 ч.

Сивол — “волоконистый силикат” — готовят на основе хризотиласбеста. Исходный продукт обрабатывают при 60–80° С смесью HCl и HNO_3 до полного вымывания окислов железа, магния и алюминия. Затем проводят шликерное литье и спекание.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФИЛЬТРОВ

Для характеристики структурных параметров мембран определяли объемную пористость (водосодержание) W , коэффициент протеккости Π и средний эффективный радиус пор a по методикам, принятым на кафедре коллоидной химии ЛГУ.

Объемную пористость W определяли взвешиванием мембраны в двух несмешивающихся жидкостях (H_2O и CCl_4) [6] и рассчитывали по соотношению

$$W = \frac{V_n - \frac{P - P_{nH_2O}}{\gamma_{H_2O}}}{V_n}, \quad (1)$$

где $V_n = \frac{P_{nH_2O} - P_{nCCl_4}}{\gamma_{CCl_4} - \gamma_{H_2O}}$ (здесь V_n, P_n — соответственно объем и вес водонасыщенной мембраны в воздухе; P_{nH_2O}, P_{nCCl_4} — вес мембраны в H_2O и CCl_4 ; $\gamma_{CCl_4}, \gamma_{H_2O}$ — удельные веса жидкостей).

Объемную пористость минеральных фильтров определяли взвешиванием сухого и водонасыщенного образцов и вычисляли по соотношению

$$W = \frac{P_{H_2O} - P_c}{\gamma_{H_2O} V},$$

где P_c и P_{H_2O} — вес сухого и водонасыщенного образцов; γ_{H_2O} — удельный вес воды; V — объем образца.

Значение коэффициента протеккости для всех образцов Π определяли по формуле

$$\Pi = \frac{V}{St \Delta p \cdot 13,6 \cdot 981}, \quad (2)$$

где V — объем жидкости, протекающей за время t через мембрану площадью S под действием перепада давлений Δp .

Средний эффективный радиус пор коллоидных мембран и минеральных фильтров вычисляли из значений коэффициента протеккости и объемной пористости

$$a = \sqrt{\frac{24 \eta l \Pi}{W}}, \quad (3)$$

где η — коэффициент сдвиговой вязкости; l — толщина мембраны. Что же касается определения среднего радиуса пор ацетатцеллюлозных мембран (а-ц.м.), можно сказать лишь, что в мембранах имеется распределение пор по размерам от нескольких ангстрем до нескольких десятков ангстрем. Невозможность более точного определения размера пор обусловлена анизотропией мембран. По литературным данным [8], мембрана представляет собой толстую макропористую подложку (на которую приходится практически вся масса мембраны) с нанесенным на нее тонким слоем, определяющим гидродинамическую проницаемость мембраны и представляющим собой селективный “барьер”. Известно, что толщина подложки много больше толщины тонкого слоя, однако точные значения толщины нам неизвестны. Поэтому анизотропия мембран представляет определенные неудобства в смысле отнесения полученных характеристик к какому-либо

¹ Все образцы фильтров из кварцевой керамики и сивола получены нами из Государственного института стекла.

Таблица 1

Структурные характеристики коллоидных мембран

| Структурная характеристика | $1 \cdot 10^{-3} M KCl$ | $1 \cdot 10^{-3} M HCl$ |
|---|-------------------------|-------------------------|
| Толщина l , см | $3 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| Пористость W , % | 75 | 80 |
| Коэффициент протекания Π , $cm^2 \cdot c/g$ | $1,5 \cdot 10^{-10}$ | $2,2 \cdot 10^{-10}$ |
| Средний эффективный радиус пор a , см | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | $1,4 \cdot 10^{-6}$ |
| Коэффициент структурного сопротивления β | 1,33 | 1,25 |

Таблица 2

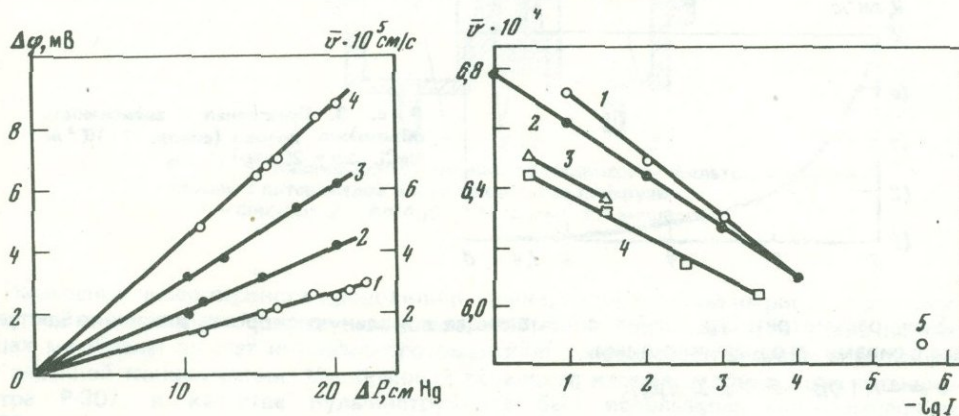
Структурные и электрокинетические характеристики минеральных фильтров

| Фильтр | Керсил чистый | | Керсил с добавками | Символ |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | $1 \cdot 10^{-3} M KCl$ | $1 \cdot 10^{-3} M KCl$ | | |
| Концентрация раствора | $1 \cdot 10^{-3} M KCl$ | $1 \cdot 10^{-3} M KCl$ | $1 \cdot 10^{-3} M KCl$ | $1 \cdot 10^{-4} M NaCl$ |
| Толщина l , см | 0,5–0,8 | | 0,5–0,8 | 0,21 |
| Пористость W , % | 20 | 20 | 20 | 7,6 |
| Коэффициент протекания $\Pi \cdot 10^{11}$, $cm^2 \cdot c/g$ | 9,4 | 10,3 | 12 | 2,03 |
| Средний эффективный радиус пор $a \cdot 10^6$, см | 9,38 | 9,82 | 10,6 | 3,67 |
| $\Delta\varphi_s/\Delta p$, мВ/см Hg | | | | 2,6 |
| λ | | | | 1 |
| ξ^0 , мВ | | | | 5 |
| ξ^{0*} , мВ | | | | 50 |
| $\Delta\varphi_M$, мВ | | | | 50 |

слою, а также значительные трудности при расчетах. Данные о структурных характеристиках коллоидных мембран, приведенные в табл. 1, показывают, что мембраны имеют малые величины коэффициента протекания и среднего эффективного радиуса пор.

На рис. 1 приведена зависимость плотности объемного потока v от разности давлений. Эта зависимость линейна, т.е. течение раствора электролита подчиняется закону Дарси.

Данные о структурных параметрах фильтров, приведенные в табл. 2, показывают, что керсильные фильтры характеризуются сравнительно высокими значениями коэффициента протекания и размера пор (отношение приведенной толщины ДЭС к радиусу поры для $1 \cdot 10^{-3} M KCl$ составляет $\sim 0,1$).



Р и с. 1. Зависимость плотности объемного потока (2, 3), потенциала течения (1) и мембранного потенциала (4) от разности давлений (коллоидная мембрана)

1, 2, 4 — $10^{-3} M KCl$; 3 — $10^{-3} M HCl$

Р и с. 2. Зависимость плотности объемного потока от ионной силы раствора (керсил, $\Delta p = 70$ атм)

1 — $NaCl$; 2 — KCl ; 3 — Na_2SO_4 ; 4 — $CaCl_2$; 5 — $H_2O (+CO_2)$

СКОРОСТЬ ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Рассмотрим зависимость коэффициента протекания от концентрации раствора. С помощью установки УФЗ-100 М, описание которой приводится позже, были проведены эксперименты по изучению скорости фильтрации растворов различных электролитов в зависимости от концентрации (фильтр — чистый керсил, $\Delta p \approx 70$ атм). Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

В работе [9] также указывается на концентрационную зависимость скорости фильтрации (фильтр — пористое стекло, $a = 110 \text{ \AA}$, электролит KCl), однако это влияние обнаруживалось при концентрациях $c \geq 10\%$, а для более разбавленных растворов скорость фильтрации была практически такой же, как и у воды. В [9] такой факт объясняется с позиций расклинивающего давления в тонких пленках жидкости. Эффективное "гидродинамическое" давление в пленке

$$p_i = p - \Pi(h) + K\sigma,$$

где p — гидростатическое давление; $\Pi(h)$ — расклинивающее давление (функция толщины пленки); K — кривизна поверхности раздела; σ — поверхностное натяжение. Расклинивающее давление является функцией диэлектрической постоянной жидкости, которая сколько-нибудь заметно изменяется с концентрацией раствора электролита лишь при $c > 10^{-1} M$ (здесь диэлектрическая постоянная является линейной функцией от $\lg c$ или $\lg l$).

В наших экспериментах (см. рис. 2) скорость фильтрации изменяется линейно с логарифмом ионной силы во всем интервале исследованных концентраций (от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 M$ и до $3M$ в случае KCl) и для всех исследованных электролитов, поэтому полученная зависимость не может быть объяснена изменением расклинивающего давления.

Линейность v в зависимости от $\lg l$ во всем интервале концентраций не может быть объяснена и электровязкостным эффектом (электроосмотическим противотоком), по крайней мере для концентраций $c > 10^{-2} M^1$, хотя для более разбавленных растворов электровязкостный эффект, как будет показано ниже, имеет место. Несомненно, данный вопрос требует дальнейших исследований.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ ОТ ВРЕМЕНИ

Не до конца выясненным остается также вопрос о временной зависимости скорости фильтрации. С помощью установки УФЗ-100 М были проведены эксперименты по фильтрации $1 \cdot 10^{-4} M$ раствора NaCl через фильтр из сивола, структурные характеристики которого, а также данные о электрокинетических измерениях приведены в табл. 2.

На рис. 3 представлена зависимость скорости фильтрации от времени при $\Delta p = 20$ атм. Видно, что уменьшение скорости составляет почти 50% ее первоначальной величины.

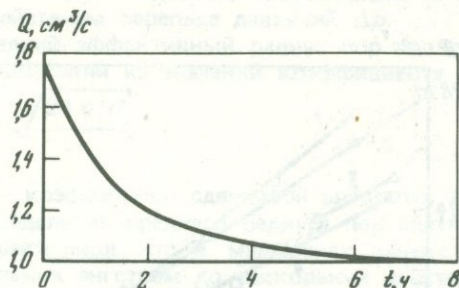


Рис. 3. Временная зависимость объемного потока (сивол, $1 \cdot 10^{-3} M$ NaCl, $\Delta p = 20$ атм)

Если рассмотреть уравнение, связывающее локальную скорость движения центра масс с силами, его вызывающими,

$$v = -K(\nabla \bar{p} - F \nabla \bar{\varphi} \sum_i z_i c_i),$$

легко увидеть, что замедление скорости может быть связано, во-первых, с изменением проницаемости фильтра K (например, вследствие закупорки части пор взве-

¹ В работе [24] указывается на заметное электроосмотическое течение растворов электролитов через кварцевые и электрокорундовые диафрагмы при $c = 1-2 M$.

шенными в жидкости твердыми частицами, а также из-за перекристаллизации и переотложения вещества фильтра), во-вторых, с изменением сил, т.е. градиентов гидростатического давления и электрического потенциала в фильтре. Первая причина (изменение проницаемости фильтра) исключалась, поскольку, во-первых, при фильтрации $1 \cdot 10^{-1}$ М раствора NaCl, также приготовленного на бидистиллированной воде, скорость фильтрации оставалась практически постоянной во времени, а во-вторых, после стояния без перепада давлений в течение ~ 1 сут скорость фильтрации возвращалась к своей первоначальной величине.

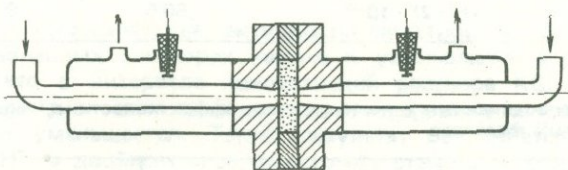
Вторая причина (изменение действующих сил) является вполне реальной, так как в процессе фильтрации изменяется градиент электрического потенциала (появление мембранного потенциала). Мембранный потенциал непосредственно указывает на наличие концентрационного разделения и появление градиента концентрации в фильтре, вследствие чего изменяется также и градиент гидростатического давления.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФИЛЬТРОВ

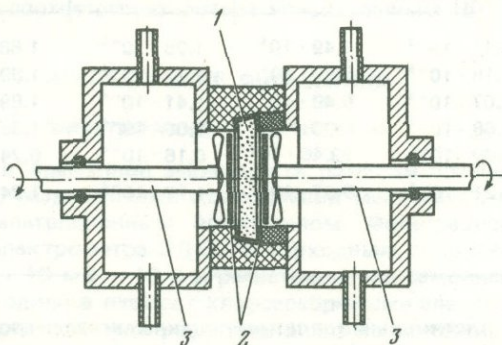
Числа переноса ионов в коллодиевой мембране измеряли по методу диффузионного потенциала [6] и рассчитывали по формуле

$$\bar{n}_\Pi = \frac{\Delta\varphi_{\text{диф}}}{\frac{2RT}{F} \ln \frac{a'}{a''}}, \quad (4)$$

где \bar{n}_Π — число переноса противоиона в мембране; $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ — диффузионный потенциал; a' и a'' — активности электролита по обеим сторонам мембраны ($a' > a''$).



Р и с. 4. Ячейка для измерения чисел переноса ионов



Р и с. 5. Ячейка для измерения проводимости фильтра, фильтрационных потенциалов и коэффициентов диффузии
1 — фильтр; 2 — Ag/AgCl электроды; 3 — мешалки

Измерения чисел переноса проводили в ячейке, изображенной на рис. 4. Конструкция ячейки позволяла поддерживать постоянство концентраций растворов на границах мембраны за счет интенсивного омывания поверхностей мембраны растворами заданной концентрации. Мембранный потенциал измеряли с помощью потенциометра Р-307, в качестве нуля-инструмента был использован микроамперметр М-95.

Коэффициент эффективности α определяли путем измерения электропроводности мембран. Для измерений использовали мост емкостей Е8-2 с диапазоном измерений 0,01 мкСм — 111 мСм (основная погрешность $0,2 + 20$ к %).

Измерения проводили на переменном токе частотой 1 кГц в щелевой вращаю-

Таблица 3

Поверхностная проводимость κ_s коллоидных мембран и коэффициент эффективности α , вычисленный по формуле (5)

| Электролит | Концентрация, моль/л | $L_v \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ | $L \cdot 10^3$, Ом ⁻¹ | $\kappa_v \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹ | $\kappa_s \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹ | α |
|------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---|---|----------|
| KCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | 10,04 | 10,18 | 12,90 | 6,40 | 1,5 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 1,37 | 1,46 | 1,71 | 3,08 | 2,8 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,24 | 0,28 | 0,27 | 1,43 | 6,3 |
| HCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | 29,52 | 27,70 | 37,70 | 0,0 | 1,0 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 2,90 | 3,05 | 3,73 | 3,72 | 2,0 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,20 | 0,23 | 0,27 | 0,86 | 4,2 |

Таблица 4

Числа переноса противоионов в коллоидной мембране, рассчитанные из значений диффузионного потенциала по формуле (4)

| Электролит | Интервал концентраций, моль/л | $\Delta\varphi_{\text{диф}}$, мВ | \bar{n}_+ | Δn_+ |
|------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------|
| KCl | $(1-2) \cdot 10^{-1}$ | 17,6 | 0,73 | 0,23 |
| | $(1-2) \cdot 10^{-2}$ | 29,4 | 0,91 | 0,41 |
| | $(1-2) \cdot 10^{-3}$ | 31,0 | 0,99 | 0,49 |
| | $(1-2) \cdot 10^{-4}$ | 27,0 | 1,00 | 0,50 |
| HCl | $(1-2) \cdot 10^{-2}$ | 29,4 | 0,87 | 0,05 |
| | $(1-2) \cdot 10^{-3}$ | 34,1 | 0,92 | 0,10 |
| | $(1-2) \cdot 10^{-4}$ | 50,5 | 0,99 | 0,17 |

Таблица 5

Поверхностная проводимость κ_s , коэффициент эффективности α , число переноса коионов \bar{n}_- для керсильных фильтров

| Фильтр | Концентрация раствора KCl, моль/л | R_d , Ом | κ_v , Ом ⁻¹ · см ⁻¹ | κ_s , Ом ⁻¹ · см ⁻¹ | α | \bar{n}_- |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------|--|--|----------|-------------|
| Керсил чистый | $8,71 \cdot 10^{-3}$ | $1,49 \cdot 10^3$ | $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $1,88 \cdot 10^{-4}$ | 1,15 | 0,44 |
| | $1,16 \cdot 10^{-3}$ | $5,85 \cdot 10^3$ | $1,72 \cdot 10^{-4}$ | $1,89 \cdot 10^{-4}$ | 2,10 | 0,24 |
| | $1,07 \cdot 10^{-3}$ | $6,49 \cdot 10^3$ | $1,41 \cdot 10^{-4}$ | $1,89 \cdot 10^{-4}$ | 2,34 | 0,22 |
| | $6,68 \cdot 10^{-4}$ | $9,09 \cdot 10^3$ | $1,00 \cdot 10^{-4}$ | $1,36 \cdot 10^{-4}$ | 2,36 | 0,22 |
| | $1,00 \cdot 10^{-4}$ | $53,46 \cdot 10^3$ | $0,16 \cdot 10^{-4}$ | $0,24 \cdot 10^{-4}$ | 2,50 | 0,20 |
| Керсил с добавками | $1,21 \cdot 10^{-3}$ | $8,67 \cdot 10^3$ | $1,77 \cdot 10^{-4}$ | $1,24 \cdot 10^{-4}$ | 1,69 | 0,30 |

щейся ячейке с платиновыми платинированными электродами. Площадь электродов $1,75 \text{ см}^2$. Коэффициент эффективности α рассчитывали по соотношению

$$\alpha = \frac{\beta}{\frac{l'}{l} \left(\frac{L_v}{L} - 1 \right) + 1}, \quad (5)$$

где β — коэффициент структурного сопротивления, равный W^{-1} , L_v — проводимость щелевой ячейки без мембраны; L — проводимость щелевой ячейки с мембраной; l' — расстояние между электродами, определяемое путем измерения электропроводности контрольного раствора

$$l' = \frac{S \kappa_v}{L_v},$$

где S — площадь электродов; κ_v — удельная электропроводность контрольного раствора, измеряемая в ячейке сравнения.

Коэффициент эффективности α минеральных фильтров определяли путем измерения электропроводности фильтров в исследуемом и контрольном ($1 \cdot 10^{-1} M$ KCl) растворах, где $\kappa_v^0 \gg \kappa_s^0$ и $\alpha = 1$ [5]. Для измерений использовали мост емкостей Е8-2. Опыты проводили в ячейке, схематично изображенной на рис. 5. Образец зажимали в резиновой обойме между двумя камерами, заполненными исследуемым раствором. К фильтру с обеих сторон подводили Ag/AgCl электроды и их положение жестко фиксировали. Растворы в камерах постоянно обновляли за счет интенсивного притока исходного раствора из большой емкости.

Коэффициент эффективности вычисляли по формуле

$$\alpha = \frac{C_d}{R_d \kappa_v}, \quad (6)$$

где R_d — сопротивление образца в исследуемом растворе; $C_d = \kappa_v^0 R_d^0$ — постоянная сопротивления пористой среды; R_d^0 — сопротивление образца в контрольном ($1 \cdot 10^{-1} M$) растворе.

В табл. 3 и 4 приведены результаты измерений электрохимических характеристик коллодиевых мембран — коэффициента эффективности α , чисел переноса противоионов \bar{n}_+ и изменения чисел переноса в мембране Δn_+ . Видно, что электрохимическая активность мембран в разбавленных растворах KCl очень велика и с ростом концентрации раствора уменьшается.

В табл. 5 приведены результаты измерений электрохимических характеристик фильтров поверхностной проводимости κ_s , коэффициента эффективности α и чисел переноса коионов \bar{n}_- , вычисленных по формуле [5]

$$\bar{n}_- = n_- / \alpha, \quad (7)$$

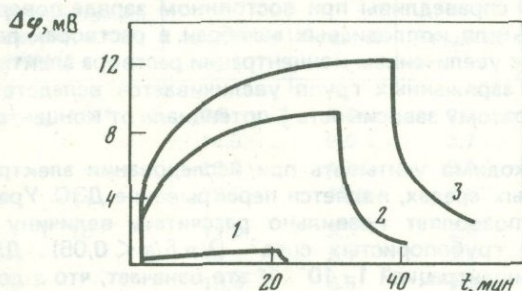
где \bar{n}_- и n_- — соответственно числа переноса в пористой среде и свободном растворе.

Видно, что электрохимическая активность фильтров (в особенности чистого керсила) в разбавленных растворах немала и уменьшается с ростом концентрации. Интересно, что в интервале концентраций раствора KCl $1 \cdot (10^{-3} - 10^{-4}) M$ коэффициент эффективности практически не меняется, а поверхностная проводимость сильно уменьшается. Такой результат объясняется увеличением содержания ионов H^+ в двойном слое, поскольку степень диссоциации кремниевой кислоты ничтожна по сравнению с ее солями [5]. В то же время в интервале концентраций $1 \cdot (10^{-2} - 10^{-3}) M$ величина поверхностной проводимости остается практически неизменной, что соответствует литературным данным [5].

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИИ

Фильтрационные потенциалы

Рассмотрим данные о временной зависимости разности потенциалов, возникающей между растворами, разделенными коллодиевой мембраной, в процессе фильтрации; назовем ее фильтрационным потенциалом. Фильтрационные потенциалы измеряли с помощью электрометра ЭД-05 М с входным сопротивлением 10^{14} Ом и диапазоном измерений 10 мВ — 10 В и регистрировали самописцем ПДП-4. Измерения потенциалов проводили в ячейке с хлорсеребряными электродами, изображенными на рис. 5. Измерения показали рост потенциала во времени, тем больший, чем



Р и с. 6. Временная зависимость фильтрационного потенциала (коллодиевая мембрана, $\Delta p = 15$ см Hg)
1 — $1 \cdot 10^{-2} M$ KCl; 2 — $1 \cdot 10^{-3} M$ KCl; 3 — $1 \cdot 10^{-4} M$ KCl

выше электрохимическая активность мембраны. На рис. 6 представлен пример записи $\Delta\varphi(t)$ при различных концентрациях KCl. Сразу после наложения на систему разности давлений наблюдается резкий скачок потенциала (потенциал течения),

после чего потенциал постепенно растет во времени, достигая максимального значения через 35–40 мин. Это увеличение фильтрационного потенциала связано с появлением фильтрационного эффекта, в результате которого происходит концентрационное разделение компонентов раствора, выражающееся в изменении концентрации как порового раствора, так и растворов по обеим сторонам мембраны. Эти изменения концентрации обуславливают возникновение мембранного потенциала того же знака, что и потенциал течения, и вызывают увеличение фильтрационного потенциала. При сбрасывании разности давлений мгновенно исчезает разность потенциалов, обусловленная потенциалом течения (скачок), а медленный спад потенциала объясняется диффузионным выравниванием концентраций¹ порового и "свободных" растворов.

Таким образом, фильтрационный потенциал складывается из потенциала течения и мембранного потенциала: $\Delta\varphi = \Delta\varphi_s + \Delta\varphi_m$. В наших опытах электроды находились достаточно далеко от мембраны, так что вклад, обусловленный чисто концентрационным (нернстовским) потенциалом, можно было не учитывать. Используя различную зависимость $\Delta\varphi_s$ и $\Delta\varphi_m$ от времени, можно найти их значения в отдельности. На рис. 1 показана зависимость потенциала течения и мембранного потенциала от разности давлений. Видно, что мембранный потенциал, как и потенциал течения, линейно растет с увеличением разности давлений.

Потенциалы течения

В табл. 6 приведены данные о потенциалах течения для различных концентраций растворов KCl и HCl, а также о ζ потенциалах, вычисленных по классической формуле Гельмгольца–Смолуховского (ζ^0) и "исправленных" на поверхностную проводимость ($\zeta = \zeta^0 \alpha$). Видно, что значения ζ монотонно увеличиваются с ростом концентрации; введение поправки на поверхностную проводимость делает зависимость от концентрации менее крутой, однако тенденция к увеличению сохраняется. В литературе по электрокинетике [5] для растворов непотенциалоопределяющих

Таблица 6

Величины электрокинетического потенциала для коллоидных мембран, рассчитанные по формуле Гельмгольца–Смолуховского (ζ^0), "исправленные" на поверхностную проводимость (ζ) и на перекрытие ДЭС (ζ^*)

| Электролит | Концентрация с, моль/л | $\Delta\varphi/\Delta p$, мВ/см Hg | ζ^0 , мВ | ζ , мВ | λ | ζ^* , мВ |
|------------|------------------------|-------------------------------------|----------------|--------------|-----------|----------------|
| KCl | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,008 | 10,0 | 10,0 | 0,1 | 13 |
| KCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,07 | 9,7 | 14,6 | 0,3 | 29 |
| KCl | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,12 | 2,1 | 5,9 | 1,0 | 45 |
| KCl | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,13 | 0,2 | 1,5 | 3,3 | 50 |
| HCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,01 | 2,1 | 2,1 | 0,2 | 4 |
| HCl | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,05 | 2,0 | 4,0 | 0,7 | 31 |
| HCl | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,17 | 0,5 | 2,1 | 2,5 | 53 |

ионов обычно приводится зависимость, обратная этой, т.е. ζ потенциал увеличивается с разбавлением раствора за счет большей диффузности ДЭС (рост ψ_1 потенциала с разбавлением). Эти рассуждения справедливы при постоянном заряде поверхности, чего, конечно, трудно ожидать для коллоидных мембран в растворах различной концентрации. Действительно, с увеличением концентрации раствора электролита (например, KCl) концентрация заряженных групп увеличивается вследствие уменьшения работы заряджения [4]. Поэтому зависимость ζ потенциала от концентрации должна быть менее крутой.

Другим фактором, который необходимо учитывать при исследовании электрокинетических явлений в тонкопористых средах, является перекрытие ДЭС. Уравнение Гельмгольца–Смолуховского позволяет правильно рассчитать величину ζ потенциала только для сравнительно грубопористых сред² ($\lambda = \delta/a < 0,05$). Для раствора бинарного электролита с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ M это означает, что a дол-

¹ Точнее, выравниваются не концентрации, а электрохимические активности.

² Поправки, связанные с неоднородностью электрического поля и возникающей поляризацией системы, мы здесь не рассматриваем.

жен быть больше $0,7 \cdot 10^{-4}$ см. В нашем случае средний радиус пор примерно на 2 порядка меньше предельной величины. Для наших растворов λ изменяется от 0,1 до 3,3 при изменении концентрации от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М, т.е. для всех концентраций необходимо вводить поправку на перекрытие ДЭС:

$$\zeta^* = \frac{4 \pi \eta \kappa \Delta \varphi_s}{\epsilon \Delta \rho} \frac{1}{A}; \quad A = A(\lambda, \psi_1). \quad (8)$$

Поскольку значения A зависят также и от потенциала, мы воспользовались приведенными в работе [14] теоретически рассчитанными кривыми A как функции ψ_1 для различных λ . Полученные методом последовательного приближения исправленные значения ζ^* (при условии $\psi_1 = \zeta$) приведены в табл. 6. Сравнение ζ и ζ^* показывает, что введение поправки резко увеличивает ζ потенциал в области малых концентраций и сравнительно мало влияет при больших концентрациях. Видно также, что ζ^* (в отличие от ζ^0 и ζ) монотонно уменьшается (в согласии с теорией) с ростом концентрации.

Мембранные потенциалы

Для определения отдельных компонент фильтрационного эффекта (величин изменения концентрации растворов по обеим сторонам мембраны) были проведены измерения мембранных потенциалов. Сравнивали значения $\Delta \varphi_M$ при фильтрации без перемешивания раствора со значениями $\Delta \varphi_{МП}$ с перемешиванием раствора на "выходе". Как известно [4], мембранный потенциал связан с активностями ионов и числом переноса выражением

$$\Delta \varphi_M = -\frac{RT}{z_+ F} \left[\ln \frac{a_+''}{a_+'} - (z_+ - z_-) \int_+' \bar{n}_- d \ln a_+ \right]$$

или для достаточно разбавленных растворов в предположении $\bar{n} \neq f(c)$

$$\Delta \varphi_M = \frac{RT}{z_+ F} (1 - 2\bar{n}_-) \ln \frac{c_+'}{c_+''}. \quad (9)$$

Отсюда определяем коэффициент задержки:

$$R \equiv 1 - \frac{c''}{c'} = 1 - \exp \left[-\frac{z_+ F}{RT} \Delta \varphi_M / (1 - 2\bar{n}_-) \right]. \quad (10)$$

Если же интенсивно перемешивать раствор на "выходе", то, в первом приближении, можно полагать концентрацию на "выходе" с равной исходной и соответственно для мембранного потенциала можно записать:

$$\Delta \varphi_{МП} = \frac{RT}{z_+ F} (1 - 2\bar{n}_-) \ln \frac{c_+'}{c_+^0}. \quad (11)$$

Таблица 7

Значения концентраций на "входе" и "выходе" (c' и c''), коэффициент задержки R , рассчитанные из значений $\Delta \varphi_M$ и $\Delta \varphi_{МП}$ по формулам (9) и (11) для растворов KCl

| Концентрация раствора KCl, моль/л | $\Delta \rho$, см Hg | $\Delta \varphi_M$, мВ | $\Delta \varphi_{МП}$, мВ | $c^0 \cdot 10^3$, моль/л | $c' \cdot 10^3$, моль/л | $\Delta c' \cdot 10^3$, моль/л |
|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 9,5 | 5,0 | 2,7 | 0,10 | 0,116 | 0,012 |
| | 14,6 | 9,0 | 3,7 | 0,10 | 0,116 | 0,016 |
| | 18,6 | 10,4 | 3,9 | 0,13 | 0,153 | 0,022 |
| | 19,2 | 12,0 | 6,0 | 0,11 | 0,131 | 0,025 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 12,0 | 5,3 | 2,8 | 1,00 | 1,12 | 0,12 |
| | 15,2 | 6,1 | 2,5 | 0,95 | 1,09 | 0,15 |
| | 15,4 | 6,5 | 2,3 | 1,00 | 0,10 | 0,10 |
| | 20,0 | 9,1 | 4,5 | 1,00 | 1,20 | 0,20 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 18,7 | 0,4 | 0,2 | 9,80 | 9,90 | 0,100 |
| | 20,0 | 0,7 | 0,5 | 10,1 | 10,26 | 0,260 |

Таблица 7 (окончание)

| Концентрация раствора KCl, моль/л | $c'' \cdot 10^3$, моль/л | $\Delta c'' \cdot 10^3$, моль/л | c''/c^0 | $1 - c''/c^0$ | R, % |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------|---------------|------|
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,095 | 0,009 | 0,91 | 0,09 | 18 |
| | 0,081 | 0,019 | 0,81 | 0,19 | 30 |
| | 0,101 | 0,030 | 0,77 | 0,23 | 34 |
| | 0,081 | 0,025 | 0,76 | 0,24 | 39 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,90 | 0,10 | 0,90 | 0,10 | 19 |
| | 0,82 | 0,13 | 0,86 | 0,14 | 22 |
| | 0,83 | 0,17 | 0,83 | 0,17 | 22 |
| | 0,83 | 0,17 | 0,83 | 0,17 | 31 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 9,7 | 0,10 | 0,99 | 0,01 | 2 |
| | 9,9 | 0,10 | 0,99 | 0,01 | 3,5 |

Таблица 8

Значения коэффициента задержки R, рассчитанные по уравнению (9) для растворов HCl

| Концентрация раствора HCl, моль/л | Δp , см Hg | $\Delta \varphi_M$, мВ | c'/c'' | R, % |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|----------|------|
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 21 | 0,0 | 1 | 0 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 21 | 1,1 | 1,2 | 17 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 21 | 17,5 | 8,3 | 88 |

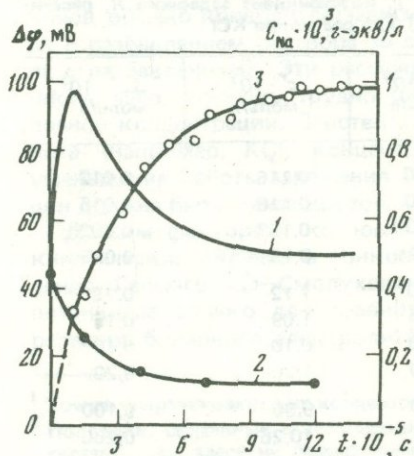
и для величины $1 - c''/c^0$:

$$1 - \frac{c''}{c^0} = 1 - \exp \left[- \frac{z + F}{RT} \Delta \varphi_{МП} / (1 - 2 \bar{n}_-) \right].$$

Из уравнений (9) и (11), зная концентрацию исходного раствора и число переноса коиона, можно определить концентрации растворов по обеим сторонам мембраны. В табл. 7 и 8 приведены значения мембранных потенциалов при различных перепадах давления, концентрации раствора на "входе" и "выходе" и коэффициенты задержки для различных концентраций растворов KCl и HCl.

Определение потенциалов при фильтрации через а-ц.м.

Пример записи разности электрических потенциалов между растворами с обеих сторон фильтра при фильтрации $1 \cdot 10^{-3} M$ NaCl через пакет из 20 а-ц.м. приведен на рис. 7. Видно, что при подаче на систему разности давлений наблюдается резкий скачок потенциала (потенциал течения), после чего разность потенциалов растет во времени вследствие наложения на потенциал течения мембранного потенциала, имеющего тот же знак. Однако через некоторое время (определяемое временем прохождения фильтра локальным сечением, движущимся со скоростью центра масс) в раствор, находящийся под меньшим давлением, начинает проникать раствор более высокой концентрации. Мембранный потенциал уменьшается во времени, пока не будет достигнуто стационарное состояние [20]. Подобный характер изменения мембранного потенциала (в сравнении с коллодиевыми мембранами)



Р и с. 7. Временная зависимость фильтрационного потенциала (1), потенциала течения (2) и выходная концентрационная кривая для натрия (3) (20 а-ц.м., $1 \cdot 10^{-3} M$ NaCl, $\Delta p = 49$ атм)

Р и с. 7. Временная зависимость фильтрационного потенциала (1), потенциала течения (2) и выходная концентрационная кривая для натрия (3) (20 а-ц.м., $1 \cdot 10^{-3} M$ NaCl, $\Delta p = 49$ атм)

указывает на поляризационный режим проведения эксперимента, когда средняя концентрация порового раствора в процессе фильтрации увеличивается. На концентрирование порового раствора указывает также временная зависимость потенциала течения (см. рис. 7), полученная при кратковременных сбросах разности давлений в различные моменты времени от начала фильтрации. Поскольку концентрация раствора растет, увеличивается также и электропроводность и, следовательно, уменьшается величина потенциала течения.

Определение потенциалов при фильтрации через минеральные фильтры

Эксперименты по измерению фильтрационных потенциалов на минеральных фильтрах проводили в ячейке, изображенной на рис. 6, причем Ag/AgCl электроды были разнесены достаточно далеко, чтобы на измеряемую величину не накладывался потенциал, связанный с возникающей около фильтра разностью концентраций.

Из временной зависимости разности фильтрационных потенциалов определяли потенциал течения и мембранный потенциал. Изучали зависимость величины потенциала течения от приложенной разности давлений для $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М растворов KCl при фильтрации через керсил. Во всем интервале рабочих давлений отношение $\Delta\varphi_s/\Delta p$ сохраняет постоянную величину.

Из измеренных величин $\Delta\varphi_s/\Delta p$ по формуле Гельмгольца–Смолуховского были вычислены значения ξ^0 потенциала, которые увеличивались по мере роста концентрации раствора. Значения $\Delta\varphi_s/\Delta p$, ξ^0 , а также ξ потенциалов, "исправленных" на поверхностную проводимость (ξ) и перекрывание ДЭС (ξ^*), приведены в табл. 9, откуда видно, что учет перечисленных факторов позволяет получить величины ξ потенциала, обнаруживающие разумную зависимость от концентрации. Исключение составляет слишком малая величина ξ потенциала при $c = 1 \cdot 10^{-4}$ М, что, как уже отмечалось, может быть связано с увеличением содержания ионов водорода в ДЭС.

Появление в процессе фильтрации наряду с потенциалом течения мембранного потенциала непосредственно свидетельствует о концентрационном разделении. В наших экспериментах на образце чистого керсила мембранный потенциал составлял 1–1,5 мВ ($\Delta p \approx 20$ см Hg, $Pe \approx 2,5$, $c = 1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М), исчезая полностью при концентрациях $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-1}$ М. Для фильтра из керсила с добавками мембранный потенциал равнялся в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ М $\Delta\varphi_m \approx 0,5$ мВ ($\Delta p \approx 20$ см Hg).

Используя измерение величины мембранного потенциала, а также значения чисел переноса коионов в пористой среде (см. табл. 5), можно вычислить коэффициент задержки по формуле (9). Для чистого керсила $R = 5$ –10%, а для керсила с добавками $R \approx 3\%$.

Расчет коэффициента задержки проводился по уравнению [15]

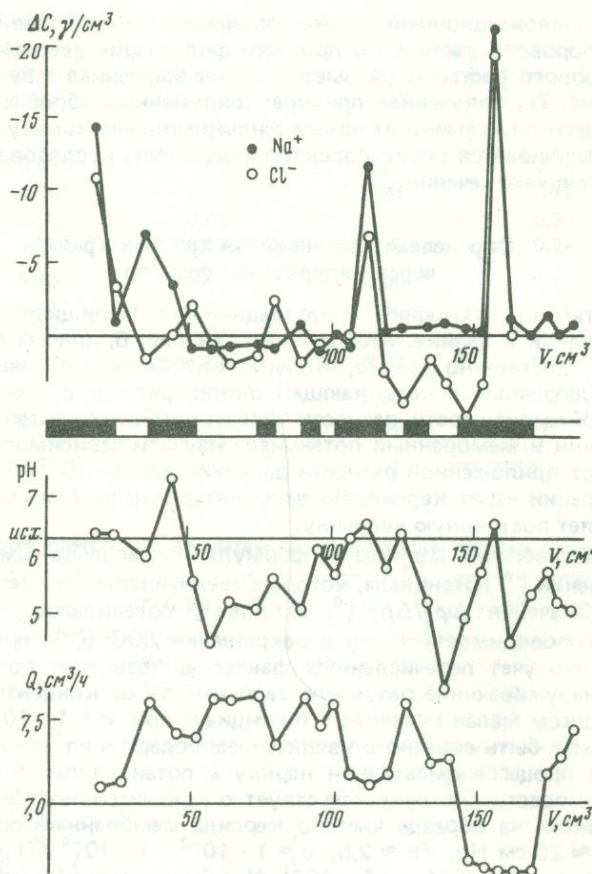
$$R = \frac{\hat{R}}{R_{\max}} \left[\frac{\text{ch } \bar{\psi}_1 (e^{Pe/K_1} - 1) + 1}{\text{ch } \bar{\psi}_1 (e^{Pe/K_1} - 1)} \right]^{-1} \left[\frac{\text{ch } \bar{\psi}_1}{\text{ch } \bar{\psi}_1 - 1} \right]^{-1} \quad (12)$$

где $\frac{\hat{R}}{R_{\max}} = \exp(-0,4 \hat{\lambda}_1^{-1,05})$ или $\frac{\hat{R}}{R_{\max}} = 2,6 \hat{\lambda}_1^2 (\hat{\lambda}_1^2 \ll 1)$; $\hat{\lambda}_1 = \lambda_1 \exp(\lambda_1 \bar{\psi}_1 / 2)$;

Таблица 9

Величины электрокинетического потенциала, рассчитанные по формуле Гельмгольца–Смолуховского (ξ^0), "исправленные" на поверхностную проводимость (ξ) и перекрывание ДЭС (ξ^*)

| Фильтр | Концентрация раствора KCl, моль/л | $\Delta\varphi_s/\Delta p$, мВ/см Hg | ξ^0 , мВ | ξ , мВ | λ | ξ^* , мВ |
|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------|------------|-----------|--------------|
| Керсил чистый | $1 \cdot 10^{-4}$ | 3,00 | 1,4 | 3,5 | 0,3 | 25 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 1,77 | 27 | 65 | 0,1 | 80 |
| | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,32 | 43 | 49 | 0,03 | 52 |
| | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,016 | 20 | 20 | 0,01 | 20 |
| Керсил с добавками | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 0,77 | 14 | 24 | 0,1 | 30 |

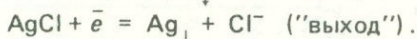
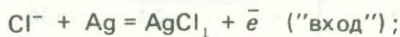


Р и с. 8. Зависимость концентраций ионов, pH и объемного потока от объема профильтрованного раствора (керсил, $1 \cdot 10^{-3}$ M NaCl); темные полосы — режим потенциала течения, светлые полосы — режим тока течения

$\lambda_1 = \delta/a$ (на "входе"). Расчет по уравнению (12) дал величины коэффициентов задержки для чистого керсила $R = 3\%$ и для керсила с добавками $R = 2\%$ ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M). В качестве $\bar{\psi}_1$ использована величина $\zeta \cdot F/RT$.

Остановимся на вопросе о влиянии потенциала течения на процессы переноса при фильтрации. С целью изучения влияния аксиального поля потенциала течения на транспортные процессы проведено исследование процесса фильтрации $1 \cdot 10^{-3}$ M раствора NaCl через фильтр из чистого керсила в режимах потенциала и тока течения. Эксперименты проводили на установке УФЭ-100 М, причем с обеих сторон к фильтру были подведены дополнительные дисковые перфорированные Ag/AgCl электроды, закорачивание которых обуславливало проведение эксперимента в режиме тока течения. В ходе эксперимента аналитическими методами измеряли концентрации ионов Na^+ и Cl^- и pH профильтрованного раствора, а также контролировали скорость фильтрации. Результаты измерений представлены на рис. 8. Легко видеть закономерное изменение скорости фильтрации в зависимости от режима проведения эксперимента: при размыкании Ag/AgCl электродов (режим потенциала течения) скорость фильтрации резко падает, что указывает на значительное влияние электроосмотического противотока. При размыкании электродов резко увеличивается также дефицит ионов Na^+ и Cl^- в профильтрованном растворе, причем для Na^+ задержка больше, чем для Cl^- .

При закорачивании электродов (режим тока течения) концентрация ионов Na^+ в профильтрованном растворе практически равна исходной, в то время как для ионов Cl^- наблюдается увеличение концентрации на "выходе", что, по-видимому, связано с протеканием электродных реакций



Изменения рН профильтрованного раствора в зависимости от режима проведения эксперимента выражены не столь четко, как изменения концентраций основных ионов, однако видно, что в целом динамика картины повторяется.

Таким образом, потенциал течения играет важную роль в процессах переноса вещества и энергии при фильтрации растворов электролитов через заряженные пористые среды.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Коллоидные мембраны

Значения концентраций раствора, локализованных на "входе" в мембрану и на "выходе" из мембраны, рассчитанные из мембранных потенциалов (см. табл. 7, 8), были сопоставлены со значениями концентраций, определенными аналитическими методами. С этой целью определяли концентрацию вытекающего из мембраны раствора. Ячейка (см. рис. 4) располагалась вертикально (направление фильтрации снизу вверх). Ввиду малой точности определения c_{Cl^-} методом потенциометрического титрования при $c \leq 1 \cdot 10^{-4} M$ основные результаты по аналитическому определению концентрации фильтрующегося раствора мы провели для $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} M$ растворов KCl. Полученные результаты, приведенные в табл. 10, свидетельствуют о реальности концентрационного разделения в процессе фильтрации. Сопоставление

Таблица 10

Величины концентрации фильтрата (профильтрованного раствора KCl), определенные аналитическими методами (по Cl^-)

| Концентрация раствора KCl, моль/л | Δp , см Hg | t , ч | $c_{Cl^-} \cdot 10^3$, моль/л | | c''/c^0 | $1 - c''/c^0$ |
|-----------------------------------|--------------------|---------|--------------------------------|-------|-----------|---------------|
| | | | c^0 | c'' | | |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 18,1 | 14,5 | 1,08 | 0,78 | 0,72 | 0,28 |
| | 19,6 | 2,3 | 0,83 | 0,63 | 0,76 | 0,24 |
| | 19,8 | 8 | 1,08 | 0,91 | 0,84 | 0,16 |
| | 20,0 | 17,5 | 0,85 | 0,68 | 0,80 | 0,20 |
| | 20,1 | 22 | 0,85 | 0,69 | 0,81 | 0,19 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 19,5 | 21 | 10,5 | 10,1 | 0,96 | 0,04 |
| | 19,8 | 22,5 | 10,5 | 10,2 | 0,97 | 0,03 |

Таблица 11

Аналитическое определение концентрации профильтрованного раствора (по K^+)

| Концентрация раствора KCl, моль/л | Δp , см Hg | t , ч | $c_{K^+} \cdot 10^4$, моль/л | | c''/c^0 | $1 - c''/c^0$ |
|-----------------------------------|--------------------|---------|-------------------------------|-------|-----------|---------------|
| | | | c^0 | c'' | | |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 21 | 8 | 2,52 | 1,25 | 0,50 | 0,50 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 21 | 9 | 1,87 | 0,98 | 0,52 | 0,48 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 21 | 8 | 1,60 | 0,81 | 0,51 | 0,49 |

концентраций фильтрующегося раствора, полученных из данных по мембранным потенциалам, с определенными аналитическим методом показывает, что эти значения в пределах экспериментальной погрешности хорошо согласуются между собой, и, таким образом, метод мембранных потенциалов может быть в дальнейшем использован для определения коэффициента задержки при фильтрации различных растворов электролитов¹. Концентрацию ионов калия в фильтрующемся растворе определяли методом фотометрии пламени, однако эти измерения не носили систематического характера. В качестве примера в табл. 11 приводятся значения концентрации ионов K^+ для $1 \cdot 10^{-4} M$ раствора KCl.

¹ Эти рассуждения справедливы при фильтрации раствора бинарного электролита. При наличии смеси электролитов задача усложняется.

Таблица 12

Значения рН профильтровавшегося раствора

| Электролит | Концентрация раствора, моль/л | рН | | c''/c^0 | $R = 1 - c''/c^0, \%$ |
|------------|-------------------------------|----------|-------------|-----------|-----------------------|
| | | исх. р-р | на "выходе" | | |
| КСI | $1 \cdot 10^{-4}$ | 6,10 | 6,61 | — | — |
| | | 5,95 | 6,44 | | |
| | | 6,10 | 6,76 | | |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 6,23 | 6,42 | — | — |
| | | 6,23 | 7,02 | | |
| | | 6,24 | 6,56 | | |
| | | 5,31 | 6,49 | | |
| | | 6,60 | 7,18 | | |
| | | 5,70 | 6,57 | | |
| | $1 \cdot 10^{-2}$ | 5,75 | 6,64 | — | — |
| | | 6,15 | 6,85 | | |
| | | 6,05 | 6,20 | | |
| НСI | $1 \cdot 10^{-3}$ | 3,36 | 3,40 | 0,99 | 1 |
| | | 3,40 | 3,56 | 0,96 | 4 |
| | | 3,37 | 3,52 | 0,96 | 4 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | 4,24 | 6,10 | 0,65 | 35 |
| | | 4,28 | 6,20 | 0,64 | 36 |
| | | 4,18 | 6,07 | 0,64 | 36 |
| | | 4,31 | 6,25 | 0,64 | 36 |
| | | 4,70 | 6,36 | 0,68 | 32 |
| | | | | | |

Параллельно измерениям концентраций отдельных ионов были проведены измерения рН исходного и вытекающего растворов (в фильтранте и фильтрате). Полученные результаты, приведенные в табл. 12, показывают, что при фильтрации растворов КСI во всех случаях наблюдается изменение рН: раствор, вытекающий из мембраны, подщелачивается. С ростом концентрации раствора КСI этот эффект ослабляется вследствие уменьшения электрохимической активности мембраны. Так, для $1 \cdot 10^{-2} M$ раствора КСI изменения рН, так же как и концентрации КСI, лишь немного превышают погрешности экспериментов.

В табл. 8 приведены значения концентраций растворов НСI по обеим сторонам мембраны, рассчитанные из значений мембранных потенциалов. Для растворов НСI также наблюдается концентрационное разделение, уменьшающееся с ростом концентрации. Концентрационная зависимость коэффициента задержки для растворов НСI более сильная, чем для растворов КСI, по-видимому, вследствие специфического взаимодействия ионов водорода с не полностью диссоциирующими кислотно-основными группами коллоидной мембраны. Это видно также из табл. 12, где приведены результаты непосредственного определения рН вытекающих растворов НСI различных концентраций.

Минеральные фильтры

Рассмотрим данные по аналитическому определению концентрационного разделения при фильтрации через минеральные фильтры. Эти данные относятся к экспериментам по фильтрации $1 \cdot 10^{-3} M$ раствора КСI через фильтр из чистого керсила под действием значительных перепадов давления ($\Delta p = 50-70$ атм, $Pe = 470-660$). Эксперименты проводили в установке УФЗ-100 М (рис. 9), позволяющей задавать перепады давления до 90-100 атм. Установка УФЗ-100 М состоит из стального стакана 1, блока уплотнения фильтров 2, верхнего 3 и нижнего 4 пробоотборников и двух хлор-серебряных электродов 5. Уплотнение фильтра осуществляется по фторопластовой обойме 6 в блоке уплотнения фильтров 2, футерованном разъемной капролоновой обоймой 7. Для полной электрической изоляции раствора от металла верхний стальной стакан 1 также футерован изнутри капролоном. Давление фильтрации задается от газового баллона (азот, аргон) через отверстие в крышке верхнего корпуса 8. Во избежание контакта газа с раствором установка снабжена разделительным фторопластовым сильфоном 9.

Основная часть фильтранта ($\sim 400 \text{ см}^3$) сообщается с раствором непосредственно над фильтром через сравнительно узкий канал длиной 7–8 см. Подбором диаметра отверстия в разделительной вставке может быть практически исключен диффузионный обмен между объемом над фильтром ($5\text{--}6 \text{ см}^3$) и остальным объемом фильтранта. Аналитическое определение концентрации профильтрованного раствора проводили по иону хлора меркуриметрическим методом с дифенилкарбазоном (относительная погрешность отдельного определения не более $\pm 1,2\%$).

Из 10 проведенных экспериментов в двух случаях коэффициент задержки достигал величины 5%, еще в двух опытах $R \approx 3\%$, в остальных шести случаях в пределах погрешности аналитических определений концентрационное разделение не наблюдалось.

Такие результаты становятся понятными, если учесть особенности конструкции установки УФЗ-100 М, определяющие максимальное развитие концентрационной поляризации, когда концентрация фильтрующегося раствора (фильтрата) в стационарном состоянии равна исходной и кажущийся коэффициент задержки равен нулю

$$R_{\text{каж}} = 1 - \frac{c''}{c^0} \xrightarrow{c' \rightarrow c^0} 1 - \frac{c''}{c'} = R_{\text{ист}}$$

Если же мы будем на "входе", в том числе и непосредственно над фильтром, поддерживать концентрацию исходного раствора, кажущийся коэффициент задержки будет стремиться к его истинному значению, что сильно зависит от интенсивности обмена раствора перед фильтром. В двух экспериментах ($R = 5\%$ и $R = 3\%$) осуществлялось перемешивание на "входе". Для этого открывался верхний пробоботборник, через который вытекал раствор из малой камеры над фильтром со скоростью, примерно в 10 раз превышающей скорость фильтрации. Тем не менее трудно что-либо сказать об эффективности такого "перемешивания".

Между двумя крайними случаями ($R_{\text{каж}} = 0$ при максимальной концентрационной поляризации и $R_{\text{каж}} = R_{\text{ист}}$ при $c' = c^0$) лежит неконтролируемая область, зависящая от многих случайных факторов. Поэтому оценка концентрационного разделения методом "выходных" кривых, т.е. методом определения концентрации профильтрованного раствора, имеет смысл лишь в условиях интенсивного перемешивания раствора перед фильтром.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Далее мы сделали попытку применить полученную информацию для теоретической оценки величины концентрационного разделения в процессе фильтрации. Для этого мы воспользовались подходом, предложенным в работе [20].

Этот подход основан на "гелевой" модели мембраны. Эти представления достаточно хорошо применимы к исследованным нами коллоидным мембранам в разбавленных растворах ввиду их большой пористости и малого размера пор. Изучение параметров ДЭС в условиях сильного перекрывания, проведенное в работах [15, 16], показало, что в этих условиях (в нашем случае $\lambda = 3,3\text{--}0,3$ для $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ растворов КСl) потенциал в середине поры менее чем на 20% отличается от потенциала поверхности, т.е. в первом приближении соблюдается постоянство потенциала внутри поры. Соответственно ионные концентрации также слабо зависят от расстояния до стенки. Такая картина будет тем ближе к "гомогенности", чем больше параметр λ . Поэтому мы применим к исследованным мембранам "гомогенную" трактовку, развитую в работах [17, 21].

Основываясь на этих представлениях, мы вычислили концентрацию фиксирован-

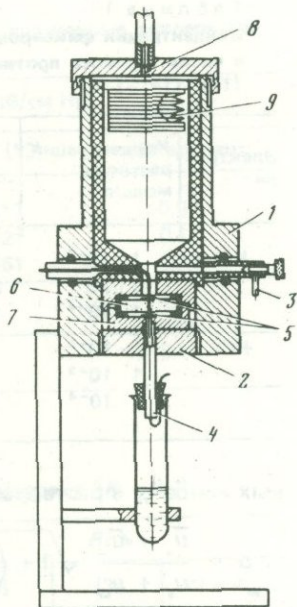


Таблица 13

Концентрация фиксированных ионов (χ), концентрации противоионов (\bar{c}_+) и коионов (\bar{c}_-) и числа переноса противоионов (\bar{n}_+) в коллоидной мембране, рассчитанные по формулам (13), (14), (16)

| Электролит | Концентрация раствора, моль/л | $\chi \cdot 10^3$, моль/л | | $\bar{c}_+ \cdot 10^3$, моль/л | | $\bar{c}_- \cdot 10^3$, моль/л | | $c'' \cdot 10^3$, моль/л | | \bar{n}_+ |
|------------|-------------------------------|----------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------|------|-------------|
| | | (14) | (13) | (14) | (13) | (14) | (13) | (14) | (13) | |
| KCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | 22,40 | 54,50 | 22,84 | 54,68 | 0,44 | 0,18 | 2,46 | 8,08 | 0,98 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 5,24 | 14,40 | 5,42 | 14,46 | 0,18 | 0,06 | 0,23 | 0,20 | 0,97 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | 1,25 | 7,41 | 1,33 | 7,42 | 0,08 | 0,01 | 0,08 | 0,01 | 0,95 |
| HCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | 12,20 | | 12,97 | | 0,77 | | 2,36 | | — |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 6,43 | | 6,58 | | 0,15 | | 0,67 | | — |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | 4,66 | | 4,68 | | 0,02 | | 0,07 | | — |

ных ионов χ в растворах KCl и HCl различных концентраций по уравнению

$$\alpha = \frac{\bar{u}_+ + \bar{u}_-}{u_+ + u_-} \sqrt{1 + \left(\frac{\chi}{2c^0}\right)^2} + \frac{\bar{u}_+ - \bar{u}_-}{u_+ + u_-} \frac{\chi}{2c^0}, \quad (13)$$

связывающему коэффициенту эффективности α с концентрацией фиксированных ионов χ , исходной концентрацией раствора электролита c^0 и подвижностями катиона u_+ , \bar{u}_+ и аниона u_- , \bar{u}_- в свободном растворе и в мембране соответственно. Упрощенный вариант этого уравнения был получен в работе [20] в предположении, что $u_+ = \bar{u}_+$ и $u_- = \bar{u}_-$, что для растворов KCl приводит к выражению

$$\alpha = \sqrt{c^{0^2} + \left(\frac{\chi}{2}\right)^2} + \frac{\chi}{2c^0}. \quad (14)$$

Далее из полученных значений χ и условия доннановского равновесия были рассчитаны значения концентраций противоионов и коионов:

$$\bar{c}_\pm = \sqrt{c^{0^2} + \left(\frac{\chi}{2}\right)^2} \pm \frac{\chi}{2}. \quad (15)$$

Полученные данные приведены в табл. 13. При вычислении подвижностей ионов в мембране мы воспользовались данными по коэффициентам диффузии ионов в растворах KCl и HCl в коллоидной мембране, полученными в работе [12].

Для сравнения сопоставляли значения χ , рассчитанные без учета различия подвижностей и с учетом неравенства u_i и \bar{u}_i . Видно, что учет реальных подвижностей в 2 и более раза увеличивает значение χ , поэтому вычисление χ в предположении $u_i = \bar{u}_i$ является слишком грубым приближением вследствие уменьшения \bar{u}_i . С ростом c^0 наблюдается заметное возрастание χ , что согласуется с имеющимися в литературе представлениями о поведении слабо диссоциированных ионообменников в растворах индифферентных электролитов различных концентраций. В области разбавленных растворов ($1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3} M$) наблюдается практически полное исключение коионов из мембраны и $\bar{c}_+ \approx \chi$.

Прежде чем переходить к оценке концентрационного разделения при фильтрации, вернемся к объяснению причин высокой электрохимической активности коллоидных мембран и сравнительно малого изменения активности с ростом концентрации в области разбавленных растворов. Рассмотрим возможные причины высокой электрохимической активности коллоидных мембран и сравним их с ионообменными мембранами. Как известно, идеальная селективность ионообменных мембран связана с высокой плотностью в них фиксированного заряда (высокая емкость обмена), в результате чего, несмотря на сильно пониженную подвижность противоионов в ионитах, их число переноса близко к 1. Для сильных ионитов концентрация заряженных групп не зависит от концентрации внешнего раствора, и уменьшение \bar{n}_+ с ростом концентрации обычно связывают с большим проникновением коионов в ионит. Для коллоидных мембран ситуация несколько иная. Заряженные группы коллоидной мембраны — главным образом слабо диссоциированные карбоксильные группы. Из литературы [4] известно, что для карбоксильных ионитов наблю-

Таблица 14

Значения потенциала течения, рассчитанные по формуле (16а) и полученные экспериментально

| Электролит | Концентрация раствора, моль/л | $\Delta\varphi_c/\Delta\rho$, мВ/см Hg | | |
|------------|-------------------------------|---|---------|-------------|
| | | из (14) | из (13) | эксперимент |
| KCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,07 | 0,17 | 0,07 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,08 | 0,21 | 0,12 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,09 | 0,51 | 0,13 |
| HCl | $1 \cdot 10^{-2}$ | | 0,05 | 0,01 |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | | 0,13 | 0,05 |
| | $1 \cdot 10^{-4}$ | | 0,48 | 0,17 |

Таблица 15

Значения коэффициента задержки R , полученные различными методами ($Pe = 0,2$)

| Концентрация раствора KCl, моль/л | c''/c^0 | | | $-\bar{\psi}$ (18) | R , % | | |
|-----------------------------------|----------------------|---------|------|--------------------|---------|-----|----------------------|
| | из $\Delta\varphi_M$ | аналит. | (17) | | [16] | [3] | из $\Delta\varphi_M$ |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,99 | 0,96 | 0,81 | 1,8 | 26 | 0 | 2 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,83 | 0,79 | 0,20 | 2,7 | 53 | 0 | 31 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,74 | 0,50 | 0,10 | 4,3 | 87 | 32 | 34 |

дается сильная зависимость pK (и соответственно концентрации диссоциированных групп) от концентрации электролита в растворе. Подобная зависимость должна наблюдаться и для коллоидных мембран. Действительно, как видно из табл. 13, χ увеличивается с ростом c^0 . Поэтому, несмотря на увеличение концентраций коионов в мембране с ростом c^0 , условие $\bar{c}_+ \gg \bar{c}_-$ приводит к тому, что в области разбавленных растворов ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4}$ M) числа переноса сравнительно мало изменяются с концентрацией. Для примера в табл. 13 приведены рассчитанные по формуле

$$\bar{n}_i = \frac{\bar{u}_i \bar{c}_i z_i}{\sum_i \bar{u}_i \bar{c}_i z_i} \quad (16)$$

значения чисел переноса. При этом предполагалось, что подвижность коионов в мембране практически равна таковой в свободном растворе и использовались значения \bar{D}_+ из [12]. Как видно из табл. 13, действительно в области разбавленных растворов наблюдается очень высокая электрохимическая активность коллоидных мембран, \bar{n}_+ почти не изменяется с ростом концентрации и полученные значения согласуются с экспериментальными данными. Используя вычисленные значения χ , можно в рамках "гелевой" модели рассчитать величину потенциала течения по уравнению

$$\Delta\varphi_s = \frac{F \Pi \Delta\rho}{k} \quad (16a)$$

где k — удельная электропроводность порового раствора. Полученные результаты для различных концентраций растворов KCl и HCl приведены в табл. 14. Сопоставление показывает, что вычисленные значения $\Delta\varphi_s$ больше экспериментально найденных. Это различие, согласно [23], можно объяснить тем, что часть противоионов связана настолько прочно с матрицей мембраны, что они не могут участвовать в гидродинамическом движении, однако вносят вклад в проводимость порового раствора.

Перейдем теперь к оценкам величины концентрационного разделения при фильтрации. Из рассмотрения материального баланса и условия электронейтральности для стационарного состояния Г. Шмидом и Г. Шварцем [20] было получено уравнение

для концентрации фильтрующегося раствора

$$c'' = \bar{c}_+ - \chi \bar{n}_+ \quad (17)$$

(здесь c' предполагается равной c^0 , что может быть достигнуто, например, интенсивным перемешиванием большого объема фильтрата, т.е. раствора на "входе"). Рассчитанные по этому уравнению данные приведены в табл. 15. Для сравнения здесь же помещены результаты определения концентрационного разделения методом мембранных потенциалов, а также аналитические определения. Видно, что экспериментальные значения c''/c^0 больше рассчитанных, и это различие увеличивается с уменьшением концентрации раствора. Необходимо отметить также, что уравнение (17) не описывает наблюдаемой на опыте зависимости величины разделения от разности давлений, поскольку получено в пренебрежении концентрационной диффузией, т.е. предполагалось выполнение условия $Pe \gg 1$.

Для более строгого описания процесса концентрационного разделения мы воспользовались выведенной нами формулой для коэффициента задержки [3], которая в случае равных подвижностей противоиона и аниона в мембране совпадает с формулой, предложенной в [15] ($\lambda \gg 1$). В уравнение из [3] входит величина безразмерного потенциала поверхности $\bar{\psi}_1$, значение которого нам неизвестно. Использование вместо $\bar{\psi}_1$ величины ξ потенциала, предложенное в [15], вряд ли является обоснованным. Поэтому мы провели расчет $\bar{\psi}_1$ потенциала, воспользовавшись значениями χ , приведенными в табл. 14. Поскольку $\chi = \bar{c}_+ - \bar{c}_- = c_0 (e^{-\bar{\psi}_1} - e^{\bar{\psi}_1})$,
$$\text{sh } \bar{\psi}_1 = \chi / 2c^0. \quad (18)$$

Полученные значения $\bar{\psi}_1$, а также коэффициента задержки R для $Pe = 0,2$ приведены в табл. 15, причем коэффициент диффузии коиона принимался равным таковому в свободном растворе, а для противоиона использовано значение $\bar{D}_+ = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [12]. Для сравнения здесь же приведены значения R , вычисленные в предположении $\bar{D}_+/\bar{D}_- = 1$, а также полученные из мембранных потенциалов. Видно, что использование уравнения из [3] с учетом реальных подвижностей ионов в пористой среде в случае $c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ дает хорошее согласие с экспериментальными результатами.

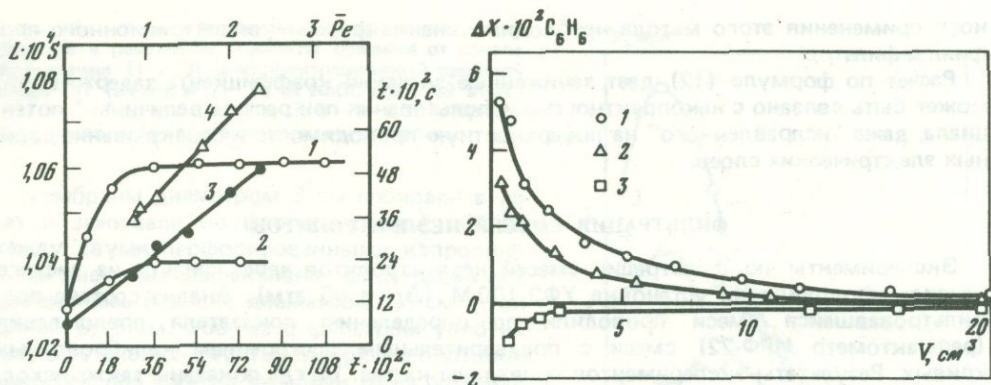
Сравнивая значения χ и $\bar{\psi}_1$ для различных концентраций раствора KCl (см. табл. 13 и 15), можно сказать, что предположения о постоянстве χ или $\bar{\psi}_1$ (т.е. $\chi, \bar{\psi}_1 \neq f(c)$) не выполняются, хотя для концентраций $c \geq 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ предположение $\bar{\psi}_1 \neq f(c)$ является, видимо, более строгим. Для концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ значения коэффициента задержки $R < 0$, чего не наблюдается в экспериментах, поскольку разница в коэффициентах диффузии ионов с увеличением концентрации раствора уменьшается и их значения приближаются к таковым в свободном растворе. Поэтому для строгого описания концентрационного разделения необходимы данные о величинах подвижностей или коэффициентов диффузии ионов в пористой среде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОРОВОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ ФИЛЬТРАЦИИ

Эксперименты по измерению проводимости фильтра из чистого керсила в процессе фильтрации проводили в ячейке, схематически изображенной на рис. 5.

Фильтр уплотняли в конусообразной фторопластовой обойме и вставляли в блок из органического стекла, в который затем ввинчивали с обеих сторон фильтра перфорированные дисковые Ag/AgCl электроды. Блок с фильтром и электродами зажимали с помощью стяжных болтов между двумя камерами, заполняющимися затем раствором. Собранную таким образом ячейку помещали в воздушный термостат, поддерживающий температуру $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Измерения проводили с помощью моста емкостей Е8-2.

При наложении на систему разности давлений проводимость фильтра увеличивается, достигая через определенное время стационарного значения (рис. 10), причем время достижения стационарного состояния и величина стационарной проводимости увеличиваются с ростом продольного критерия Пекле. Напрашивается предположение о непосредственной связи проводимости фильтра с величиной средней концентрации порового раствора, которая в процессе фильтрации увеличивается, поскольку



Р и с. 10. Зависимость проводимости фильтра от времени фильтрации (1, 2). Величина стационарной проводимости (3) и время достижения стационарного состояния (4) в зависимости от продольного критерия Пекле (керсил, $7,3 \cdot 10^{-4}$ M KCl)

1 — $Pe = 2,3$; 2 — $Pe = 0,7$

Р и с. 11. Выходные концентрационные кривые при фильтрации смесей неэлектролитов; фильтр из SiO_2 , $\Delta p = 60$ атм

1 — смесь бензол — этанол, $X_{C_6H_6} = 0,03$; 2 — смесь бензол — этанол, $X_{C_6H_6} = 0,40$; 3 — смесь бензол — четыреххлористый углерод, $X_{C_6H_6} = 0,52$. Парциальные мольные объемы компонентов: $V_{C_2H_5OH}^M = 59$; $V_{C_6H_6}^M = 89$; $V_{CCl_4}^M = 97$

прижатые к фильтру электроды обуславливают режим максимальной концентрационной поляризации.

После сбрасывания разности давлений проводимость фильтра медленно уменьшается вследствие диффузионного выравнивания концентраций. Для оценки величины концентрационного разделения из данных по измерению проводимости фильтра в процессе фильтрации мы использовали значения сопротивления фильтра в растворах KCl различной концентрации (см. табл. 5). Далее, полагая концентрационный профиль в фильтре линейным ($c_{ср} = (c' + c'')/2 = (c' + c^0)/2$), мы, зная величину $c_{ср}$, вычислили коэффициент задержки по формуле

$$R = 1 - \frac{c''}{c'} = 1 - \frac{c^0}{c'} = 1 - \frac{c^0}{2c_{ср} - c^0}$$

Для $7,3 \cdot 10^{-4}$ M раствора KCl при $Pe = 2,3$ коэффициент задержки $R = 8\%$. Конечно, при таком значении критерия Пекле величина средней концентрации $c_{ср} > (c' + c^0)/2$, и по мере увеличения скорости фильтрации $c_{ср} \rightarrow c'$, поэтому значение коэффициента задержки $R = 8\%$ является несколько завышенным (при $Pe \geq 1$) $c_{ср} \approx c'$ и $R \approx 4\%$.

Для сравнения в табл. 16 приведены значения коэффициента задержки R , определенного с помощью четырех следующих методов: 1) из измерений мембранных потенциалов; 2) расчет по формуле (12) [15]; 3) из аналитического определения концентрации профильтрованного раствора; 4) из измерения проводимости фильтра в процессе фильтрации. Из сравнения представленных результатов видно, что метод электропроводности дает хорошие результаты, однако для более коррект-

Таблица 16

Значения коэффициента задержки R , определенные различными методами ($Pe = 2,5$)

| Фильтр | Концентрация раствора KCl, моль/л | $R, \%$ | | | |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|---------|------|--------------------|
| | | из $\Delta \varphi_M$ | аналит. | (12) | электропроводность |
| Керсил чистый | $1 \cdot 10^{-4}$ | 5–10 | — | — | — |
| | $1 \cdot 10^{-3}$ | 5–10 | 3–5 | 3 | 4–8 |
| Керсил с добавками | $1 \cdot 10^{-3}$ | 3 | — | 2 | — |

ного применения этого метода необходимо знание формы концентрационного профиля в фильтре.

Расчет по формуле (12) дает заниженные значения коэффициента задержки, что может быть связано с некорректностью использования при расчете величины ξ потенциала, даже "исправленного" на поверхностную проводимость и перекрывание двойных электрических слоев.

ФИЛЬТРАЦИЯ СМЕСЕЙ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Эксперименты по фильтрации смесей неэлектролитов через фильтр из чистого керсила проводили на установке УФЗ-100 М ($\Delta p = 60$ атм). Анализ состава профильтрованной смеси проводили по определению показателя преломления (рефрактометр ИРФ-22) смеси с предварительным построением калибровочных кривых. Результаты экспериментов приведены на рис. 11, где показаны также исходный состав смесей и значения мольных объемов компонентов смесей. К сожалению, существенным недостатком для интерпретации полученных результатов является отсутствие данных о равновесных концентрациях компонентов в пористой среде, однако удивительная корреляция величин концентрационного разделения и значений мольных объемов компонентов смесей позволяет предположить в данном случае бародиффузионный механизм разделения (при практическом отсутствии электромиграции в растворах неэлектролитов).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Для установления характера концентрационного профиля непосредственно в пористой среде при фильтрации разбавленного раствора электролита в качестве модельного объекта были выбраны ацетатцеллюлозные мембраны (а-ц.м.), находящие также самое широкое применение в практике обратноосмотического разделения жидких смесей [8, 10]. При определении концентрации непосредственно в поровом объеме методом радиоактивных индикаторов а-ц.м. являются весьма удобным объектом из-за отсутствия химического взаимодействия и специфической адсорбции компонентов фильтрующегося раствора. Данные табл. 17¹ показывают, что в

Таблица 17

Структурные и электрохимические характеристики ацетатцеллюлозных мембран

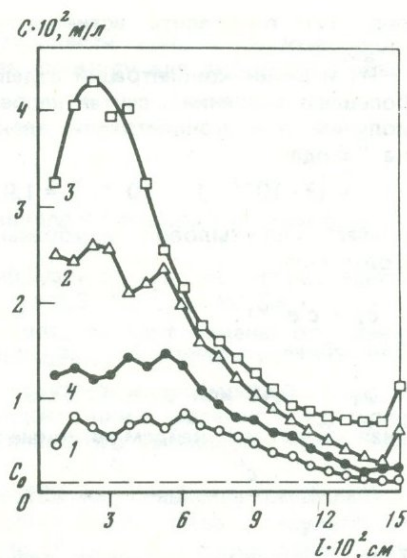
| Концентрация, моль/л | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-1}$ | 1 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|
| Пористость W , % | | 75 | 77 | 65 | 75 |
| Коэффициент протекания мощности $P \cdot 10^{-12}$, см ² ·с/г | 8,5 | 7,3 | 7,3 | 3,5 | 1,0 |
| \bar{n}_+ | 1 | 0,97 | 0,65 | 0,33 | |
| α | 7,5 | 3,4 | 1,4 | 1,0 | |
| $\chi \cdot 10^5$, моль/л | | | | | |
| рН 5 | | 0,6 | | 0,8 | |
| 6 | | 0,9 | | | |
| 7 | | 0,3 | | 1,2 | |
| 8 | | 0,6 | | 2,2 | |
| 9 | | 0,9 | | 4,1 | |

области нейтральных рН значения концентрации фиксированных ионов χ невелики (определение методом потенциометрического титрования [6]). При этом в силу малой толщины мембраны (10^{-2} см) и малой обменной способности погрешность определения составляет 50–100%, поэтому приведенные результаты имеют ориентировочный характер.

Методом радиоактивных индикаторов нами была определена концентрация натрия (по ^{22}Na) в а-ц.м. в равновесии с 10^{-3} М раствором NaCl (рН 6). Концентрация фиксированных ионов, вычисленная по формуле (15), оказалась равной $\chi = 0,67 \cdot 10^{-3}$ М. Для установления характера концентрационного профиля непосредственно в пористой среде была проведена серия экспериментов по фильтрации 10^{-3} М раствора NaCl, меченого ^{22}Na , через фильтр из 20 а-ц.м.

¹ Измерения проведены по нашей просьбе сотрудниками кафедры коллоидной химии ЛГУ.

Рис. 12. Концентрационные профили натрия в фильтре в различные моменты времени от начала фильтрации (1 - 3) и концентрационный профиль хлора (4) (20 а.э. м., $1 \cdot 10^{-3} M$ NaCl, $\Delta p = 49$ атм)
 1 - $t = 2$ ч; 2 - $t = 10$ ч; 3, 4 - $t = 300$ ч. Кривые 3 и 4 соответствуют стационарному состоянию



Мембраны диаметром 3 см собирали в пакет и зажимали во фторопластовой обойме между двумя перфорированными капролоновыми дисками. Эффективная фильтрация осуществлялась в диске диаметром 1,5 см и толщиной 0,15 см. Обойма с фильтром уплотнялась в установке УФЗ-100 М, причем плотность нагрузки при сжатии мембран была большей, чем рабочая разность давлений, этим достигалась однородность пористости. Установку заполняли исходным раствором NaCl. Фильтрацию осуществляли при $\Delta p \approx 50$ атм. Во время проведения экспериментов контролировали температуру ($20^\circ C$), разность давлений, объемный расход и концентрацию раствора в фильтрате (на "выходе") и в фильтранте (на "входе"). Запись разности фильтрационных потенциалов, измеряемых с помощью двух Ag/AgCl электродов, осуществляли компенсационным самописцем G1B1 (ГДР) с входным сопротивлением 10^9 Ом.

В различные моменты времени от начала фильтрации сбрасывали разность давлений, обойму с мембранами быстро извлекали из установки, и пакет разбирали на отдельные мембраны. Концентрацию натрия в каждой мембране определяли по радиоактивному изотопу ^{22}Na обычными радиохимическими методами. Относительная погрешность регистрации концентрации $\pm 2\%$.

На рис. 12 представлены графики изменения концентрации натрия по длине фильтра для различных моментов времени. Верхний профиль соответствует стационарному состоянию, достигаемому в наших условиях через ~ 300 ч. Достижение стационарного состояния контролировали по изменению концентрации натрия в профильтровавшемся растворе (определялась радиохимически). Примерная "выходная" концентрационная кривая изображена на рис. 7, где горизонтальный участок соответствует стационарному состоянию ($\partial c_i / \partial t = 0$), причем кажущийся коэффициент задержки $R_{каж} = 1 - (c''/c^0) = 0$, поскольку эксперимент проводился в режиме максимальной концентрационной поляризации.

Для определения концентрационных профилей по натрию и хлору через фильтр из 20 а.э.м. осуществляли фильтрацию $10^{-3} M$ раствора NaCl, меченого ^{36}Cl . По достижении стационарного состояния концентрацию хлора в каждой мембране определяли методом радиоактивных индикаторов, а концентрацию натрия определяли после вымачивания мембран в бидистиллированной воде с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра AAS1 (ГДР). Стационарные концентрационные профили натрия и хлора показаны на рис. 12.

Попытаемся теперь объяснить некоторые особенности формы концентрационных профилей. Видно, что в тыловых зонах фильтра (со стороны большего давления) концентрация натрия гораздо больше концентрации хлора, причем эта разность уменьшается по мере продвижения в направлении фильтрации, снижаясь к концу фильтра до очень малой величины (мы не рассматриваем последнюю мембрану). Этот факт указывает на то, что плотность заряда поверхности (или концентрация фиксированных ионов) не является постоянной величиной, а зависит от концентрации раствора электролита (уменьшается с разбавлением, как в случае коллоидных мембран) и от pH раствора (увеличивается с ростом последнего; см. табл. 17).

В данном случае трудно отдать предпочтение одному из перечисленных выше факторов. По-видимому, изменение плотности заряда по длине фильтра происходит как из-за изменения концентрации раствора электролита, так и вследствие изменения pH порового раствора. Интересно, что в пользу последнего свидетельствует экстремальный характер концентрационного профиля для натрия, предсказанный М. Планком [19] при теоретическом рассмотрении диффузионного потенциала и описанный в работе [22] при экспериментальном изучении диффузии через мембрану в системе $5 \cdot 10^{-3} M NaCl / 5 \cdot 10^{-1} M HClO_4$.

Попытаемся теперь с помощью полученных концентрационных профилей (см.

рис. 12) определить истинное значение коэффициента задержки электролита ($R_{\text{каж}} = 0$).

Из величин концентраций отдельных ионов для тыловой мембраны (со стороны большего давления), считая непрерывной функцией расстояния величину $\sqrt{\bar{c}_+ \bar{c}_-}$, получим для концентрации электролита на границе со свободным раствором на "входе"

$$c' = (3 \cdot 10^{-2} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 1,9 \cdot 10^{-2} M,$$

причем для тыловой мембраны можно найти $\bar{\psi}_1$ потенциал из соотношений Больцмана:

$$\bar{c}_+ = c' e^{\mp \bar{\psi}_1}.$$

Для найденных значений \bar{c}_+ , \bar{c}_- и c' получим

$$\bar{\psi}_1 = -0,46 \text{ или } \psi_1 = 11,5 \text{ мВ.}$$

Зная $c'' = c^0$ и c' , найдем истинные значения коэффициента задержки

$$R = 1 - \frac{c''}{c'} = 1 - \frac{c^0}{c'} = 95\%.$$

Теперь, используя данные по величинам чисел переноса (см. табл. 17) и стационарному значению мембранного потенциала (50 мВ), вычислим коэффициент задержки по уравнению (9), считая для средней концентрации порового раствора, равной $c_{\text{ср}} = (c' + c^0)/2 = 10^{-2} M$, число переноса противоиона $\bar{n}_+ = 0,65$. Рассчитанное значение коэффициента задержки $R = 94\%$ прекрасно совпадает с величиной, полученной с помощью концентрационных профилей ионов в поровом растворе.

Теперь по формуле $R_{\text{max}} = 1 - 1/\text{ch } \bar{\psi}_1$ найдем коэффициент задержки для рассчитанного значения $\bar{\psi}_1 = -0,46$; $R_{\text{max}} = 10\%$. Такое низкое значение коэффициента задержки, вычисленного по формуле $R_{\text{max}} = 1 - 1/\text{ch } \bar{\psi}_1$, позволяет предположить, что концентрационное разделение раствора электролита исследованными ацетатцеллюлозными мембранами происходит как вследствие проявления электростатического взаимодействия мембрана — раствор электролита, так и вследствие других причин, среди которых немаловажную роль, возможно, играют структурные эффекты, связанные с измененным состоянием воды в тонких порах гидрофильных ацетатцеллюлозных мембран.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Для расчетов концентрационных профилей и сопоставления их с экспериментально полученным концентрационным распределением Na^+ и Cl^- при фильтрации через ацетатцеллюлозные мембраны нам необходимы были значения коэффициентов диффузии. Они были получены различными методами. Прежде всего это оценка коэффициента диффузии растворенного электролита из временных зависимостей потенциала течения и мембранного потенциала (см. рис. 7). Если верны наши предположения о том, что изменения потенциала течения и проводимости отражают динамику изменения концентрации порового раствора, и верно предположение о диффузионном характере этого процесса, то можно воспользоваться временной зависимостью потенциала течения для оценки коэффициента диффузии D_1 растворенного электролита.

Процесс изменения концентрации порового раствора можно рассматривать как диффузию из объема в слой (толщина фильтра из 20 мембран $l = 0,15$ см). Этому случаю для малых значений времени t отвечает уравнение [11]

$$\frac{\Delta\varphi^t}{\Delta\varphi^0} = 1 - \frac{1}{3} a t^{3/2} \sqrt{\frac{D}{\pi}}; \quad a = \frac{D \pi^2 t}{l^2}.$$

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

После прекращения фильтрации ($\Delta p = 0$) полный мембранный потенциал также проявляет характерную зависимость от времени, что свидетельствует о диффузионном выравнивании порового и свободных растворов.

Считая, что мембранный потенциал пропорционален концентрации порового раствора (весьма грубое допущение) и применяя формулу для диффузии в объем при малых значениях времени, получим [11]

$$\frac{\Delta\varphi_M^t}{\Delta\varphi_M^0} = 1 - \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

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

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

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

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

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

где c_1^0 , c_2^0 , c_1^t , c_2^t — концентрации раствора в начальный момент времени и через время t в первой и второй камерах соответственно; V_1 и V_2 — объемы растворов в камерах; S — площадь фильтра; l — его толщина; W — эффективная пористость; θ — коэффициент извилистости, причем при 75% пористости ацетатцеллюлозных мембран коэффициент извилистости был принят во всех случаях равным 1,667 [7].

В этом эксперименте было получено значение $D_{NaCl} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Во всех трех случаях определения коэффициентов диффузии $T = 20^\circ\text{C}$. Хорошее совпадение значений коэффициентов диффузии, полученных различными, по существу независимыми методами, свидетельствует, во-первых, о правильности положенных в основу расчетов допущений, а, во-вторых, о достаточной надежности "косвенных" доказательств диффузионной природы разделения компонентов порового раствора при фильтрации. Наконец, нами были определены коэффициенты самодиффузии Na^+ с использованием радиоактивного изотопа ^{22}Na . Опыты проводили в ячейке (см. рис. 5), состоящей из двух камер равного объема, разделенных мембраной. В одну камеру заливали раствор NaCl, меченый ^{22}Na , во вторую — раствор той же концентрации, но без изотопа; через определенный промежуток времени пробы отбирали из обеих камер. D_{Na} вычисляли по формуле (18). Были определены коэффициенты диффузии D_{Na} на фоне 0,001 и 0,01 M растворов NaCl при температурах 25 и 15°C :

$$D_{0,001 M}^{25^\circ\text{C}} = 1,40 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}; \quad D_{0,001 M}^{15^\circ\text{C}} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с};$$

$$D_{0,01 M}^{25^\circ\text{C}} = 1,10 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Таким образом, коэффициент самодиффузии D_{Na} в а.ц.м. незначительно зависит от температуры и концентрации электролита в пределах $10^{-2} - 10^{-3}$ м/л и значительно превышает коэффициент диффузии NaCl.

Действительно, уравнение для потока электролита в порах выглядит следующим

образом: $J_s = - \frac{D}{\text{ch } \bar{\psi}_1} \frac{\partial c}{\partial x}$, т.е. коэффициент диффузии уменьшается в $\text{ch } \bar{\psi}_1$ раз

вследствие взаимодействия компонентов с поверхностью пор. Если принять подвижность иона Cl^- равной подвижности Na^+ , из экспериментально полученных величин можно рассчитать потенциал поверхности: $\text{ch } \bar{\psi}_1 = 8,5$; $\bar{\psi}_1 = 2,13$. Теперь, подставив

это значение в формулу $R = 1 - 1/\text{ch } \bar{\psi}_1$, получим значение коэффициента задержки $R = 75\%$, что уже гораздо ближе к данным экспериментов по концентрационным профилям в поровом растворе. Безусловно, в данном случае потенциал $\bar{\psi}_1$ не определяется электростатическим взаимодействием.

В данной работе мы старались не только описать методы и установки, используемые для получения физико-химических параметров пористых сред и транспортных характеристик при фильтрации, но и показать применение полученной информации для изучения основных закономерностей фильтрационного эффекта. В частности, показано, как, используя величину разности электрических потенциалов, возникающих при фильтрации, можно достаточно надежно оценить коэффициент задержки R , как, зная величины таких широко известных параметров, как числа переноса ионов, заряда поверхности, коэффициентов диффузии, можно предсказать величину концентрационного разделения при фильтрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.* Экспериментальное и теоретическое исследование транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах. — В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1980, вып. IX, с. 5—19.
2. *Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.* Основные закономерности фильтрационного эффекта. — *ДАН СССР*, 1980, 253, № 3, с. 701—705.
3. *Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.* Фильтрационный эффект и его связи с конвективным и диффузионным массопереносом в пористых средах. — В кн.: *Динамические модели физической геохимии*. Новосибирск: Наука, 1981.
4. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
5. *Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А.* Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1965. 332 с.
6. *Григоров О.Н., Карлова И.Ф., Козьмина З.П.* и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.; Л.: Химия, 1964. 352 с.
7. Деминерализация методом электродиализа /Под ред. Б.Н. Ласкорина и Ф.В. Раузен. М.: Госатомиздат, 1963. 249 с.
8. *Дытнерский Ю.И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. 2-е изд. М.: Химия, 1978. 352 с.
9. *Лашнев В.И., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* Вязкость жидкостей в порах разделительных мембран. — *Теорет. основы хим. технологии*, 1976, 10, № 6, с. 926—930.
10. Технологические процессы с применением мембран/Под ред. Ю.А. Мазитова. М.: Мир, 1976. 196 с.
11. *Трошин В.П., Звягина Э.В., Мальвинова В.А.* Электроосмотическое течение растворов электролитов высоких концентраций. — *Электрохимия*, 1980, 15, № 8, с. 220—222.
12. *Франк-Каменский Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М.: Наука, 1967. 491 с.
13. *Фридрихсберг Д.А., Павлова Л.В.* Связь коэффициентов диффузии с электрокинетическими свойствами мембран. — *Коллоид. журн.*, 1965, 27, № 1, с. 113—120.
14. *Эрдюи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
15. *Duckin S.S.* Electrokinetic phenomena. Wiley and Sons, 1974. 430 p.
16. *Jacazio G., Probst R.F., Sonin A., Young Y.* Electrokinetic salt rejection in hyperfiltration through porous materials. — *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, p. 4015—4022.
17. *Mehta G.D., Morse T.F.* Flow through charged membranes. — *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, N 5, p. 1878—1885.
18. *Meyer K.H., Sievers J.F.* Permeability of membranes. — *Helv. chim. acta*, 1936, 19, p. 649—677.
19. *Planck M.* — *Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. phys.-math. Kl.*, 1930, 70, S. 101—115.
20. *Scheidegger A.E.* The physics of flow through porous media. Toronto: Univ. Press, 1963. 360 p.
21. *Schmid G., Schwarz H.* Zur Elektrochemie feinporigen Kapillarsystemen. V. Stromungspotentiale. — *Ztschr. Elektrochem.*, 1952, 56, S. 35—44.
22. *Teorell T.* General discussion. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, N 8, p. 1053—1055.
23. *Teorell T.* Membrane electroforesis in relation to bioelectric polarisation effects. — *A ch. Sci. Phys.*, 1949, 3, p. 205—219.
24. *Toyoshima Y., Nozaki H.* Streaming potential across a charged membrane. — *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, N 7, p. 1580—1585.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗУПЛОТНЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ НАГРЕВАНИИ

Экспериментально измеренные значения теплового расширения горных пород, как правило, оказываются существенно выше суммарного расширения составляющих их минералов [16]. Это избыточное увеличение размеров связано с возникновением микропустот при анизотропном расширении составляющих поликристаллического минерального агрегата, что было правильно интерпретировано уже первыми исследователями этого явления [29, 19]. Образование микропустот при нагревании обусловлено поликристаллической природой горной породы и не может быть предотвращено повышением равномерности нагрева или замедлением его скорости [24].

Нами был предложен термин "тепловое разуплотнение", достаточно точно отражающий сущность явления [5]. Геологическое значение эффекта состоит в том, что разуплотнение горных пород приводит к существенному изменению их физических свойств, в частности к возрастанию проницаемости и пористости. Так, наши предыдущие исследования показали, что для исходных малопористых пород пористость после нагрева до 500°С повышается в 15–20 раз, а проницаемость наиболее плотных пород возрастает на 4–5 порядков. В общем случае пористость и геометрия пористого пространства пород оказываются переменными характеристиками, весьма чувствительными к температурному фактору. Поэтому исследование разуплотненных горных пород представляет несомненный интерес для проблематики гидротермального геохимического транспорта. Настоящая работа содержит результаты изучения разуплотнения представительной группы горных пород и некоторые транспортные приложения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В целом проведенные экспериментальные исследования можно разделить на две группы: 1) проведение безградиентного терморазуплотнения в различных условиях и получение таким методом серий образцов, отличающихся по степени разуплотнения; 2) изучение физических свойств разуплотненных образцов и их сопоставление с соответствующими свойствами исходных горных пород.

Исходным материалом послужила большая группа плотных мелкозернистых интрузивных, эффузивных и осадочных горных пород. Дополнительно были исследованы два вида магнетитовой руды, ряд опытов был проведен с образцами гранатового скарна. Основные физические параметры и минеральный состав горных пород¹ представлены в табл. 1. Величина кристаллических зерен выбранных пород допускала проведение экспериментов с образцами небольших размеров. С помощью алмазного инструмента из исходных горных пород изготовляли образцы двух видов: цилиндры диаметром 10 мм, $l = 50$ мм; мембраны (диски) диаметром 28 мм, $h = 5$ мм. Наиболее систематические эксперименты были проведены с образцами в виде мембран.

Общую схему проведения экспериментальных операций отражает рис. 1. Образцы горных пород подвергали безградиентному нагреву в различных условиях до определенной температуры. Затем в большинстве случаев выдерживали при этой температуре в течение 20 ч. После выдержки следовал процесс безградиентного охлаждения. Скорость нагревания-охлаждения составляла 2°С/мин. Такая последовательность операций может быть определена как один безградиентный термоцикл с заданной температурой выдержки. Температуру выдержки выбирали равномерно в интервале 100–700°С. Как правило, отдельный образец горной породы проходил только через один термоцикл. Термоциклы проводили либо в атмосферных условиях, либо в условиях всестороннего давления газовой или водной фазы на неизо-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: Амф — амфибол; Би — биотит; Гем — гематит; Гр — гранат; Кпш — калиевый полевошпат; Ка — кальцит; Кв — кварц; Лпк — лейкохроцит; Мгт — магнетит; Олв — оливин; Пп — пироксен; Пл — плагиоклаз; Рог — роговая обманка; Сид — сидерит; Хл — хлорит.

Таблица 1

Минеральный состав и физические свойства исходных горных пород

| Горная порода | Минеральный состав, объемн. % | Средний размер зерен, мм | Плотность ρ , г/см ³ | Скорость ультразвуковых волн, км/с | |
|---|---|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------|
| | | | | V_p | V_s |
| Гранит биотитовый, Новоукраинский массив, Рст | $Kв-31$; $Пл_{20}-36$; $Кпш-26$; $Бу-7$ | 0,23 | 2,65 | 5,29 | 3,45 |
| Гранит-аплит, Карелия, месторождение Питкяранта, PZ | $Kв-26$; $Пл_7-47$; $Кпш-25$; $Бу-2$ | 0,27 | 2,57 | 3,6 | 2,7 |
| Гранодиорит, Средняя Азия, месторождение Майхура, PZ | $Kв-24$; $Пл_{25}-46$; $Кпш-15$; $Бу-10$; $Роз-5$ | 0,80 | 2,68 | 3,6 | 2,3 |
| Диорит, Южный Урал, месторождение Магнитогорское, PZ ₂ | $Пл_{12}-65$; $Амф-30$; $Мгт-5$ | 0,10 | 2,81 | 5,5 | 3,10 |
| Габбро-долерит, Ветряный пояс, PR | $Пл_{23}-55$; $Пу-36$; $Амф-6$; $Мгт-3$ | 0,24 | 2,99 | 6,4 | 3,72 |
| Горнблендит, Ветряный пояс, PR | $Амф-77$; $Бу-23$ | 0,10 | 3,00 | | |
| Андезито-дацитовый порфирит, Средняя Азия, месторождение Кочбулак, PZ | $Kв-20$; $Пл_{12}-30$; $Кпш-20$; $Ка-15$; $Гем-10$; $Бу-5$ | 0,04 | 2,51 | 4,80 | 2,80 |
| Базальт оливинный, Камчатка, Ключевская сопка, современный | $Пл_{60}-40$; $Пу-30$; $Оле-10$; $Мгт-5$; стекло-15 | 0,08 | 2,71 | 3,00 | |
| Диабаз, Горный Дагестан, месторождение Мачалор, MZ | $Пл_{56}-37$; $Пу-32$; $Мгт-12$; разложенное стекло-15 | 0,04 | 2,87 | | |
| Мрамор белый, Средняя Азия, р. Варзоб, PZ | $Ка-100$ | 0,65 | 2,70 | 5,1 | 3,10 |
| Мрамор темно-серый тонкозернистый, Южный Урал, месторождение Магнитогорское, PZ | $Ка-95$; углистое вещество-5 | 0,05 | 2,73 | 4,5 | 2,70 |
| Гранатовый скарн, Малый Кавказ, месторождение Дашкесан, MZ | $Гр-85$; $Ка-10$; $Хл-5$ | 0,005 | 3,47 | | |
| Магнетитовая руда, Малый Кавказ, месторождение Дашкесан, MZ | $Мгт-40$; $Пл-40$; $Гр-20$ | 0,02 | 3,80 | | |
| Магнетитовая руда, Кузнецкий Алатау, шахта Темир-Тау | $Мгт-80$; $Хл + Сид + Плк-20$ | 0,02 | 4,95 | | |

лированный образец. В последнем случае термоцикл проводили в автоклаве, предварительно заполненном соответствующей средой таким образом, что при выходе на температуру выдержки в системе развивалось давление 1 кбар. При этом для моделирования инертной среды, обладающей всесторонним гидростатическим давлением, использовали либо CO_2 , либо Ag , а для моделирования гидротермальной обстановки применяли водный раствор, заранее насыщенный при температуре опыта компонентами исследуемой горной породы.

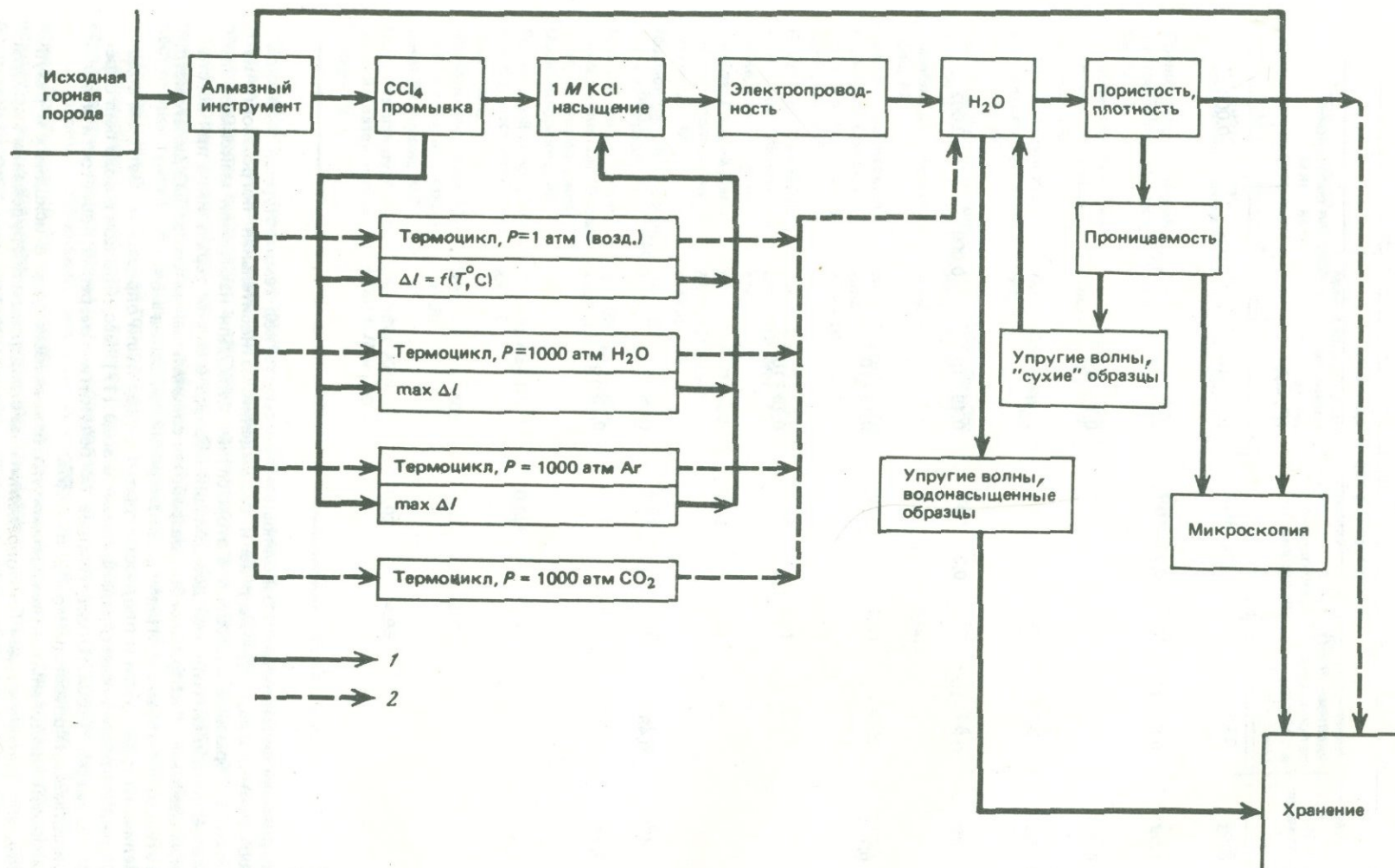
Цилиндрические образцы горных пород применяли на предварительном этапе исследования, включавшем лишь определение пористости, плотности и остаточных относительных удлинений исследуемых образцов после термоцикла. Для проведения более полной серии измерений, включающей транспортные характеристики исходных и разуплотненных горных пород, а также скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн, более удобной оказалась форма образца в виде мембраны. При этом термоцикл в атмосферных условиях проводили

| Транспортные характеристики | | | | | |
|---|--|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------|
| пористость эффективная α , % | удельная элект- ропроводность в 1М КСl, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ | фактор электро- проводности F | проницае- мость K^0 , мД | средняя полуширина каналов, мкм | |
| | | | | δ_s | δ_f |
| 0,33 | $0,83 \cdot 10^{-5}$ | $0,74 \cdot 10^{-4}$ | $0,15 \cdot 10^{-5}$ | 0,004 | 0,008 |
| 1,09 | $0,87 \cdot 10^{-4}$ | $0,78 \cdot 10^{-3}$ | $0,14 \cdot 10^{-2}$ | 0,058 | 0,069 |
| 0,74 | | | $0,15 \cdot 10^{-2}$ | | |
| 2,21 | | | 10^{-7} | | |
| 0,86 | $0,34 \cdot 10^{-4}$ | $0,31 \cdot 10^{-3}$ | $0,48 \cdot 10^{-6}$ | 0,009 | 0,002 |
| 6,7 | | | $0,13 \cdot 10^{-4}$ | | |
| 4,5 | | | $0,15 \cdot 10^{-1}$ | | |
| 0,42 | $0,49 \cdot 10^{-4}$ | $0,44 \cdot 10^{-3}$ | $0,46 \cdot 10^{-3}$ | 0,043 | 0,056 |
| 0,22 | | | $0,13 \cdot 10^{-5}$ | | |
| 1,77 | | | | | |

в кварцевом dilatометре, позволяющем записывать ход температурной линейной деформации образца при нагреве и охлаждении. Относительная погрешность измерений деформаций составила в этом случае $\pm 2\%$. Для измерения максимальной величины линейной тепловой деформации образца в случае термоцикла при всестороннем давлении 1 кбар нами был разработан специальный автоклавный dilatометр. При этом относительная погрешность измерений составила $\pm 5\%$.

Величины пористости и плотности горных пород были определены методом водонасыщения и последующего взвешивания в воде [17]. Вес образцов в воде был определен на весах В-502. Относительные погрешности измерений пористости и плотности составили соответственно ± 2 и $\pm 0,5\%$.

Скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн в исходных и разуплотненных горных породах были определены на стандартном оборудовании кафедры полезных ископаемых геологического факультета МГУ (установка УЗИС-ЛЭТИ).



Р и с. 1. Общая схема экспериментальных исследований
 1 — последовательность экспериментальных операций с образцами в форме мембран; 2 — то же, с цилиндрическими образцами (предварительная серия экспериментов)

Проницаемость мембран определяли на установке, позволяющей задавать определенную величину давления с одной стороны мембраны. Давление на другой стороне мембраны поддерживали атмосферным. В качестве источника давления использовали баллон со сжатым азотом. Определяли газовую проницаемость (по азоту) и в отдельных случаях жидкостную проницаемость (по четыреххлористому углероду). Величину газовой проницаемости рассчитывали по соотношению [13, 23]

$$K = \frac{U_1 P_1}{\bar{P} \Delta P / h} \eta \cdot 1000, \quad (1)$$

где U_1 — объемная скорость газового потока через 1 см^2 сечения мембраны горной породы при атмосферном давлении P_1 ; \bar{P} — среднее давление в мембране, атм: $\bar{P} \approx (P_1 + P_2) / 2$; $\Delta P = P_2 - P_1$, атм; P_2 — задаваемое источником давление, атм; h — толщина мембраны, см; η — средняя вязкость азота в интервале ΔP при комнатной температуре, сПз; K — газовая проницаемость, мД.

Известно, что в силу скольжения газа по стенкам капилляров величина измеренной газовой проницаемости (K) превышает величину истинной проницаемости K^0 и справедливо соотношение Клинкенберга

$$K = K^0 + B \frac{1}{P}, \quad (2)$$

где B — постоянная скольжения. Таким образом, для определения K^0 необходимо получить экспериментальную зависимость K от P^{-1} . Величина K^0 совпадает с величиной жидкостной проницаемости $K_{ж}$ при том условии, что проскальзывание по стенкам и физико-химическое взаимодействие жидкости со стенками капилляров отсутствует, т.е.

$$K_{ж} = K^0. \quad (3)$$

Жидкостную проницаемость (по CCl_4) определяли из соотношения

$$K_{\text{CCl}_4} = \frac{u_{\text{CCl}_4} \eta_{\text{CCl}_4}}{\Delta P / h} \cdot 1000, \quad (4)$$

где u_{CCl_4} — объемная скорость потока CCl_4 через 1 см^2 мембраны, см/сек; η_{CCl_4} — вязкость CCl_4 при комнатной температуре, сПз; K_{CCl_4} — проницаемость мембраны, мД.

Экспериментальные зависимости $K(P^{-1})$ в пределах точности измерений подчинялись соотношению Клинкенберга (2). Величины K^0 были получены обработкой экспериментальных зависимостей $K(P^{-1})$ методом наименьших квадратов (ЭВМ). Во всех случаях параллельного определения K_{CCl_4} и K^0 эти величины совпадали в пределах точности измерений ($\pm 10\%$ от измеряемой величины).

Теоретическое рассмотрение изотермического течения идеального газа сквозь совокупность параллельных капилляров в виде цилиндрических трубок одинакового диаметра на основе молекулярной кинетической теории приводит к выражению для радиуса трубки

$$r = \frac{4}{3} \pi \eta \bar{v} \frac{K^0}{B}, \quad (5)$$

где $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ — средняя тепловая скорость движения молекул газа при T К (R — газовая постоянная; M — молекулярный вес газа); η — вязкость газа, сПз; K^0 , B — истинная проницаемость и постоянная проскальзывания соответственно [37]. При представлении капилляров пористой среды в виде набора параллельных щелевых каналов (микротрещин с гладкими стенками) одинаковой ширины для полуширины щели справедливо

$$\delta_s = \pi \eta \bar{v} \frac{K^0}{B}. \quad (6)$$

Последнее соотношение позволяет осуществить оценку средней ширины микротрещин мембраны горной породы на основе данных о газовой проницаемости.

Наряду с проницаемостью важной транспортной характеристикой горной породы является фактор электропроводности (F), контролирующей диффузионный пе-

ренос компонентов порового раствора через горную породу. Эта безразмерная величина определяется соотношением [20]

$$F = \frac{\kappa_{гп}}{\kappa_{рз}}, \quad (7)$$

где $\kappa_{гп}$ — удельная электропроводность горной породы, насыщенной раствором электролита, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\kappa_{рз}$ — удельная электропроводность электролита. Вообще говоря, величина F зависит не только от геометрии системы пор, но и является функцией поверхностной проводимости капилляров. Однако эффект поверхностной проводимости капилляров может быть исключен при насыщении горной породы электролитом с концентрацией $\geq 1M$ [9]. Электропроводность горных пород, насыщенных $1M$ KCl, определяли в термостатируемой ячейке при 25°C . Для измерений использовали платиновые электроды, покрытые слоем платиновой черни, в виде тонких дисков с поверхностью, эквивалентной поперечному сечению мембраны. Сопротивление измеряли мостом переменного тока P5010 на частоте 1000 Гц. Точность измерения составила $\pm 5\%$.

Предполагая, что фактор электропроводности определяется чисто геометрическими причинами, и используя простейшее представление капилляров пористой среды в виде множества параллельных микротрещин, легко рассчитать дополнительный к δ_s параметр, также характеризующий среднюю полуширину микротрещин

$$\delta_F = \sqrt{\frac{3K}{F}}. \quad (8)$$

Из исходных и разуплотненных пород изготавливали полированные шлифы, поверхность которых напыляли в вакууме золотом или углеродом. В отраженном свете на универсальном оптическом микроскопе Nu-2E исследовали структуру разуплотненных образцов, проводили статистический подсчет микротрещин с учетом их генетического типа (трещины по границам зерен, по спайности, оперяющие и сопряженные, секущие) и ширины раскрытия. Количественный минеральный состав, средний размер зерен и дисперсию размера определяли на интеграционном столике. Контроль за отсутствием фазовых превращений и вторичных продуктов осуществляли в прозрачных шлифах, иммерсионных препаратах, а также рентгенометрически.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

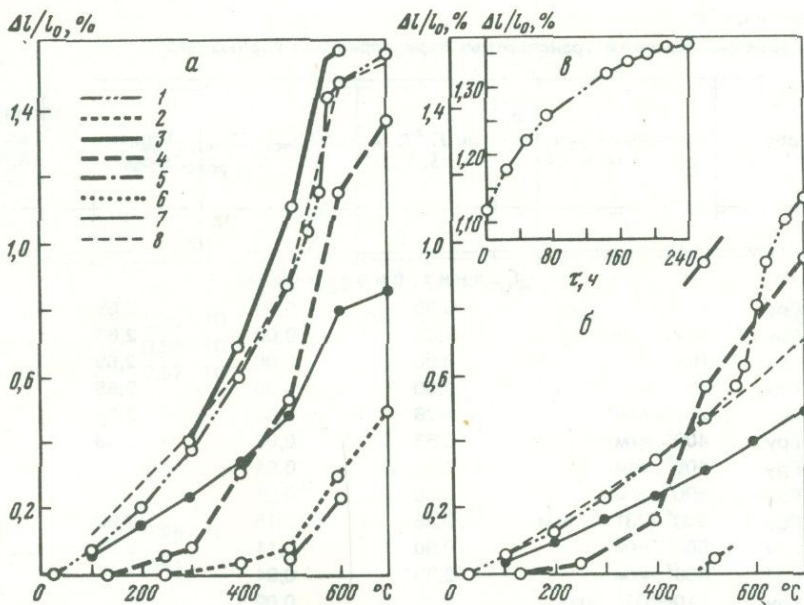
Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Из данных таблицы следует, что эффект терморазуплотнения имеет общий характер. При этом закономерности изучаемого процесса и сопровождающих его явлений весьма схожи для большой группы распространенных горных пород кислого и среднего состава. Аналогичное поведение обнаружили мраморы различной зернистости. В дальнейшем наиболее детально нами были исследованы биотитовый гранит и белый мрамор. Эти горные породы позволяют достаточно отчетливо выявить чисто физическую сторону процесса терморазуплотнения. Горные породы основного состава, как правило, обнаруживают более сложную картину поведения, где физика процесса, очевидно, тесно переплетается с явлениями химического характера. Далее мы рассмотрим основные особенности разуплотнения различных горных пород, следуя схеме рис. 1.

Тепловое расширение горных пород

Интрузивные горные породы. Экспериментальные исследования показали, что для изученных интрузивных пород характерно изотропное тепловое расширение.

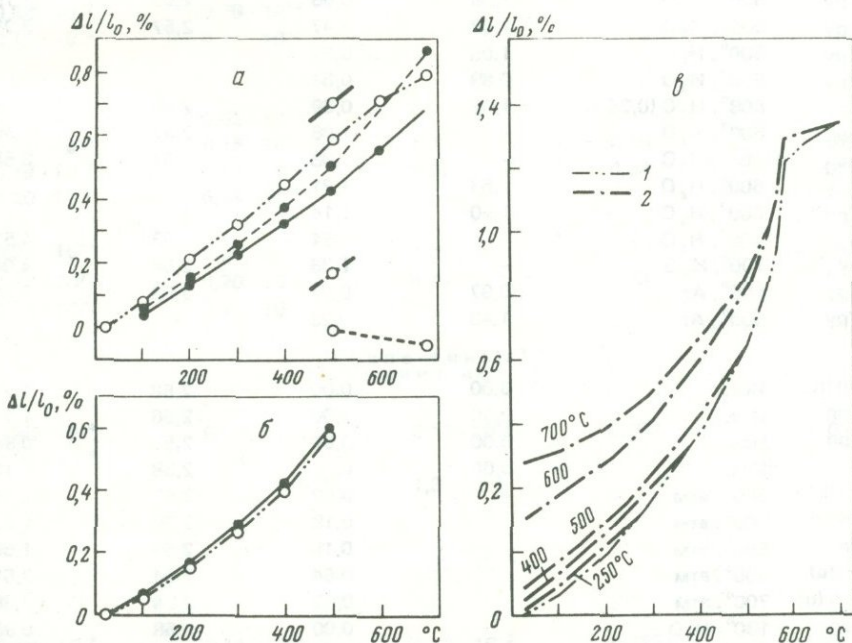
Температурные деформации образцов различных горных пород, показанные на рисунках, в случае нагрева в атмосферных условиях относятся к моменту выхода на данную температуру. В случае нагрева в условиях всестороннего давления $P = 1$ кбар нанесенные величины деформаций отвечают максимальным значениям деформаций одного термоцикла с выдержкой в течение 20 ч при данной температуре. На рисунках также нанесены значения остаточных деформаций после одного термоцикла в различных условиях с выдержкой в течение 20 ч при данной температуре.

Температурные зависимости тепловых деформаций биотитового гранита в различных условиях показаны на рис. 2, а, 3, в. В этом случае величина относительного удлинения (температурной деформации) при нагреве в атмосферных условиях



Р и с. 2. Тепловое расширение горных пород в различных условиях

a — новоукраинского гранита; *б* — габбро-долерита; *в* — кинетическая зависимость температурной деформации габбро-долерита при $T = 700^\circ\text{C}$; 1 — относительное удлинение (температурная деформация) при нагреве в атмосферных условиях; 2 — остаточная деформация после одного термоцикла в атмосферных условиях; 3 — температурная деформация при гидротермальном нагреве; 4 — остаточная деформация после одного гидротермального цикла; 5 — остаточная деформация после одного термоцикла при $P_{\text{Ar}} = 1$ кбар; 6 — остаточная деформация после одного термоцикла при $P_{\text{CO}_2} = 1$ кбар; 7 — теоретическая кривая среднеминерального теплового расширения; 8 — теоретическая кривая теплового расширения горной породы. Указанные условные обозначения остаются в силе для истинных и остаточных параметров на рис. 2—6, если не оговорено особо



Р и с. 3. Тепловое расширение горнблендита, магнетита и гранита

a — горнблендита в различных условиях; *б* — поликристаллического магнетита при нагреве в атмосферных условиях; *в* — температурные деформации новоукраинского гранита в течение одного термоцикла в атмосферных условиях при различных температурах при выдержке в течение 20 ч; 1 — дилатометрическая кривая нагрева; 2 — дилатометрическая кривая охлаждения

Таблица 2

Тепловое расширение и транспортные характеристики горных пород

| № обр. | Условия нагрева | $\frac{\Delta l}{l_0}$ при $T, ^\circ\text{C}$, % | $\Delta l/l_0(\text{осст.})$, % | Плотность, г/см ³ | Пористость эффективная α , % |
|-------------------|---------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Гранит биотитовый | | | | | |
| 16-Гру | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,65 | 0,34 |
| 19-Гру | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,65 | |
| 21-Гру | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,65 | 0,32 |
| 15-Гру | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,65 | 0,24 |
| 27-Гру | 250°, атм | 0,28 | 0,01 | 2,64 | 0,36 |
| 28-Гру | 400°, атм | 0,58 | 0,05 | 2,63 | 0,56 |
| 63-Гру | 406°, атм | 0,60 | 0,04 | | |
| 29-Гру | 500°, атм | 0,86 | 0,08 | | |
| 17-Гру | 500° (231 ч), атм | 0,86 | 0,15 | 2,62 | 0,76 |
| 20-Гру | 508°, атм | 0,90 | 0,11 | 2,63 | 0,87 |
| 57-Гру | 500°, атм | 0,83 | 0,04 | | |
| 58-Гру | 510–516°, атм | 0,92 | 0,09 | | |
| 32-Гру | 600°, атм | 1,46 | 0,33 | 2,60 | 1,57 |
| 59-Гру | 600°, атм | 1,46 | 0,28 | | |
| 33-Гру | 700°, атм | 1,56 | 0,49 | 2,59 | 2,05 |
| 13-Гру | 130°, H ₂ O | — | 0,02 | 2,65 | 0,30 |
| 14-Гру | 250°, H ₂ O | — | 0,06 | 2,65 | 0,43 |
| 34-Гру | 300°, H ₂ O | 0,39 | 0,08 | 2,62 | 0,68 |
| 11-Гру | 385°, H ₂ O | 0,63 | 0,29 | 2,63 | 1,12 |
| 15-Гру | 400°, H ₂ O | — | 0,30 | 2,62 | 1,19 |
| 9-Гру | 490°, H ₂ O | — | 0,45 | — | 1,65 |
| 8-Гру | 500°, H ₂ O | — | 0,50 | 2,61 | 2,08 |
| 30-Гру | 500°, H ₂ O | — | 0,51 | 2,59 | 1,84 |
| 31-Гру | 500°, H ₂ O | 1,08 | 0,55 | 2,59 | 1,75 |
| 18-Гру | 500°, H ₂ O | 1,08 | 0,47 | 2,57 | 3,25 |
| 62-Гру | 500°, H ₂ O | 1,08 | 0,52 | | |
| 60-Гру | 500°, H ₂ O | 0,89 | 0,54 | | |
| 55-Гру | 508°, H ₂ O (0,25 ч) | 1,08 | 0,39 | 2,60 | 1,61 |
| 4-Гру | 600°, H ₂ O | — | 1,08 | 2,57 | 3,50 |
| 5-Гру | 600°, H ₂ O | — | 1,08 | 2,57 | 3,54 |
| 35-Гру | 600°, H ₂ O | 1,53 | 1,21 | | |
| 64-Гру | 600°, H ₂ O | 1,60 | 1,14 | | |
| 6-Гру | 700°, H ₂ O | — | 1,34 | 2,53 | 4,51 |
| 7-Гру | 700°, H ₂ O | — | 1,36 | 2,54 | 4,04 |
| 56-Гру | 508°, Ar | 0,97 | 0,07 | 2,62 | 0,52 |
| 61-Гру | 600°, Ar | 1,43 | 0,23 | | |
| Гранит-аплит | | | | | |
| 6-Грп (ц) | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,58 | 1,11 |
| 18-Грп | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,56 | 1,27 |
| 19-Грп | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,57 | 0,88 |
| 1-Грп | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,58 | 1,10 |
| 2-Грп (ц) | 300°, атм | — | 0,02 | 2,57 | 1,35 |
| 5-Грп (ц) | 500°, атм | | 0,18 | 2,56 | 1,52 |
| 2-Грп | 500°, атм | | 0,15 | 2,55 | 1,50 |
| 8-Грп (ц) | 600°, атм | | 0,54 | 2,54 | 2,51 |
| 11-Грп (ц) | 700°, атм | | 0,52 | 2,54 | 2,38 |
| 15-Грп | 130°, H ₂ O | | 0,00 | 2,58 | 0,98 |
| 7-Грп (ц) | 200°, H ₂ O | | 0,04 | 2,58 | 1,06 |

Примечание. В колонках 4–11 приведены параметры горных пород в исходном состоянии и после нагрева в различных условиях. В скобках указано время выдержки образца при данной температуре, если это время отличается от стандартного (20 ч); (ц) — цилиндрический образец; $A \rightarrow B$ — изменение тепловой деформации образца в течение времени выдержки от A до B ; max, min — максимальное и минимальное значения деформации в случае анизотропного тепло-

| Удельная электропроводность горной породы к (в 1M KCl), Ом ⁻¹ · см ⁻¹ | Фактор электропроводности F | K ⁰ , мД | δ _S , мкм | δ _F , мкм |
|---|-----------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Гранит биотитовый | | | | |
| 0,95 · 10 ⁻⁵ | 0,85 · 10 ⁻⁴ | 0,15 · 10 ⁻⁵ | 0,004 | 0,007 |
| 0,90 · 10 ⁻⁵ | 0,80 · 10 ⁻⁴ | | | |
| 0,64 · 10 ⁻⁵ | 0,57 · 10 ⁻⁴ | | | |
| 0,28 · 10 ⁻³ | 0,25 · 10 ⁻² | | | |
| 0,23 · 10 ⁻³ | 0,21 · 10 ⁻² | | | |
| 0,18 · 10 ⁻³ | 0,16 · 10 ⁻² | | | |
| 0,67 · 10 ⁻³ | 0,60 · 10 ⁻² | | | |
| 0,98 · 10 ⁻³ | 0,88 · 10 ⁻² | | | |
| 0,12 · 10 ⁻⁴ | 0,11 · 10 ⁻³ | 0,14 · 10 ⁻⁵ | 0,004 | 0,006 |
| 0,66 · 10 ⁻⁴ | 0,59 · 10 ⁻³ | 0,21 · 10 ⁻³ | 0,03 | 0,03 |
| 0,17 · 10 ⁻³ | 0,15 · 10 ⁻² | | | |
| 0,48 · 10 ⁻³ | 0,43 · 10 ⁻² | | | |
| 0,48 · 10 ⁻³ | 0,43 · 10 ⁻² | 0,47 · 10 ⁻¹ | 0,17 | 0,18 |
| 0,72 · 10 ⁻³ | 0,64 · 10 ⁻² | 0,59 · 10 ⁻¹ | 0,12 | 0,17 |
| 0,79 · 10 ⁻³ | 0,71 · 10 ⁻² | 0,14 | 0,14 | 0,24 |
| 0,90 · 10 ⁻³ | 0,80 · 10 ⁻² | | | |
| 0,88 · 10 ⁻³ | 0,79 · 10 ⁻² | | | |
| 0,12 · 10 ⁻² | 0,11 · 10 ⁻¹ | | | |
| 0,69 · 10 ⁻³ | 0,62 · 10 ⁻² | | | |
| 0,17 · 10 ⁻² | 0,15 · 10 ⁻¹ | 1,63 | 0,16 | 0,57 |
| 0,19 · 10 ⁻² | 0,17 · 10 ⁻¹ | 1,77 | 0,39 | 0,56 |
| 0,20 · 10 ⁻² | 0,18 · 10 ⁻¹ | | | |
| 0,23 · 10 ⁻² | 0,21 · 10 ⁻¹ | 1,75 | 0,28 | 0,50 |
| 0,22 · 10 ⁻² | 0,20 · 10 ⁻¹ | 4,14 | 0,33 | 0,79 |
| 0,13 · 10 ⁻³ | 0,12 · 10 ⁻² | | | |
| Гранит-аплит | | | | |
| 0,98 · 10 ⁻⁴ | 0,88 · 10 ⁻³ | 0,14 · 10 ⁻² | 0,058 | 0,089 |
| 0,76 · 10 ⁻⁴ | 0,68 · 10 ⁻³ | 1,3 · 10 ⁻⁴ | | |
| | | 0,23 · 10 ⁻² | | |
| 0,12 · 10 ⁻³ | 0,11 · 10 ⁻² | 0,13 · 10 ⁻² | 0,058 | 0,060 |

вого расширения мембраны горной породы; ср — среднее значение остаточной деформации при анизотропном тепловом расширении; атм — термоцикл в атмосферных условиях; H₂O — термоцикл при P_{H₂O} = 1 кбар; CO₂ — термоцикл при P_{CO₂} = 1 кбар; Ag — термоцикл при P_{Ag} = 1 кбар.

Таблица 2 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|------------------------|-----------|-------|------|------|
| Гранит-аплит | | | | | |
| 6-Грп | 250°, H ₂ O | | 0,06 | 2,57 | 2,00 |
| 16-Грп | 250°, H ₂ O | | 0,04 | 2,57 | 1,41 |
| 1-Грп (ц) | 300°, H ₂ O | | 0,06 | 2,57 | 1,23 |
| 3-Грп (ц) | 400°, H ₂ O | | 0,16 | 2,56 | 1,61 |
| 17-Грп | 400°, H ₂ O | | 0,25 | 2,55 | 1,69 |
| 4-Грп (ц) | 500°, H ₂ O | | 0,44 | 2,54 | 2,35 |
| 1-Грп | 500°, H ₂ O | | 0,45 | 2,54 | 2,40 |
| 9-Грп | 500°, H ₂ O | | 0,32 | 2,57 | 2,04 |
| 5-Грп | 500°, H ₂ O | | 0,38 | 2,55 | 2,80 |
| 9-Грп (ц) | 600°, H ₂ O | | 1,14 | 2,48 | 4,60 |
| 8-Грп | 600°, H ₂ O | | 0,78 | 2,51 | 3,23 |
| 14-Грп-(ц) | 700°, H ₂ O | | 1,19 | 2,50 | 3,83 |
| 7-Грп | 700°, H ₂ O | | 1,32 | 2,50 | 3,82 |
| 10-Грп (ц) | 500°, CO ₂ | | 0,10 | 2,58 | 1,10 |
| 12-Грп (ц) | 700°, CO ₂ | | 0,53 | 2,54 | 2,39 |
| Гранодиорит | | | | | |
| 1-Грд (ц) | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,68 | 0,80 |
| 1-Грд | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,68 | 0,68 |
| 1-Грд (ц) | 500°, атм | | 0,16 | 2,67 | 1,25 |
| 1-Грд (ц) * | 700°, атм | | 3,79 | 2,44 | 9,57 |
| 2-Грд (ц) | 500°, H ₂ O | — | 0,28 | 2,66 | 1,72 |
| 1-Грд | 500°, H ₂ O | — | 0,35 | 2,66 | 1,70 |
| 3-Грд (ц) | 700°, H ₂ O | — | 1,31 | 2,59 | 4,23 |
| Диорит | | | | | |
| 1-Дрт (ц) | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,80 | 2,32 |
| 1-Дрт | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,81 | 2,10 |
| 1-Дрт (ц) | 500°, атм | — | 0,00 | 2,80 | 1,97 |
| 1-Дрт (ц) | 700°, атм | — | 0,38 | 2,77 | 3,37 |
| 2-Дрт (ц) | 500°, H ₂ O | — | 0,32 | 2,78 | 2,42 |
| 1-Дрт | 500°, H ₂ O | — | 0,29 | 2,78 | 2,40 |
| 3-Дрт (ц) | 700°, H ₂ O | — | 0,82 | 2,74 | 3,28 |
| Габбро-долерит | | | | | |
| 4-Габ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,98 | 1,00 |
| 5-Габ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,99 | 1,00 |
| 6-Габ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,99 | 0,58 |
| 13-Габ | Исх. | 0,00 | 0,00 | | |
| 15-Габ | Исх. | 0,00 | 0,00 | | |
| 14-Габ | 520°, атм | 0,50 | 0,05 | | |
| 12-Габ | 700°, атм (238ч) | 1,12→1,36 | 0,96 | | |
| 5-Габ | 130°, H ₂ O | | 0,00 | 2,99 | 0,89 |
| 2-Габ | 250°, H ₂ O | | 0,03 | 2,98 | 1,20 |
| 10-Габ | 400°, H ₂ O | | 0,16 | 2,97 | 1,10 |
| 1-Габ | 500°, H ₂ O | | 0,35 | 2,89 | 4,9 |
| 9-Габ | 500°, H ₂ O | | 0,34 | 2,97 | 1,7 |
| 11-Габ | 500°, H ₂ O | 1,00 | 0,56 | | |
| 7-Габ | 725°, H ₂ O | | 0,94 | 2,87 | 4,70 |
| 4-Габ | 700°, H ₂ O | | | 2,86 | 3,92 |
| Горнблендит | | | | | |
| 1-Гбд | 500°, атм | 0,58→0,54 | —0,03 | 3,00 | |
| 2-Гбд | 500°, атм | 0,61 | 0,00 | 2,99 | |
| 4-Гбд | 700°, атм | 0,80→0,61 | —0,06 | 3,01 | |
| 3-Гбд | 500°, H ₂ O | 0,71 | 0,17 | 2,98 | |

*Вторичный нагрев (первый до 500°С). Высокие значения пористости и $\Delta l/l_0$ (ост.) обусловлены развитием интенсивного трещинообразования.

| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|----------------------|----------------------|----------------------|--------|--------|
| Гранит-аплит | | | | |
| $0,31 \cdot 10^{-3}$ | $0,28 \cdot 10^{-2}$ | $0,87 \cdot 10^{-2}$ | 0,079 | 0,097 |
| $0,25 \cdot 10^{-3}$ | $0,22 \cdot 10^{-2}$ | $0,74 \cdot 10^{-2}$ | 0,113 | 0,100 |
| $0,44 \cdot 10^{-3}$ | $0,39 \cdot 10^{-2}$ | $0,24 \cdot 10^{-1}$ | 0,119 | 0,136 |
| $0,72 \cdot 10^{-3}$ | $0,64 \cdot 10^{-2}$ | $0,5 \cdot 10^{-1}$ | 0,147 | 0,25 |
| $0,95 \cdot 10^{-3}$ | $0,85 \cdot 10^{-2}$ | 0,13 | 0,206 | 0,23 |
| $0,15 \cdot 10^{-2}$ | $0,13 \cdot 10^{-1}$ | 0,15 | 0,183 | 0,45 |
| $0,11 \cdot 10^{-2}$ | $0,98 \cdot 10^{-2}$ | 0,88 | 0,545 | 1,16 |
| Гранодиорит | | | | |
| | | $0,15 \cdot 10^{-2}$ | | |
| | | $0,9 \cdot 10^{-1}$ | | |
| Диорит | | | | |
| | | 10^{-7} | | |
| | | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | | |
| Габбро-долерит | | | | |
| | | $0,48 \cdot 10^{-6}$ | 0,0094 | |
| $0,96 \cdot 10^{-5}$ | $0,86 \cdot 10^{-5}$ | | | |
| $0,17 \cdot 10^{-4}$ | $0,15 \cdot 10^{-3}$ | | | |
| $0,76 \cdot 10^{-4}$ | $0,68 \cdot 10^{-3}$ | | | |
| $0,21 \cdot 10^{-4}$ | $0,19 \cdot 10^{-3}$ | $0,11 \cdot 10^{-5}$ | 0,017 | 0,0042 |
| $0,45 \cdot 10^{-4}$ | $0,40 \cdot 10^{-3}$ | $0,19 \cdot 10^{-4}$ | 0,016 | 0,012 |
| $0,18 \cdot 10^{-3}$ | $0,16 \cdot 10^{-2}$ | $0,70 \cdot 10^{-3}$ | 0,051 | 0,036 |
| $0,46 \cdot 10^{-3}$ | $0,41 \cdot 10^{-2}$ | $0,16 \cdot 10^{-2}$ | 0,055 | 0,034 |
| $0,45 \cdot 10^{-3}$ | $0,40 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| $0,13 \cdot 10^{-2}$ | $0,12 \cdot 10^{-1}$ | | | |
| $0,59 \cdot 10^{-3}$ | $0,52 \cdot 10^{-2}$ | $0,34 \cdot 10^{-1}$ | 0,097 | 0,140 |
| Горнблендит | | | | |

Таблица 2 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------------|------------------------------|-------------|------------|------|-------|
| Андезито-дацитовый порфирит | | | | | |
| 1-Адз (ц) | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,51 | 6,71 |
| 1-Адз | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,51 | 6,70 |
| 1-Адз (ц) | 500°, атм | | 0,06 | 2,51 | 6,57 |
| 1-Адз (ц) | 700°, атм | | 0,50 | 2,42 | 10,05 |
| 2-Адз (ц) | 500°, H ₂ O | | 0,34 | 2,43 | 9,62 |
| 1-Адз | 500°, H ₂ O | | 0,29 | 2,43 | 9,60 |
| 3-Адз (ц) | 700°, H ₂ O | | 0,86 | 2,36 | 12,32 |
| Базальт оливинный | | | | | |
| 12-Баз (ц) | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,71 | 4,5 |
| 1-Баз | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,71 | 4,5 |
| 3-Баз (ц) | 300°, атм | | 0,00 | 2,71 | 4,5 |
| 7-Баз (ц) | 500°, атм | | 0,00 | 2,71 | 4,5 |
| 6-Баз (ц) | 600°, атм | | 0,00 | 2,71 | 4,5 |
| 2-Баз (ц) | 300°, H ₂ O | | 0,18 | 2,71 | 4,5 |
| 3-Баз (ц) | 340°, H ₂ O | | 2,56 | 2,51 | 11,6 |
| 10-Баз (ц) | 350°, H ₂ O (70ч) | | 10,2 | 2,05 | 27,7 |
| 8-Баз (ц) | 400°, H ₂ O | | 9,1 | 2,11 | 25,6 |
| 11-Баз (ц) | 450°, H ₂ O (70ч) | | 10,6 | 1,99 | 30,0 |
| 4-Баз (ц) | 500°, H ₂ O | | 9,3 | 2,08 | 26,9 |
| 1-Баз | 500°, H ₂ O | | 8,8 | 2,09 | 26,5 |
| 1-Баз (ц) | 600°, H ₂ O | | 4,9 | 2,32 | 18,3 |
| 5-Баз (ц) | 500°, CO ₂ | | 0,00 | 2,71 | 4,5 |
| 6-Баз (ц) | 600°, CO ₂ | | 0,00 | 2,71 | 4,5 |
| Диабаз | | | | | |
| 1-Дбз | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,89 | |
| 6-Дбз | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,85 | |
| 1-Дбз | 300°, атм | 0,20 → 0,18 | -0,04 | 2,88 | |
| 2-Дбз | 500°, атм | min | min - 0,02 | 2,80 | |
| | | 0,45 → 0,37 | max 0,11 | | |
| 4-Дбз | 515°, атм | 0,39 | min - 0,02 | 2,79 | |
| | | | max 0,07 | | |
| 3-Дбз | 700°, атм | min | min 0,11 | 2,69 | |
| | | 0,71 → 0,65 | max 0,45 | | |
| 11-Дбз | 600°, атм | 0,86 | min 0,04 | 2,84 | |
| | | | max 0,21 | | |
| 5-Дбз | 500°, H ₂ O | max | min 0,14 | 2,82 | |
| | | 0,86 | max 0,29 | | |
| 8-Дбз | 620°, H ₂ O | 1,04 | min 0,46 | 2,71 | |
| | | | max 1,00 | | |
| Мрамор белый среднезернистый | | | | | |
| 1-МрБ (ц) | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 0,40 |
| 1-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 0,40 |
| 3-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 0,36 |
| 14-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,69 | 0,56 |
| 27-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,69 | 0,59 |
| 28-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 0,33 |
| 21-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 0,46 |
| 38-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,69 | 0,44 |
| 39-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,71 | 0,47 |
| 10-МрБ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 0,47 |
| 10-МрБ (ц) | 300°, атм | | 0,10 | 2,70 | 0,48 |
| 14-МрБ | 300°, атм | 0,21 | min 0,07 | | |
| | | | max 0,14 | | |
| 9-МрБ (ц) | 400°, атм | | 0,20 | 2,69 | 0,97 |
| 1-МрБ (ц) | 500°, атм | | 0,54 | 2,66 | 1,92 |
| 27-МрБ | 500°, атм (47ч) | min | min 0,43 | | |
| | | 0,56 → 0,60 | max 0,59 | | |

| | | | | |
|---|---|---|----|----|
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|----|----|

Андезито-дацитовый порфирит

1,3 · 10⁻³

1,4 · 10⁻³

Базальт оливинный

1,5 · 10⁻²

3 · 10³

Диабаз

Мрамор белый среднезернистый

| | | | | | |
|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------|-------|-------|
| | | 0,18 · 10 ⁻³ | 0,39 · 10 ⁻⁴ | 0,018 | 0,026 |
| 0,20 · 10 ⁻⁴ | | 0,44 · 10 ⁻³ | 0,81 · 10 ⁻³ | 0,065 | 0,074 |
| 0,49 · 10 ⁻⁴ | | 0,50 · 10 ⁻³ | 0,48 · 10 ⁻³ | 0,025 | 0,054 |
| 0,56 · 10 ⁻⁴ | | 0,40 · 10 ⁻³ | 0,3 · 10 ⁻² | 0,065 | 0,15 |
| 0,45 · 10 ⁻⁴ | | 0,38 · 10 ⁻³ | | | |
| 0,42 · 10 ⁻⁴ | | 0,54 · 10 ⁻³ | | | |
| 0,60 · 10 ⁻⁴ | | 0,63 · 10 ⁻³ | | | |
| 0,70 · 10 ⁻⁴ | | | | | |
| | | | 0,5 · 10 ⁻³ | | |

Таблица 2 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------|----------------------|------|------|
| Мрамор белый среднезернистый | | | | | |
| 28-МрБ | 500°, атм (0,75ч) | 0,88 | min 0,31 max 0,39 | | |
| 21-МрБ | 500°, атм | max 0,96 | min 0,45 max 0,55 | 2,65 | 2,00 |
| 2-МрБ (ц) | 600°, атм | | 1,20 | 2,62 | 3,49 |
| 15-МрБ | 700°, атм | 2,56 → 2,13 | 1,77 | | |
| 16-МрБ | 130°, H ₂ O | | 0,00 | 2,70 | 0,65 |
| 26-МрБ | 130°, H ₂ O | | 0,04 | 2,70 | 0,50 |
| 14-МрБ (ц) | 175°, H ₂ O | | 0,12 | 2,70 | 0,61 |
| 13-МрБ (ц) | 200°, H ₂ O | | 0,18 | 2,69 | 0,78 |
| 17-МрБ | 265°, H ₂ O | | ср 0,17 | 2,68 | 1,10 |
| 29-МрБ | 250°, H ₂ O | | ср 0,15 | 2,69 | 0,90 |
| 11-МрБ (ц) | 300°, H ₂ O | | 0,30 | 2,68 | 1,29 |
| 35-МрБ | 300°, H ₂ O | 0,36 | ср 0,22 | | |
| 6-МрБ (ц) | 400°, H ₂ O | | 0,42 | 2,67 | 1,59 |
| 18-МрБ | 410°, H ₂ O | | 0,35 | 2,66 | 1,75 |
| 7-МрБ (ц) | 500°, H ₂ O | | 0,64 | | 2,13 |
| 19-МрБ | 500°, H ₂ O | | min 0,43 max 0,71 | | 1,95 |
| 2-МрБ | 500°, H ₂ O | | min 0,55 max 0,79 | 2,64 | |
| 25-МрБ | 500°, H ₂ O | | min 0,29 max 0,61 | | 1,90 |
| 7-МрБ | 500°, H ₂ O | | min 0,50 max 0,64 | 2,66 | 2,30 |
| 36-МрБ | 500°, H ₂ O | max 0,75 | min 0,49 max 0,65 | | |
| 37-МрБ | 500 (520)°, H ₂ O | max 0,89 | min 0,46 max 0,80 | 2,65 | 2,36 |
| 38-МрБ | 500°, H ₂ O | max 0,75 | min 0,48 max 0,60 | | |
| 39-МрБ | 500°, H ₂ O | max 0,89 | min 0,50 max 0,59 | | |
| 5-МрБ (ц) | 600°, H ₂ O | | 0,95 | 2,63 | 3,24 |
| 24-МрБ | 600°, H ₂ O | | min 0,71 max 1,02 | 2,63 | 3,2 |
| 9-МрБ | 600°, H ₂ O | | min 0,76 max 1,18 | 2,62 | 3,10 |
| 23-МрБ | 725°, H ₂ O | | min 1,20 max 1,57 | 2,58 | 4,50 |
| 20-МрБ | 700°, H ₂ O | | min 1,04 max 1,57 | 2,60 | 4,40 |
| 12-МрБ (ц) | 300°, CO ₂ | | 0,12 | 2,70 | 0,51 |
| 8-МрБ (ц) | 500°, CO ₂ | | 0,40 | 2,68 | 1,34 |
| 15-МрБ (ц) | 600°, CO ₂ | | 0,86 | 2,65 | 2,42 |
| Мрамор темно-серый тонкозернистый | | | | | |
| 1-МрТ (ц) | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,73 | 0,21 |
| 1-МрТ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,73 | 0,20 |
| 4-МрТ | Исх. | 0,00 | 0,00 | 2,73 | 0,26 |
| 1-МрТ (ц) | 340°, атм | | 0,16 | | 0,89 |
| 2-МрТ | 500°, атм | | 0,40 | 2,69 | 1,60 |
| 1-МрТ (ц) | 600°, атм | | 0,76 | 2,65 | 3,21 |
| 3-МрТ (ц) | 340°, H ₂ O | | 0,53 | 2,68 | 2,20 |
| 2-МрТ (ц) | 500°, H ₂ O | | 0,81 | 2,64 | 3,63 |
| 3-МрТ | 500°, H ₂ O | | 0,84 | 2,63 | 3,60 |

| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|----|----|
|---|---|---|----|----|

Мрамор белый среднезернистый

| | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|-------|-------|
| $0,87 \cdot 10^{-3}$ | $0,78 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| $0,70 \cdot 10^{-4}$ | $0,63 \cdot 10^{-3}$ | $0,33 \cdot 10^{-3}$ | 0,048 | 0,040 |
| $0,33 \cdot 10^{-3}$ | $0,30 \cdot 10^{-3}$ | $0,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,036 | 0,055 |
| $0,34 \cdot 10^{-3}$ | $0,30 \cdot 10^{-2}$ | $0,26 \cdot 10^{-1}$ | 0,104 | 0,171 |
| $0,21 \cdot 10^{-3}$ | $0,19 \cdot 10^{-2}$ | $0,15 \cdot 10^{-1}$ | 0,13 | 0,154 |
| $0,59 \cdot 10^{-3}$ | $0,53 \cdot 10^{-2}$ | 0,20 | 0,24 | 0,34 |
| $0,85 \cdot 10^{-3}$ | $0,76 \cdot 10^{-2}$ | 0,39 | 0,23 | 0,37 |
| $0,54 \cdot 10^{-3}$ | $0,48 \cdot 10^{-2}$ | 0,13 | | 0,29 |

$0,1 \cdot 10^{-2}$ $0,89 \cdot 10^{-2}$

| | | | | |
|----------------------|----------------------|------|------|------|
| $0,16 \cdot 10^{-2}$ | $0,14 \cdot 10^{-1}$ | 1,9 | 0,37 | 0,64 |
| | | 0,78 | 0,34 | |
| | | 2,7 | | |

Мрамор темно-серый тонкозернистый

$1,3 \cdot 10^{-6}$

$2,4 \cdot 10^{-3}$

$1,2 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|------------------------|------|------|------|------|
| Гранатовый скарн | | | | | |
| 2-Гт | Исх. | 0,00 | 0,00 | 3,46 | 1,85 |
| 3-Гт | Исх. | 0,00 | 0,00 | 3,47 | 1,69 |
| 1-Гт | 500°, Н ₂ O | | 0,01 | 3,37 | 4,21 |
| Магнетитовая руда (Дашкесан) | | | | | |
| 1-Мг | Исх. | 0,00 | 0,00 | 3,80 | |
| 1-Мг | 500°, Н ₂ O | | 0,09 | 3,78 | 2,19 |
| Магнетитовая руда (Темир-Тай) | | | | | |
| 3-Мгн | Исх. | 0,00 | 0,00 | 4,96 | |
| 4-Мгн | Исх. | 0,00 | 0,00 | 4,96 | |
| 6-Мгн | Исх. | 0,00 | 0,00 | 4,92 | |
| 3-Мгн | 515°, атм | 0,72 | 0,00 | 4,96 | |
| 6-Мгн | 500°, атм (212 ч) | 0,59 | 0,00 | 4,92 | |
| 4-Мгн | 515°, Н ₂ O | 0,74 | 0,10 | 4,94 | |

не зависит от времени выдержки при данной температуре. Однако величина остаточной деформации несколько возрастает с увеличением времени выдержки. Так, выдержка образца гранита в течение 231 ч при 500°С увеличила остаточную деформацию в 1,8 раза по сравнению с выдержкой в течение 20 ч. Общее поведение гранита при нагреве в атмосферных условиях хорошо иллюстрирует рис. 3, в, на котором представлены dilatометрические кривые нагревания и охлаждения одного термоцикла для образцов с различной температурой при выдержке в течение 20 ч. Для новоукраинского гранита до 250°С остаточные деформации после одного термоцикла в атмосферных условиях отсутствуют, при этом ход прямой и обратной dilatометрических кривых практически совпадает (см. рис. 3, в).

Часть опытов по тепловому расширению гранита была проведена в атмосфере аргона ($P_{Ar} = 1$ кбар). Как показали измерения, всестороннее гидростатическое давление инертного газа в пределах точности прибора не оказывает влияния на истинные величины теплового расширения неизолированного образца гранита. Остаточные деформации при этом несколько снижаются по сравнению с нагревом в атмосферных условиях (см. рис. 2, а).

Выдержка образцов новоукраинского гранита в течение 20 ч в гидротермальных условиях приводит к возрастанию истинных и остаточных температурных деформаций по сравнению с нагревом в атмосферных условиях. При этом особенно сильному влиянию подвержены остаточные деформации (см. рис. 2, а). Выдержка образца гранита в гидротермальных условиях при 500°С в течение 0,25 ч не привела к снижению максимальной величины истинного расширения, однако величина остаточной деформации снизилась на 25%.

По качественному характеру температурной зависимости остаточной деформации гранит-аплит и диорит мало отличаются от биотитового гранита (см. табл. 2). Несколько отличное качественное поведение среди кварцсодержащих пород показывает гранодиорит. После термоцикла в атмосферных условиях с выдержкой в течение 20 ч при 700°С образцы этой горной породы покрываются сетью трещин, различимых невооруженным глазом, и характеризуются крайне высокими значениями остаточных деформаций. Аналогичный термоцикл при $P_{H_2O} = 1$ кбар не вызывает подобного эффекта (см. табл. 2). При нагреве в атмосферных условиях для габбро-долерита можно выделить две характерные области. До 560°С величина истинного теплового расширения возрастает по плавной кривой, дальнейший нагрев до 560–700°С приводит к резкому возрастанию темпа теплового расширения и соответственно к изменению характера dilatометрической кривой (см. рис. 2, б). При длительной выдержке ($T = 700°С$) наблюдается постепенное приращение удлинения образца. Кинетика процесса отражена на рис. 2, в. Кинетическая зависимость неплохо описывается соотношением

$$(l - l_{700^{\circ}C}^0)^2 = K_D \tau, \quad (9)$$

где $l_{700^{\circ}C}^0$ — длина образца в момент выхода на 700°С; τ — продолжительность выдержки при 700°С; l — длина образца в момент τ . Соотношение (9) справедливо до значений $\tau = 190$ ч, $K_D = 0,63 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Соотношение (9) косвенно указы-

| | | | | |
|---|---|---|----|----|
| 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|----|----|

Гранатовый скарн

Магнетитовая руда (Дашкесан)

Магнетитовая руда (Темир-Тау)

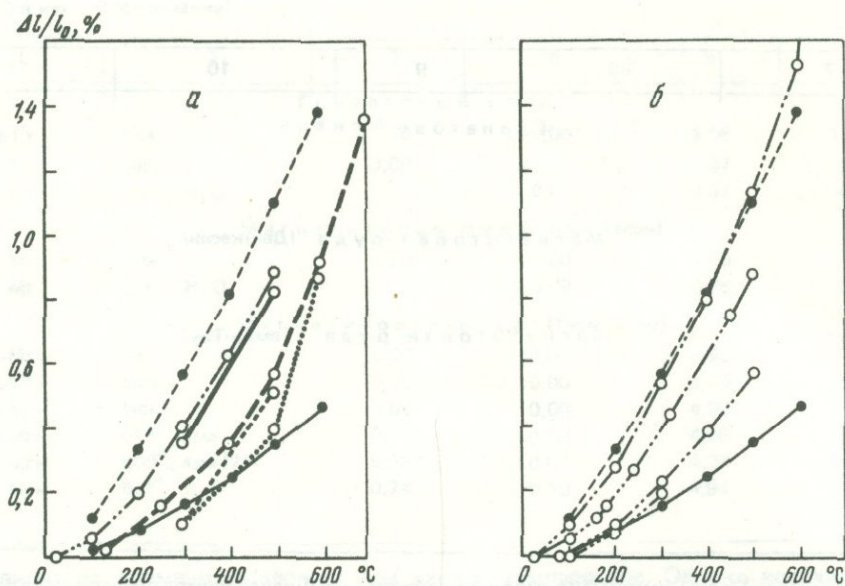
вает на возможность диффузионного характера процесса, приводящего к временному росту размеров образца. Данные о тепловом расширении габбро-долерита в гидротермальных условиях при 500°C устанавливают существенное возрастание истинного относительного удлинения (примерно в 2 раза) по сравнению с нагревом в атмосферных условиях. Остаточные деформации после гидротермального нагрева многократно превосходят соответствующие значения при нагреве в атмосферных условиях, а в области 500°C даже превышают значения истинных температурных деформаций нагрева в атмосферных условиях (см. рис. 2, б).

Результаты экспериментов по тепловому расширению горнблендита представлены на рис. 3, а. Величина относительного удлинения при гидротермальном нагреве (500°C) превышает соответствующее значение при нагреве в атмосферных условиях в 1,2 раза, величина остаточного относительного удлинения после гидротермального цикла равна 0,17%, в то время как соответствующее значение для термоцикла в атмосферных условиях близко к нулю. Наиболее удивительной чертой теплового расширения в атмосферных условиях этой горной породы является сокращение истинной величины относительного удлинения с течением времени выдержки при данной температуре. Так, при нагреве в атмосферных условиях выдержка в течение 258 ч при 500°C приводит к уменьшению величины истинного относительного удлинения на 16%, при этом остаточная деформация после этой выдержки оказалась равной $-0,03\%$. Аналогично остаточные деформации после одного термоцикла при выдержке в течение 20 ч в атмосферных условиях оказываются отрицательными в интервале $500-700^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 3, а).

Эффузивные горные породы. Тепловое расширение андезито-дацитового порфирита (см. табл. 2) с качественной стороны не имеет существенных отличий от ранее описанного для кварцсодержащих интрузивных пород. Более сложным оказалось поведение основных эффузивов. Так, диабаз характеризуется высокой степенью анизотропии в температурной области $500-700^{\circ}\text{C}$. При температурах до 500°C эта горная порода имеет направления с отрицательными остаточными деформациями.

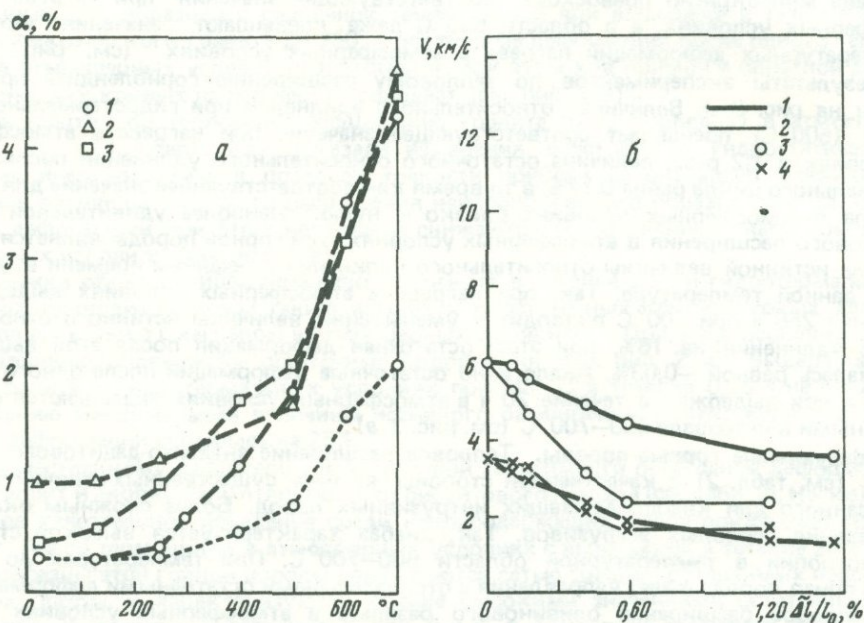
Тепловое расширение оливинного базальта в атмосферных условиях вплоть до температур выдержки 700°C не приводит к появлению остаточных деформаций. В противоположность этому гидротермальные термоциклы при температурах выдержки выше 300°C сопровождаются крайне высокими значениями остаточных деформаций. В температурном интервале $450-500^{\circ}\text{C}$ остаточные деформации максимальны и составляют 10% (!) (см. табл. 2).

Метаморфизованные осадочные породы. Обобщенные результаты теплового расширения в атмосферных и гидротермальных условиях по образцам белого мрамора представлены на рис. 4. Белый мрамор характеризуется ярко выраженной анизотропией теплового расширения. Дилатометрические кривые нагрева в атмосферных условиях, соответствующие тепловому расширению по различным направлениям в белом мраморе, показаны на рис. 4, б. Величины температурных деформаций при гидротермальном нагреве близки к соответствующим по направлению деформациям нагрева в атмосферных условиях (см. рис. 4, а). Остаточные деформации образцов после нагрева в атмосферных и гидротермальных условиях также анизотропны.



Р и с. 4. Тепловое расширение белого мрамора

a — в различных условиях ; *b* — анизотропия теплового расширения белого мрамора при нагреве в атмосферных условиях



Р и с. 5. Остаточная пористость и скорости ультразвуковых волн

a — температурные зависимости остаточной пористости для различных горных пород: 1 — новоукраинский гранит; 2 — габбро-долерит; 3 — белый мрамор; температуре 25°C соответствуют величины исходной пористости; *b* — скорости прохождения ультразвуковых волн через новоукраинский гранит как функции $\Delta l/l_0, \%$ для сухих и водонасыщенных образцов при нормальных условиях: 1 — водонасыщенные образцы; 2 — сухие образцы; 3 — скорости прохождения продольных волн; 4 — скорости прохождения поперечных волн

На рис. 4, а приведены средние значения остаточных деформаций в различных условиях. В области температур до 500°С средние остаточные деформации после термоцикла в атмосферных условиях несколько ниже остаточных деформаций гидротермального термоцикла. Нагрев при $P_{CO_2} = 1$ кбар приводит к дополнительному снижению средних остаточных деформаций (см. рис. 4, а). Температура начала появления остаточных деформаций при нагреве в атмосферных условиях — 200°С, т.е. ниже, чем у новоукраинского гранита, что свидетельствует о меньшей прочности белого мрамора по сравнению с гранитом. При нагреве в атмосферных условиях наблюдается резкий подъем дилатометрической кривой в интервале температур 600–700°С, который объясняется разложением кальцита с выделением CO_2 . При этом мембрана белого мрамора вспучивается, диспергируется и покрывается сетью трещин.

Тепловое расширение мелкозернистого темно-серого мрамора изотропно. При этом остаточные деформации после гидротермального нагрева превышают соответствующие величины после нагрева в атмосферных условиях (см. табл. 2).

Пористость и потери веса

Анализ остаточных деформаций горных пород и соответствующих величин остаточной пористости (см. табл. 2; рис. 2–4, 5, а) приводит к приближенному эмпирическому соотношению

$$\Delta\alpha_{\text{ост}} = 3 \frac{\Delta l}{l_0(\text{ост})}, \quad (10)$$

где $\Delta\alpha_{\text{ост}} = \alpha_{\text{ост}} - \alpha_0$, $\alpha_{\text{ост}}$ — пористость образца горной породы после опыта; α_0 — исходная пористость. В случае анизотропного белого мрамора берется среднее значение $\Delta l/l_0(\text{ост})$. Заметим, что выполнение соотношения (10) свидетельствует о механической природе приращения пористости за счет образования системы микротрещин. Так как опыты при гидротермальных условиях проводили в насыщенных растворах, то эффекты растворения для большинства пород были весьма незначительны. Потери веса после одного термоцикла составляли 0,1–0,2%. Аналогичные значения потерь веса имели место и при нагреве в атмосферных условиях. Очевидно, они не могут существенно повлиять на соотношение (10). Некоторую неопределенность в соотношении (10) вносит тот факт, что часть вновь образованной пористости (системы микротрещин) может оказаться недоступной насыщению в комнатных условиях. Очень показательны в этом отношении данные об остаточной пористости диорита после гидротермального цикла (см. табл. 2).

Заметим, что габбро-долерит, андезито-дацитовый порфирит и диабаз обнаруживают более высокие значения потерь веса (0,5–3%) как при гидротермальном, так и при атмосферном термоцикле в интервале 500–700°С, что делает соотношение (10) в этом случае более приближенным. Однако большая часть вновь образованной пористости и в этом случае, несомненно, формируется за счет микротрещин. Так, для образца габбро-долерита после гидротермального нагрева с температурной выдержки 700°С 75% приращения пористости обусловлено микротрещиноватостью. Высокие значения потерь веса в данном случае предположительно обусловлены разложением кальцита из агрегата соссюрита с выделением CO_2 . Бурый соссюрит занимает примерно 75% площади плагиоклаза в шлифах исходных образцов габбро-долерита.

Скорости прохождения продольных и поперечных волн

На рис. 5, б и в табл. 3 представлены зависимости скоростей продольных V_p и поперечных V_s волн от величины $\tilde{\Delta}l/l_0$ для сухих и водонасыщенных образцов новоукраинского гранита после одного термоцикла с выдержкой в течение 20 ч в гидротермальных условиях. Величина $\tilde{\Delta}l/l_0$ определяется как

$$\tilde{\Delta}l/l_0 = 1/3\alpha + \Delta l/l_0(\text{ост}). \quad (11)$$

Применение величины $\Delta l/l_0$ означает, что мы аппроксимируем исходную пористость системой микротрещин. Последнее для исходной породы может быть верно лишь с некоторым приближением. На данное обстоятельство указывает изменение наклона кривых на рис. 5, б в области малых $\tilde{\Delta}l/l_0$. Значения при $\tilde{\Delta}l/l_0 = 0$ получены из усреднения $V_p - V_s$ данных по отдельным минералам [4] на основе объемного минерального состава новоукраинского гранита (см. табл. 1). Аналогичные законо-

Т а б л и ц а 3. Скорости ультразвуковых волн (в км/с) в исходных горных породах и после нагрева в гидротермальных условиях при $P_{H_2O} = 1$ кбар

| №обр. | $T, ^\circ C (H_2O)$ | $\Delta l/l_0, \%$ | Сухие образцы | | | |
|----------------------------|------------------------|--------------------|---------------|------------------|-------|------------------|
| | | | V_p | $\pm \Delta V_p$ | V_s | $\pm \Delta V_s$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Гранит биотитовый | | | | | | |
| 16-Гру | Исх. | 0,10 | 5,29 | 0,06 | 3,45 | 0,08 |
| 21-Гру | | | | | | |
| 13-Гру | | | | | | |
| 14-Гру | 250 | 0,16 | 4,73 | | 3,35 | |
| 15-Гру | 400 | 0,40 | 3,14 | | 2,15 | |
| 9-Гру | 500 | 0,58 | 2,43 | 0,08 | 1,66 | 0,05 |
| 8-Гру | | | | | | |
| 4-Гру | 600 | 1,18 | 2,37 | 0,04 | 1,66 | 0,04 |
| 5-Гру | | | | | | |
| 7-Гру | 700 | 1,45 | | | | |
| 6-Гру | | | | | | |
| Гранит-аплит | | | | | | |
| 18-Грп | Исх. | 0,35 | 3,6 | 0,3 | 2,7 | 0,1 |
| 19-Грп | | | | | | |
| 15-Грп | 130 | 0,35 | 3,6 | | 2,7 | |
| 6-Грп | 250 | 0,40 | 3,80 | 0,10 | 2,5 | 0,2 |
| 16-Грп | | | | | | |
| 17-Грп | 400 | 0,60 | 3,20 | | 2,2 | |
| 5-Грп | 500 | 0,70 | 2,65 | 0,35 | 2 | 0,2 |
| 9-Грп | | | | | | |
| 8-Грп | 600 | 1,13 | 2,2 | | 1,8 | |
| 7-Грп | 700 | 1,67 | | | | |
| Гранодиорит | | | | | | |
| 2-Грд | Исх. | 0,25 | 3,6 | 0,05 | 2,30 | 0,05 |
| 3-Грд | | | | | | |
| Диорит | | | | | | |
| 2-Дрт | Исх. | 0,70 | 5,50 | | 3,10 | |
| 1-Дрт | 500 | 0,99 | 4,10 | | 2,70 | |
| Габбро-долерит | | | | | | |
| 6-Габ | Исх. | 0,33 | 6,4 | | 3,72 | |
| 5-Габ | 130 | 0,33 | 5,7 | | 3,79 | |
| 2-Габ | 250 | 0,36 | 5,9 | | 3,14 | |
| 10-Габ | 400 | 0,49 | 5,5 | | 3,01 | |
| 9-Габ | 500 | 0,68 | 5,05 | 0,05 | 2,705 | 0,10 |
| 7-Габ | | | | | | |
| 4-Габ | 700 | 1,27 | 4,95 | 0,05 | 2,70 | 0,10 |
| 7-Габ | | | | | | |
| Андезит-дацитовый порфирит | | | | | | |
| 2-Адз | Исх. | 2,20 | 4,80 | | 2,80 | |
| 7-Адз | 500 | 2,49 | 4,10 | | 2,30 | |
| Базальт | | | | | | |
| 2-Баз | Исх. | 1,50 | 3,00 | | | |
| Мрамор белый | | | | | | |
| 3, 4, 15, 27, 28-Мрб | Исх. | 0,10 | 5,1 | 0,30 | 3,10 | 0,10 |
| 26-Мрб | 130 | 0,12 | 4,8 | 0,20 | 2,9 | 0,20 |
| 16-Мрб | | | | | | |
| 29-Мрб | 250 | 0,26 | 3,9 | 0,10 | 2,5 | 0,05 |
| 17-Мрб | | | | | | |
| 18-Мрб | 400 | 0,45 | 3,4 | | 2,2 | |
| 19-Мрб | 500 | 0,67 | 3,2 | | 2,3 | |
| 24-Мрб | 600 | 0,96 | 3,6 | | 1,9 | |
| 10-Мрб | 700 | 1,45 | | | | |
| Мрамор темно-серый | | | | | | |
| 5-Мрт | Исх. | 0,07 | 4,50 | | 2,70 | |
| 2-Мрт | 500°, атм | 0,47 | 4,00 | | 2,10 | |
| 3-Мрт | 500°, H ₂ O | 0,91 | 2,60 | | 1,40 | |

| Сухие образцы | | Водонасыщенные образцы | | | | | |
|-----------------------------|----------------------|------------------------|-----------------|-------|-----------------|-----------|----------------------|
| V_p/V_s | $\pm\Delta(V_p/V_s)$ | V_p | $\pm\Delta V_p$ | V_s | $\pm\Delta V_s$ | V_p/V_s | $\pm\Delta(V_p/V_s)$ |
| 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Гранит биотитовый | | | | | | | |
| 1,53 | 0,05 | 6,06 | 0,07 | 3,33 | 0,02 | 1,82 | 0,03 |
| 1,41 | | 5,64 | | 3,01 | | 1,87 | |
| 1,46 | | 5,03 | | 2,32 | | 2,17 | |
| 1,46 | 0,09 | 4,50 | 0,02 | 1,82 | 0,15 | 2,50 | 0,22 |
| 1,43 | 0,06 | 3,71 | 0,03 | 1,39 | 0,17 | 2,65 | 0,36 |
| | | 3,67 | 0,02 | 1,33 | 0,3 | 2,82 | 0,64 |
| Гранит-аплит | | | | | | | |
| 1,33 | 0,16 | 5,15 | 0,25 | 2,95 | 0,01 | 1,75 | 0,09 |
| 1,33 | | 5,40 | | 2,82 | | 1,92 | |
| 1,52 | 0,16 | 4,85 | 0,05 | 2,7 | 0,1 | 1,80 | 0,09 |
| 1,46 | | 4,8 | | 2,40 | | 2,0 | |
| 1,33 | 0,31 | 4,4 | 0,05 | 2,30 | 0,01 | 1,91 | 0,11 |
| 1,22 | | 4,0 | | 1,6 | | 2,5 | |
| | | 3,9 | | 1,6 | | 2,44 | |
| Гранодиорит | | | | | | | |
| 1,57 | 0,06 | 5,15 | 0,1 | 2,8 | 0,05 | 1,84 | 0,07 |
| Диорит | | | | | | | |
| 1,77 | | 5,9 | | 3,2 | | 1,84 | |
| 1,52 | | 5,3 | | 3,0 | | 1,77 | |
| Габбро-долерит | | | | | | | |
| 1,72 | | 6,10 | | 3,6 | | 1,69 | |
| 1,50 | | 5,45 | | 3,4 | | 1,60 | |
| 1,88 | | 5,5 | | 3,1 | | 1,77 | |
| 1,03 | | 4,9 | | 2,6 | | 1,89 | |
| 1,87 | 0,09 | 3,95 | 0,15 | 2,57 | 0,02 | 1,54 | 0,07 |
| 1,83 | 0,09 | 3,75 | 0,15 | 2,4 | 0,1 | 1,56 | 0,13 |
| Андезито-дацитовый порфирит | | | | | | | |
| 1,71 | | 4,90 | | 2,6 | | 1,89 | |
| 1,78 | | 4,40 | | 2,50 | | 1,76 | |
| Базальт | | | | | | | |
| Мрамор белый | | | | | | | |
| 1,65 | 0,15 | 6,2 | 0,3 | 2,9 | 0,2 | 2,1 | 0,25 |
| 1,66 | 0,18 | 5,65 | 0,05 | 2,9 | 0,1 | 1,95 | 0,08 |
| 1,56 | 0,07 | 5,50 | 0,3 | 2,45 | 0,15 | 2,25 | 0,25 |
| 1,55 | | 4,60 | | 2,20 | | 2,10 | |
| 1,39 | | 4,70 | | 2,10 | | 2,24 | |
| 1,37 | | 4,00 | | 1,6 | | 2,5 | |
| | | 3,70 | | 1,6 | | 2,3 | |
| Мрамор темно-серый | | | | | | | |
| 1,67 | | 6,00 | | 2,90 | | 2,07 | |
| 1,91 | | 5,10 | | 2,30 | | 2,22 | |
| 1,86 | | 4,00 | | 1,40 | | 2,86 | |

мерности наблюдаются для белого мрамора, габбро-долерита и гранит-аплита. В целом полученные зависимости V_p и V_s от $\Delta l/l_0$ хорошо согласуются с результатами работы [33], в которой изучались зависимости скоростей прохождения волн для образцов различных горных пород от величин внешнего гидростатического давления. Качественная однотипность результатов вполне понятна, так как внешняя гидростатическая нагрузка меняет степень микротрещиноватости горных пород. В то же время для изученной нами серии образцов можно предполагать, что степень микротрещиноватости менялась пропорционально величине остаточного относительного удлинения. Перечислим основные качественные закономерности скоростей прохождения волн через сухие и водонасыщенные образцы в зависимости от величины остаточной деформации (степени микротрещиноватости горных пород).

1. С ростом остаточных деформаций наблюдается закономерное водонасыщение скорости прохождения волн, при этом наиболее чувствительна к водонасыщению скорость продольных волн (см. рис. 5, б).

2. Значения коэффициента Пуассона ν , рассчитанные из V_p и V_s , падают с увеличением степени разуплотнения для сухих образцов; например, для сухого образца новоукраинского гранита, разуплотненного при 600°C , $\nu = 0,02$. В случае водонасыщения образцов величина ν возрастает по мере увеличения степени разуплотнения; так, для водонасыщенного образца гранита при 600°C $\nu = 0,42$.

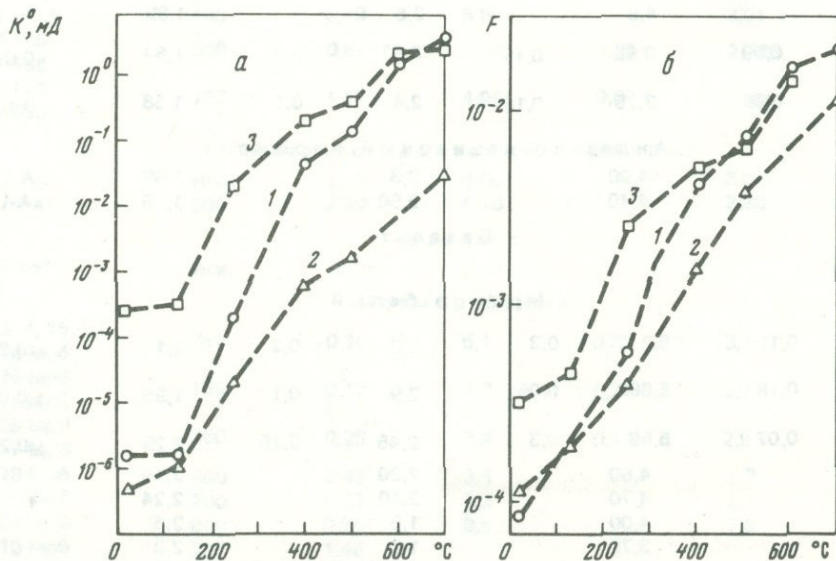
3. Упругие модули горных пород (E , G , K) закономерно уменьшаются с увеличением степени разуплотнения. Наиболее чувствительной к водонасыщению оказывается величина объемного модуля сжатия K . Для сухого гранита (разуплотненного при 600°C) $K = 50$ кбар, а для этого же образца, но водонасыщенного, $K = 285$ кбар.

Транспортные характеристики горных пород.

На рис. 6, а, б представлена температурная зависимость транспортных характеристик горных пород (проницаемости и фактора электропроводности) после одного термоцикла в гидротермальных условиях при выдержке в течение 20 ч. Проницаемость возрастает весьма значительно. Например, в интервале температур $25-700^\circ\text{C}$ проницаемость новоукраинского гранита увеличивается примерно на 6 порядков, габбро-долерита — на 5 порядков и белого мрамора — на 4 порядка. Темп возрастания фактора электропроводности ниже, чем проницаемости. В температурном интервале $25-700^\circ\text{C}$ этот фактор увеличивается для всех горных пород на 2 порядка. Таким образом, в грубом приближении можно считать

$$K^0/K^0_{25^\circ\text{C}} \sim (F/F_{25^\circ\text{C}})^n, \quad (12)$$

где $n = 2-3$.



Р и с. 6. Температурные зависимости остаточных транспортных характеристик изученных горных пород

а — проницаемость; б — фактор электропроводности; условные обозначения для горных пород — см. рис. 5

Обработка экспериментальных результатов в координатах $\lg K^0 - \lg (\Delta l/l_{0(\text{ост})})$ позволила выявить следующие эмпирические зависимости приближенного характера:

- а) новоукраинский гранит — $K^0 = 1,1 (\Delta l/l_{0(\text{ост})})^3$, $T = 250-700^\circ\text{C}$;
- б) габбро-долерит — $K^0 = 0,02 (\Delta l/l_{0(\text{ост})})^{1,9}$, $T = 250-700^\circ\text{C}$;
- в) белый мрамор — $K^0 = 2,5 (\Delta l/l_{0(\text{ост})})^{2,8}$, $T = 130-700^\circ\text{C}$;
- г) гранит-аплит — $K^0 = 2 (\Delta l/l_{0(\text{ост})})^{2,9}$, $T = 400-700^\circ\text{C}$,

где $\Delta l/l_{0(\text{ост})}$ — величина остаточной деформации, %; K^0 — проницаемость, мД. Общий вид закономерностей (12), (13) легко объяснить, если предположить, что в процессе разуплотнения горной породы формируется сеть микротрещин. Обозначим $\bar{\delta}$ среднюю ширину микротрещины, тогда средняя скорость потока жидкости в микротрещине $U \sim (\bar{\delta})^2$ [23]. Принимая во внимание тот факт, что длина микротрещины во много раз превышает ее ширину, эффективное сечение пористой среды S_3 , а следовательно, и геометрический фактор должны меняться в грубом приближении пропорционально $\bar{\delta}$, т.е. $S_3 \sim F \sim \bar{\delta}$. В этом случае плотность объемного потока жидкости на единицу сечения пористой среды $U \sim S_3 U \sim (\bar{\delta})^3$, следовательно, $K^0 \sim (\bar{\delta})^3$. Так как $\bar{\delta} \sim \Delta l/l_{0(\text{ост})}$, то $K^0 \sim (\Delta l/l_{0(\text{ост})})^3$, $F \sim \Delta l/l_{0(\text{ост})}$, т.е. мы приходим к соотношениям вида (12), (13). Отметим, что в силу сложности геометрии реального порового пространства приведенные соображения носят скорее качественный, чем количественный характер.

ПРИРОДА РАЗУПЛОТНЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ БЕЗГРАДИЕНТНОМ НАГРЕВЕ

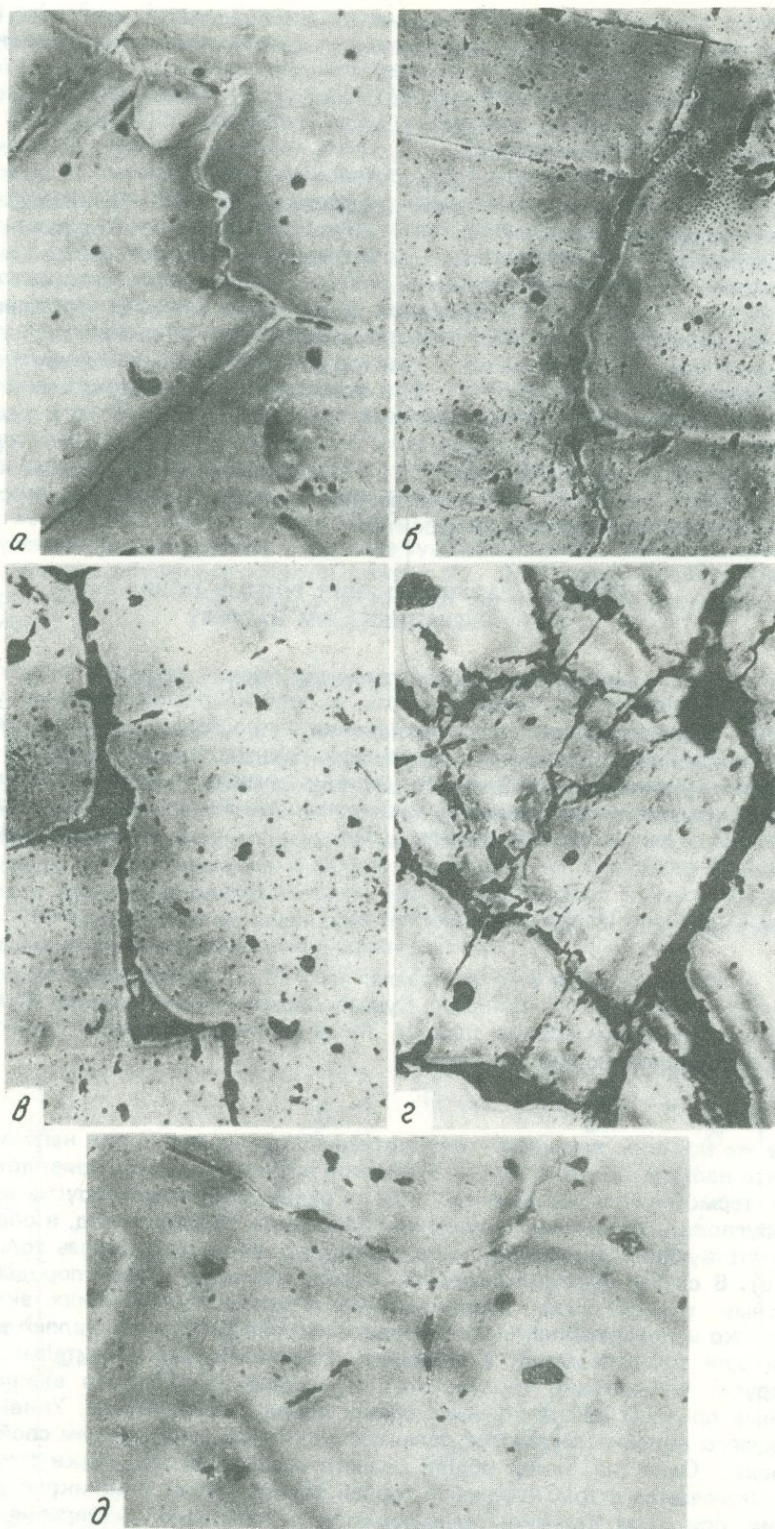
Рассмотренные выше различные феноменологические свойства разуплотненных горных пород (пористость, проницаемость, скорости распространения ультразвуковых волн) свидетельствуют о возникновении в процессе разуплотнения внутренней сети микропустот. Оценка разуплотнения горных пород непосредственно при температуре выдержки может быть получена из сравнения величин температурных деформаций со средневзвешенными значениями линейного теплового расширения минерального агрегата горной породы ($\Delta l/l_{0(\text{ср. мин.})}$), которые определяются соотношением

$$\Delta l/l_{0(\text{ср. мин.})} = 1/3 \sum_{k=1}^K \omega_k (\Delta V/V_0)_k, \quad (14)$$

где ω_k — объемная доля k -го минерала; $(\Delta V/V_0)_k$ — величина относительного объемного расширения k -го минерала. Суммирование осуществляется по всем K минералам, составляющим горную породу. Тогда величина истинного (при температуре T , $^\circ\text{C}$) приращения пористости равна

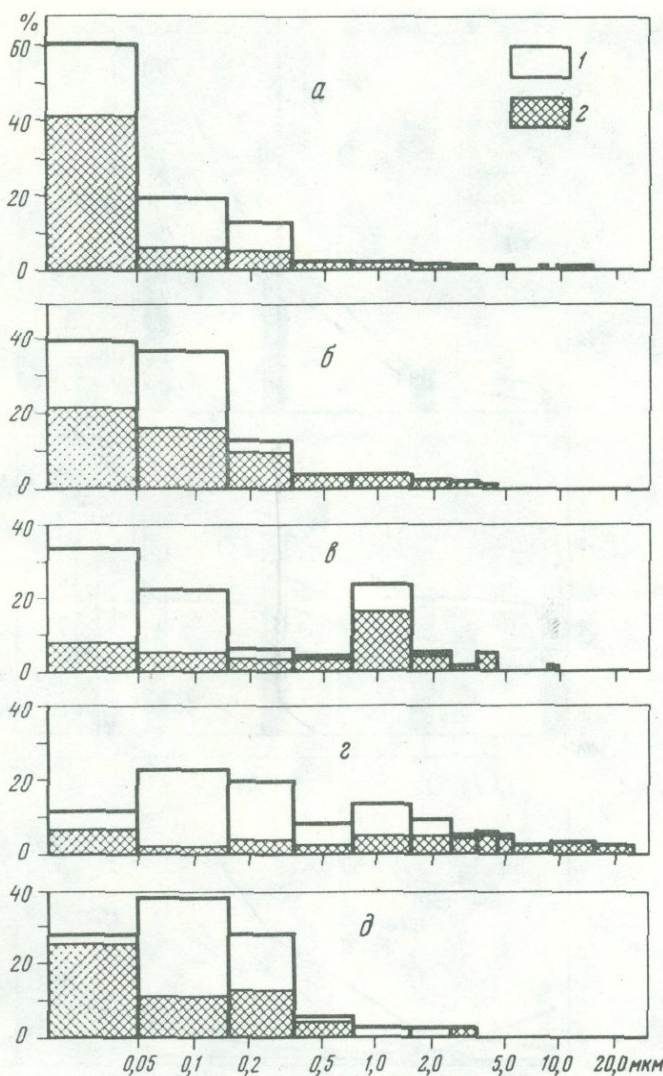
$$\Delta a = 3 (\Delta l/l_0 - \Delta l/l_{0(\text{ср. мин.})}). \quad (15)$$

Какие же причины вызывают разуплотнение горных пород при нагревании? Известно, что наличие температурных градиентов в горных породах приводит к возникновению термоупругих напряжений [15]. Градиентные термоупругие напряжения могут обусловить различные нарушения сплошности горных пород, в общем случае благоприятствующие движению гидротермальных растворов сквозь толщину горных пород [6]. В случае высокой скорости нагрева образцов горной породы подобные градиентные термоупругие напряжения могут возникать в условиях эксперимента [36]. Однако использованные нами скорости нагрева ($2^\circ\text{C}/\text{мин}$) являются слишком низкими для возникновения в образцах сколько-нибудь значительного уровня термоупругих напряжений градиентного характера. Необходимо выявить другие возможные причины разуплотнения горных пород с нагреванием. Универсальность наблюдаемого явления заставляет связывать его с каким-то общим свойством горной породы. Одно из таких общих свойств следует из специфики структуры породы и заключается в том, что любая горная порода является поликристаллическим агрегатом, при этом величины сжимаемости и теплового расширения отдельных минералов, составляющих данную породу, могут существенно различаться. Очевидно, эти различия неизбежно должны приводить к возникновению внутренних напряжений в любом поликристаллическом агрегате при однородном изменении соответствующего интенсивного параметра (P , T). Так, например, высокие уровни внутренних напряжений могут образовываться в кварцсодержащих породах при их охлаждении или при снятии внешней гидростатической нагрузки [34]. При этом предполагается, что в первоначальном исходном состоянии в обоих случаях внутренние напря-



Р и с. 7. Микрофотографии шлифов новоукраинского гранита; увел. 140

а — исходный образец новоукраинского гранита; **б — г** — образцы, разуплотненные в гидротермальных условиях при температурах выдержки в течение 20 ч соответственно: 250, 500, 700°С; **д** — образец, разуплотненный при нагреве в атмосферных условиях при температуре 500°С и выдержке в течение 20 ч

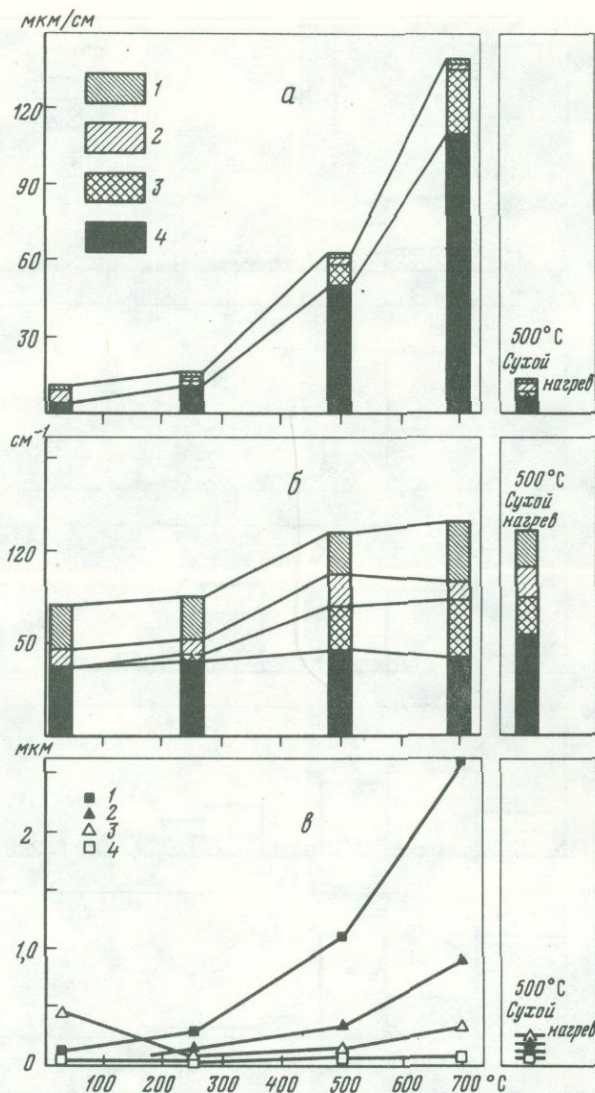


Р и с. 8. Распределение микротрещин по логарифму ширины для исходного и разуплотненного в различных условиях новоукраинского гранита

1 — совокупность микротрещин за исключением микротрещин подсистемы 1; 2 — микротрещины подсистемы 1 (открытые границы зерен); а — исходный гранит; б — гранит после разуплотнения при $T = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар; в — после разуплотнения при $T = 500^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар; г — после разуплотнения при $T = 700^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар; д — после разуплотнения при $T = 500^\circ\text{C}$; $P = 1$ атм

жения отсутствовали. Дело в том, что кварц обладает высокими значениями теплового расширения и сжимаемости, отличающими его от остальных минералов. Совершенно аналогично в процессе безградиентного нагрева горной породы с необходимостью возникают внутренние напряжения, обусловленные неодинаковым тепловым расширением минеральных зерен, которые приводят к образованию сети микротрещин и, следовательно, к возрастанию значений теплового расширения породы по сравнению с суммарным расширением слагающих ее минералов. Эти общие соображения подтверждаются экспериментальными определениями [3, 5, 6, 10, 16, 36]. Однако в общем случае причиной разуплотнения горных пород при безградиентном нагреве является не только различие между величинами относительных объемных тепловых расширений отдельных минералов, но и анизотропия теплового расширения кристаллической решетки минералов. Последнее обстоятельство отчетливо подтверждается процессом разуплотнения мономинерального поликристаллического агрегата белого мрамора (см. рис. 4).

Для доказательства предполагаемого механизма разуплотнения мы провели эксперименты по тепловому расширению поликристаллических агрегатов, сложен-

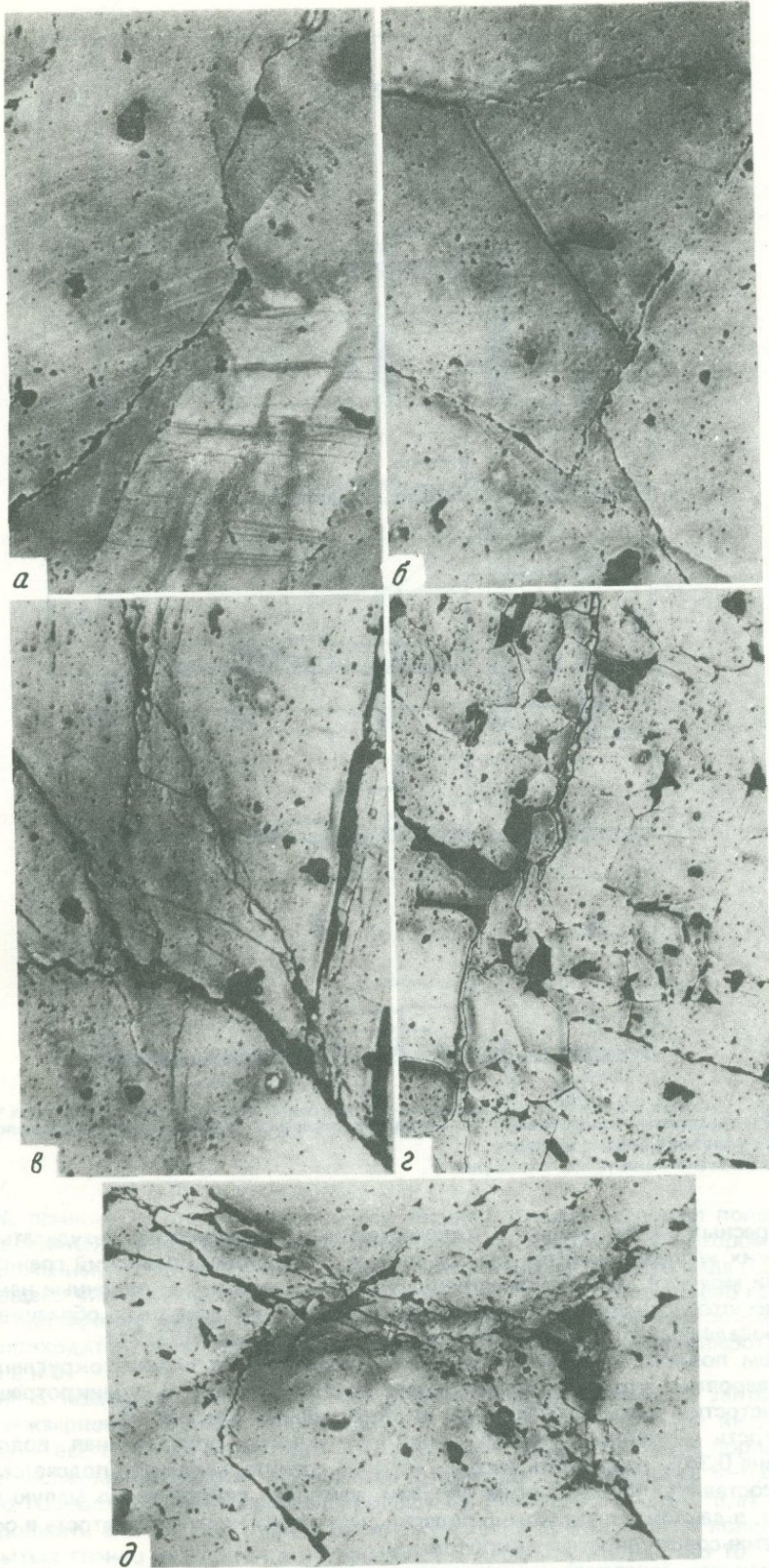


Р и с. 9. Средние характеристики микротрещиноватости новоукраинского гранита

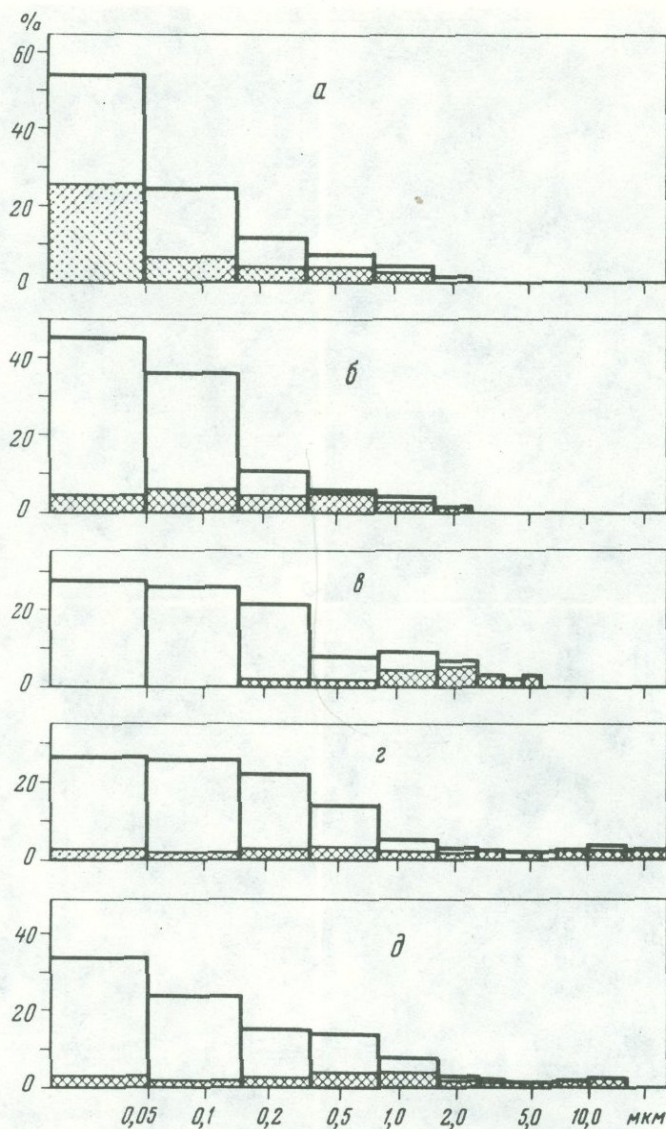
а — суммарная ширина микротрещин различных подсистем на 1 см исходного и разуплотненного при нагреве в гидротермальных (250, 500, 700°С) и атмосферных (500°С) условиях новоукраинского гранита; **б** — число микротрещин на 1 см исходного и разуплотненного в различных условиях новоукраинского гранита: 1 — микротрещины по спайности; 2 — микротрещины, секущие отдельные кристаллические зерна (транскристаллитные); 3 — микротрещины, сопряженные и оперяющие открывшиеся границы зерен; 4 — микротрещины по границам зерен; **в** — средняя ширина микротрещин различных подсистем для исходного и разуплотненного в результате нагрева в гидротермальных и атмосферных условиях новоукраинского гранита: 1 — микротрещины по границам зерен; 2 — микротрещины, сопряженные и оперяющие открывшиеся границы зерен; 3 — транскристаллитные микротрещины; 4 — микротрещины по спайности

ных изотропными минералами кубической сингонии — гранатом и магнетитом (см. табл. 1, 2). Тепловое расширение в атмосферных условиях руды с 80% магнетита (см. рис. 3, б) определяется изотропным расширением магнетита и соответствует литературным данным [16]. Выдержка в течение 212 ч при температуре 500°С в этом случае также не приводит к изменению температурных деформаций и к появлению остаточных.

Однако после гидротермальных циклов с температурой выдержки 500°С и для этой группы пород обнаруживаются, хотя и весьма незначительные, уровни остаточных деформаций (см. табл. 2). Вероятно, это явление обусловлено тем, что исследованные горные породы не являются чисто мономинеральными агрегатами, при этом примесь других минералов оказывается достаточной для появления микро-разрушений в гидротермальной обстановке. Микроскопический анализ исходных и разуплотненных горных пород новоукраинского гранита и белого мрамора выявил



Р и с. 10. Микрофотографии аншлифов белого мрамора; увел. 140
Условные обозначения те же, что на рис. 7



Р и с. 11. Распределение микротрещин по логарифму ширины для исходного и разуплотненного в различных условиях белого мрамора

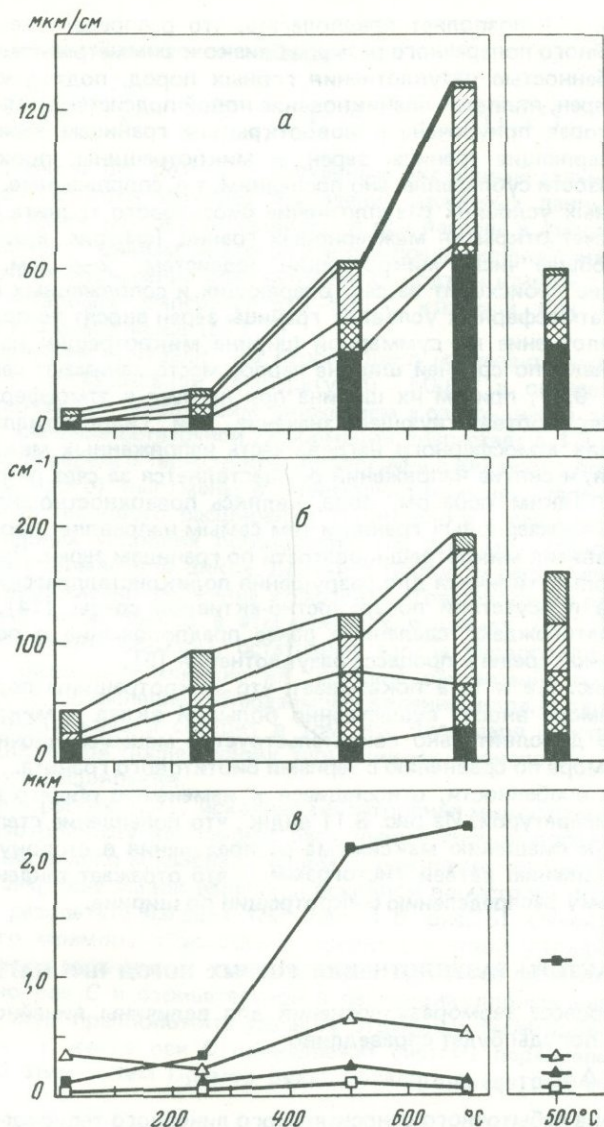
Условные обозначения те же, что на рис. 8

ряд интересных качественных и количественных особенностей. Результаты микроскопических исследований приведены на рис. 7–9 (новоукраинский гранит) и 10–12 (белый мрамор). Общие качественные закономерности, выявленные нами, хорошо согласуются с данными тщательных исследований исходных образцов горных пород, проведенных с помощью электронной микроскопии [17, 21].

В целом пористость горной породы складывается из объема округлых пустот (вполне вероятно, что часть из них имеет трубчатую форму) и микротрещин. Оба вида пористости отчетливо различимы на фотографиях (см. рис. 7).

Пористость исходного новоукраинского гранита, определенная водонасыщением, равна 0,34%, пористость того же образца гранита, найденная подсчетом микротрещин, составляет 0,29%. Таким образом, учитывая относительно малую толщину мембраны, в данном случае можно полагать, что эффективная пористость в основном определяется совокупностью микротрещин.

Совокупность (система) микротрещин исходных горных пород распадается на три группы (подсистемы): 1) микротрещины — открытые или частично открытые границы зерен; 2) микротрещины по плоскостям спайности; 3) микротрещины, секущие отдельные кристаллические зерна горной породы (транскристаллитные). Для лучшего прочтения и для наглядности гистограмм (см. рис. 8, 11) выбран



Р и с. 12. Средние характеристики микротрещиноватости белого мрамора
Условные обозначения те же, что на рис. 9

следующий принцип их построения: по оси абсцисс отложен интервал поперечного размера (ширины) микротрещин в логарифмическом масштабе, в котором наблюдается отложенный по оси ординат процент микротрещин данного вида (подсистемы) от общего числа микротрещин всех видов. Так, в случае исходного гранита в интервале поперечных размеров 0–0,05 мкм находится 61% всех микротрещин, из них 42% приходится на микротрещины подсистемы 1, 19% – на микротрещины подсистем 2 и 3.

Так как с помощью оптического микроскопа нельзя различить, закрыта или открыта межзерновая граница при ее ширине меньше 0,2 мкм, мы включили в подсистему 1 все границы зерен. Как видно из рис. 8, а, для исходной породы максимальное число микротрещин подсистемы 1 приходится на интервал 0–0,05 мкм, т.е., строго говоря, в логарифмическом масштабе 1 столбик (см. рис. 8, а) необходимо продолжить в $-\infty$, при этом с физической точки зрения можно полагать, что доля закрытых границ находится в интервале от $-\infty$ до -3 , т.е. от 0 до 10^{-3} мкм = 10Å . Таким образом, с помощью оптического микроскопа мы надежно воспроизводим распределение микротрещин в области линейных поперечных размеров больше 0,2 мкм. Воспроизведение левой ветви гистограммы затруднено в силу ограниченной разрешающей способности микроскопа. Однако общий вид гисто-

грамм (см. рис. 8, 11) позволяет предполагать, что распределение микротрещин по логарифму линейного поперечного размера близко к симметричному.

Интересной особенностью разуплотнения горных пород, подтверждающей ведущую роль границ зерен, является возникновение новой подсистемы микротрещин — подсистемы 4, которая приурочена к новооткрытым границам зерен и включает микротрещины, оперяющие границы зерен, и микротрещины, проходящие в непосредственной близости субпараллельно последним, т.е. сопряженные.

В гидротермальных условиях разуплотнение биотитового гранита осуществляется в основном за счет открытия межзерновых границ (см. рис. 9, а, в). При этом также возрастает общее число микротрещин подсистем 2—4 (см. рис. 9, б); в основном увеличение происходит за счет оперяющих и сопряженных микротрещин. В случае нагрева в атмосферных условиях границы зерен вносят по-прежнему основной вклад в разуплотнение по суммарной ширине микротрещин на 1 см породы (см. рис. 9, а). Однако по средней ширине первое место занимают секущие микротрещины (см. рис. 9, в), причем их ширина при нагреве в атмосферных условиях (500°С) превышает соответствующее значение при гидротермальном нагреве (500°С). В условиях атмосферного нагрева часть напряженных межзерновых границ не открывается, и снятие напряжений осуществляется за счет разрушения кристаллических зерен. Таким образом, вода, являясь поверхностно-активной фазой, понижает прочность межзерновых границ и тем самым направляет процесс разуплотнения в сторону развития микротрещиноватости по границам зерен. При этом наблюдается картина, довольно типичная для разрушения поликристаллических твердых тел различных типов в присутствии поверхностно-активной среды [14]. Несомненно, эти наблюдения подтверждают сделанные ранее предположения о роли воды как поверхностно-активной среды в процессе разуплотнения [5].

Сопоставление рис. 9, а и 12, а показывает, что микротрещины подсистем 2—4 в случае белого мрамора вносят существенно больший вклад в микроразрушение. Это обстоятельство дополнительно свидетельствует о меньшей прочности кристаллических зерен мрамора по сравнению с зернами биотитового гранита.

Подчеркнем две особенности, относящиеся к изменению общего распределения микротрещин с температурой. Из рис. 8, 11 видно, что повышение степени разуплотнения приводит к смещению максимума распределения в сторону больших размеров и к выполаживанию ветвей гистограммы, что отражает тенденцию перехода к более равномерному распределению микротрещин по ширине.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ РАЗУПЛОТНЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ НАГРЕВАНИИ

При наличии процесса терморазуплотнения для величины линейного теплового расширения горной породы будет справедливо

$$\Delta l/l_0 = \Delta \bar{l}/l_0 + \Delta l/l_0 \text{ (ср. мин.)}, \quad (16)$$

где $\Delta \bar{l}/l_0$ — величина избыточного относительного линейного теплового расширения, обусловленная формированием микротрещин. Если процесс разуплотнения горной породы обусловлен анизотропией теплового расширения минералов, то естественно искать оценку $\Delta \bar{l}/l_0$ через усреднение абсолютных величин всевозможных разностей между относительными удлинениями (деформациями) γ_k^j главных осей эллипсоидов теплового расширения K минералов, слагающих породу, т.е. через усреднение величин

$$|\gamma_{k_1}^{j_1} - \gamma_{k_2}^{j_2}| = \Delta \gamma_{k_1 k_2}^{j_1 j_2}, \quad (17)$$

где $j_1, j_2 = 1, 2, 3$; $k_1, k_2 = 1, 2, \dots, K$. Средний вес величины пропорционален вероятности парной комбинации j_1 -ой, j_2 -ой осей k_1 -го, k_2 -го минералов в указанной последовательности $\omega_{k_1} \omega_{k_2} / 9$, где ω_k — объемная доля k -го минерала. Таким образом,

$$\Delta \bar{l}/l_0 = 1/9 \sum_{k_1, k_2} \left(\omega_{k_1} \omega_{k_2} \sum_{j_1, j_2} \Delta \gamma_{k_1 k_2}^{j_1 j_2} \right). \quad (18)$$

Так как относительное объемное расширение k -го минерала почти точно равно [16]

$$(\Delta V/V_0)_k = \sum_{j=1}^3 \gamma_k^j, \quad (19)$$

то, принимая во внимание (14), (16), (18), общее линейное тепловое расширение

горной породы может быть записано в виде

$$\Delta l/l_0 = 1/3 \sum_k \left(\omega_k \sum_j \gamma_k^j \right) + 1/9 \sum_{k_1, k_2} \left(\omega_{k_1} \omega_{k_2} \sum_{j_1, j_2} \Delta \gamma_{k_1 k_2}^{j_1 j_2} \right). \quad (20)$$

Результаты расчета по (20) для изученных экспериментально пород показаны на рис. 2–4. Наблюдается хорошее совпадение расчетных данных с измеренными значениями линейного теплового расширения при нагреве в атмосферных условиях, что является дополнительным подтверждением предложенного механизма разуплотнения. Однозначное объяснение получает резкий подъем кривой теплового расширения гранита в интервале температур 570–580°С, который, как показывает расчет, связан с α - β переходом кварца (573°С).

Наши исследования показали, что второй цикл нагрева-охлаждения в атмосферных условиях с максимальной температурой 500°С в случае новоукраинского гранита характеризуется небольшим снижением коэффициента линейного теплового расширения, значение остаточной деформации возрастает в 1,3 раза по сравнению с остаточной после первого термоцикла. Аналогичные явления в последующих термоциклах (после второго) выражены в значительно меньшей степени. Сильное снижение коэффициента теплового расширения (примерно в 2 раза) наблюдается при нагреве в атмосферных условиях образца гранита, предварительно разуплотненного при 500°С в гидротермальном цикле. Данные о тепловом расширении ряда основных пород также обнаруживают снижение коэффициентов теплового расширения в серии последовательных термоциклов в атмосферных условиях (Р.Г. Петроченков, личное сообщение). Таким образом, остаточная (после первого термоцикла) микротрещиноватость оказывает влияние на тепловое расширение горной породы при повторном нагреве. Объяснение наблюдаемому явлению вполне однозначно в рамках предложенного механизма и состоит в том, что благодаря микротрещиноватости первого термоцикла при последующих термоциклах происходит частичная компенсация избыточного расширения.

Как показано в работе [24], исходная анизотропная микротрещиноватость может привести к анизотропному тепловому расширению горной породы. Однако анизотропное поведение белого мрамора в нашем случае не может быть объяснено подобным образом вследствие малой величины исходной пористости по сравнению с формирующейся в результате нагрева (см. рис. 4, б, рис. 5). Очевидно, анизотропное поведение белого мрамора обусловлено ориентированной укладкой кристаллических зерен. Тепловое расширение кальцита характеризуется положительной деформацией параллельно оси *C* и отрицательной в перпендикулярных направлениях [16]. Таким образом, если предположить укладку отдельных зерен кальцита в поликристаллический агрегат, когда оси *C* принадлежат системе параллельных плоскостей, то образованный этим путем мрамор будет обладать анизотропным тепловым расширением.

Сравнение остаточной микротрещиноватости белого мрамора после термоцикла в атмосферных условиях с микротрещиноватостью после аналогичного гидротермоцикла ($T = 500^\circ\text{C}$, см. рис. 11, 12) также обнаруживает значительное возрастание средней ширины открывшихся межзерновых границ в присутствии поверхностно-активной воды. Однако величины остаточных деформаций приблизительно одинаковы в обоих случаях, более того, величины температурных деформаций при гидротермальном нагреве оказываются несколько ниже деформаций при атмосферном нагреве (см. рис. 4, а). Нагрев белого мрамора до 600°С и последующая выдержка при этой температуре в различных условиях сопровождаются более высокими значениями остаточных деформаций при атмосферном термоцикле (см. табл. 2). Заметим, что при температуре выдержки 700°С аналогичное поведение обнаруживает также гранодиорит (см. табл. 2). Вероятно, наблюдаемое явление связано с относительно большим размером кристаллических зерен этих горных пород (см. табл. 1). Увеличение среднего размера минеральных зерен приводит к более интенсивному высокотемпературному упругому разрушению горной породы. Можно предполагать, что основную роль здесь играют два фактора: во-первых, величина дисперсии распределения зерен горной породы по размеру, во-вторых, отношение диаметра наибольших зерен к характеристическому размеру экспериментального образца. Снижение упругого разрушения в гидротермальных условиях, вероятно, обусловлено в данном случае повышением эффективной пластичности агрегата при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар.

Отклонение дилатометрической кривой габбро-долерита от теоретической при нагреве в атмосферных условиях выше 560°С (см. рис. 2, б), возможно, также обусловлено размером зерен этой горной породы. Петрографическая структура

габбро-долерита характеризуется наличием мелких пойкилитовых вростков плагиоклаза в крупных кристаллах пироксена. Таким образом, в данном случае средний размер зерен не является однозначной характеристикой.

Контакт горной породы с жидкой (газообразной) средой приводит к возникновению ряда дополнительных факторов разуплотнения. Экспериментально процесс разуплотнения горных пород в присутствии жидкой (газообразной) среды был изучен при непосредственном контакте флюидной фазы с образцом горной породы, т.е. при равенстве давлений на флюидную фазу и на твердофазовый каркас горной породы.

Здесь можно различать два случая: флюидная фаза инертна по отношению к твердым фазам горной породы; флюидная фаза физико-химически активна по отношению к материалу горной породы. Обратим внимание на то, что с механической точки зрения равенство порового давления давлению внешней нагрузки не приводит к существенным изменениям рассмотренной выше теоретической модели. Однако, строго говоря, теперь необходимо принять во внимание фактор давления. Так, величины линейных деформаций теплового расширения минералов, а следовательно, и величины $\Delta\gamma_{k_1 k_2}^{j_1 j_2}$ являются функциями температуры и давления. К сожалению, данные о тепловом расширении отдельных минералов в условиях всестороннего давления практически отсутствуют, однако совокупность данных о сжимаемости минералов при различных температурах свидетельствует в пользу того, что до 5 кбар с удовлетворительным приближением можно использовать значения теплового расширения в атмосферных условиях [2].

Экспериментальные результаты по тепловому расширению новоукраинского гранита в инертной атмосфере аргона ($P_{Ar} = 1$ кбар) в целом подтверждают указанные положения (значения истинных температурных деформаций оказались равными соответствующим величинам при нагреве в атмосферных условиях, остаточные деформации также близки соответствующим при нагреве в атмосферных условиях; см. рис. 2,а).

Заметим, что для блока горной породы больших размеров, на внешних границах которого находится флюидная фаза под давлением P , необходимо принять во внимание транспорт флюидной фазы по непрерывно образующейся в процессе разуплотнения горной породы системе микротрещин. В общем случае здесь следует ожидать несколько меньших величин истинных температурных деформаций, так как к части напряженных межзерновых границ флюидная фаза может не поступать, а уровень внутренних напряжений в области этих границ окажется недостаточным для преодоления внешней нагрузки P , т.е. такие межзерновые границы останутся закрытыми. Иными словами, поровое давление, равное давлению внешней нагрузки, возникает только в связанной проводящей системе микротрещин. Таким образом, в подобных условиях процесс разуплотнения горной породы существенно сопряжен с процессом образования связанной системы микротрещин. Вопросы формирования такой сети микротрещин мы рассмотрим подробно в разделе, посвященном проницаемости горных пород.

В гидротермальных условиях ($P = 1$ кбар) процесс разуплотнения в основном определяется раскрытием межзерновых границ, что, очевидно, свидетельствует о понижении их прочности в присутствии водного раствора, насыщенного компонентами исследуемой горной породы, подобно тому как понижается прочность горных пород в присутствии поверхностно-активных расплавов. Уменьшение прочности в данном случае определяется снижением межфазной энергии на границе твердое тело — поверхностно-активная фаза (по сравнению с поверхностной энергией твердого тела на границе с вакуумом). Наибольшее снижение поверхностной энергии и соответственно прочности наблюдается при контакте твердого тела с флюидом (раствором, расплавом) близкой молекулярной природы, например ионно-ковалентного соединения с насыщенным его компонентами раствором [12].

При этом возрастание температурных деформаций биотитового гранита по сравнению с нагревом в атмосферных условиях (см. рис. 2,а) свидетельствует о дополнительном образовании микропустот, обусловленном понижением прочности межзерновых контактов. Дополнительное открытие слабонапряженных границ может быть также вызвано процессами самопроизвольного проникновения насыщенного (равновесного с горной породой) раствора по границам зерен, подобно тому как жидкий галлий, самопроизвольно проникая по границам кристаллов, вызывает расширение поликристаллического агрегата цинка [11].

Меньшее влияние на величины истинных деформаций, вероятно, должны оказывать дополнительные разрушения по границам зерен, обусловленные процессами диспергирования материала по стенкам микротрещин в присутствии поверхностно-

активной среды (гидротермального раствора), и значительно большее влияние таких процессов следует ожидать для остаточных деформаций. Теоретические основы процессов диспергирования при совместном воздействии двух факторов — напряженного состояния и присутствия поверхностно-активной среды — рассмотрены в работе [14].

Случаи нагрева в атмосферных и гидротермальных условиях существенно различаются по величине необратимой избыточной деформации:

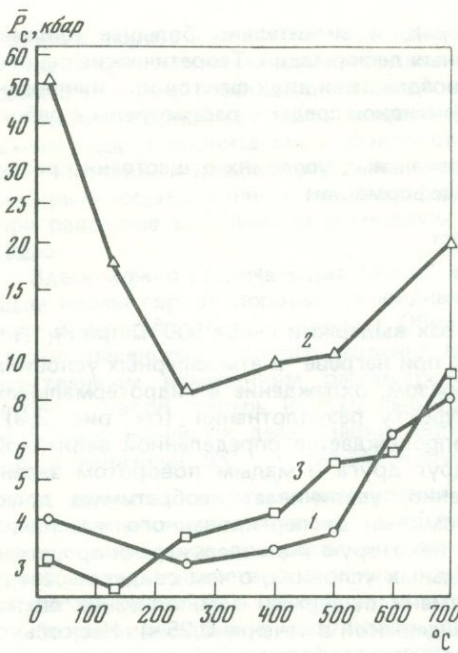
$$\epsilon_{\text{необр}} \approx \frac{\Delta l/l_0 (\text{ост})}{\Delta l/l_0 - \Delta l/l_0 (\text{ср. мин})} = \frac{\Delta \alpha_{\text{ост}}}{\Delta \alpha} \quad (21)$$

Для новоукраинского гранита при температурах выдержки выше 500°C при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар эта величина становится больше 1, а при нагреве в атмосферных условиях до 700°C она остается меньше 1. Таким образом, охлаждение в гидротермальных условиях приводит к дополнительному эффекту разуплотнения (см. рис. 2, а). Раскрытие границ зерен в общем случае сопровождается определенной величиной сдвига соседних кристаллов относительно друг друга и малым поворотом зерен. Совокупность этих обстоятельств, несомненно, увеличивает необратимую долю деформации. Заполнение микротрещин обломками диспергированного материала также препятствует их закрытию. Вероятно, некоторую роль здесь играют процессы перекристаллизации материала в гидротермальных условиях, о чем свидетельствует зависимость остаточной деформации от времени выдержки (см. описание опыта по разуплотнению гранита при $T = 500^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 0,25 ч). Несколько меньшие значения остаточных деформаций при нагреве в инертной атмосфере аргона для новоукраинского гранита и при нагреве в атмосфере CO_2 для питкярантского гранита [5] по сравнению с нагревом в атмосферных условиях, вообще говоря, требуют специального объяснения. Вероятно, двуокись углерода и аргон не являются поверхностно-активными средами, и, таким образом, их давление ($P = 1$ кбар) препятствует раскрытию части межзерновых контактов (изолированных). В таком случае величины истинных деформаций в этих средах, так же как и в остаточных, должны быть несколько ниже по сравнению с нагревом в атмосферных условиях. Однако это различие лежит в пределах точности измерений специального дилатометра (0,05 абс.% деформации) и поэтому не может быть отражено на графике (см. рис. 2, а).

Для белого мрамора значения теоретической кривой в большинстве случаев превышают истинные деформации как в гидротермальных, так и в атмосферных условиях, что свидетельствует о более компактном тепловом расширении ориентированного поликристаллического агрегата белого мрамора.

В случае горнблендита, габбро-долерита и диабазы контрольные опыты показали отчетливое повышение уровня температурных деформаций в гидротермальных условиях. При этом специального объяснения требует поведение габбро-долерита (см. рис. 2, б). Можно было бы предположить возникновение дополнительного эффекта разуплотнения за счет гидратации пироксена, однако такое предположение не подтверждается данными рентгеновского анализа исходного и прошедшего гидротермальную обработку вещества габбро-долерита. В целом имеющаяся экспериментальная информация не позволяет однозначно объяснить поведение габбро-долерита при гидротермальном нагреве.

Данные об упругих константах отдельных минералов при комнатной температуре показывают сравнительно незначительное увеличение последних с возрастанием внешней гидростатической нагрузки до десятков килобар, в то же время повышение температуры до 500°C вызывает также небольшое снижение упругих констант (примерно 10% в случае кварца) в области сравнительно высоких давлений [1, 2]. Таким образом, можно ожидать незначительного влияния повышения температуры и давления на величины коэффициентов теплового расширения минералов. Тем самым эффективность разуплотнения при безградиентном нагреве при высоких давлениях прежде всего определяется устойчивостью образующих микротрещин. Вообще говоря, при условии равенства порового давления и давления внешней нагрузки вновь образованные микротрещины должны быть весьма устойчивы в механическом плане. К тому же если флюид, заполняющий микротрещины, обладает поверхностно-активными свойствами, т.е. граница раздела твердой и флюидной фаз характеризуется более низкими значениями поверхностной энергии, чем граница раздела твердых фаз, то такие микротрещины будут обладать и относительной термодинамической устойчивостью [5, 14]. Однако, учитывая потенциальную возможность более низкого давления флюидной фазы по сравнению с давлением нагрузки, определенный



Р и с. 13. Температурные зависимости среднего критического давления упругого закрытия остаточных микротрещин P_c для изученных горных пород, разуплотненных в гидротермальных условиях

1 — новоукраинский гранит; 2 — габбро-долерит; 3 — белый мрамор

интерес представляет анализ закрытия пустых микротрещин в условиях высоких давлений внешней нагрузки.

Величина критического давления упругого закрытия эллипсоидной микротрещины определяется соотношением [33]

$$P_c \approx E_0 \frac{C}{a}, \quad (22)$$

где C , a — величины малой и большой осей сплюснутого сферического эллипсоида; E_0 — модуль упругости твердой среды. Очевидно, с некоторым приближением C/a соответствует отношению ширины микротрещины к ее длине.

На основании самосогласованной теории упругого поведения твердого тела с системой хаотически расположенных эллипсоидных микротрещин [35] из данных о скоростях прохождения V_p и V_s волн и из величин $\Delta l/l_0$ нами были определены средние типовые отношения микротрещин $\langle C/a \rangle$ для разуплотненных при различных температурах в гидротермальных условиях образцов горных пород — новоукраинского гранита, габбро-долерита и белого мрамора. Средние величины критического давления, рассчитанные по (22) при $E_0 = E_{ср. мин.}$ представлены для различных температур разуплотнения на рис. 13. Подъем кривой для габбро-долерита в левой части рисунка отражает характер исходной пористости породы, характеризующейся сравнительно высокими значениями $\langle C/a \rangle$. Среднее критическое давление при 500°C для гранита и мрамора имеет значение соответственно 4 и 6 кбар, что согласуется с ранее полученными другим способом оценками критического давления для данной температуры [5].

В силу того, что проведенная оценка механической устойчивости микротрещин не учитывает пластичности минералов и ряда других факторов, в частности того, что оси с большими величинами теплового расширения отвечают большим значениям сжимаемости [2, 16], приведенные критические значения давлений следует рассматривать как верхнюю границу возможного проявления разуплотнения горных пород при безградиентном нагреве и равенстве порового давления нулю.

Проведенный анализ экспериментального материала позволяет наметить основные факторы, определяющие разуплотнение горной породы при безградиентном нагреве: а) минеральный состав горной породы; б) параметры теплового расширения минералов; в) ориентировка минеральных зерен; г) прочностные свойства минералов и межзерновых контактов; д) упругие и пластичные свойства минералов; е) ряд специфических физико-химических свойств границ зерен, а также других дефектов поликристаллических агрегатов (в частности, величина поверхностной энергии границ зерен); ж) внешняя нагрузка, формирующая наложенные напряженные состояния; з) величина исходной пористости и геометрия первоначального порового пространства; и) распределение минеральных зерен горной породы по размерам; к) различные релаксационные процессы температурного отжига; л) возможные химические реакции разложения твердых фаз и твердофазовые химические взаимодействия.

В случае контакта горной породы с жидкой (газообразной) фазой возникает ряд дополнительных факторов: м) величина гидростатического давления жидкой (газообразной) фазы; н) возможные физико-химические взаимодействия флюида с поликристаллическим агрегатом; о) особенности транспорта флюида внутрь горной породы по непрерывно образующейся в процессе разуплотнения системе пор.

МОДЕЛЬ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА ГОРНОЙ ПОРОДЫ,
РАСЧЕТ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРНЫХ ПОРОД

Значение проницаемости горных пород для геохимии неоднократно подчеркивалось многими авторами [13, 28, 31]. С развитием современных модельных исследований необходимость сведений о проницаемости толщ горных пород в реальных геохимических условиях непрерывно возрастает [30, 32]. В связи с этим интерес представляют теоретические методы расчета проницаемости. Существует ряд эмпирических зависимостей проницаемости от пористости, однако в общем случае хорошая корреляция между этими величинами отсутствует [18]. Как правило, подобные зависимости имеют вид

$$K^0 = A\alpha^n, \quad (23)$$

где K^0 — проницаемость; α — пористость. Сравнительно недавно [20] был предложен более детальный полумпирический анализ зависимости (23)

$$K^0 = \alpha^{-1} F^2 \cdot \frac{m_0^2}{k_0}, \quad (24)$$

где F — геометрический фактор; m_0 — гидравлический радиус рассматриваемой системы пор, предположительно близкий к величине наиболее часто встречающегося (представительного) характеристического линейного поперечного размера микротрещин горной породы, т.е. $\lg m_0$ соответствует среднему значению логарифма поперечного размера микротрещин горной породы; k_0 — коэффициент формы проводящего канала. Для ряда пород геометрический фактор удовлетворяет эмпирическому соотношению $F = \alpha^2$, и, таким образом, (24) дает [20]

$$K^0 = \frac{m_0^2}{k_0} \alpha^3 = \frac{m_0^2}{k_0} F^{1.5}. \quad (25)$$

Можно строго показать, что для пористой среды, состоящей из набора сквозных проводящих каналов одинакового поперечного сечения, справедливо

$$K^0 = \frac{m_0^2}{k_0} F. \quad (26)$$

Авторы работы [31] при расчете модели остывания интрузива с участием гидротермальных растворов предложили для оценки проницаемости системы параллельных сквозных макротрещин соотношение

$$K^0 = \frac{n(\bar{\delta})^3}{12}, \quad (27)$$

где K^0 — проницаемость, см^2 ; $\bar{\delta}$ — ширина макротрещины, см ; n — число трещин на 1 см . Мы не будем подробно разбирать недостатки соотношений (25) — (27) в применении к системе микротрещин, укажем только, что в этих соотношениях явно не приняты во внимание два обстоятельства: 1) изменение поперечного размера микротрещины с продольной координатой, т.е. в общем случае неприменимость теории гидравлического радиуса; 2) единичные отдельные микротрещины в горных породах, как правило, не являются сквозными.

Анализ экспериментальных данных о терморазуплотнении горных пород позволил разработать принципиально новый теоретический метод расчета транспортных характеристик (проницаемости, фактора электропроводности) при том условии, что эти величины однозначно определяются геометрией порового пространства породы. Построение такой теоретической модели оказалось возможным благодаря интенсивному развитию математической теории просачивания (перколяционной теории) в 60—70-х годах [38].

Перколяционная теория позволяет рассчитать вероятность возникновения бесконечной проводящей (активной) сети на заданной упорядоченной структуре элементов в зависимости от вероятности активации отдельного элемента. Очевидно, перколяционная теория применима и в том случае, когда имеется бесконечная упорядоченная сеть проводящих каналов, с вероятностным распределением эффективных диаметров каналов по размеру. В данном случае с помощью перколяционной теории можно установить средний вклад каналов с определенным интервалом диаметров в общую транспортную величину, характеризующую проводимость (проницаемость) рассматриваемой сети.

Предлагаемый метод расчета транспортных характеристик порового пространства горных пород включает два основных упрощающих предположения: 1) вероятности перколяции, полученные для строго упорядоченных структур, могут быть использованы при расчете структур, упорядоченных в среднем в том случае, если среднее координационное число и размерность пространства рассматриваемой структуры совпадают с соответствующими величинами регулярной структуры; 2) бесконечная проводящая сеть пересекающихся каналов с эффективными диаметрами, распределенными по вероятностному закону, может быть заменена при расчете набором параллельных каналов с аналогичным распределением диаметров по длине каждого канала. Последнее предположение позволяет применить расчетные формулы теории проницаемости серийных моделей [18].

В случае горной породы всегда существует изначально связанная система межзерновых плоскостей, которую можно рассматривать как упорядоченную в среднем. Среднее координационное число такой структуры будет определяться геометрической формой отдельных зерен и в общем случае — распределением зерен по размеру. Таким образом, объединяя результаты математической теории просачивания для регулярных пространственных решеток и представления теории проницаемости серийных моделей, можно разработать математический аппарат расчета проницаемости горных пород на основе функций распределения микротрещин по ширине.

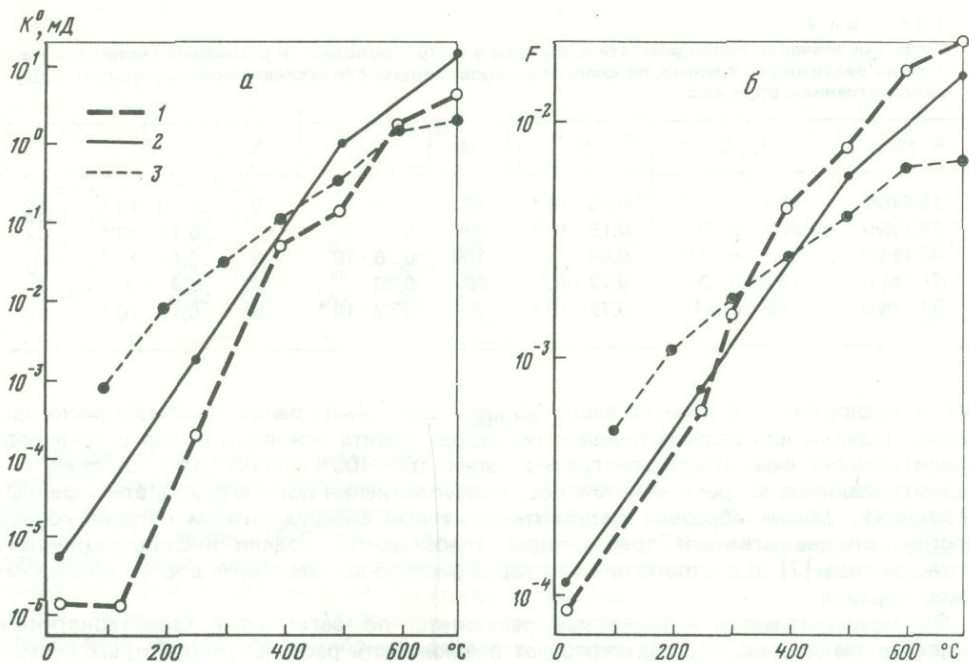
Предлагаемый метод расчета был применен нами к серии терморазуплотненных образцов биотитового гранита (см. рис. 7, 8). При расчете транспортных характеристик ранее выделенные четыре подсистемы микротрещин были сведены к трем: I — открытые границы зерен; II — микротрещины, сопряженные с I и оперяющие I; III — микротрещины спайности и секущие отдельные кристаллические зерна. Микроскопический анализ показывает, что микротрещины подсистемы III простираются в основном в пределах одного зерна. Вообще говоря, такое положение характерно для микротрещиноватости горных пород [20]. В случае биотитового гранита число микротрещин подсистемы III на 1 см (см. рис. 9, б) при ограниченности их длины размером отдельного зерна оказывается явно недостаточным для формирования самостоятельной проводящей сети. Таким образом, подсистема III может стать проводящей только через подключение к подсистеме I. Подсистема микротрещин II по определению подчинена подсистеме I. Указанные обстоятельства приводят к тому, что основную роль в определении транспортных характеристик биотитового гранита играет подсистема микротрещин по границам зерен. Соотношения, носящие характер первого приближения, для расчета проницаемости и фактора электропроводности приведены ниже. Их детальный анализ и вывод будут опубликованы нами в работе, носящей более специальный характер и целиком посвященной геометрии транспорта сквозь поровое пространство горных пород.

$$L_i^0 = \int_{P_i^0*}^{P_i^0(\max)} L_i(P_i^0, \delta_i(P_i^0)) \left(P_i^0 \frac{d\mathcal{F}_i}{dP_i^0} + \mathcal{F}_i \right) dP_i^0, \quad (28a)$$

где

$$L_i(P_i^0, \delta_i(P_i^0)) = \frac{k f_i P_i^0}{\int_0^{P_i^0} \frac{1}{L[\delta_i(P_i^0)]} dP_i^0}; \quad (28б)$$

$i = I, II, III$ — индекс рассматриваемой подсистемы микротрещин; $P_i^0 = 1 - \mathcal{F}_i(\delta_i)$, $\mathcal{F}_i(\delta_i)$ — функция распределения микротрещин по ширине; δ_i — ширина микротрещины; $P_i^0(\max) = 1 - \mathcal{F}_i(\delta_{i(\min)})$, где $\delta_{i(\min)}$ является минимальной учитываемой шириной микротрещин подсистемы i , если $\delta_i < \delta_{i(\min)}$, то микротрещина закрыта ($\delta_{i(\min)} = 0,001 \text{ мкм} = 10 \text{ \AA}$); P_i^0* — значение критической вероятности подсистемы i . При этом если $k = 1/12$, то $L[\delta_i(P_i^0)] = [\delta_i(P_i^0)]^3$ и $L_i^0 = K^0$, если $k = 1$, то $L[\delta_i(P_i^0)] = \delta_i(P_i^0)$ и $L_i^0 = F$. Функции f равны суммарной длине микротрещин i -ой подсистемы на 1 см^2 поперечного сечения, отнесенной к соответствующему коэффициенту извилистости: $f_i = \sum_i \mathcal{L} / k_{t_i}$. Функции рассчитаны, исходя из предположения о гексагональной структуре зерновой укладки в плоском сечении. Анализ шлифов биотитового гранита подтверждает это предположение по средним характеристикам. Функции $\mathcal{F}_i(Z_i, P_i)$ (вероятности просачивания) были взяты нами из работ [25, 26], в которых они были опубликованы для ряда регулярных трехмер-



Р и с. 14. Теоретические и экспериментальные зависимости транспортных характеристик (а — проницаемости; б — фактора электропроводности) новоукраинского гранита от температуры 1 — экспериментальные зависимости остаточных транспортных характеристик; 2 — температурные зависимости остаточных транспортных характеристик, рассчитанные на основе экспериментальных функций распределения микротрещин по ширине; 3 — теоретические зависимости транспортных характеристик в условиях эксперимента

ных решеток как результаты расчета на ЭВМ методом Монте-Карло¹. Принимая во внимание индекс подсистемы, уточним их вид: $\mathcal{P}_i(Z_i, P_i^0)$, $\mathcal{P}_i(Z_i, P_i(P_{I(\max)}, n_i/n_I, P_i^0))$, $i = II, III$, где Z — среднее координационное число подсистемы i ; n_i — число микротрещин i -ой подсистемы на 1 см горной породы.

В общем случае функции \mathcal{P}_i зависят от размера рассматриваемой системы, который может быть определен наименьшим числом (N_i) шагов по элементам системы, достаточным для ее пересечения в заданном направлении. Таким образом: $\mathcal{P}_i(N_i, P_i) = \mathcal{P}_i(h, P_i)$, где h — толщина исследуемой мембраны. Однако очень быстрое приближение функций $\mathcal{P}_i(P_i, N_i)$ по мере роста N_i и, следовательно, h к предельным значениям: $\lim_{N_i \rightarrow \infty} \mathcal{P}_i(P_i, N_i) = \mathcal{P}_i(P_i)$ [26, 27, 39] дает возможность

воспользоваться при расчете мембраны горной породы приближенными выражениями $\mathcal{P}_i(P_i, h) \approx \mathcal{P}_i(P_i)$.

Один из основных выводов, который следует из предлагаемой модели, заключается в том, что для расчета транспортных коэффициентов необходимо знать функции распределения микротрещин по ширине для каждой i -й подсистемы. Общие (для всей системы микротрещин) коэффициенты вводятся соотношением

$$L^0 = \sum_i L_i^0. \quad (29)$$

Вклад потока i -й подсистемы в общий может быть оценен как $L_i^0/\sum L_i^0$.

На рис. 14 сопоставлены расчетные результаты по соотношениям (28а) — (28б) с экспериментальными для новоукраинского гранита. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений в случае фактора электропроводности. Учитывая высокую чувствительность проницаемости в пределах 1 порядка к ряду трудно учитываемых факторов [20, 13], можно считать совпадение удовлетворительным и в случае проницаемости.

Из табл. 4 следует, что вклад подсистем микротрещин I и III в инфильтрацион-

¹ Значения критических вероятностей для ряда плоских решеток были также получены посредством расчета на ЭВМ сотрудниками кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ (В.Ю. Траскин, личное сообщение).

Таблица 4

Расчетные значения проницаемости и фактора электропроводности различных систем микро-трещин биотитового гранита, по данным микроскопического исследования экспериментально разуплотненных образцов

| № обр. | $T, ^\circ\text{C}$ | K_I^0 | % | K_{II}^0 | % | K_{III}^0 | % |
|--------|---------------------------------|----------------------|-----|----------------------|---|----------------------|----|
| 16-Гру | Иск. | $0,26 \cdot 10^{-5}$ | 47 | 0 | 0 | $0,29 \cdot 10^{-5}$ | 53 |
| 14-Гру | $250^\circ, \text{H}_2\text{O}$ | $0,18 \cdot 10^{-2}$ | 99 | 0 | 0 | $0,15 \cdot 10^{-4}$ | 1 |
| 36-Гру | $500^\circ, \text{H}_2\text{O}$ | 0,94 | 100 | $0,26 \cdot 10^{-3}$ | 0 | $0,18 \cdot 10^{-4}$ | 0 |
| 7-Гру | $700^\circ, \text{H}_2\text{O}$ | $0,13 \cdot 10^2$ | 98 | 0,26 | 2 | $0,4 \cdot 10^3$ | 0 |
| 57-Гру | $500^\circ, \text{атм}$ | $0,79 \cdot 10^{-3}$ | 79 | $0,82 \cdot 10^{-4}$ | 8 | $0,13 \cdot 10^{-3}$ | 13 |

ной и диффузионный перенос вещества через исходный гранит приблизительно одинаков. Однако для разуплотненных образцов гранита основной вклад в транспорт вносит подсистема открытых границ зерен (80–100% после разуплотнения при гидротермальном нагреве, 70–80% после разуплотнения при нагреве в атмосферных условиях). Таким образом, разуплотненные при безградиентном нагреве горные породы вполне отвечают требованиям классической модели инфильтрационного метасоматоза [7], в соответствии с которой раствор должен иметь доступ к каждому зерну породы.

Экспериментальные и расчетные результаты по остаточным характеристикам, приведенные на рис. 14, подтверждают возможность расчета транспортных геометрических коэффициентов горных пород на основе функций распределения микро-трещин по ширине. Однако полученные результаты не отражают поведения горных пород в условиях высоких температур и давлений. Предположим, что горная порода испытывает нагрев в условиях равенства порового давления давлению внешней нагрузки. Тогда, как показывают предыдущие результаты (см. табл. 4), основной вклад в перенос вещества вносит подсистема открытых границ зерен. Таким образом, информация о распределении открывшихся межзерновых границ по ширине достаточна для оценки величин K^0 и F .

Принимая во внимание хорошее совпадение экспериментальных и расчетных по (20) значений линейного теплового расширения, мы воспользовались отдельными членами суммы (18) для построения теоретических функций распределения открывшихся межзерновых границ по ширине. Если горная порода сложена приблизительно одинаковыми по размерам кристаллическими зернами среднего диаметра $d = \bar{r}_i^1$, то, согласно (18), распределение раскрывшихся границ носит дискретный характер, где величины $\bar{r}_i^1 \Delta \gamma_{k_1 k_2}^{j_1 j_2}$, соответствующие ширине открывшихся границ, появля-

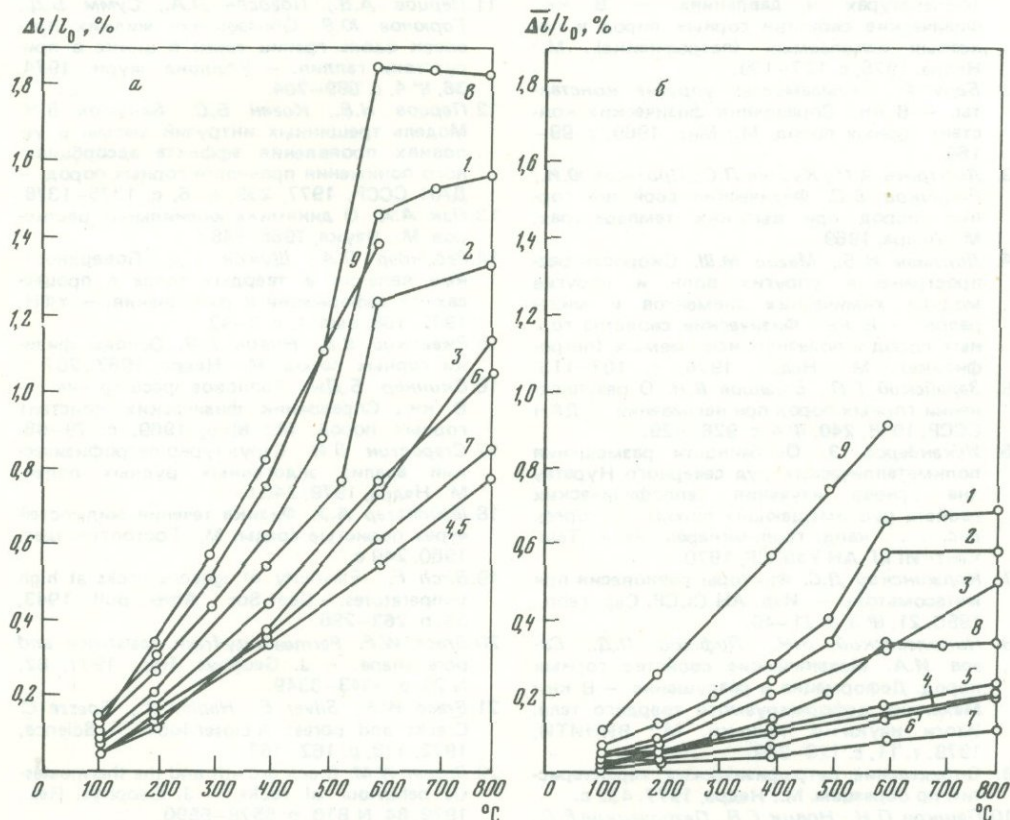
ются с вероятностью $\omega_{k_1} \omega_{k_2} / 9$. Из полученного таким путем дискретного описания можно получить непрерывное распределение, более отвечающее реальной ситуации. Заметим, что при правильном переходе от дискретного описания к непрерывному величина $\Delta l/l_0$ должна сохранить свое значение. При этом переход будет тем более надежен, чем больше членов в сумме (18). Для новоукраинского гранита, состоящего из четырех минералов, максимально возможное число отличающихся членов в сумме (18): $C_{12}^2 = 66$. Этим путем был получен набор теоретических непрерывных функций распределения межзерновых границ биотитового гранита при различных температурах. Затем на основе полученных функций по (28а), (28б) были определены K^0 и F в температурном интервале $100\text{--}700^\circ\text{C}$ (см. рис. 14). Подчеркнем, что полученные $K^0(T)$ и $F(T)$ отвечают ситуации равного давления на флюидную и твердые фазы или случаю нагрева в атмосферных условиях при локализации процесса разуплотнения на межзерновых границах.

Сравнение рис. 2, а и 14 показывает, что в области температур $100\text{--}250^\circ\text{C}$ рассчитанные значения проницаемости согласно положению теоретической кривой $\Delta l/l_0(T)$ (см. рис. 2, а) должны превышать действительные, так как в этой температурной области $\Delta l/l_0 > \bar{\Delta}l/l_0$ (эксп). Различия между $\bar{\Delta}l/l_0$ и $\Delta l/l_0$ (эксп) при $T > 250^\circ\text{C}$ хотя и имеют место, однако уже не могут оказать существенного влияния на оценку величин проницаемости и фактора электропроводности. Практическое значение предлагаемого метода заключается в том, что данных об объеме минерального составе, тепловом расширении минералов и среднем размере зерен оказывается достаточно для количественной оценки температурных зависимостей геометрических транспортных коэффициентов при равенстве порового и внешнего давлений.

| K^0 | F_I | % | F_{II} | % | F_{III} | % | F |
|----------------------|----------------------|----|----------------------|----|----------------------|----|----------------------|
| $0,55 \cdot 10^{-5}$ | $0,56 \cdot 10^{-4}$ | 51 | 0 | 0 | $0,54 \cdot 10^{-4}$ | 49 | $0,11 \cdot 10^{-3}$ |
| $0,18 \cdot 10^{-2}$ | $0,65 \cdot 10^{-3}$ | 89 | 0 | 0 | $0,81 \cdot 10^{-4}$ | 11 | $0,73 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,94 | $0,52 \cdot 10^{-2}$ | 93 | $0,3 \cdot 10^{-3}$ | 5 | $0,11 \cdot 10^{-3}$ | 2 | $0,56 \cdot 10^{-2}$ |
| $0,13 \cdot 10^2$ | $0,12 \cdot 10^{-1}$ | 80 | $0,28 \cdot 10^{-2}$ | 19 | $0,33 \cdot 10^{-3}$ | 1 | $0,15 \cdot 10^{-1}$ |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | $0,53 \cdot 10^{-3}$ | 67 | $0,8 \cdot 10^{-4}$ | 10 | $0,18 \cdot 10^{-3}$ | 23 | $0,79 \cdot 10^{-3}$ |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретические кривые теплового расширения некоторых главных типов горных пород, рассчитанные на основе характерных минеральных составов по (20), приведены на рис. 15,а, а соответствующие им величины избыточных деформаций $\Delta l/l_0$ (18) — на рис. 15,б. Сопоставление рис. 15,а и 15,б показывает, что однозначная корреляция между значениями суммарного теплового расширения и величинами избыточных деформаций отсутствует. Величины $\Delta l/l_0$, полученные таким путем, являются оценкой разуплотнения при безградиентном нагреве либо для зон растяжения земной коры, либо при равенстве порового давления давлению внешней нагрузки. На основе эмпирических соотношений (13), используя величины $\Delta l/l_0$, можно провести грубую оценку значений проницаемости горных пород при различных температурах. Так, при $T = 500^\circ\text{C}$ возможный интервал изменения проницаемости рассматриваемых типов пород (см. рис. 15,б) составит $2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-1}$ мД, где нижнее значение соответствует мономинеральному горнблендиту, промежуточ-



Р и с. 15. Теоретические значения общего (а) и избыточного (б) теплового расширения для различных типов горных пород
 1 — гранит; 2 — гранодиорит; 3 — сиенит; 4 — диорит; 5 — габбро; 6 — дунит; 7 — горнблендит; 8 — кварцит; 9 — мрамор

ные значения ($10^{-3} - 10^{-2}$) — породам среднего и основного состава (в эту группу попадает также кварцит), значения 10^{-1} мД — гранодиориту, граниту и максимальное ($4 \cdot 10^{-1}$) — мрамору.

Более строгий количественный расчет проницаемости биотитового гранита (см. рис. 14) показывает, что в температурном интервале 300–700°С эта величина меняется от 0,03 до 1,8 мД. Нетрудно показать, что при таких значениях проницаемости даже в области невысоких градиентов давления (1–2 г/см³) процессы гидротермального преобразования этой породы будут существенно инфильтрационными. Здесь особенно важно подчеркнуть, что речь идет не о движении раствора по крупным нарушениям сплошности земной коры (макротрещины и т.д.) [8], а о широком фронте просачивания гидротермальных растворов сквозь нагретые массивы горных пород.

Критическое значение проницаемости, необходимое для начала и интенсивной циркуляции в пористой среде, составляет для реальной гидротермальной обстановки 10^{-3} мД [30]. Приведенные выше оценки показывают достоверность таких значений проницаемости для верхних горизонтов земной коры в активных гидротермальных зонах. В свою очередь, циркуляция растворов приводит к повышению степени экстракции растворами рудных компонентов из больших масс горных пород. В регрессивные стадии развития активных зон за счет различных процессов залечивания микротрещин, отчасти в силу общего понижения температуры, отчасти в силу медленных релаксаций, движение растворов, обогащенных рудными компонентами в предыдущие этапы, должно смещаться к более крупным нарушениям сплошности, где при определенных условиях могут получить развитие процессы локализации и отложения руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авчян Г.М., Баюк Е.И. Упругие свойства минералов и горных пород при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). М.: Недра, 1976, с. 127–139.
2. Берч Ф. Сжимаемость; упругие константы. — В кн.: Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969, с. 99–164.
3. Дмитриев А.П., Кузнев Л.С., Протасов Ю.И., Ямщиков В.С. Физические свойства горных пород при высоких температурах. М.: Недра, 1969.
4. Дортман Н.Б., Мазид М.Ш. Скорость распространения упругих волн и упругие модули химических элементов и минералов. — В кн.: Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). М.: Недра, 1976, с. 107–113.
5. Зарайский Г.П., Балашов В.Н. О разуплотнении горных пород при нагревании. — ДАН СССР, 1978, 240, № 4, с. 926–929.
6. Искандеров Э. Особенности размещения полиметаллических руд северного Нуратау (на основе изучения теплофизических свойств рудовмещающих пород): Автореф. дис. . . канд. геол.-минерал. наук. Ташкент: ИГиГ АН УзССР, 1970.
7. Коржинский Д.С. Факторы равновесия при метасоматозе. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1950, 21, № 3, с. 21–49.
8. Николаевский В.Н., Лифшиц Л.Д., Сузов И.А. Механические свойства горных пород. Деформация и разрушение. — В кн.: Механика деформируемого твердого тела. Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1978, т. 11, с. 123–249.
9. Определение петрофизических характеристик по образцам. М.: Недра, 1977. 432 с.
10. Пашков П.Н., Новик Г.Я., Петроченков Р.Г., Синяков И.З. Исследование зависимости теплового расширения магматических горных пород от кислотности и стекловатости при температурах до 800°С. — В кн.: Тр. IV Всесоюз. петрографического совещания. М.: Наука, 1972, с. 77–80.
11. Перцов А.В., Погосян Л.А., Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Образование жидких прослоек вдоль границ зерен в цинке в присутствии галлия. — Коллоид. журн., 1974, 36, № 4, с. 699–704.
12. Перцов Н.В., Козан Б.С., Балашов В.Н. Модель трещинных интрузий магмы в условиях проявления эффекта адсорбционного понижения прочности горных пород. — ДАН СССР, 1977, 235, № 6, с. 1375–1378.
13. Пэк А.А. О динамике ювенильных растворов. М.: Наука, 1968. 148 с.
14. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения. — УФН, 1972, 108, вып. 1, с. 3–42.
15. Ржевский В.В., Новик Г.Я. Основы физики горных пород. М.: Недра, 1967. 207 с.
16. Скиннер Б.Дж. Тепловое расширение. — В кн.: Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969, с. 79–98.
17. Старостин В.И. Структурно-петрофизический анализ эндогенных рудных полей. М.: Недра, 1979. 240 с.
18. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. М.: Гостоптехиздат, 1960. 249 с.
19. Birch F. Elasticity of igneous rocks at high temperatures. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1943, 54, p. 263–286.
20. Brace W.F. Permeability from resistivity and pore shape. — J. Geophys. Res., 1977, 82, N 23, p. 3343–3349.
21. Brace W.F., Silver E., Hadley K., Goetze C. Cracks and pores: A closer look. — Science, 1972, 178, p. 162–163.
22. Bruner W.M. Crack growth and the thermoelastic behaviour of rocks. — J. Geophys. Res., 1979, 84, N B10, p. 5578–5590.
23. Carman P.C. Flow of gases through porous media. L., 1956. 200 p.
24. Cooper H.W., Simmons G. The effect of cracks on the thermal expansion of rocks. — Earth

- and Planet. Sci. Lett., 1977, 36, N 3, p. 404-412.
25. *Dean P., Bird N.F.* Monte Carlo estimates of Critical percolation probabilities. — Proc. Cambridge Phil. Soc., 1967, 63, pt 2, p. 477-479.
26. *Frisch H.L., Hammersley J.M., Welsh D.J.* A Monte Carlo estimates of percolation probabilities for various lattices. — Phys. Rev., 1962, 126, N 3, p. 949-951.
27. *Frisch H.L., Sonnenblick E., Vyssotsky V.A.* Critical percolation probabilities (site problem). — Phys. Rev., 1961, 124, N 4, p. 1021-1022.
28. *Fyfe W.S.* Introductory remarks on the transport problem. — In: Volcanic process. Ore genesis: Proc. Joint. Meet. Volcan. Stud. Group Geol. Soc. London and Inst. Mining and Met. L., 1977, p. 1-3.
29. *Ide J.M.* The velocity of sound in rocks and glasses as a function of temperature. — J. Geol., 1937, 45, p. 689-716.
30. *Norton D.* Transport phenomena in hydrothermal system: the redistribution of chemical components around cooling magmas. — Bull. Mineral., 1979, 102, N 5/6, p. 471-486.
31. *Norton D., Knapp R.* Transport phenomena in hydrothermal systems: The nature of porosity. — Amer. J. Sci., 1977, 277, N 8, p. 913-936.
32. *Norton D., Taylor H.P.* Quantitative simulation of the thermal history of igneous intrusives on the basis of oxygen isotope data and transport theory: An analysis of the hydrothermal system associated with the Skaergaard intrusion. — J. Petrol., 1979, 20, pt. 3, p. 421-486.
33. *Nur A., Simmons G.* The effect of saturation on velocity in low porosity rocks. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1969, N 7, p. 183-193.
34. *Nur A., Simmons G.* The origin of small cracks in igneous rocks. — Intern. J. Rock Mech. Min. Sci., 1970, 7, N 3, p. 307-314.
35. *O'Connell R.J., Budiansky B.* Seismic velocities in dry and saturated cracked solids. — J. Geophys. Res., 1974, 79, N 35, p. 5412-5426.
36. *Richter D., Simmons G.* Thermal expansion behavior of igneous rocks. — Intern. J. Rock Mech. Mining. Sci. Geomech. Abstr., 1974, 11, p. 403-411.
37. *Scott D.S., Dullien F.A.L.* The flow of rarefied gases. — Amer. Inst. Chem. Eng. J., 1962, 8, N 3, p. 293-297.
38. *Shante V.K.S., Kirkpatrick S.* An Introduction to Percolation Theory. — Adv. Phys., 1971, 20, N 85, p. 325-357.
39. *Vyssotsky V.A., Gordon S.B., Frisch H.L., Hammersley J.M.* Critical percolation probabilities (bond problem). — Phys. Rev., 1961, 123, N 5, p. 1566-1567.

ГРАНИТИЗАЦИЯ АРХЕЙСКИХ ГРАНУЛИТОВ (на примере Могочинского выхода в Олекминском Становике)

Гранитизация древних метаморфических толщ — сложный процесс, не случайно столь противоречиво описываемый в геологической литературе. Воспринимая, вслед за Д.С. Коржинским [10, с. 56], "гранитизацию как инфильтрационное магматическое замещение, совершающееся под воздействием на горные породы потоков восходящих сквозьмагматических растворов", автору удалось выявить особенности и эволюцию этого процесса при изучении Могочинского выхода архейских пород — одного из самых южных в юго-западном обрамлении Сибирской платформы.

Могочинский выход входит в систему Олекминского Становика и расположен в верховьях рек Иенда и Большой Амазар (рис. 1, см. вкл.). Стратиграфия и тектоника архейских пород этого выхода рассматривалась рядом исследователей Восточного Забайкалья [20], наиболее значительные сведения приведены В.П. Кирилюком [9] и В.И. Шульдинером [22]. Проводимое нами детальное геологическое картирование Могочинского выхода привело к появлению новых данных по стратиграфии архейских метаморфических пород и характеру их залегания.

Архейские метаморфические породы подразделены на три толщи: нижнюю (AR_A), высокоглиноземистую; среднюю (AR_B), существенно биотит-пироксеновую; верхнюю (AR_C), также высокоглиноземистую. Нижняя толща наблюдается в ядре Урюмской антиклинали, а средняя и верхняя слагают Иендинскую (западную) и Амазарканскую (восточную) синклинали (см. рис. 1). Нижняя толща (AR_A) сложена переслаивающимися гранат-биотитовыми, гранат-биотит-кордиеритовыми, биотитовыми, гранатовыми, реже биотит-роговообманковыми плагиогнейсами. В подчиненном количестве в виде небольших прослоев мощностью не более 3 м присутствуют биотит-роговообманково-клинопироксеновые, биотит-клинопироксеновые и двупироксеновые кристаллические сланцы, а также кальцифиров. При этом количество прослоев кальцифиров заметно увеличивается в западном крыле антиклинали. Характерной особенностью разреза в верхней части толщ является присутствие биотит-гиперстеновых гнейсов и кристаллических сланцев, переслаивающихся с гранат-биотитовыми, иногда с силлиманитовыми плагиогнейсами. Мощность гиперстеносодержащих пород увеличивается примерно в 2 раза в восточном крыле Урюмской антиклинали. Видимая мощность описываемой толщ около 1,5 км.

Разрез средней толщ (AR_B) начинается с характерного горизонта, принятого нами за маркирующий, сложенного биотит-роговообманково-клинопироксен-гиперстеновыми кристаллическими сланцами, содержащими маломощные прослои и линзы кальцифиров, наиболее значительные — на крыльях Иендинской синклинали. Выше по разрезу наблюдается переслаивание биотит-клинопироксеновых, биотитовых и биотит-гиперстеновых плагиогнейсов, содержащих прослои биотит-гиперстеновых, биотит-клинопироксеновых и двупироксеновых кристаллических сланцев. Только в Иендинской синклинали по-прежнему присутствуют прослои кальцифиров. Верхняя часть разреза описываемой толщ характеризуется следующими фаціальными особенностями. В Иендинской синклинали верхи разреза представлены довольно однородными роговообманково-клинопироксеновыми кристаллическими сланцами с прослоями кальцифиров, а в Амазарканской синклинали — биотитовыми и биотит-клинопироксеновыми плагиогнейсами с прослоями клинопироксеновых, иногда с биотитом, кристаллических сланцев. Завершает разрез этой толщ в Амазарканской синклинали горизонт биотит-двупироксеновых кристаллических сланцев с прослойками кальцифиров. Мощность описываемой толщ достигает 1,4 км в Иендинской синклинали и 1 км в Амазарканской синклинали.

На востоке Могочинского выхода, в ядре Амазарканской синклинали, установлена верхняя толща (AR_C), разрез которой представлен переслаиванием биотит-гиперстен-гранатовых, биотит-гранатовых, биотит-гиперстен-гранат-кордиеритовых плагиогнейсов, содержащих прослои гиперстеновых и роговообманково-гиперстеновых кристаллических сланцев. Для описываемой толщ характерна вкрапленность графита, главным образом в биотит-гранатовых плагиогнейсах. Как гнейсы, так и кристаллические сланцы, особенно в нижней части разреза, обогащены апатитом,

Таблица 1

Химические составы (в вес.%) и миналы (в мол.%) гранатов в гранулитах и гранитах архей Могочинского выхода

| Компоненты | Биотит-гранатовые плагиогнейсы | | | | | | Гранатовые граниты | |
|----------------------------------|---------------------------------|------------|-----------|-----------|----------------------------------|----------|--------------------|---------|
| | нижней толщи (AR _A) | | | | верхней толщи (AR _C) | | 637 | Ю-30-94 |
| | 30-210 | ЦК-115/120 | НК-36/410 | НК-36/400 | 421-16 ^a | К-17/120 | | |
| SiO ₂ | 39,92 | 38,32 | 39,20 | 40,10 | 40,12 | 39,28 | 39,67 | 39,42 |
| TiO ₂ | 0,27 | 0,20 | 0,20 | 0,16 | 0,26 | 0,22 | 0,25 | 0,17 |
| Al ₂ O ₃ | 23,66 | 23,62 | 24,00 | 23,26 | 24,15 | 24,22 | 23,01 | 24,20 |
| Fe ₂ O ₃ * | 0,61 | 5,73 | 5,50 | 1,73 | 2,41 | 2,74 | 0,17 | 3,51 |
| FeO | 25,69 | 20,70 | 21,00 | 24,30 | 30,97 | 27,39 | 24,48 | 24,30 |
| MnO | 0,50 | 1,59 | 1,14 | 1,04 | 1,02 | 0,76 | 0,67 | 0,07 |
| MgO | 8,06 | 7,61 | 8,30 | 8,50 | 7,01 | 7,05 | 4,30 | 5,05 |
| CaO | 1,92 | 1,74 | 1,33 | 1,61 | 1,12 | 1,82 | 1,47 | 0,59 |
| Сумма | 100,63 | 99,51 | 100,67 | 100,70 | 100,57 | 100,39 | 100,60 | 100,40 |
| Миналы | | | | | | | | |
| Пироп** | 34,4 | 31,4 | 34,0 | 34,3 | 30,9 | 30,6 | 18,6 | 22,4 |
| Альмандин | 61,5 | 59,7 | 59,4 | 58,6 | 63,0 | 61,9 | 75,2 | 75,7 |
| Гроссуляр | 2,8 | 5,1 | 3,9 | 4,7 | 3,6 | 5,6 | 4,5 | 1,9 |
| Спессартин | 1,3 | 3,8 | 2,7 | 2,4 | 2,5 | 1,9 | 1,7 | — |
| Коэффициент железистости | 64,7 | 65,5 | 63,6 | 63,0 | 67,9 | 68,0 | 80,1 | 77,2 |
| f_{Gr} | | | | | | | | |

* По данным мессбауэровской спектроскопии, выполненной Г.В. Новиковым в ИЭМ АН СССР, Fe₂O₃ в гранатах не установлена, что было учтено при расчете миналов и определении f_{Gr} .

** При расчете миналов были установлены избыточные количества Al₂O₃ и SiO₂ в каждой пробе граната. Анализы выполнены в геохимической лаборатории МГРИ, аналитик Т.А. Герасимова. Гранаты обр. 30-210, ЦК-115/120, НК-36/410, НК-36/400 отобраны из пород, слагающих Урюмскую антиклиналь, остальные — из пород, наблюдаемых в Амазарканской синклинали (см. рис. 1).

содержание которого иногда достигает 5–6%. Мощность описываемой толщи около 0,6 км.

Суммарная мощность наблюдаемых в Могочинском выходе толщ составляет 3,0–3,5 км.

Для оценки условий метаморфизма архейских пород описываемого выхода установлены наиболее распространенные парагенезисы минералов и для некоторых из них определены составы.

В высокоглиноземистых толщах наиболее широко распространены биотит-гранатовые плагиогнейсы, иногда с кордиеритом, реже с силлиманитом. Составы гранатов из этих разностей приведены в табл. 1 соответственно для нижней и верхней толщ. Из анализа табл. 1 следует, что коэффициенты железистости гранатов верхней толщи выше, чем для нижней толщи. По составу гранаты обеих толщ близки к гранатам из тождественных парагенезисов юга Чарской глыбы [13] и центральной части Алданского щита [2]. Составы биотитов, сосуществующих с гранатами нижней толщи, приведены в табл. 2. Они характеризуются низким коэффициентом железистости — 39,1 и средней глиноземистостью — 21,8. Сопоставляя глиноземистость биотитов с данными для Становой зоны [13], можно отметить, что биотиты из нижней глиноземистой толщи близки к биотитам из архейских гранулитов, слагающих близлежащие выходы. На основе значений коэффициентов железистости гранатов из парагенезисов с кордиеритом, биотитом, реже силлиманитом, наблюдаемых в плагиогнейсах высокоглиноземистых толщ, и данных А.А. Маракушева [15] можно заключить, что архейские гранулиты Могочинского выхода соответствуют алданской фации глубинности. Из соотношений коэффициентов сосуществующих биотитов и гранатов в парагенезисе с силлиманитом и кварцем на $T-P$ диаграмме ступеней метаморфизма глиноземистых кварцсодержащих пород Б.Г. Лутца [14] также устанавливается алданская фация глубинности. Выше было отмечено присутствие прослоев дупироскеновых кристаллосланцев среди биотит-гранат-кордиеритовых плагиогнейсов. На основании составов сосуществующих пироксенов (табл. 3) были определены значения константы равновесия обменной реакции ($K_p = 1,46$) и соответствующая ей температура (830 °C) [7].

Таблица 2

Химические составы (в вес. %) и кристаллохимические формулы биотитов и роговых обманок из неизмененных и фельдшпатизированных гранулитов Могочинского выхода

| Компоненты | Биотиты | | | | Роговые обманки | | | |
|---|----------|---------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| | 274 н | 30-210 | ЮК-134/ 135 | ЮК-134/ 137 | УС-70/ 185.7 | УС-70/ 182.1 | УС-70/ 182.1 б | УС-70/ 182.1 а |
| SiO ₂ | 41,48 | 37,92 | 36,15 | 40,83 | 40,63 | 44,85 | 45,01 | 44,72 |
| TiO ₂ | 5,19 | 4,47 | 2,57 | 2,93 | 2,02 | 0,29 | 0,27 | 0,29 |
| Al ₂ O ₃ | 15,31 | 16,87 | 14,17 | 14,83 | 14,00 | 11,37 | 11,55 | 12,21 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,68 | 0,92 | 1,64 | — | — | — | — | 1,44 |
| FeO | 11,00 | 14,92 | 12,98 | 14,79* | 14,85* | 15,56* | 17,33* | 12,24 |
| MnO | 0,10 | 0,07 | 0,08 | 0,03 | 0,13 | 0,11 | 0,20 | 0,22 |
| MgO | 11,12 | 13,75 | 16,86 | 16,37 | 13,15 | 12,86 | 12,21 | 12,07 |
| CaO | 0,66 | 0,14 | 1,47 | 0,02 | 0,02 | 11,11 | 10,86 | 11,42 |
| Na ₂ O | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,07 | 0,07 | 1,45 | 1,24 | 1,36 |
| K ₂ O | 9,16 | 9,00 | 10,05 | — | — | 1,20 | 1,20 | 1,20 |
| H ₂ O ⁺ | 3,27 | 0,94 | 3,91 | — | — | — | — | — |
| H ₂ O ⁻ | — | — | — | — | — | — | — | 0,11 |
| F | 1,50 | 0,70 | 0,90 | — | — | — | — | 0,08 |
| Cr ₂ O ₃ | — | — | — | 0,06 | — | 0,03 | 0,25 | — |
| П.п.п. | — | — | — | — | — | — | — | 2,28 |
| Сумма | 100,67** | 99,93** | 100,92** | 89,93 | 84,88 | 97,62 | 98,92 | 99,64 |
| Si | 3,21 | 2,80 | 2,77 | 2,94 | 3,14 | 6,43 | 6,37 | 6,55 |
| Ti | 0,30 | 0,25 | 0,09 | 0,16 | 0,12 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Al | 1,40 | 1,47 | 1,28 | 1,26 | 1,27 | 1,92 | 1,99 | 2,10 |
| Fe ³⁺ | 0,09 | 0,05 | 0,09 | — | — | — | — | 0,16 |
| Fe ²⁺ | 0,71 | 0,92 | 0,83 | 0,89 | 0,96 | 1,86 | 2,05 | 1,50 |
| Mg | 1,28 | 1,51 | 1,93 | 1,75 | 1,51 | 2,74 | 2,58 | 2,63 |
| Mn | 0,01 | — | 0,01 | — | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,03 |
| Ca | 0,06 | 0,01 | 0,12 | — | 0,002 | 1,71 | 1,64 | 1,79 |
| Na | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,40 | 0,34 | 0,39 |
| K | 0,91 | 0,84 | 0,98 | — | — | 0,22 | 0,22 | 0,22 |
| F | 0,37 | 0,16 | 0,22 | — | — | — | — | — |
| Коэффициент глиноземистости K _{Al} | 20,9 | 21,8 | 21,3 | 18,4 | 18,5 | 14,9 | 15,0 | 16,3 |
| Коэффициент железистости K _{Fe} | 38,3 | 39,1 | 32,2 | 33,7 | 38,7 | 40,1 | 44,2 | 36,2 |

* Fe₂O₃ + FeO в пересчете на FeO.

** Сумма определена с учетом поправки на кислород, эквивалентный фтору.

Биотит: обр. 274н — из биотит-клинопироксеновых плаггионитов; обр. 30-210 — из биотит-гранатовых плаггионитов; обр. ЮК-134/135, ЮК-134/137 — из фельдшпатизированных кристаллических сланцев; обр. УС-70/185.7 — послемагматический, в плаггионитах. Роговая обманка: обр. УС-70/182.1, УС-70/182.1 б, УС-70/182.1 а — из амфиболитов по клинопироксеновым кристаллическим сланцам. В кристаллохимических формулах биотитов соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ отвечает коэффициенту окисленности железа, определенному мессбауэровской спектроскопией В.И. Поповым в ИЭМ АН СССР. Анализы обр. ЮК-134/137, УС-70/185.7, УС-70-182.1, УС-70-182/1 б выполнены Г.П. Кудрявцевой в минералогической лаборатории МГУ на приборе УХА-50А с компьютером при ускоряющем напряжении 15 кВ с введением поправки в результате измерений при расчете концентраций; диаметр зонда 2 мкм, ток 2×10⁸ А. Анализы выполнены по линиям К-серии рентгеновского спектра. Остальные анализы сделаны в геохимической лаборатории МГРИ, аналитик Т.А. Герасимова.

Таким образом, для всей нижней высокоглиноземистой толщи с учетом верхней температуры устойчивости биотита [2] можно принять температуру кристаллизации, равную 800–850°С. Соответственно на диаграмме зависимости между минимальной железистостью гранатов силлиманит-кварцевых пород и *P–T* условиями метаморфизма [21] получим давление 8–8,5 кбар. Близкое значение для давления описываемой толщи устанавливается на *T–P* диаграмме ступеней метаморфизма глиноземистых кварцсодержащих пород [14].

На основе данных о железистости кордиерита в парагенезисе с гранатом, силлиманитом и биотитом [22] определим на диаграмме А.А. Маракушева для *P–X* псев-

Таблица 3

Химические составы (в вес.%) и кристаллохимические формулы пироксенов из гранитов и гранулитов архея в Могочинском выходе

| Компоненты | Плагиигранит, клинопироксен | Двупироксеновый кристаллический сланец | | Биотит-клинопироксеновый плаггиогнейс, клинопироксен | |
|--------------------------------------|--------------------------------|--|---------------|--|---------|
| | | гиперстен | клинопироксен | | |
| | | УС-70/185.7 | М-527 | М-527 | М-525/3 |
| SiO ₂ | 51,76 | 51,62 | 51,74 | 51,28 | 52,99 |
| Al ₂ O ₃ | 4,49 | 0,87 | 1,52 | 1,53 | 1,85 |
| FeO* | 11,98 | 28,87 | 12,03 | 9,77 | 9,37 |
| MgO | 14,93 | 19,21 | 11,94 | 14,35 | 13,26 |
| MnO | 0,22 | 0,44 | 0,20 | 0,16 | 0,17 |
| CaO | 10,11 | 0,49 | 20,08 | 19,28 | 20,22 |
| TiO ₂ | 0,20 | 0,04 | 0,11 | 0,14 | 0,19 |
| Na ₂ O | 0,68 | 0,01 | 0,32 | 0,55 | 0,59 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,07 | 0,09 | 0,06 | — | 0,06 |
| С у м м а | 94,88 | 101,63 | 98,00 | 97,07 | 98,69 |
| Si | 2,06 | 1,95 | 2,01 | 1,98 | 2,03 |
| Al | 0,21 | 0,04 | 0,07 | 0,07 | 0,08 |
| Fe ²⁺ | 0,40 | 0,89 | 0,39 | 0,32 | 0,30 |
| Mg | 0,88 | 1,08 | 0,69 | 0,83 | 0,75 |
| Mn | 0,01 | 0,01 | 0,01 | — | — |
| Ca | 0,43 | 0,02 | 0,83 | 0,80 | 0,83 |
| Na | 0,05 | — | 0,02 | 0,04 | 0,04 |
| Cr | — | 0,01 | — | — | — |
| Коэффициент железистости f_{Px} | 31 | 45 | 36 | 28 | 29 |

* Fe₂O₃ + FeO в пересчете на FeO.

Обр. УС-70/185.7 — из плагиигранита; обр. М-527 — из двупироксенового кристаллического сланца; обр. 525/3 — из биотит-клинопироксенового плаггиогнейса. Анализы выполнены Г.П. Кудрявцевой в минералогической лаборатории МГУ на приборе УХА-50А с компьютером в режиме, указанном в примечании к табл. 2.

добинарной системы Mg₂Al₄Si₅O₁₈—Fe₂Al₄Si₅O₁₈ для области субсолидуса [7] также величину, близкую к 8 кбар.

Итак, можно заключить, что гранулитовая фация метаморфизма, представленная в Могочинском выходе биотит-силлиманитовой субфацией, характеризуется температурой кристаллизации 800—850°С и соответствует алданской фации глубинности с ориентировочным значением $P \approx 8-8,5$ кбар.

Для последующего рассмотрения процессов гранитизации несомненный интерес представляет оценка величины давления воды (P_{H_2O}). В соответствии с предложенными $T-P$ параметрами для гранулитовой фации Могочинского выхода можно на основе диаграммы состава флюидной фазы различных фаций метаморфизма В.А. Жарикова [6] принять давление воды во флюиде, равное 2 кбар.

Процессы гранитизации захватывают все три описанные толщи, однако наиболее интенсивны они в синклиналих структурах, особенно в Амазарканской (см. рис. 1). Следует заметить, что наблюдается полное соответствие в характере залегания метаморфических пород (субстрата) и продуктов их гранитизации. Даже наиболее крупные массивы гранитов в целом согласны с северо-западной ориентировкой архейской складчатости. Можно указать на пространственную приуроченность гранитных массивов в Амазарканской синклинали к крупным северо-западным разломам, возраст заложения которых считается архейским [17].

Как следует из рис. 1, связь ореолов гранитизации с более молодыми (раннепротерозойскими) разрывными нарушениями не устанавливается. Кроме того, архейские гранулиты Могочинского выхода не подверглись более позднему (повторному) раннепротерозойскому метаморфизму амфиболитовой фации, столь широко распространенному к северо-востоку от описываемой площади (в Становой системе) [13]. Изложенное выше дало основание считать возраст гранитизации в Могочинском выходе архейским и, следовательно, рассматривать процессы гранитизации как естественное развитие и завершение гранулитового метаморфизма, характеризующегося установленными выше $T-P$ параметрами с соответствующим значением P_{H_2O} .

Гранитизация архейских гранулитов включает прежде всего фельдшпатизацию субстрата, последующий анатексис тыловых зон колонок фельдшпатизации с образованием гранитных расплавов, соответствующих по составу аляскитам или аплитам, и интенсивное замещение гранитным расплавом сначала фельдшпатизированных, а затем практически неизменных вмещающих пород с образованием гранитов, содержащих в качестве темноцветных минералов биотит, гранат, клинопироксен, реже роговую обманку.

Фельдшпатизация субстрата соответствует ранним метасоматическим явлениям стадии гранитизации, по Д.С. Коржинскому [10]. Масштабы проявления ее весьма значительны. Однако последующее течение процесса гранитизации обуславливает преобразование площадей фельдшпатизации в мигматитовые поля или массивы. Участки фельдшпатизированных разностей сохранились главным образом на крайнем севере Могочинского выхода (см. рис. 1).

В процессе картирования удалось проследить изменение объемов магматического замещения от капель (микровыплавов) до небольших жилков, затем крупных жил и далее значительных по масштабам массивов. Наиболее широко развиты в Могочинском выходе фельдшпатизированные и "пропитанные" гранитным веществом разности пород. При этом форма проявления гранитного вещества разнообразна: от изометричных агрегатов диаметром в первые миллиметры до небольших жилков или линзочек протяженностью в первые десятки сантиметров, реже до 1 м при мощности в первые сантиметры. Отмеченные образования были отнесены нами к мигматитам. Состав гранитов варьирует незначительно, преобладает аллитовый материал. Крупные жилы достигают мощности в десятки метров, протяженность их составляет сотни метров. Они показаны на схеме вне масштаба (см. рис. 1). Как правило, жилы окаймляют массивы. Последние характерны для синклиналей, наиболее крупные из них наблюдались в Амазарканской синклинали. Состав жил и массивов идентичен: лейкократовые граниты или граниты с гранатом.

ФЕЛЬДШПАТИЗАЦИЯ ГРАНУЛИТОВОГО СУБСТРАТА

Для изучения фельдшпатизации гранулитов были выбраны представительные для Могочинского выхода разности пород: биотит-клинопироксеновые плагиогнейсы средней толщи, биотит-гранатовые плагиогнейсы нижней и верхней толщ, а также клинопироксеновые, обычно с роговой обманкой кристаллические сланцы, наблюдаемые в качестве прослоев, а иногда мощных горизонтов во всех трех толщах.

Фельдшпатизация биотитсодержащих гнейсов

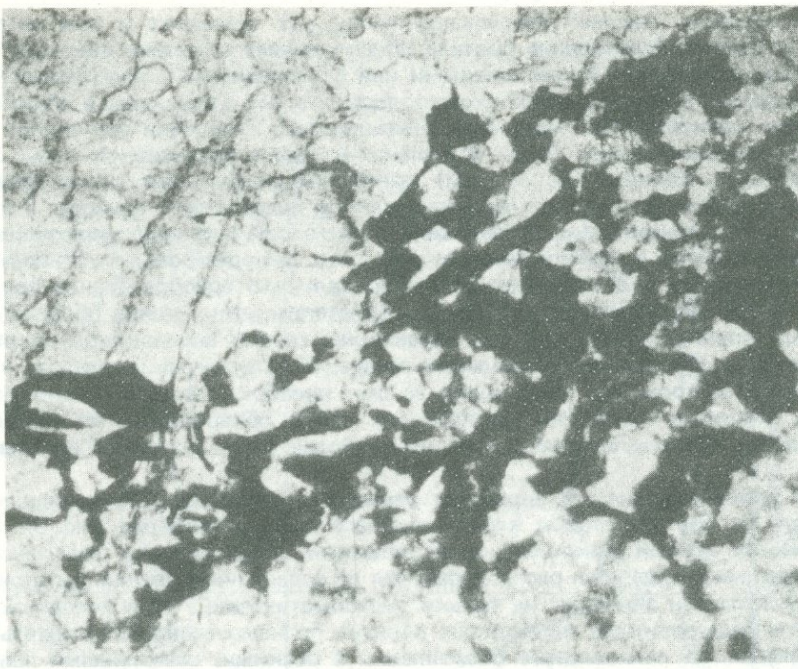
Наиболее детально изучены процессы фельдшпатизации в биотит-клинопироксеновых гнейсах, обладающих лепидогранобластовой структурой и полосчатой текстурой. Минеральный состав их следующий (в %): кварц — 30; плагиоклаз — 45; биотит — 10; клинопироксен — 15.

Начальные изменения в описываемых гнейсах выражены перекристаллизацией изометричных зерен плагиоклаза (An_{33-35} , Pl_1)¹ средней величины в мелкозернистый, лапчатый агрегат с неровными, извилистыми краями, сложенный более кислым плагиоклазом (An_{25-27} , Pl_2). Вновь образованный плагиоклаз как развивается по базису субстрата, так и корродирует более крупные выделения (порфиробласты) первичного плагиоклаза (An_{40}).

Перекристаллизованные участки субстрата окрашены в розовые тона, весьма заметные на сером фоне исходного плагиоклаза. Поэтому даже при сохранении первичной текстуры гнейсов эти изменения можно макроскопически обнаружить и, следовательно, откартировать. Мощность зоны раскисления плагиоклаза в описываемых гнейсах составляет первые десятки метров.

Вслед за преобразованием первичного плагиоклаза, а иногда и одновременно с ним наблюдается замещение биотита плагиоклазом, подобным по составу и форме выделений перекристаллизованному (Pl_2). Этот процесс наглядно и ярко выражен, по нему можно проследить все детали замещения. Сначала плагиоклаз в виде мелких единичных зерен проникает в чешуйку биотита, обычно по трещинке спайности, затем появляются целые агрегаты зерен плагиоклаза, которые замещают центральные участки чешуй, что придает ему облик сит или пластин, как бы "пробитых" зернами плагиоклаза (рис. 2). Незамещенные края чешуй постепенно сужаются до пленок, а затем растворяются совсем.

¹ Составы плагиоклазов из гранулитов определены на стилике Федорова, из фельдшпатизированных разностей — на основе показателей преломления в иммерсионных жидкостях.



Р и с. 2. Замещение плагиоклазом биотита (черное) в биотит-клинопироксеновом плагиогнейсе; проходящий свет, увел. 150



Р и с. 3. Порфиробласты раннего микроклина (1) замещены мелкозернистым агрегатом позднего микроклина (2) в фельдшпатизированном биотит-клинопироксеновом плагиогнейсе. Очковая текстура с элементами "обтекания"

Таким образом, кислый плагиоклаз (An_{25-27}) замещает и плагиоклазовый субстрат, и биотит. Растворение биотита обуславливает снижение цветного числа в гнейсах (они становятся более светлыми или осветленными), преобразует первичную полосчатую текстуру в прерывисто-полосчатую, что отражается в облике пород и поддается картированию. Мощность описываемых изменений составляет первые метры, не превышая обычно 10 м. В участках наиболее интенсивной фельдшпатизации появляются крупные (до 3–4 см) кристаллы микроклина, ориентированные, как правило, длинной стороной перпендикулярно полосчатости гнейсов. В процессе роста кристаллы микроклина захватывали мелкие зерна кварца, циркона, апатита, наблюдаемые обычно в плагиоклазовом субстрате, деформировали, изгибали соприкасающиеся с ними чешуи биотита, что обуславливало преобразование полосчатой текстуры в текстуру обтекания (рис. 3). Кристаллы микроклина обладают всеми признаками порфиробласт, для них характерны грубая микроклиновая решетка, обилие пертитов замещения нескольких генераций. Следует подчеркнуть, что рост порфиробласт микроклина происходил за счет преобразованного плагиоклазового субстрата. Крупные кристаллы микроклина легко обнаруживаются макроскопически, поэтому масштабы этих изменений наиболее точно отражены на схеме (см. рис. 1).

Вокруг темно-красных порфиробласт раннего микроклина развивались, нередко корродируя их, светло-розовые каймы позднего микроклина (см. рис. 3). Последний отличается тонкой микроклиновой решеткой, отсутствием в нем пертитов и более широкими площадями распространения по сравнению с ранним микроклином. Поздний микроклин замещает не только метасоматический, но и исходный, сохранившийся в виде реликтов плагиоклаз, образуя по нему псевдоантипертиты. Чаще всего наблюдаются линзовидные обособления с резкими, отчетливыми границами мелкозернистого микроклина, составляющие 40–65% объема замещаемого субстрата.

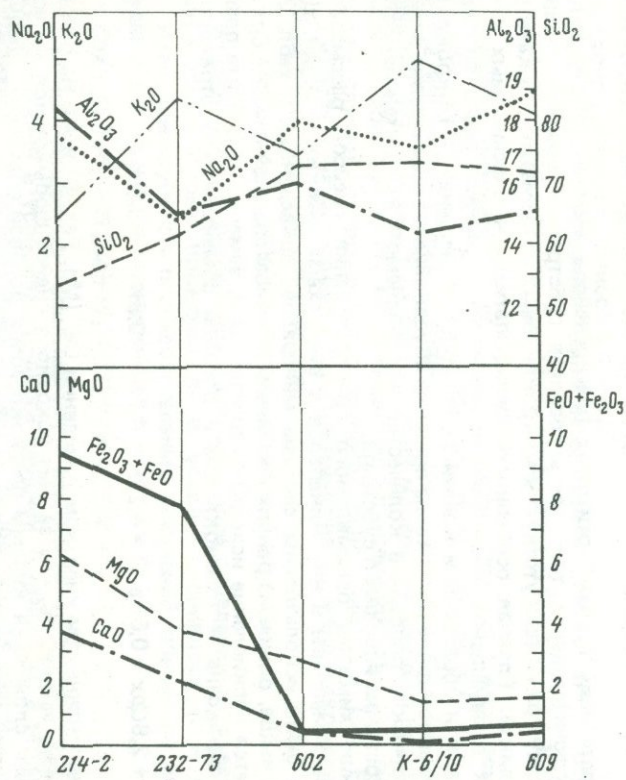
Характерная особенность описываемого процесса заключается в неодновременном и весьма неравномерном преобразовании исходного гранулита. Наряду с полным замещением плагиоклазовой составляющей микроклином сохраняются слабо измененные участки породы, сложенные клинопироксеном, что свидетельствует о значительной его устойчивости к воздействию раствору. Во всяком случае к моменту развития позднего микроклина весь биотит замещается плагиоклазом и только 30% клинопироксена замещается роговой обманкой. По мере развития процесса роговая обманка замещает весь клинопироксен и, в свою очередь, замещается более кислым плагиоклазом (An_{10-13}, Pl_3), что еще значительно снижает цветное число породы. Преобразованные участки выделяются на темно-сером фоне ярко-розовой окраской.

Неравномерное преобразование субстрата, обладающего в то же время выдержанным составом и структурно-текстурными особенностями, составляет характерную особенность процесса фельдшпатизации, являющегося глубинным метасоматическим процессом. Поэтому нередко формируются метасоматиты сложного состава, в которых наряду с интенсивным развитием новообразованных минералов сохраняются в достаточном количестве исходные минералы, чаще всего темноцветные. В то же время метасоматические породы, образованные в условиях меньших глубин, как правило, являются более однородными образованиями. Во всяком случае сочетание минералов тыловых зон колонки с реликтовыми (исходных пород) не типично для метасоматитов умеренных и небольших глубин. В целом площади микроклинизации по описываемым гнейсам составляют 2–5 км².

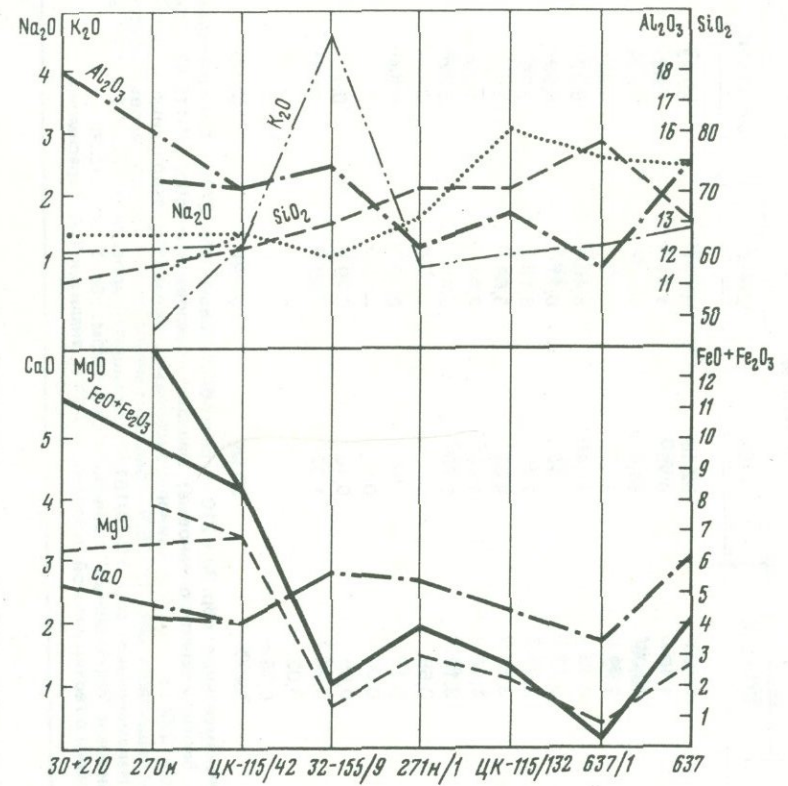
Подобный характер фельдшпатизации наблюдался нами в биотит-гранатовых плагиогнейсах, залегающих выше по разрезу в составе верхней толщи (AR_C). Следует лишь упомянуть характерные отличия в последовательности замещения при общности состава продуктов конечного преобразования — микроклинитов.

Биотит-гранатовые плагиогнейсы сложены кварцем (20%), плагиоклазом (50%), биотитом (10%) и гранатом (20%). Составы биотитов и гранатов приведены соответственно в табл. 2 и 1.

Первоначальная перекристаллизация, раскисление плагиоклаза в этих гнейсах не происходили, что, возможно, обусловлено более кислым составом первичного плагиоклаза (An_{29}) по сравнению с биотит-клинопироксеновыми разностями. Начальной стадией преобразования в этом случае явилось замещение биотита, а несколько позже граната плагиоклазом (An_{22-25}, Pl_2). Затем первичный и вновь образованный плагиоклазы замещаются микроклином. При этом процесс замещения выглядит следующим образом: вначале наблюдаются тонкие пленки микроклина по периферии плагиоклазовых зерен (главным образом вновь образованных), затем появляются отдельные зерна микроклина, размещенные в интерстициях плагиоклазовых и квар-



Р и с. 4. Вариационная диаграмма породообразующих окислов при гранитизации биотит-клинопироксеновых плагиогнейсов
 Гнейс: 214-2 — неизменный, 232-73 — фельдшпатизированный; микроклиновый гранит: 602 — с реститами, K-6/10 — из жилы, 609 — из массива. Полные химические анализы указанных здесь и на рис. 5 и 6 разностей приведены в табл. 4,5



Р и с. 5. Вариационная диаграмма породообразующих окислов при гранитизации высокоглиноземистых плагиогнейсов
 Гнейс: неизменный (30 + 210 — гранат-биотитовый, 270н — биотит-гранатовый), ЦК-115/42 — фельдшпатизированный, 32-155/9 — "пропитанный" гранитным веществом; гранатовый гранит: 271 н/1 и ЦК-115/132 — с реститами; 637/1 и 637 — без реститов

Таблица 4

Химические составы (в вес. %) неизменных и гранитизированных гранулитов Могочинского выхода

| Компоненты | Плагиогнейсы | | | |
|--------------------------------|--------------|-------|-------|-----------|
| | 30 + 210 | 270н | 214-2 | ЦК-115/42 |
| SiO ₂ | 56,98 | 62,18 | 53,34 | 63,32 |
| TiO ₂ | 1,10 | 0,25 | 1,21 | 1,03 |
| Al ₂ O ₃ | 18,05 | 14,54 | 18,39 | 14,28 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,99 | 1,48 | 3,12 | 0,09 |
| FeO | 8,43 | 11,45 | 6,40 | 8,32 |
| MnO | 0,12 | 0,16 | 0,11 | 0,09 |
| CaO | 2,69 | 2,18 | 6,10 | 2,05 |
| MgO | 3,20 | 4,00 | 3,68 | 3,46 |
| Na ₂ O | 1,85 | 1,16 | 3,80 | 1,90 |
| K ₂ O | 3,15 | 0,70 | 2,43 | 3,32 |
| H ₂ O ⁺ | 0,58 | — | — | — |
| H ₂ O ⁻ | 0,18 | — | 0,10 | 0,24 |
| CO ₂ | 0,02 | 0,11 | — | 0,15 |
| P ₂ O ₅ | 0,09 | 0,10 | 0,29 | 0,11 |
| П.п.п. | 0,84 | 1,27 | 0,62 | 1,11 |
| S _{общ} | 0,02 | — | — | — |
| F | 0,05 | — | — | — |
| Сумма | 99,72 | 99,58 | 99,50 | 99,47 |

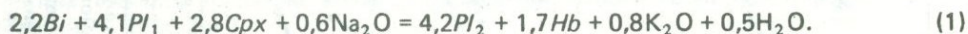
Плагиогнейсы. Неизменные: обр. 30 + 210 — гранат-биотитовые; обр. 270н — биотит-гранатовые; обр. 214-2 — биотит-клинопироксеновые; фельдшпатизированные: обр. ЦК-115/42 — биотит-гранатовые; обр. 232-73 — биотит-клинопироксеновые; фельдшпатизированные и "пропитанные" гранитным веществом: обр. 32-155/9 — биотит-гранатовые. Клинопироксеновые кристаллические сланцы. Неизменные: обр. УС-70/181.5; фельдшпатизированные: обр. УС-70/182.3а; фельдшпатизированные и "пропитанные" гранитным веществом: обр. УС-70/182.3б.

Анализы выполнены в геохимической лаборатории МГРИ, аналитик Т.А. Герасимова.

цевых агрегатов, сначала мелкие, потом постепенно увеличивающиеся до средних размеров. Однако крупные порфиробласты микроклина, как правило, не наблюдались.

При фельдшпатизации гранат-биотитовых плагиогнейсов нижней толщи (AR_A) установлена исключительная устойчивость гранатов субстрата к воздействию растворов, поэтому гранат присутствует в микроклиновых метасоматитах в качестве постоянного реликта. Главная особенность фельдшпатизации описываемых гнейсов заключается в замещении темноцветных минералов (прежде всего биотита) полевыми шпатами и образовании конечного продукта замещений — микроклина. В то же время неравномерное протекание процесса обуславливает присутствие реликтов в метасоматических породах в количестве, определяемом как интенсивностью процесса, так и составом исходного субстрата.

Для выяснения химизма описываемого преобразования гнейсов рассмотрим последовательное замещение в них минералов в виде схематических реакций. Для расчета реакций были использованы составы минералов, приведенные в табл. 2 и 3. Как показано выше, одним из ранних изменений в гнейсах, сложенных $Bi + Crx + Pl_1 + Q^1$, является раскисление исходного плагиоклаза, замещение биотита плагиоклазом, клинопироксена — плагиоклазом и роговой обманкой, что отражено в реакции



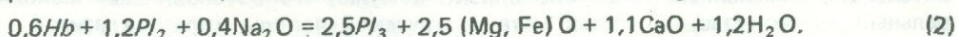
Реакция (1) возможна при инертном поведении Ca, (Mg, Fe), Si и Al. На основе реакции (1) можно заключить, что за счет исходного гнейса формируется метасоматическая порода, сложенная кислым плагиоклазом и роговой обманкой. Следует отметить, что к этому парагенезису необходимо добавить кварц, который в реакции (1) не участвует и сохраняется в породе практически в неизменном количестве.

¹ Здесь и далее приняты следующие условные сокращения минералов: *Bi* — биотит; *Crx* — клинопироксен; *Hyp* — гиперстен; *Hb* — роговая обманка; *Pl* — плагиоклаз (*Pl*₁ — исходный, *Pl*₂, *Pl*₃ — вновь образованный и т.д.); *Mic* — микроклин; *Q* — кварц; *Gr* — гранат.

| Плаггиогнейсы | | Кристаллические сланцы | | |
|---------------|----------|------------------------|--------------|--------------|
| 232-73 | 32-155/9 | УС-70/181.5 | УС-70-182.3а | УС-70-182.3б |
| 60,18 | 66,02 | 51,00 | 51,64 | 56,78 |
| 2,40 | 0,14 | 0,46 | 0,53 | 0,33 |
| 14,96 | 14,97 | 14,28 | 15,29 | 16,35 |
| 2,02 | 1,28 | 0,42 | 0,42 | 0,34 |
| 5,72 | 0,61 | 9,36 | 9,36 | 6,84 |
| 0,09 | 0,04 | 0,21 | 0,21 | 0,13 |
| 3,74 | 2,88 | 6,36 | 5,85 | 5,10 |
| 1,87 | 0,71 | 11,30 | 9,88 | 8,09 |
| 2,42 | 1,71 | 2,86 | 4,60 | — |
| 4,40 | 10,30 | 0,80 | 0,40 | 0,40 |
| — | 0,30 | — | — | — |
| 0,10 | 0,08 | 0,10 | 0,07 | 4,00 |
| — | 0,02 | 0,44 | 0,28 | 0,28 |
| 1,02 | 0,50 | — | — | — |
| 0,68 | 0,45 | 1,82 | 1,59 | 0,84 |
| — | 0,02 | — | — | — |
| — | 0,05 | — | — | — |
| 99,50 | 99,74 | 99,65 | 100,12 | 99,48 |

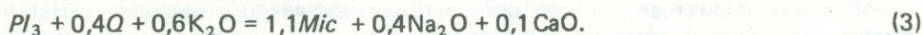
Таким образом, внешняя зона метасоматического изменения гнейсы имеет следующий состав: $Hb + Pl_2 + Q$. Формирование этого парагенезиса обусловлено привнесом Na и сопровождалось выносом K и H_2O .

Дальнейшее замещение темноцветов плаггиоклазом (Pl_3) отражено реакцией



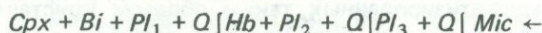
Согласно реакции (2) состав следующей зоны метасоматического изменения — $Pl_3 + Q$. Реакция (2) рассчитана при инертном поведении Al и Si, при выборе в качестве инертных других компонентов, как, например, Al и Ca или Si и Ca, расчет реакции (2) указывает на соотношения минералов, реально не наблюдаемые. Образование парагенезиса $Pl_3 + Q$ происходило в условиях привноса Na (как и в предыдущем случае), сопровождалось выносом оснований Ca и (Mg, Fe), а также H_2O .

Тыловая зона метасоматического изменения сложена микроклином, образование которого можно отразить реакцией



Из реакции (3), рассчитанной при инертном поведении Al, следует, что формирование тыловой зоны происходило в условиях привноса K и выноса Na и Ca.

Итак, совокупность последовательных изменений, описанных выше, можно представить в виде метасоматической колонки



Главной тенденцией описываемого изменения является последовательный вынос оснований в условиях привноса щелочей (сначала Na, а затем K), что отражает нарастающую дебазификацию исходных пород при их взаимодействии с восходящими потоками растворов. Это подтверждается также сопоставлением данных химического состава исходных и метасоматических пород, представленных в табл. 4 и на рис. 4. Из рис. 4 следует, что интенсивная фельдшпатизация (в данном случае сопоставляются неизменные биотит-клинопироксеновые гнейсы и фельдшпатизированные разности, соответствующие совокупности зон $Pl_2 + Hb + Q$ и $Pl_3 + Q$ и час-

точно *Mic*) сопровождается привнесом K и выносом Na, что подтверждает реакцию (3), выносом оснований Fe, Mg и Ca, что согласуется с реакциями (2) и (3). Необходимо подчеркнуть, что из рис. 4 следует привнос SiO_2 и вынос Al_2O_3 . Выше было указано, что расчет реакций (1)–(3) основан на инертном поведении Al и Si. Отсюда возможно предположение, что процессы фельдшпатизации сопровождаются изменением количества инертных компонентов. При этом привнос SiO_2 на фоне выноса Fe, Mg и Ca отчетливо иллюстрирует дебазификацию исходных пород при их фельдшпатизации. Аналогичная картина наблюдается на рис. 5 и в табл. 4, где сопоставляются исходные биотит-гранатовые и гранат-биотитовые гнейсы и их фельдшпатизированные разности.

Последовательное замещение темноцветных минералов и плагиоклаза исходного субстрата кислым плагиоклазом и калиевым полевым шпатом является процессом фельдшпатизации гнейсов. Расширенное понятие фельдшпатизации (а не только как замещение слюд полевыми шпатами [11] или рост порфиروбласт микроклина [3, 16]) нам представляется целесообразным, так как отражает единый процесс дебазификации пород в условиях вполне подвижного поведения щелочей. Следует подчеркнуть, что фельдшпатизация в таком понимании является наиболее распространенным, а в Могочинском выходе – единственным процессом среди ранних метасоматических явлений стадии гранитизации, выделенных Д.С. Коржинским [10].

Фельдшпатизация богатых CaO пород – кристаллических сланцев

Среди кристаллических сланцев выделяются две разности, наиболее интенсивно фельдшпатизированные: клинопироксеновые, наблюдаемые в виде прослоев в нижней и средней толщах, и роговообманково-клинопироксеновые, слагающие мощную пачку в средней толще в ядре Иендинской синклинали (см. рис. 1).

Клинопироксеновые кристаллические сланцы на 70% сложены клинопироксеном, состав которого приведен в табл. 3, и на 30% – плагиоклазом (An_{68-70}, Pl_1). В этих породах наблюдаются два типа процесса фельдшпатизации. Один из них, наиболее широко распространенный, выглядит следующим образом. Сначала клинопироксен замещается роговой обманкой, а плагиоклаз перекристаллизуется в более мелкозернистый агрегат более кислого плагиоклаза (An_{44}, Pl_2), т.е. кристаллические сланцы замещаются амфиболитами. При этом происходит уменьшение до 50 цветного числа породы. Макроскопически такие изменения обнаруживаются по осветлению пород, появлению в них заметного светло-зеленого оттенка. По мере развития процесса количество цветных минералов непрерывно уменьшается, а в наиболее интенсивно измененных зонах оно близко к нулю, что обуславливает мономинеральный плагиоклазовый состав метасоматической породы (плагиоклазиты). При этом состав плагиоклазов в таких зонах более кислый (An_{33-34}, Pl_3). Линзочки, округлые стяжения или жилки плагиоклазитов довольно равномерно распределены в амфиболитах по кристаллосланцам.

Другой тип фельдшпатизации этих же кристаллических сланцев, наблюдаемый главным образом в Иендинской синклинали, характеризуется развитием биотита и микроклина в зонах наибольшего изменения. В амфиболитах, подобных описанным выше, появляется значительное количество биотита.

Чешуйки последнего обрастают по периферии зерна роговой обманки либо отсекают их на отдельные кусочки по трещинам спайности и отдельности. Породы приобретают коричнево-зеленую окраску, цветное число в них уменьшается ввиду замещения роговой обманки, а впоследствии и биотита сравнительно кислым плагиоклазом (An_{30-32}). Затем плагиоклаз замещается микроклином, наблюдаемым либо в виде тонких кайм, обрастающих зерна плагиоклаза, либо в виде единичных мелких зерен, размещенных в интерстициях плагиоклазового агрегата. Количество замещенного микроклином плагиоклаза обычно составляет первые десятки процентов. Как правило, ореолы фельдшпатизированных таким образом кристаллических сланцев сопровождают крупные жилы или даже массивы, сложенные гранитами. Суммарная мощность изменений варьирует соответственно от первых метров до 100 м.

При исследовании процессов фельдшпатизации в роговообманково-клинопироксеновых кристаллических сланцах в непосредственной близости от крупного массива плагиогранитов обнаружилось большое сходство с описанным выше случаем. Необходимо лишь подчеркнуть некоторое отличие в интенсивности микроклинизации. В самом деле, микроклин начинает замещать достаточно основные по составу порфиробласты исходного плагиоклаза (An_{60-65}, Pl_1) в виде псевдоантипертитов

в начале изменения кристаллических сланцев. Несколько позже бурая роговая обманка замещается биотитом, а по клинопироксену развивается светло-зеленая роговая обманка. В результате таких замещений кристаллические сланцы превращаются в биотитсодержащие амфиболиты, мощность которых достигает десятков метров. Впоследствии зеленая роговая обманка замещается плагиоклазом (An_{44-45}, Pl_2), что обуславливает смену амфиболитов биотит-микроклин-плагиоклазовыми метасоматитами, выделяющимися коричнево-красной окраской. В дальнейшем микроклин замещает биотит и плагиоклаз, в результате образуются мономинеральные метасоматические микроклиниты. Мощность отдельных жилкок, линзочек, сложенных микроклином, составляет первые сантиметры. Суммарная мощность микроклинитов кристаллических сланцев достигает первых метров. Следует отметить, что фельдшпатизация кристаллических сланцев, так же как и описанных выше гнейсов, протекает в условиях неравномерного пропитывания породы восходящими растворами, что обуславливает сопряженность участков, сложенных конечным продуктом процесса — микроклином, со слабо измененными частями, в которых присутствуют минералы начальной стадии процесса.

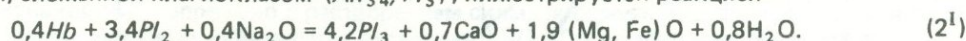
Рассмотрим характерные для фельдшпатизации кристаллических сланцев схемы реакций минералообразования. Составы минералов, используемых при расчетах реакций, приведены в табл. 3. Первый тип фельдшпатизации описывается колонкой вида



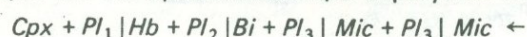
Для образования внешней зоны колонки ($Hb + Pb_2$) предполагается следующая реакция



Реакция (1^I) рассчитана при инертном поведении Al, Si и (Mg, Fe); использование в качестве инертных других компонентов (например, Ca) приводит к соотношениям минералов, не соответствующим описанным выше. Таким образом, из реакции (1^I) следует, что образование амфиболитов по кристаллосланцам сопровождается привносом Na, K и H_2O и выносом Ca. Образование тыловой зоны колонки, сложенной плагиоклазом (An_{34}, Pl_3), иллюстрируется реакцией

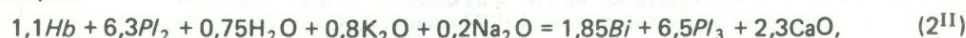


Реакция (2^I) рассчитана с учетом инертного поведения Al и Si. Из реакции (2^I) следует, что формирование тыловой зоны описываемой колонки сопровождалось привносом Na и выносом оснований — Ca и (Mg, Fe). Во втором типе фельдшпатизации тех же кристаллосланцев образуется следующая метасоматическая колонка:



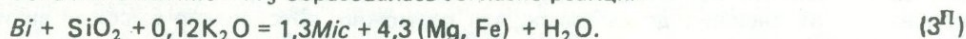
Формирование амфиболитов, представляющих первую, самую внешнюю зону колонки, происходило согласно реакции (1^I).

Следующая зона колонки ($Bi + Pl_3$) образовалась в условиях, определяемых реакцией



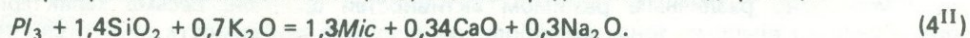
т.е. по мере разрастания колонки происходил дальнейший привнос воды, щелочей и вынос оснований (Ca). Инертными компонентами, на которых основан расчет реакции (2^{II}), по-прежнему являются Al, Si и (Mg, Fe).

Зона колонки $Mic + Pl_3$ образовалась согласно реакции



Реакция (3^I) рассчитана при инертном поведении Al, привносе Si и K, выносе оснований (Mg, Fe) и H_2O .

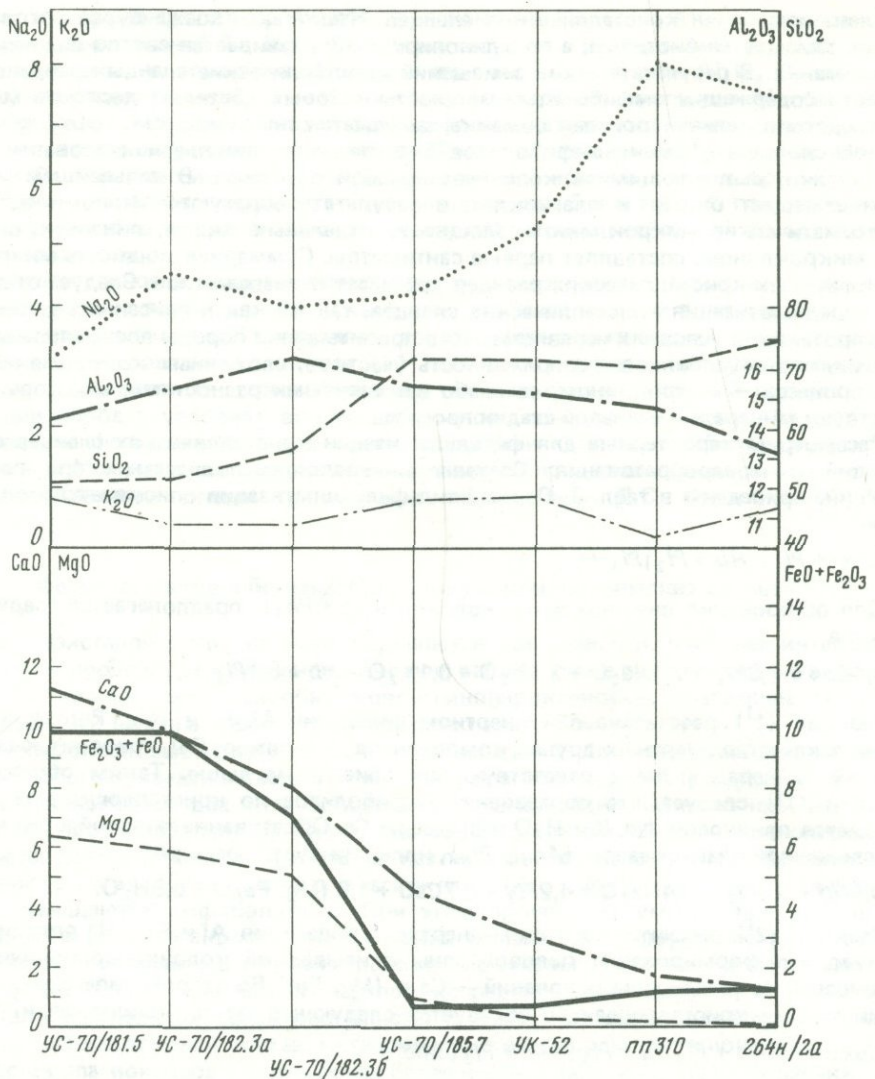
Формирование тыловой зоны (Mic) можно представить в виде реакции



Из реакции (4^I), рассчитанной при инертном поведении Al, вытекает, что образование тыловой зоны, впрочем, как и предшествующей, происходило в условиях привноса Si и K и сопровождалось дальнейшим выносом оснований (Ca).

Фельдшпатизация роговообманково-клинопироксеновых кристаллических сланцев описывается метасоматической колонкой вида





Р и с. 6. Вариационная диаграмма породообразующих окислов при гранитизации клинопироксеновых кристаллических сланцев

Кристаллосланец: UC-70/181.5 — неизменный, UC-70/182.3a — фельдшпатизированный, UC-70/182.3b — "пропитанный" гранитным веществом; плагиограниты: UC-70/185.7 — с реститами, UK-52 — из жилки без реститов, пп 310 — из массива, 264н/2а — из жилы

Поскольку автор не располагает точными данными о составе темноцветных минералов в исходных породах, то расчет реакций, описывающих пограничные условия зон колонки, не приведен. Необходимо лишь подчеркнуть, что особенностью описываемой колонки является постоянное присутствие микроклина во всех зонах колонки — от внешних до тыловых, что, возможно, обусловлено высокой активностью К.

Сопоставляя метасоматические колонки фельдшпатизированных кристаллических сланцев, отметим, что главное их отличие состоит в составе тыловой зоны: в одном случае она сложена плагиоклазом, а в другом — микроклином. Возможно, это обусловлено различным режимом активностей щелочей. Весьма характерно образование во внешних зонах амфиболитов, причем в зависимости от активностей щелочей — с биотитом или без него. В то же время во всех рассматриваемых случаях происходит замещение темноцветных минералов либо плагиоклазом, либо плагиоклазом и микроклином, т.е. фельдшпатизация кристаллосланцев по характеру замещения аналогична фельдшпатизации гнейсов.

Для выявления особенностей фельдшпатизации в кристаллических сланцах обратимся к данным химического состава исходных клинопироксеновых кристаллических сланцев и амфиболитов по ним (см. табл. 4; рис. 6). Из рис. 6 следует, что

амфиболиты обеднены по сравнению с исходными сланцами главным образом Са, обогащены Na, в меньшей степени — Al, в то же время в них не изменяется количество Si, Fe и практически Mg. Сопоставляя эти данные с реакцией (1¹), можно отметить почти полное соответствие их друг другу, за исключением Al. Очевидно, так же как и при фельдшпатизации гнейсов, происходит изменение количества инертных компонентов, в данном случае Al.

Рассматривая в целом процессы фельдшпатизации в кристаллических сланцах и гнейсах на основе данных о метасоматических колонках и количественных изменениях главных компонентов (инертных и вполне подвижных), можно сделать следующие заключения.

Процесс фельдшпатизации в гнейсах и кристаллических сланцах в целом идентичен как по характеру замещения минералов (темноцветов и плагиоклаза — кислым плагиоклазом и микроклином), так и по общей направленности: в течение всего процесса от внешних зон колонки к тыловым происходит вынос оснований (Са, Mg, Fe) на фоне возрастающего количества Si, что отражает главную тенденцию процесса фельдшпатизации — дебазификацию пород.

Независимо от состава исходного субстрата процесс фельдшпатизации совершается в условиях привноса щелочей (Na и K).

В то же время влияние исходного субстрата отражается в составе главным образом внутренних зон колонок; так, при фельдшпатизации гнейсов во всех зонах колонки (кроме тыловой) присутствует кварц, а при преобразовании кристаллических сланцев — ни в одной из зон он не был установлен.

Состав тыловых зон обнаруживает более сложную зависимость процессов фельдшпатизации от исходного состава субстрата. В самом деле, при фельдшпатизации гнейсов тыловые зоны сложены, как правило, микроклином, а при фельдшпатизации даже одних и тех же кристаллических сланцев тыловые зоны могут иметь как плагиоклазовый, так и микроклиновый состав, т.е. в кристаллических сланцах состав тыловых зон отражает либо Na-, либо K-линию процесса. Развитие той или иной линии отчасти вскрывается особенностями разреза описываемых толщ. Было установлено, что K-линия фельдшпатизации наиболее интенсивно развивается в участках переслаивания кристаллических сланцев с кальцифирами, что особенно характерно для Иендинской синклинали. Отсюда возможно предположение, что увеличение активности K сопряжено с растворением сильных оснований, таких как СаО, в просачивающихся через кальцифиры растворах [12]. Таким образом, Na-линия фельдшпатизации развивается при просачивании восходящих растворов через кристаллические сланцы и наиболее широко проявляется на востоке описываемой площади, где разрезы толщ обеднены прослоями карбонатных пород по сравнению с Иендинской синклиналью. Однако даже в Иендинской синклинали процессы K-линии имеют локальное распространение, целиком определяясь характером развития кальцифировых линз в горизонте роговообманково-клинопироксеновых кристаллосланцев. Если снять это осложнение процессов фельдшпатизации, то можно заключить, что K-линия осуществляется при взаимодействии восходящих растворов с гнейсовым субстратом, а Na-линия — при взаимодействии с кристаллосланцевым субстратом.

АНАТЕКСИС ФЕЛЬДШПАТИЗИРОВАННОГО СУБСТРАТА

В тыловых зонах колонки фельдшпатизации рождается гранитный расплав в виде небольших "капель" или микровыплавов, которые по мере развития процесса замещают сначала тыловые, а затем внутренние и даже внешние ее зоны. Обнаружение первых "капель" расплава (очевидно, по продуктам его кристаллизации) доставляет петрографу определенные трудности. С одной стороны, очень сложно найти участки, где раскристаллизованные "капли" расплава сохранились, так как последующее течение процесса приводит к превращению их в гранитные жилы, а с другой — близость состава вмещающих пород, как, например, гнейсов, к составу микровыплавов затрудняет их распознавание. Наиболее достоверно это можно сделать при исследовании субстрата, контрастного по составу гранитам, — кристаллических сланцев.

Анатексис фельдшпатизированных кристаллических сланцев

Выше было описано, что тыловые зоны колонки фельдшпатизации клинопироксеновых сланцев мощностью в первые миллиметры сложены плагиоклазом (An₃₁₋₃₄). В таких зонах установлены округлой или слегка уплощенной формы агрегаты кварц-плагиоклазового состава диаметром 0,2–0,4 мм, выделяющиеся на фоне мелкозернистого гранобластового базиса четкими, резкими границами. Пла-



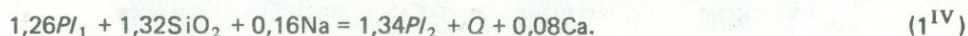
Р и с. 7. Клинопироксеновые кристаллические сланцы. Фельдшпатизированные (светлое), с микровыплавками плагиоаплитов (1). Фотография зерна скважины, правобережье р. Малый Амазар, увел. 1,5

гиоклаз, составляющий 80% объема агрегата, характеризуется идиоморфными очертаниями таблитчатых кристаллов размером 0,1–0,15 мм и более кислым составом ($Al_{2,1-2,6}$). В интерстициях табличек плагиоклаза размещены мелкие зерна кварца, составляющие остальные 20% объема агрегата. Нам представляется, что эти агрегаты — закристаллизованные микровыплавки, фиксирующие начало анатексиса зон фельдшпатизации. В пользу этого предположения приведем следующие данные. Кристаллизующийся из расплава плагиоклаз отличается от фельдшпатизированного (метасоматического) более кислым составом и находится в сростании с кварцем, т.е. ассоциация олигоклаза ($Al_{2,1-2,6}$) и кварца парагенная.

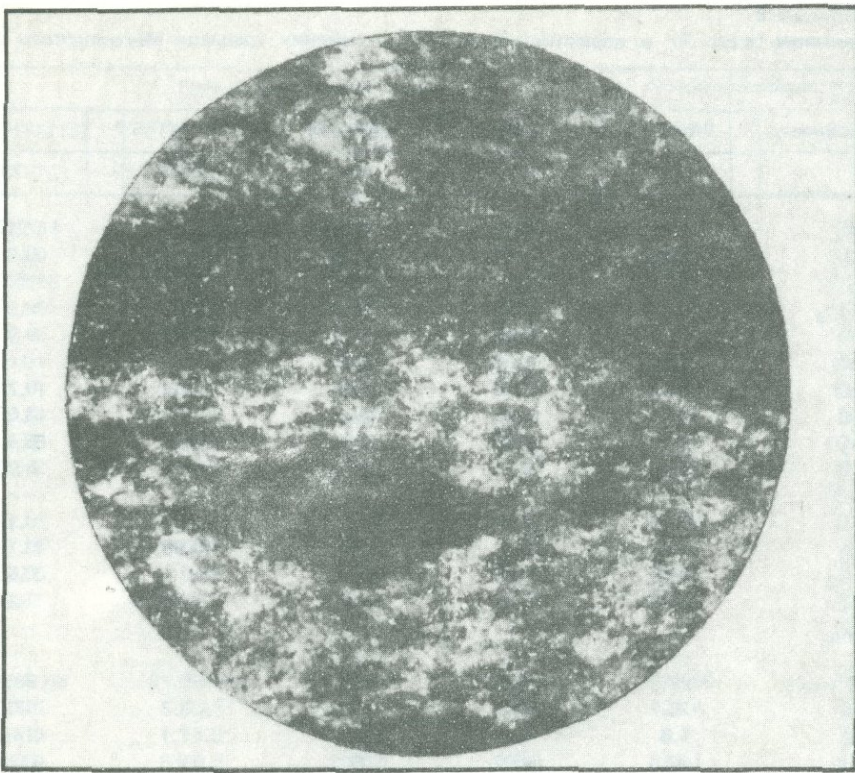
Структура этих агрегатов выделяется равномернозернистым обликом, ее можно считать аплитовой. Кварц в отличие от субстрата, как правило, не гранулирован.

Представить, что кварц-олигоклазовые агрегаты являются следствием дальнейшего процесса фельдшпатизации, вряд ли возможно. Выше было отмечено, что тыловая зона колонки фельдшпатизации мономинеральна и сложена андезином первых номеров. Следовательно, на смену одноминеральной зоне двуминеральная как одновременная ассоциация прийти не может, в противном случае это было бы нарушением принципа дифференциальной подвижности компонентов Д.С. Коржинского [12] — закона, определяющего развитие колонок всех метасоматитов. Несомненно, наиболее убедительным аргументом в пользу магматической природы этих агрегатов служило бы обнаружение в них расплавных включений, что и предполагается выполнить в дальнейшем.

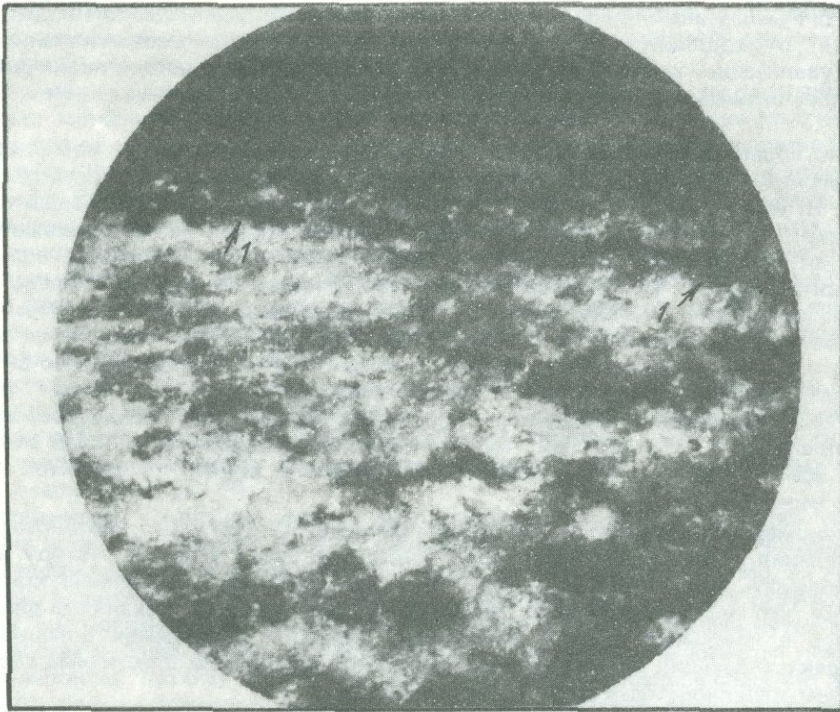
Образование первых микровыплавок кварц-олигоклазового состава из андезинового субстрата можно представить в виде реакции



Из реакции (1^{IV}) следует участие флюида в этом процессе, так как необходим привнос Si и Na и вынос Ca, т.е. появление микровыплавок происходило в открытой системе при участии флюида. Если же представить, что анатексис протекал в закрытой системе, то, согласно диаграмме плавкости плагиоклазов Н. Боуэна [7], рас-



Р и с. 8. Реситы меланосомы (черное) в микроклиновом граните. Фотография ядра скважины, правобережье р. Малый Амазар, увел. 1,2



Р и с. 9. Контакт плагιοгранитной жилы (светлое) с неизменным клинопироксеновым кристаллическим сланцем (черное). Вдоль контакта — линзовидные скопления послемагматического биотита (1). В плагιοграните — мелкие реситы кристаллосланцев (черное и темно-серое). Фотография ядра скважины, правобережье р. Малый Амазар, увел. 1,2

Таблица 5

Химические (в вес. %) и нормативные составы архейских гранитов Могочинского выхода

| Компоненты | Плагиограниты | | | | |
|--------------------------------|---------------|---------|----------|-------------|-------|
| | пп 310 | 264 н/2 | 264 н/2а | УС-70/185.7 | УК-52 |
| | III* | IV | V | XII | XIV |
| SiO ₂ | 70,66 | 69,96 | 75,34 | 72,10 | 72,08 |
| TiO ₂ | 0,50 | 0,31 | 0,08 | 0,22 | 0,28 |
| Al ₂ O ₃ | 14,78 | 15,53 | 13,33 | 15,49 | 15,25 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,47 | 0,73 | 0,42 | 0,22 | 0,17 |
| FeO | 0,72 | 0,65 | 0,79 | 0,43 | 0,50 |
| MnO | 0,05 | 0,03 | 0,01 | — | — |
| MgO | 1,53 | 1,16 | 0,08 | 0,85 | 0,24 |
| CaO | 1,77 | 1,95 | 1,30 | 4,64 | 3,00 |
| Na ₂ O | 8,20 | 8,40 | 7,64 | 4,26 | 5,40 |
| K ₂ O | 0,20 | 0,24 | 0,70 | 0,80 | 0,90 |
| H ₂ O ⁺ | — | — | — | — | — |
| H ₂ O ⁻ | 0,10 | 0,24 | 0,21 | 0,04 | 0,11 |
| CO ₂ | 0,28 | — | 0,20 | 0,28 | 0,77 |
| P ₂ O ₅ | 0,10 | 0,08 | 0,05 | — | 0,05 |
| П.п.п. | 0,15 | 0,17 | — | 0,38 | 1,57 |
| S _{общ} | — | — | — | — | — |
| F | — | — | — | — | — |
| С у м м а | 99,51 | 99,47 | 100,15 | 99,73 | 99,85 |
| Ab | 76,7 | 76,9 | 63,2 | 38,3 | 47,3 |
| An | 1,6 | 4,0 | 5,9 | 17,1 | 14,3 |
| Q | 20,5 | 17,7 | 27,3 | 39,6 | 33,1 |
| Ort | 1,2 | 1,4 | 3,6 | 5,0 | 5,3 |
| Ab/An | 34,6 | 19,3 | 10,7 | 2,2 | 3,3 |

плав в конечных этапах кристаллизации должен иметь исходный состав (плавящегося субстрата), а находящиеся с ним в равновесии реститы плагиоклазов — изменить свой состав (увеличение количества *Al*-молекулы). На самом деле никаких кайм или оторочек повышенной основности вокруг плагиоклазовых реститов нами не обнаружено.

Можно предположить, что привнос компонентов в реакции (1^{IV}) происходил в виде щелочных силикатов, известных высокой растворимостью во флюиде. Итак, привнос Si и Na и вынос оснований (Ca) свидетельствуют о продолжающейся дебазификации, но уже не исходного субстрата, а возникающего из него расплава. Указанный активный обмен компонентов между флюидом и расплавом позволяет предположить также, что с самого начала, с возникновения первых "капель", происходило насыщение расплава флюидом. Как установлено М.Б. Эпельбаумом и др., насыщение расплава флюидом снижает его вязкость. По-видимому, этим можно объяснить высокую подвижность первых выплавов, проникновение их во внутренние и даже внешние зоны колонки фельдшпатизации. Возникшие "капли" расплава как бы пропитывают фельдшпатизированные породы, формируя своеобразные зоны "пропитки" (рис. 7). При таком механизме продвижения расплав замещает прежде всего кварц-полевошпатовый базис, сохраняя в качестве реститов темноцветные минералы субстрата.

Неравномерность пропитки расплавом наследует прежде всего неравномерность распределения в палеосоме первичного полевошпатового агрегата. Автору не удалось наблюдать каких-либо стяжений, линз, наследующих ослабленные контакты, трещинки, что подчеркивалось Э. Рагеном [19] при описании механизма движения расплавов в начальный момент анатексиса. Вероятно, в условиях больших глубин, характеризующих архейскую гранитизацию, преобладали пластичные деформации и зоны трещиноватости вряд ли существовали.

Как следует из сопоставления химического состава зон "пропитки" с фельдшпатизированными разностями (см. табл. 4, рис. 4), происходит дальнейший вынос оснований (Ca, Mg, Fe) и привнос Si, Al. "Пропитывание" гранитным расплавом происходит с различной интенсивностью, что обуславливает колебание в количестве

| Гранатовые граниты | | | | Микроклиновые граниты | |
|--------------------|----------|-------|-------|-----------------------|--------|
| ЦК-115/132 | 271 Н/ I | 637 | 637/1 | 230-46 | 230-86 |
| VI | VII | VIII | IX | II | I |
| 72,54 | 73,08 | 66,78 | 78,06 | 74,79 | 75,24 |
| 0,70 | 0,50 | 0,53 | — | 0,03 | 0,03 |
| 13,46 | 12,26 | 15,29 | 11,66 | 13,60 | 13,98 |
| 0,54 | 0,04 | 0,67 | 0,19 | 0,38 | 0,07 |
| 2,16 | 3,85 | 3,60 | 0,14 | 1,27 | 0,25 |
| 0,01 | 0,03 | 0,07 | — | 0,03 | 0,02 |
| 1,11 | 1,57 | 1,44 | 0,42 | 0,20 | 0,20 |
| 2,24 | 2,71 | 3,19 | 1,77 | 0,75 | 0,61 |
| 3,58 | 2,20 | 3,00 | 3,14 | 2,80 | 2,45 |
| 3,18 | 2,60 | 4,00 | 3,40 | 4,28 | 6,12 |
| — | — | — | — | — | — |
| 0,31 | — | 0,10 | 0,07 | 0,10 | 0,12 |
| 0,18 | 0,37 | 0,57 | 0,46 | — | — |
| 0,06 | 0,08 | 0,14 | 0,05 | 0,02 | 0,02 |
| 0,61 | 0,87 | 0,14 | 0,22 | 0,50 | 0,72 |
| — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — |
| 100,68 | 100,16 | 99,52 | 99,58 | 99,50 | 99,50 |
| 41,5 | 20,8 | 29,1 | 26,5 | 21,4 | 21,4 |
| 11,0 | 14,3 | 17,2 | 8,2 | 0,7 | 3,0 |
| 28,9 | 46,2 | 28,2 | 46,6 | 42,1 | 40,6 |
| 18,6 | 16,7 | 25,5 | 18,7 | 35,8 | 35,1 |
| 3,8 | 1,45 | 1,7 | 3,2 | 30,1 | 14,1 |

гранитного материала в зонах "пропитки" от первых процентов до 70—85%. Возникшие с помощью такого механизма "пропитки" породы имеют сложный состав, структуру и известны в литературе как метатектиты [16].

Дальнейшее течение процесса приводит к замещению гранитным расплавом темноцветных минералов. Однако состав кристаллизующегося расплава практически не отличается от первых выплавов, т.е. по-прежнему кристаллизуются плагиоалюкситы. Это указывает на продолжающийся вынос из расплава оснований — не только Са, но и Mg и Fe, высокая растворимость которых характерна, согласно данным М.Б. Эпельбаума и др., для кислотного флюида. Таким образом, замещение гранитным расплавом исходного субстрата происходит в условиях насыщения расплава флюидом, имеющим кислотный характер. Указанное течение процесса обуславливает формирование плагиоалюкситов в виде вытянутых или линзовидных агрегатов мощностью в первые десятки сантиметров, сопровождаемых зонами "пропитки", превосходящими их по мощности в 2—3 раза.

Постепенно гранитный расплав замещает весь исходный субстрат, в нем растворяются респиты, исчезает зона "пропитки", что и приводит к резким, ровным контактам плагиогранитных жил с вмещающими их породами (рис. 8, 9). Такие же резкие контакты характерны для наиболее крупных респитов, погруженных в гранитный материал (см. рис. 8).

Особенности поведения главных породообразующих компонентов при указанном течении процесса видны на рис. 4 и в табл. 4. При сравнении составов исходных пород и замещающих их плагиогранитов фиксируется резкий вынос Са, Mg, Fe и привнос Si и Na. Количество Al и K практически не меняется. Возникшие в результате замещения плагиогранитные жилки имеют зональное строение, подчеркнутое алюкситовым ядром и более основными зальбандами, содержащими в качестве темноцветов клинопироксен (до 6%) и сфен (до 4%). Плагиоклаз зальбандов содержит примерно на 3—4% больше Al-молекулы, чем ядро. Следует отметить присутствие микроклина в этих жилках, причем в ядре — 11%, а в зальбандах — 5—7%. Клинопироксен плагиогранитов (см. табл. 3) отличается от клинопироксена палеосомы меньшим содержанием СаО и значительно большим количеством Al_2O_3 и Na_2O . Изменения в

Таблица 5 (окончание):

| Компоненты | Микроклиновые граниты | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|--------|-----------|--------|--------|
| | 602 | 609 | 409 + 160 | 620 | K-6/10 |
| | X | XI | XV | XVI | XVII |
| SiO ₂ | 72,74 | 71,26 | 73,24 | 74,96 | 73,38 |
| TiO ₂ | — | 0,17 | 0,56 | 0,39 | 0,33 |
| Al ₂ O ₃ | 15,90 | 15,52 | 13,02 | 13,13 | 14,36 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,19 | 0,08 | 0,15 | 0,85 | 0,12 |
| FeO | 0,14 | 0,21 | 2,16 | 0,29 | 0,36 |
| MnO | — | 0,14 | 0,01 | — | — |
| MgO | 0,34 | 0,55 | 0,80 | 0,56 | 0,18 |
| CaO | 2,71 | 1,53 | 1,11 | 1,11 | 1,43 |
| Na ₂ O | 4,00 | 4,80 | 3,00 | 2,20 | 3,54 |
| K ₂ O | 3,44 | 4,74 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| H ₂ O ⁺ | — | — | — | — | — |
| H ₂ O ⁻ | 0,94 | 0,06 | — | — | — |
| CO ₂ | 0,53 | 0,60 | 0,06 | 0,77 | 0,15 |
| P ₂ O ₅ | 0,04 | — | 0,05 | 0,05 | 0,04 |
| П.п.п. | 0,32 | 0,38 | 0,69 | 0,92 | 0,68 |
| S _{общ} | — | — | — | — | — |
| F | — | — | — | — | — |
| С у м м а | 100,39 | 100,04 | 99,85 | 100,23 | 99,57 |
| Ab | 34,4 | 38,1 | 34,6 | 19,6 | 30,4 |
| An | 12,8 | 7,7 | 7,35 | 5,6 | 6,9 |
| Q | 53,5 | 28,4 | 25,6 | 47,4 | 34,3 |
| Ort | 19,3 | 25,8 | 32,5 | 27,4 | 28,4 |
| Ab/An | 2,7 | 4,9 | 4,8 | 3,5 | 4,4 |

* Римской цифрой обозначены анализы, нанесенные на рис. 14—18.

** Анализы выполнены в минералогической лаборатории МГУ Г.П. Кудрявцевой на приборе

Таблица 6

Химические составы (в вес. %) полевых шпатов из фельдшпатизированного субстрата и анактетических микровыплавов из него, фазовый состав микровыплавов

| Компоненты | ЮК-134/127 | | ЮК-134/129 | | ЮК-134/135 | | |
|--------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|-----------------|------------------|----------------|
| | Pl ₁ | Ort _γ | Pl ₃ | Ort | Pl _γ | Ort _γ | Q _γ |
| SiO ₂ | 54,82 | 65,33 | 59,12 | 64,53 | 64,33 | 64,96 | Не анал. |
| Al ₂ O ₃ | 28,71 | 18,39 | 26,53 | 18,75 | 23,16 | 18,17 | " |
| Na ₂ O | 4,61 | 0,61 | 5,02 | 0,96 | 9,67 | 0,59 | " |
| K ₂ O | 0,05 | 15,43 | 1,56 | 14,51 | 0,80 | 19,67 | " |
| CaO | 12,36 | 0,07 | 8,22 | 0,20 | 2,17 | 0,12 | " |
| FeO | 0,31 | 0,03 | 0,51 | 0,62 | 0,07 | — | " |
| С у м м а | 100,87 | 99,86 | 99,96 | 99,96 | 100,19 | 99,51 | " |
| Ab | 40,22 | 5,73 | 47,65 | 9,3 | 84,55 | 5,62 | |
| An | 59,78 | 0,29 | 42,94 | 1,16 | 10,57 | 0,56 | |
| Ort | — | 93,98 | 9,41 | 89,54 | 4,88 | 93,82 | |
| Фазы микровыплавов, объёмн. % | | | | | 43,96* | 41,00 | 15,05 |

* Соотношение минералов определено по методике модального анализа на основе изображений в обратно-рассеянных электронах.

Состав микровыплавов установлен на основе соединения методики модального анализа и микрорентгеноспектрального анализа на электронно-зондовом приборе УХА-50А в режиме, указанном в табл. 2.

Микроклиновые граниты

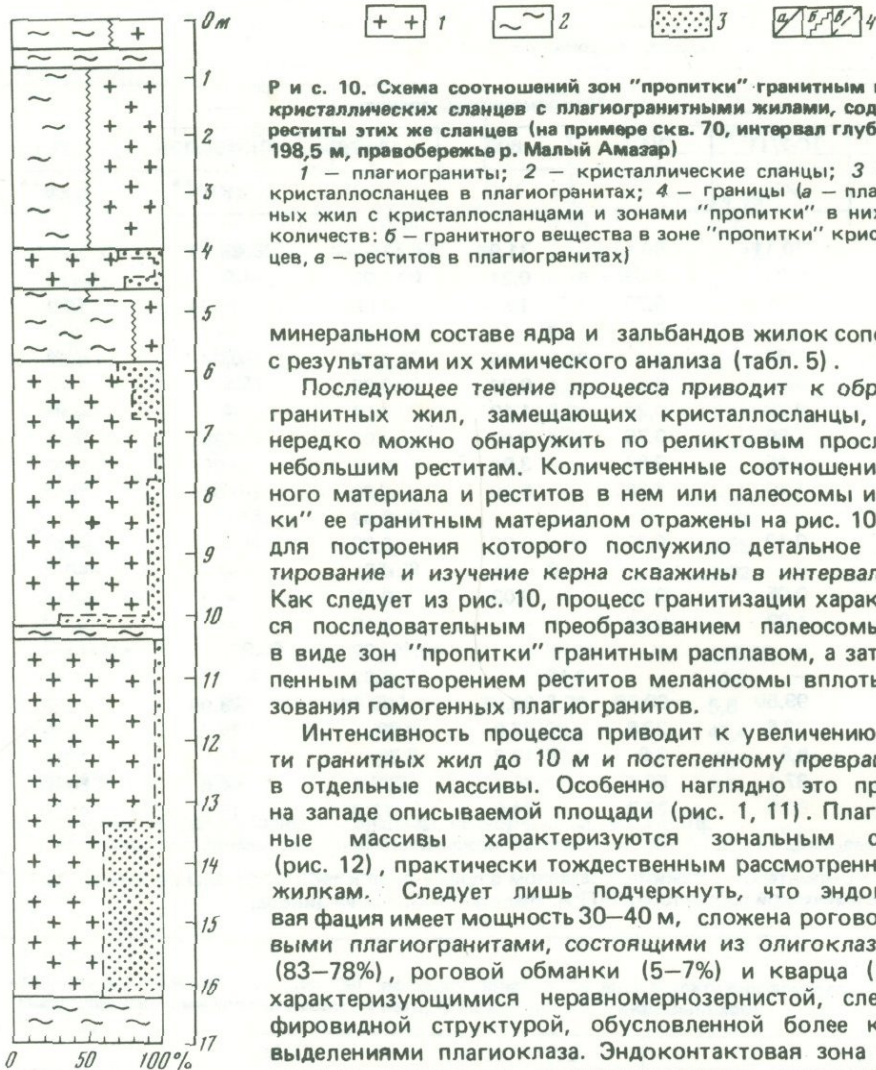
| 520/3 | C-2/11 | 2/4-2a | 600 | 14+79 | ЮК-134/135 | 525/7 |
|--------|--------|--------|-------|-------|------------|-------|
| XVIII | XIX | XX | XXI | XXII | XXIV** | XXV** |
| 65,96 | 70,11 | 80,11 | 71,96 | 78,26 | 64,78 | 66,87 |
| 0,40 | 0,34 | 0,03 | 0,31 | 0,03 | — | — |
| 18,30 | 14,60 | 9,72 | 13,58 | 11,86 | 20,74 | 18,96 |
| 0,29 | 0,73 | 0,09 | 0,40 | 0,53 | — | — |
| 0,36 | 2,33 | 1,20 | 1,15 | 0,79 | 0,04 | 0,02 |
| — | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | — | — |
| 0,08 | 0,76 | 0,20 | 1,12 | 0,04 | — | — |
| 2,55 | 1,60 | 0,75 | 2,42 | 2,03 | 1,18 | 0,39 |
| 3,80 | 3,45 | 2,80 | 3,04 | 3,07 | 5,29 | 2,49 |
| 8,00 | 4,47 | 4,28 | 5,10 | 2,20 | 7,97 | 11,26 |
| — | — | — | — | 0,32 | — | — |
| 0,06 | 0,10 | 0,10 | 0,06 | 0,28 | — | — |
| 0,04 | — | — | 0,46 | 0,02 | — | — |
| 0,05 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | — | — |
| 0,59 | 1,02 | 0,50 | — | 0,46 | — | — |
| — | — | — | — | 0,02 | — | — |
| — | — | — | — | 0,02 | — | — |
| 100,48 | 99,50 | 99,50 | 99,65 | 99,66 | 99,99 | 99,98 |
| 32,9 | 33,6 | 23,8 | 27,9 | 26,1 | 39,9 | 19,5 |
| 12,3 | 8,8 | 3,6 | 12,3 | 8,2 | 4,9 | 1,7 |
| 8,9 | 37,1 | 50,4 | 35,3 | 53,4 | 40,6 | 60,4 |
| 45,9 | 20,5 | 22,2 | 24,6 | 12,3 | 15,0 | 18,3 |
| 2,7 | 3,8 | 6,7 | 2,2 | 3,2 | 8,1 | 11,3 |

УХА-50А с компьютером в режиме, указанном в примечании к табл. 2. Остальные анализы сделаны в геохимической лаборатории МГРИ, аналитик А.Л. Каменщикова.

| 525/6 | | | 525/7 | | | | |
|--------|--------|-------|--------|-------------|--------------|------------|--------|
| вал. | Pl_3 | Ort | вал. | Pl_γ | Ort_γ | Q_γ | вал. |
| 64,78 | 66,59 | 64,80 | 65,96 | 66,44 | 66,81 | He anal. | 66,87 |
| 20,74 | 21,60 | 20,23 | 21,26 | 22,21 | 18,31 | " | 18,96 |
| 5,29 | 9,62 | 0,33 | 7,95 | 9,43 | 1,03 | " | 2,49 |
| 7,97 | 0,27 | 14,59 | 2,77 | 0,39 | 13,58 | " | 11,26 |
| 1,18 | 2,36 | 0,03 | 1,94 | 2,04 | 0,04 | " | 0,39 |
| 0,04 | 0,14 | — | 0,12 | 0,09 | 0,01 | " | 0,02 |
| 100,00 | 100,52 | 99,98 | 100,00 | 100,60 | 99,79 | " | 100,00 |
| — | 88 | 3,12 | — | 87,11 | 10,53 | — | — |
| — | 12 | — | — | 10,60 | 0,31 | — | — |
| — | — | 96,88 | — | 2,29 | 89,16 | — | — |
| 100,00 | 82,48 | 17,52 | 100,00 | 14,26 | 67,43 | 18,31 | 100,00 |

Обр. ЮК-134/129, ЮК-134/127 — соответственно фельдшпатизированные и "пропитанные" гранитом кристаллосланцы; обр. 525/6 — фельдшпатизированные гнейсы; обр. ЮК-134/135, 525/7 — соответственно анатектические граниты из микровыплавов в кристаллосланцах и гнейсах.

Pl_1 — плагиоклаз гранулитов, Pl_3 — плагиоклаз фельдшпатизированных разностей, Ort_γ — калиевый полевой шпат, или плагиоклаз (Pl_γ), или кварц (Q_γ) из анатектических гранитов. Анализы выполнены в минералогической лаборатории МГУ Г.П. Кудрявцевой.



Р и с. 10. Схема соотношений зон "пропитки" гранитным веществом кристаллических сланцев с плагиигранитными жилами, содержащими рести́ты этих же сланцев (на примере скв. 70, интервал глубин 181,5 — 198,5 м, правобережье р. Малый Амазар)

1 — плагииграниты; 2 — кристаллические сланцы; 3 — рести́ты кристаллосланцев в плагиигранитах; 4 — границы (а — плагиигранитных жил с кристаллосланцами и зонами "пропитки" в них, б — в — количества: б — гранитного вещества в зоне "пропитки" кристаллосланцев, в — рести́тов в плагиигранитах)

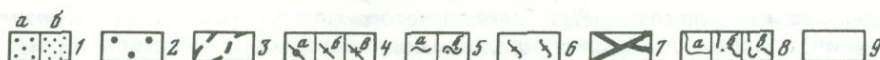
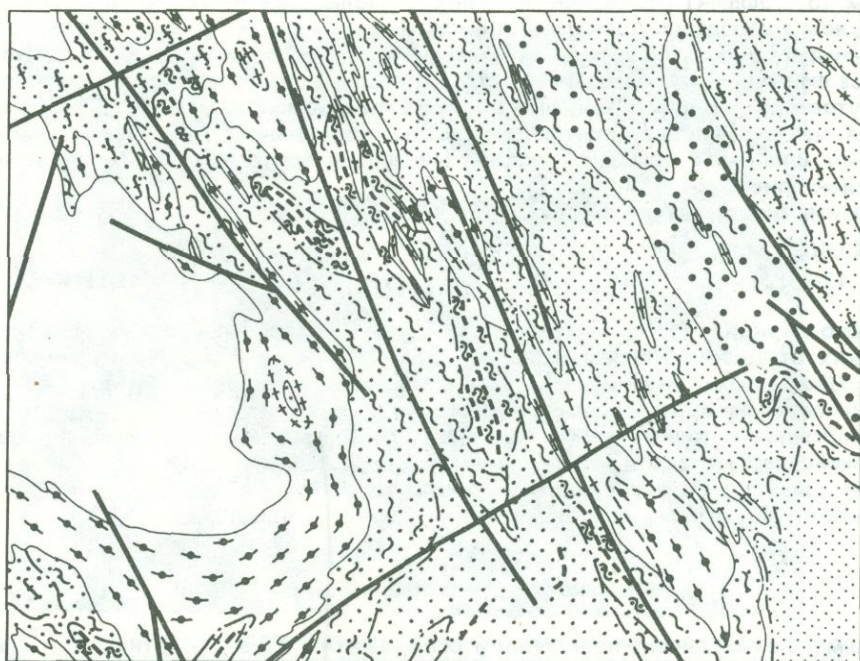
минеральном составе ядра и зальбандов жилок сопоставимы с результатами их химического анализа (табл. 5).

Последующее течение процесса приводит к образованию гранитных жил, замещающих кристаллосланцы, которые нередко можно обнаружить по реликтовым прослоям или небольшим рести́там. Количественные соотношения гранитного материала и рести́тов в нем или палеосомы и "пропитки" ее гранитным материалом отражены на рис. 10, основой для построения которого послужило детальное документирование и изучение керн скважины в интервале 317 м. Как следует из рис. 10, процесс гранитизации характеризуется последовательным преобразованием палеосомы сначала в виде зон "пропитки" гранитным расплавом, а затем постепенным растворением рести́тов меланосомы вплоть до образования гомогенных плагиигранитов.

Интенсивность процесса приводит к увеличению мощности гранитных жил до 10 м и постепенному превращению их в отдельные массивы. Особенно наглядно это проявилось на западе описываемой площади (рис. 1, 11). Плагиигранитные массивы характеризуются зональным строением (рис. 12), практически тождественным рассмотренным выше жилкам. Следует лишь подчеркнуть, что эндоконтактовая фация имеет мощность 30—40 м, сложена роговообманковыми плагиигранитами, состоящими из олигоклаза (An_{21}) (83—78%), роговой обманки (5—7%) и кварца (12—15%), характеризующимися неравномерной зернистостью, слегка порфировидной структурой, обусловленной более крупными выделениями плагиоклаза. Эндоконтактовая зона к центру массива сменяется плагииоалекситами, характерная особенность которых — присутствие до 5—10% калиевого

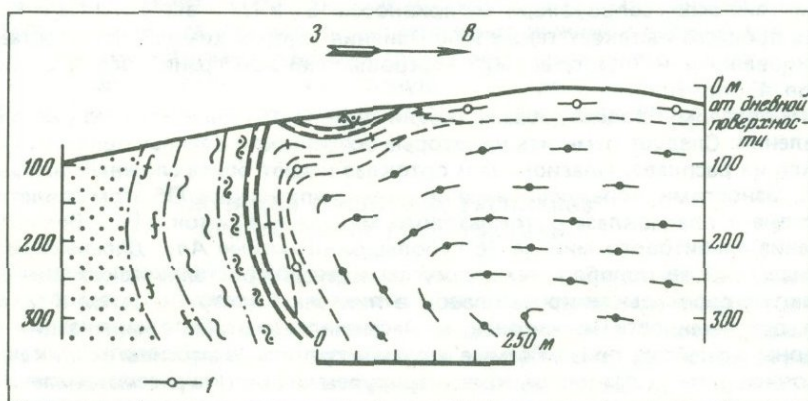
полевого шпата в виде либо единичных зерен, либо антипертитов. Порфировидная структура по-прежнему сохраняется. Акцессорные минералы как роговообманковых плагиигранитов, так и алякитов представлены цирконом и сфеном. Сравнение химического состава массивов и небольших гранитных жил, размещенных в одном и том же субстрате (см. рис. 6, табл. 4), свидетельствует об увеличении в первых из них Na и уменьшении K и Ca, количество Si, Al, Mg и Fe практически не изменяется. При сопоставлении палеосомы (кристаллических сланцев) и возникшего за ее счет гранитного массива можно отметить обогащение последнего Si, Na, обеднение Ca, Mg, Fe, количество Al и K практически не изменилось.

Зональное строение плагиигранитных массивов подчеркивается не только эндоконтактовой фацией большей основности, но и нередко щелочными гранитами, наблюдаемыми также в зоне эндоконтакта (см. рис. 12) в виде оторочки мощностью в первые метры. Щелочные граниты сложены калиевым полевым шпатом (41%), плагиоклазом (36,9%), роговой обманкой (7,1%) и кварцем (15%). Как правило, структура этих разновидностей отличается порфировидным обликом и более крупнозернистая, чем в плагиигранитах. При геологическом картировании установлено появление микроклиновых гранитов в случае контакта плагиигранитов с кристаллосланцами, содержащими прослой кальцифиров (например, разрез плагиигранитного массива, представленный на рис. 12). Можно предположить, что образование оторочки щелочных гранитов вызвано явлением отражения щелочности, установленным Д.С. Коржинским [11] и рассмотренным на ряде природных объектов В.А. Жари-



Р и с. 11. Схема гранитизированных архейских пород (юго-западная часть Могочинского выхода). Осложнение натриевой гранитизации калиевой (субфация микроклиновых гранитов) благодаря присутствию в разрезе толщ кальцифировых линз

1 — 2 — архейские гранулиты толщ: 1 — средней (а — верхней пачки, б — нижней пачки), 2 — нижней; 3 — прослой и линзы кальцифиров; 4 — архейские граниты (а — натриевые, б — калиевые, в — гранатовые); 5 — мигматиты (а — нерасчлененные по составу, б — обогащенные микроклином); 6 — фельдшпатизированные гранулиты; 7 — разрывные нарушения; 8 — границы (а — толщ и интрузивных образований, б — областей гранитизации и стадий ее проявления, в — интрузивных фаций); 9 — площади магматических образований послеперархейского возраста



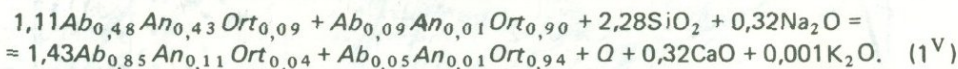
Р и с. 12. Схематический разрез плагиигранитного массива (западная часть Могочинского выхода). Осложнение натриевой гранитизации, наблюдаемое в зонах "пропитки" субстрата, эндоконтактной области массива, калиевой

1 — клинопироксеновые плагииграниты; остальные условные обозначения те же, что и на рис. 11

ковым [5]. Эффект отражения щелочности наблюдался не только в крупных массивах, но и в небольших гранитных жилках.

Калиевые граниты (с калиевым полевым шпатом) образуются в результате анатексиса фельдшпатизированных кристаллосланцев в случае присутствия микроклина во внутренних и тыловых зонах колонки. На границе зон $Mic + Pl_3$ и Mic обнаруживаются мелкозернистые аплитовые агрегаты, сложенные плагиоклазом, калиевым полевым шпатом и кварцем. Составы минералов зон фельдшпатизации и микровыплавок приведены в табл. 6.

Химизм анатексиса в этом случае отражается в реакции



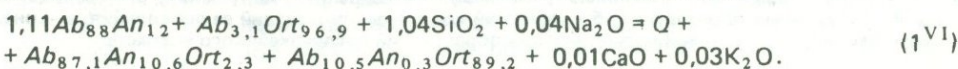
Согласно реакции (1^V), анатексис фельдшпатизированных сланцев происходит в условиях открытой системы, сопровождается привнесом Si и Na и выносом Ca и K. Процесс дебазификации расплава продолжается подобным образом, как и при анатексисе тех же кристаллосланцев, согласно реакции (1^{IV}).

Геологическое картирование показало, что микровыплавки калиевых гранитов постепенно перерастают в небольшие жилки, создавая локальные мигматитовые поля (см. рис. 11). Крупные жилы или массивы калиевых гранитов, возникающих в результате гранитизации кристаллосланцев, нами не наблюдались.

Анатексис фельдшпатизированных гнейсов

Рассмотрим механизм появления и особенности состава гранитных микровыплавок в фельдшпатизированных биотит-клинопироксеновых гнейсах. Первые выплавки возникают на границе внутренней и тыловой зон колонки, точнее, на стыке зерен микроклина и плагиоклаза (Pl_3), составы которых приведены в табл. 6. В результате плавления и последующей кристаллизации возникших микровыплавков образовались аплитовые агрегаты изометричной формы размером 0,6–0,8 мм. Они имеют резкие, нередко коррозионные границы с вмещающей средой (рис. 13), выделяются равномернозернистой, близкой к аплитовой структурой. Микровыплавки сложены плагиоклазом, калиевым полевым шпатом и кварцем, составы и соотношения которых приведены в табл. 6.

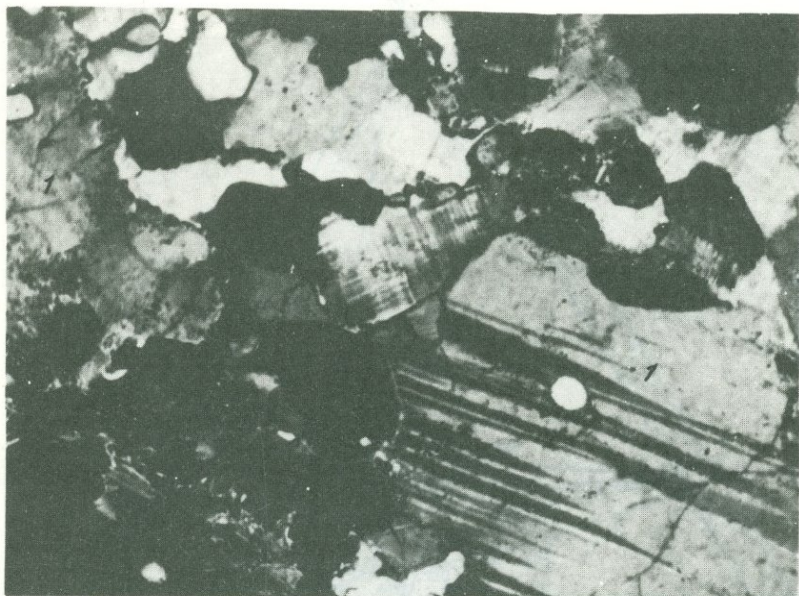
Химизм начала анатексиса возможно представить реакцией типа



Реакция (1^{VI}) показывает, что начальный анатексис гнейсов происходит в условиях открытой системы, сопровождается привнесом Si и Na и выносом Ca и K. Эта особенность процесса вытекает также из сравнения данных химического состава фельдшпатизированных и "пропитанных" микровыплавками гранитного состава гнейсов (см. табл. 4, рис. 4).

Таким образом, процесс дебазификации гнейсов продолжается, но уже в условиях их плавления. Следует отметить некоторые особенности полевых шпатов, кристаллизующихся из расплава. Плагиоклаз и ортоклаз имеют более сложный состав по сравнению с разностями, образующимися при фельдшпатизации. Об этом свидетельствует присутствие в плагиоклазе ортоклазового минала и в ортоклазе – более высокое содержание альбитового минала (с небольшой примесью An). Дальнейшее развитие анатексиса гнейсов подобно механизму замещения кристаллических сланцев. Устанавливаются переходы микровыплавков в линзочки и жилки, затем в жилы значительной протяженности и, наконец, в массивы. Масштабы гранитизации наиболее интенсивны в гнейсах, причем самые крупные гранитные массивы возникают именно за счет описываемых разностей, концентрируясь на востоке рассматриваемой площади (см. рис. 1). Следует подчеркнуть, что крупные массивы сложены биотитовыми или гранатовыми гранитами.

Эволюция химизма гранитизации гнейсов отражена в табл. 4,5 и на рис. 4, из которых следует, что наивысшая дебазификация расплава достигается в гранитных жилах, в массивах же несколько увеличивается количество Mg, Fe и Ca (за счет темноцветов) и уменьшается содержание K, Si. В целом можно заключить, что гранитные массивы, возникшие за счет гранитизации биотит-клинопироксеновых гнейсов, обогащены Si и K, обеднены Ca, Mg, Fe и в меньшей степени Al, количество Na лишь слегка увеличивается. Отсюда можно заключить, что гранитизация биотит-клинопироксеновых гнейсов предстает K-линией процесса.



Р и с. 13. Мелкозернистый агрегат апита (микровыплавка К-линии процесса) корродирует плагиоклаз (7) субстрата (биотит-клинопироксеновый гнейс); поляризов. свет, увел. 150

При гранитизации биотит-гранатовых гнейсов характер преобразований и изменений подобен описанному выше. Наивысшая дебазификация расплава наблюдается также в гранитных жилах. При сравнении химического состава массивов гранатовых гранитов и замещаемых ими биотит-гранатовых или гранит-биотитовых гнейсов (см. рис. 5, табл. 4, 5) можно увидеть ту же К-линию процесса. Следует лишь подчеркнуть незначительный по сравнению с Mg, Fe вынос Ca.

Типичным темноцветным минералом образовавшихся гранитов является гранат, содержание которого варьирует от 5–6 до 15–18%. Однако обнаружить гранат удастся только в гранитных жилках, жилах и массивах, в микровыплавках он пока не наблюдался. Наиболее крупные массивы гранатовых гранитов, расположенные к западу от Могочинского выхода, в среднем течении р. Итака, возникли при гранитизации гнейсов нижней толщи. В Урюмской антиклинали и Амазарканской синклинали наблюдались сравнительно небольшие массивы гранатовых гранитов, образованные в результате гранитизации пород соответственно нижней и верхней толщ. Жилы гранатовых гранитов встречаются во всех трех гранитизированных толщах.

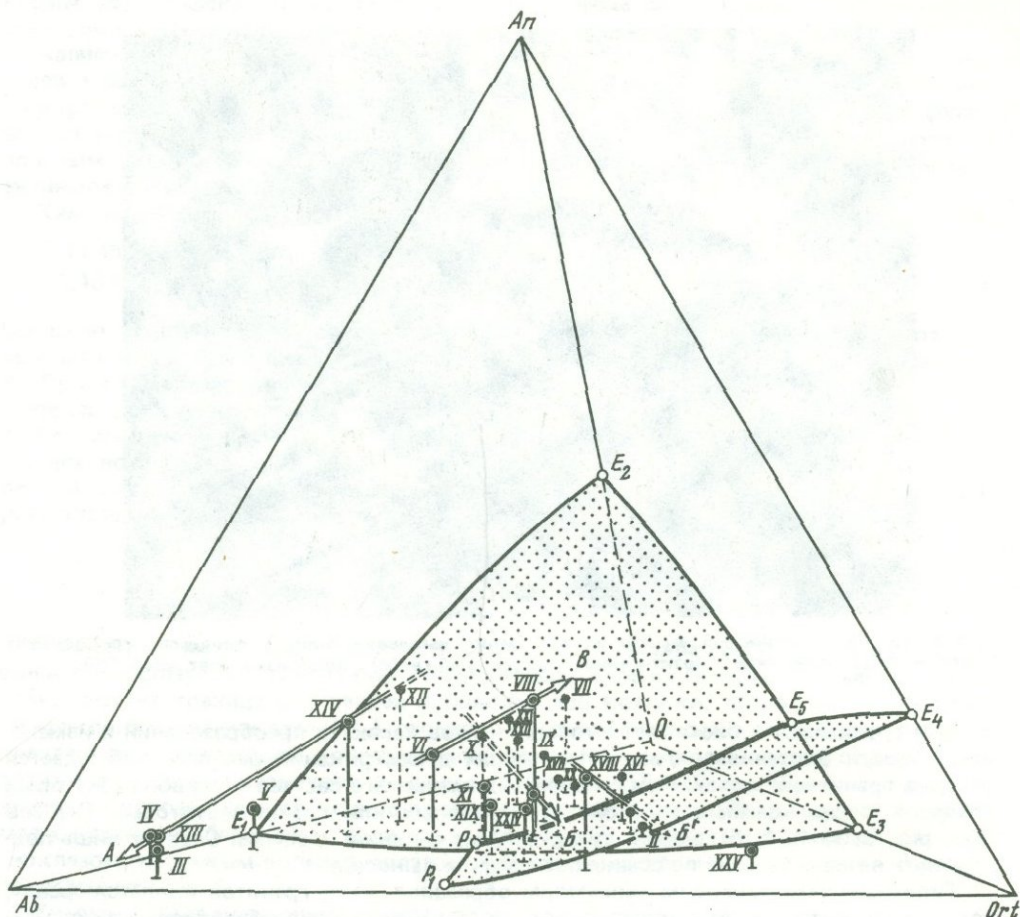
Гранаты из гранитов отличаются от гранулитовых гранатов более высокой железистостью, меньшим содержанием пиропового и спессартинового миналов (см. табл. 1).

ЭВОЛЮЦИЯ ГРАНИТНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ РАЗВИТИИ ГРАНИТИЗАЦИИ

Кристаллизация гранитных расплавов, возникших при анатексисе фельдшпатизированного субстрата, обусловила появление двух минеральных фаций гранитов: натриевой (плагиогранитной) и калиевой (микроклиновой). В свою очередь, последнюю из них целесообразно подразделить на две субфации: лейкократовую (или собственно микроклиновую) и гранатовую. Выше отмечалось, что все разности слагают как небольшие гранитные жилки, группируемые в мигматитовые поля, так и крупные жилы и массивы. Химические и нормативные составы выделенных минеральных фаций и субфаций приведены в табл. 5.

Чтобы установить, каким образом изменялся состав гранитов при развитии гранитизации, и уловить при этом особенности их кристаллизации, обратимся к тетраэдру гранитной системы $Ab-An-Ort-Q-H_2O$, экспериментально изученной при различных параметрах T и P рядом исследователей [1, 27, 18, 4, 23].

Нанесем нормативные составы гранитов (см. табл. 5) на тетраэдр $Ab-An-Ort-Q-H_2O$ (рис. 14) и четыре его плоскости (рис. 15–18), где положение котектических линий, согласно данным Г. Винклера и Г. Платена [1, 27, 18], соответствует $P_{общ} = P_{H_2O} = 2$ кбар. В то же время рассматриваемые процессы гранитизации с начала



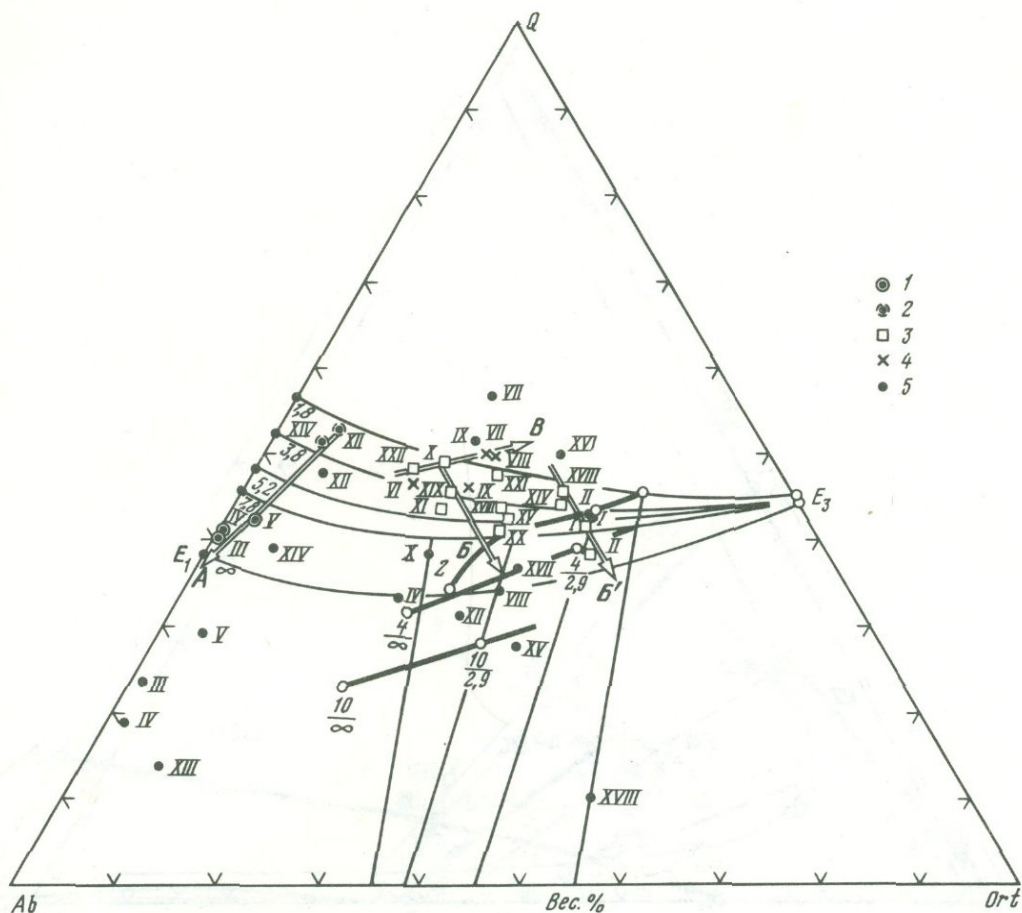
Р и с. 14. Диаграмма соотношения фаз при $P_{H_2O} = 2000$ бар для гранитной системы $Ab-An-Q-Ort$, по данным Г. Винклера [27]

Здесь и на рис. 15–18 тренды минеральных фаций гранитов: A – натриевой (плагиигранитной), калиевой; B – микроклиновой и B' – обогащенной микроклином; B – гранатовой. Положению перед котектическими плоскостями $E_1-E_2-E_3$ и $P_1-P-E_5-E_4$ или над ними соответствуют сплошные линии трендов, точки в кружках и сплошные линии перпендикуляров из них на плоскость $Ab-Q-Ort$; положению за указанными плоскостями или под ними соответствуют пунктирные линии трендов и перпендикуляров, а также точки без кружков. Римские цифры точек здесь и на рис. 15–18 соответствуют составам гранитов, приведенным в табл. 5

анатексиса (момента появления первых “капель” расплава), характеризуются $P_{общ} \neq P_{H_2O}$ и, как указано выше, $P_{общ} \approx 8$, а $P_{H_2O} \approx 2$ кбар. Для выбора модели гранитной системы, отвечающей этим параметрам, экспериментальных данных недостаточно. Поэтому используя тетраэдр гранитной системы при параметрах $P_{общ} = P_{H_2O} = 2$ кбар, наметим только общую тенденцию процесса гранитизации, без конкретных значений T и P .

На плоскости $Ab-Q-Ort$ (см. рис. 15) с учетом Ab/An отношения составы гранитов натриевой и калиевой минеральных фаций характеризуются соответствующими полями распространения, причем самое значительное по площади, занятое калиевыми гранитами, можно разграничить на три участка: один из них отвечает гранатовым, второй – микроклиновым и третий – обогащенным микроклином гранитам. В каждом из участков проведем тренды, направленные от составов, отвечающих микровыплавкам или жилкам, к составам крупных жил и массивов. В результате тренд A , характеризующий развитие натриевой гранитизации, направлен в Ab угол, тренды B и B' , определяющие калиевую гранитизацию (соответственно микроклиновые и обогащенные микроклином граниты), направлены в Ort угол, а тренд B , представляющий развитие гранатовых гранитов, имеет направление, обратное тренду A .

Положение тренда A соответствует увеличению Ab/An отношения при переходе микровыплавков в жилы и затем в массивы. Экспериментальные данные Г. Винклера

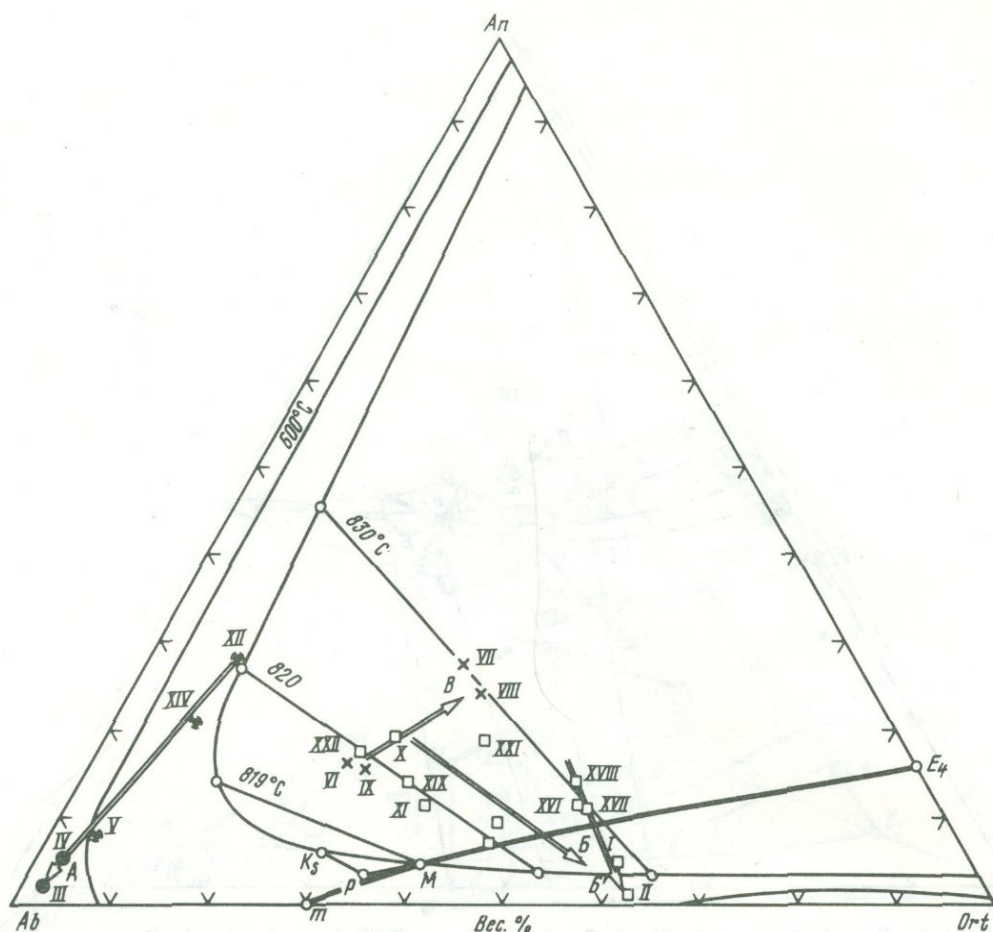


Р и с. 15. Плоскость тетраэдра $Ab-Q-Ort$ при $P_{H_2O} = 2000$ бар, по данным Г. Винклера [27] и Г. Платена [18]

Положение котектических линий E_1-E_3 определено величиной Ab/An , указанной слева под соответствующей линией. Толстыми линиями проведены проекции изобарических котектических линий $P-E_3$ при давлениях, значения которых указаны в числителе дроби, и отношениях Ab/An , значения которых приведены в знаменателе дроби. С учетом отношения Ab/An нанесены составы гранитов натриевой (1 — плагиограниты, 2 — плагиоальсыиты) и калиевой (3 — лейкократовые микроклиновые, 4 — гранатовые) фаций; 5 — составы гранитов обеих фаций без учета Ab/An отношения

ра [27] свидетельствуют, что увеличение давления воды обуславливает перемещение изобарических котектических линий (от 2 до 10 кбар) в направлении вершины Ab , вдоль которых происходит постепенное увеличение Ab/An отношения и выплавление расплавов при все более низких температурах (см. рис. 15). Если через эти котектические изобарические линии провести тренд, отражающий постепенное увеличение Ab/An отношения (соответствующее тренду A) и возрастание давления воды, то получим положение тренда, практически параллельное проведенному тренду A . Следовательно, направление тренда A можно трактовать как увеличение Ab/An отношения в расплавах в условиях возрастания давления воды. Учитывая геологические данные, можно утверждать, что $P_{общ}$ при формировании микровыплавков или массивов было одинаковым, следовательно, увеличение давления воды при образовании массивов обуславливает только увеличение мольной доли воды в составе флюида, т.е. $P_{общ} > P_{H_2O}$, и P_{H_2O} несколько увеличивается при переходе микровыплавков в жилы и затем в массивы.

Тренд B параллелен изобарическим котектическим линиям и направлен в сторону уменьшения Ab/An отношения, что можно трактовать как влияние возрастания T в процессе перехода микрожилков в жилы и затем в массивы в условиях практически постоянного давления воды. Следовательно, образование массивов гранатовых гранитов происходит в условиях нарастающей температуры при практически не меняющемся составе флюида, во всяком случае в отношении содержания мольной доли



Р и с. 16. Плоскость тетраэдра $Ab-An-Ort$ при $P_{H_2O} = 2000$ бар, по данным Г. Винклера [27] и М.И. Дубровского [4]

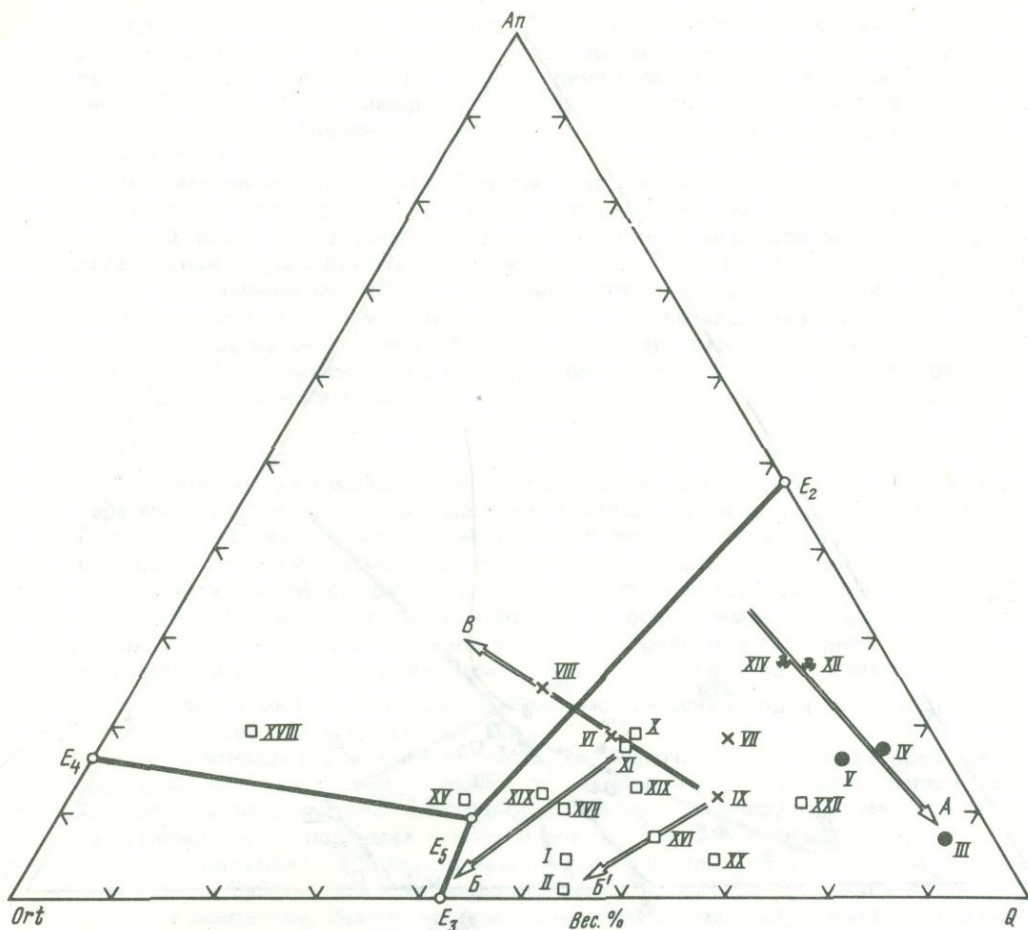
Толстая линия $m-E_4$ — проекция ликвидуса системы, тонкие линии — проекции солидуса системы. Условные обозначения те же, что на рис. 14, 15

воды. Такая тенденция — увеличение количества расплава с ростом температуры — неоднократно подчеркивалась Г. Винклером [1, 27].

Состав гранитов микроклиновой субфации (тренды B и B') изменяется при переходе микровыплавков в жилы и массивы — это главным образом количество калиевого полевого шпата, в меньшей степени — величина Ab/An отношения. Однако направление трендов B и B' в Ort вершину на рассматриваемом сечении (при известных экспериментальных данных) не позволяет сделать выводы о режиме воды при формировании данной субфации.

Различное положение занимают все четыре тренда на следующей плоскости тетраэдра $Ab-An-Ort$ (см. рис. 16). Тренд A по-прежнему направлен в Ab вершину, причем составы гранитных массивов расположены в области гомогенных полевых шпатов [23], что и подтверждается петрографическими наблюдениями — устанавливается только один полевой шпат в плагиогранитах массивов. Если учесть положение изотерм на этом сечении, согласно данным Э. Элерса [23], то направление тренда A указывает на понижение температуры при переходе гранитных расплавов из микровыплавков в масштабы жил и массивов, а обратному тренду A направление тренда B свидетельствует об увеличении температуры при превращении жилок гранатовых гранитов в массивы. Направление трендов B и B' также означает понижение температуры при увеличении объемов магматического замещения расплавами данной субфации.

На плоскости $Ort-An-Q$ (см. рис. 17) тренд A направлен в Q вершину, что указывает на увеличение количества кварца в гранитах из массивов по сравнению с микровыплавками и жилками за счет уменьшения главным образом доли анортита. Положение тренда B , обратное тренду A , свидетельствует об уменьшении количества кварца

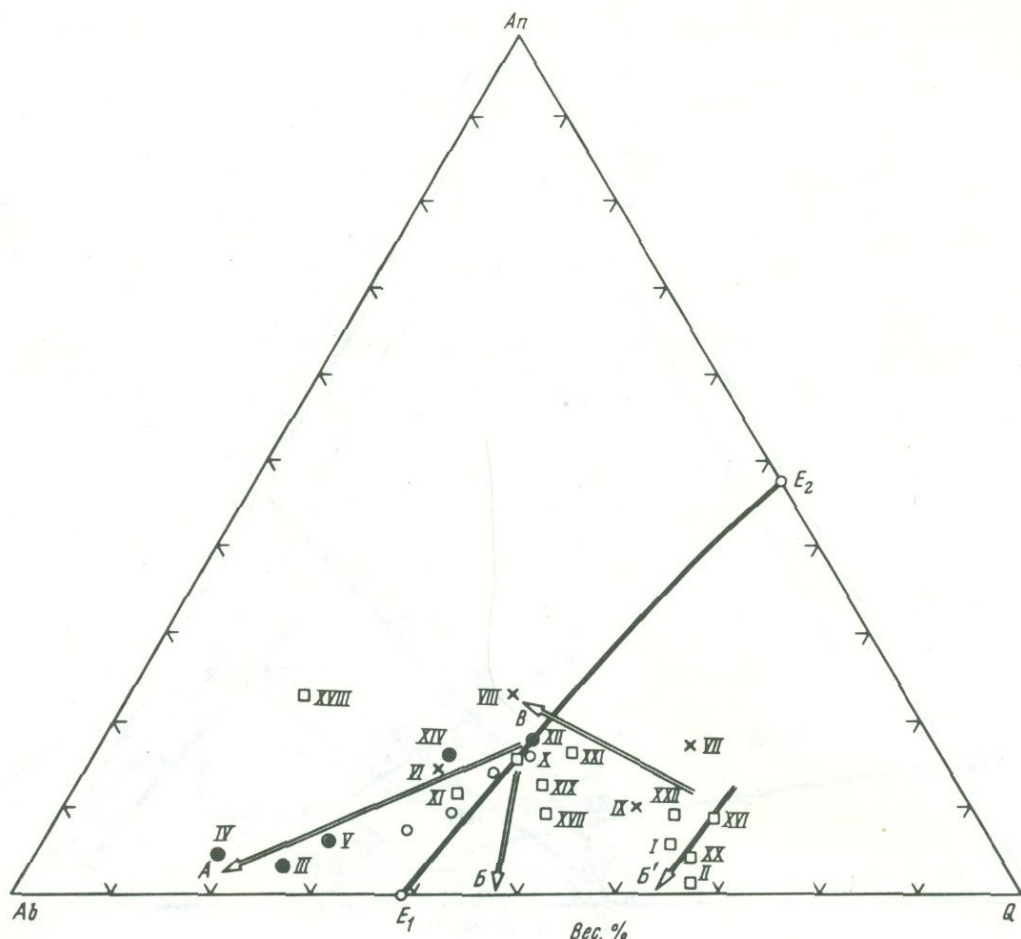


Р и с. 17. Плоскость тетраэдра $Ort-An-Q$ при $P_{H_2O} = 2000$ бар, по данным Г. Винклера [25]
 E_4-E_5 , E_5-E_3 , E_3-E_2 — котектические линии системы. Условные обозначения те же, что на рис. 14, 15

ца и соответствующем увеличении полевых шпатов (An и Ort) в гранатовых гранитах из массивов при сопоставлении их с составами из жил. Направление трендов B и B' фиксирует увеличение количества калиевого полевого шпата главным образом за счет кварца в гранитах, слагающих массивы, по сравнению с разностями, наблюдаемыми в жилах и микровыплавках. Экспериментальные данные Г. Винклера [26] свидетельствуют о том, что Q/Ort отношение практически не зависит от давления воды. Следовательно, наблюдаемое увеличение Ort при уменьшении Q и An на фоне понижения температуры (см. рис. 17) можно объяснить изменением состава флюида в отношении других компонентов, более вероятно — летучих. Г. Платен [18] экспериментально установил, что присутствие HCl в водном флюиде снижает температуру плавления и обуславливает увеличение Ort при уменьшении Q и An в эвтектике. Отсюда возможно предположение, что подобное изменение в составе гранитов, наблюдаемое при переходе микровыплавки в жилки и затем в массивы, вызвано увеличением мольной доли HCl во флюиде, а увеличение количества расплавов — соответствующим понижением температуры плавления замещающего субстрата.

На плоскости $Ab-An-Q$ (см. рис. 18) тренд A направлен в Ab вершину, обратное ему направление имеет тренд B , тренды B и B' направлены также к Ab вершине. Близкими к котектической линии этого сечения являются микровыплавки Na - и K -гранитов. Составы гранитов из массивов натриевой минеральной фации приближаются к эвтектике, выплавляемой при больших давлениях воды [24]. Во всяком случае направление тренда A , так же как и на предыдущих сечениях, свидетельствует о понижении температуры плавления и увеличении P_{H_2O} по мере развития гранитизации.

На тетраэдре гранитной системы в соответствии с выбранными параметрами (см. рис. 14) составы плагиогранитов из жил и массивов заключены в плагиоклазовой



Р и с. 18. Плоскость тетраэдра $Ab-An-Q$ при $P_{H_2O} = 2000$ бар, по данным Г. Винклера [27]
 E_1-E_2 – котектическая линия системы. Кружками показаны значения эвтектических составов при $P_{H_2O} = 5$ кбар, по Т. Макропулусу [24], Условные обозначения те же, что на рис. 14, 15

части тетраэдра, а микровыплавков – в кварцевой. При этом составы плагиигранитов из жил и микровыплавков наиболее близки к котектической плоскости $E_1-E_2-E_3$, а гранитов из массивов – удалены от нее. На диаграмме А.Н. Заварицкого [8] составы гранитных жил и микровыплавков отвечают области аплитов, а массивов – щелочных гранитов.

Таким образом, развитие натриевой гранитизации заключается в выплавлении из фельдшпатизированных кристаллических сланцев аплитовых расплавов, преобразовании их в расплавы щелочных плагиигранитов (сверхэвтектических по отношению к первоначальным микровыплавкам) под влиянием увеличения мольной доли воды во флюиде.

Составы гранатовых гранитов из жил, жил и массивов заключены только в плагиоклазовой части тетраэдра. Нарастание гранитизации под влиянием увеличения температуры приводит к выплавлению все больших магматических масс, составы которых наиболее значительно удаляются от "котектической линии гранита $P-E_5$ " [27] в область все более богатых An разностей.

Составы микроклиновых гранитов из микровыплавков и жил находятся вблизи котектической плоскости $E_1-E_2-E_3$ со стороны как плагиоклазовой, так и кварцевой частей тетраэдра (см. рис. 14), в целом отвечая области аплитов. Преобразование жил в крупные жилы и массивы выражается на тетраэдре (см. рис. 14) в постепенном приближении составов к котектической линии гранита $P-E_5$ и в переходе их во все более низкотемпературные области. Аналогичную тенденцию можно обнаружить в развитии гранитизации для обогащенных микроклином гранитов, составы которых расположены в кварцевой части тетраэдра (см. рис. 14).

Итак, развитие калиевой гранитизации (микроклиновая субфация) определяется

прежде всего плавлением фельдшпатизированных гнейсов с образованием аплитовых расплавов, которые по мере нарастания процесса превращаются в гранитные, все более приближающиеся к "котектической линии гранита $P-E_5$ " в условиях увеличения мольной доли H_2O во флюиде. Можно заметить, что развитие натриевой и калиевой гранитизации обусловлено как различным составом субстрата, так и изменениями в составе флюида.

Послемагматические процессы достаточно широко проявлены во всех минеральных фациях гранитов. Однако наиболее обций для всех — замещение плагиоклаза гранитов биотитом, а респитов клинопироксена — актинолитом. Биотит образует характерные каймы вокруг респитов пироксена, выделяется зеленовато-коричневой окраской и отличается по составу от гранулитового меньшим значением коэффициента глиноземистости, от метасоматического (при фельдшпатизации) — большим значением коэффициента железистости, от того и другого — меньшим содержанием Ti (см. табл. 2). Характер замещений подобен магнизальному метасоматозу, описанному Д.С. Коржинским [11].

Выводы

1. Архейские метаморфические породы Могочинского выхода по составу ведущих парагенезисов минералов для различных толщ близки к архейским образованиям Становой системы и центральной части Алданского щита. На основании составов минералов в этих парагенезисах установлена принадлежность архейских толщ к биотит-силлиманитовой субфации гранулитовой фации, характеризующейся $T_{крст} \approx 800-850^\circ C$. Показано соответствие высокоглиноземистых толщ Могочинского выхода алданской фации глубинности с ориентировочной величиной $P \approx 8-8,5$ кбар, на основании $T-P$ параметров фации оценено P_{H_2O} во флюиде ≈ 2 кбар.

2. Возраст гранитизации архейских метаморфических пород (по ряду геологических признаков) — архейский.

3. Гранитизация архейских гранулитов Могочинского выхода представляется сложным процессом, включающим фельдшпатизацию субстрата, первоначальное плавление метасоматитов в тыловых зонах колонок, последующее замещение расплавами фельдшпатизированных, а затем и неизмененных вмещающих пород.

4. Фельдшпатизация субстрата независимо от состава последнего характеризуется интенсивной дебазификацией, сопровождаемой привносом щелочей и кремнезема и выносом оснований. Режим активности щелочей определяет соответственно Na - или K -линию процесса. При этом Na -линия характерна для фельдшпатизации пород основного состава (кристаллических сланцев), а K -линия — главным образом для кремнекислых (гнейсов) и наиболее широко распространена.

5. Составы первоначальных выплавок определяются главным образом составом вмещающих их зон фельдшпатизации, но в целом близки к аплитам. Среди них можно различить также граниты Na - и K -линий. Na -линия анатексиса унаследует Na -линию фельдшпатизации, в равной мере это касается и K -линии. Нарастание процесса гранитизации способствует постепенному преобразованию мельчайших агрегатов микровыплавов в жилки, крупные жилы и даже в массивы.

6. Характерной особенностью собственно процесса гранитизации, т.е. замещения гранитным расплавом субстрата, является продолжающаяся дебазификация, начавшаяся, как замечено выше, еще в стадию фельдшпатизации. Она выражается также в привносе кремнезема и щелочей и выносе из расплава оснований. Наивысшая дебазификация расплавов достигается в объемах магматических масс, кристаллизующихся в виде небольших жил. При преобразовании жил в массивы вынос оснований из расплава несколько ослабевает.

7. Эволюция процессов гранитизации Na - и K -линий процесса определяется изменением состава восходящего флюида. Так, развитие натриевой гранитизации сопряжено с увеличением мольной доли воды во флюиде, что способствует понижению температуры плавления субстрата, образованию больших масс щелочных плагиогранитов. Развитие же калиевой гранитизации (субфация микроклиновых гранитов) определяется увеличением мольной доли HCl во флюиде, что благоприятствует в условиях понижения температуры плавления замещаемого субстрата образованию крупных массивов, состав которых приближается к котектической линии гранитной системы $Ab-Ort-An-Q-H_2O$.

Что же касается субфации гранатовых гранитов, то развитие гранитизации в этом случае не обнаруживает изменений в составе флюида относительно H_2O и HCl . Преобразование агрегатов микровыплавов в жилы и затем в массивы происходит на фоне увеличения температуры и выражается в смене аплитов сверхзвтективными гранатовыми гранитами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винклер Х., Платен Х. Экспериментальный метаморфизм и анатексис. Новосибирск: Наука, 1968. 155 с.
2. Гранулитовая фация метаморфизма/Т.М. Другова, В.А. Глебовицкий, Л.П. Никитина, Л.А. Прияткина, Л.В. Климов. Л.: Наука, 1972. 256 с.
3. Гудспид Г.Е. Происхождение гранитов. — В кн.: Проблема образования гранитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1950, с. 229—270.
4. Дубровский М.И. Система альбит—анортит—ортоклаз. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 6, с. 20—32.
5. Жариков В.А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 367 с.
6. Жариков В.А. Некоторые актуальные проблемы экспериментальной минералогии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 5, с. 543—561.
7. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 413 с.
8. Заварицкий А.Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород. М.: Гостехиздат, 1960. 147 с.
9. Кирилук В.П. Докембрийские образования юго-западной окраины Алдано-Витимского щита. — Вестн. Львов. ун-та, 1964, вып. 2.
10. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 2, с. 56—69.
11. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 332—450.
12. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 107 с.
13. Кориковский С.П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. М.: Наука, 1967. 294 с.
14. Лутц Б.Г. Петрология глубинных зон континентальной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1974. 300 с.
15. Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965. 325 с.
16. Менерт К. Мигматиты и происхождение гранитов. М.: Мир, 1971. 324 с.
17. Павлинов В.Н., Гаерикова С.Н., Гонгальский Б.И. и др. Домезозойское тектономагматическое развитие юго-западной части Олекминского Становика (Восточное Забайкалье). — Изв. Высш. учебн. завед. Геол. и разв., 1976, № 8, с. 10—24.
18. Платен Г., фон. Экспериментальное исследование анатексиса и генезис мигматитов. — В кн.: Природа метаморфизма. М.: Мир, 1967, с. 211—226.
19. Раген Э. Геология гранита. М.: Недра, 1979. 321 с.
20. Фалькин Е.М., Озерский А.Ф., Фалькина Н.А. Геология докембрия северной части Читинской области. — В кн.: Тезисы докл. к V Геологической конференции Читинского геологического управления. Чита, 1966.
21. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений/Н.А. Добрецов, В.С. Соболев, В.В. Хлестов. М.: Недра, 1972. 286 с.
22. Шульдинер В.И. Геология и петрология архея Могочинского антиклинория в Забайкалье. М.: Наука, 1969. 102 с.
23. Элерс Э. Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М.: Мир, 1975. 292 с.
24. Marcopoulus T. Bestimonyhs von kotektischen schmelzzusammen Setzungen in System Quars—Albit—Anorthit—Wasser ($Or-Ab-An-H_2O$) bei 5 kb H_2O . — Druck. Chem. Erde, 1979, 38, N 2, S. 115—120.
25. Winkler H.Y.F. The system $Oz-Or-An-H_2O$ within the granitic system $Oz-Or-Ab-An-H_2O$. Application to granitic magma formation. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1972, H. 2, S. 49—61.
26. Winkler H.Y.F. Further data on the eutectics in the system $Oz-Or-An-H_2O$. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1973, H. 11, S. 481—484.
27. Winkler H.Y.F. Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer-Verl., 1974. 317 p.

РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ МИНЕРАЛОВ В ЧИСТОЙ ВОДЕ (к проблеме относительной основности минералов)

Явления замещения в породах одних минералов и минеральных ассоциаций другими свидетельствуют об эволюции параметров минералообразования, среди которых в гидротермальных процессах важнейшее значение имеет кислотность-щелочность воздействующих растворов. Для оценки среды минералообразования на основе анализа парагенезисов минералов Д.С. Коржинским [6] было введено представление об относительной основности минералов, которое было развито В.А. Жариковым [2]. По определению, основность минерала представляет собою ту основность, которую приобретает чистая вода после насыщения ее данным минералом. Первоначально Д.С. Коржинский для оценки кислотности-основности соединений (окислов) использовал понятие о средней энергии ионизации металлических атомов в соединении, приходящейся на один валентный электрон. Однако такие расчеты приложимы только к ряду однопипных соединений. В.А. Жариковым была предложена общая энергетическая характеристика кислотно-основных свойств минералов, которая представляет собой условный потенциал ионизации соединений. Эта величина характеризует парциальную энергию, затрачиваемую для ионизации нейтральных элементов и молекул, входящих в состав соединения, до ионов того вида и валентности, в которых они находятся в данном соединении. Условный потенциал ионизации количественно выражает кислотно-основные свойства минералов. Чем выше его величина, тем более "кислотным" является данное соединение. Имеющиеся в справочной литературе количественные данные о потенциалах ионизации, сродстве к электрону и электроотрицательности элементов позволяют рассчитать значения условных потенциалов соединений (минералов) при нуле градусов Кельвина. Л.Л. Перчук и В.В. Федькин [15] рассчитали относительную основность некоторых соединений по удельным теплотам их образования в рядах однопипных соединений. Подобные исследования были выполнены также С.К. Саксеной [29].

А.А. Маракушев [9, 10] предложил метод оценки основности минералов и горных пород по их сродству к протону при условии "диссоциации" минералов в гипотетическом растворе вплоть до чистых катионов металлов. Мера сродства определяется свободной энергией реакции типа $\text{катион}^+ + 1/2\text{H}_2\text{O} = \text{кислородное соединение (минерал)} + \text{H}^+$, отнесенной к одному протону. С критикой выводов А.А. Маракушева выступил в печати Н.Н. Перцев [13, 14]. Эту критику нельзя считать убедительной, так как при рассмотрении реакций "протонирования" минералов он не делает различий между понятиями константы равновесия реакции и значением относительного химического потенциала протона в этой реакции. Кроме того, при рассмотрении конкретных реакций сродства к протону термодинамические выкладки проведены этим автором недостаточно строго [11].

Позднее Д.С. Коржинский [7] показал, что выражение общей основности минерала (основности водного раствора при насыщении чистой воды данным минералом) необходимо рассматривать как произведение мольной основности минерала на его растворимость в воде при заданных значениях температуры и давления, где мольная основность есть разность степеней диссоциации основного и кислотного окислов, входящих в состав минерала.

Для выражения основности минералов и их парагенезисов с помощью характеристик, непосредственно связанных с параметрами кислотности среды минералообразования, В.А. Жариков [3] в последнее время рассмотрел в общем виде возможность применения обобщенного показателя основности минералов, который представляет собой "эффективный" химический потенциал иона водорода. Этот показатель учитывает не только кристаллохимические свойства, но и растворимость минерала, а также зависимость от форм растворения, вида и степени диссоциации частиц в растворе. Однако из-за того, что процедура ручного расчета оказывается чрезвычайно сложной, численные характеристики основности были получены автором лишь для простых соединений. Как будет показано ниже, применение для расчетов ЭВМ позволяет вполне успешно решить эту задачу и для минералов, имеющих сложный состав. Методы расчета относительной основности минералов, пред-

Таблица 1
Термодинамические свойства веществ

| № п/п | Соединение | V^0 , кал/бар | $\Delta G^0_{f,T}$, ккал/моль | |
|-------|---|-----------------|--------------------------------|-----------|
| | | | 25°С | 50 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | H ₂ O (ж.) | — | -56,687 | -55,726 |
| 2 | H ⁺ | — | 0 | 0 |
| 3 | OH ⁻ | — | -37,594 | -36,12 |
| 4 | Ca ²⁺ | — | -132,10 | -132,23 |
| 5 | CaOH ⁺ | — | -171,35 | -170,42 |
| 6 | CaHCO ₃ ⁺ | — | -273,86 | -272,25 |
| 7 | CaCO ₃ ⁰ | — | -262,50 | -260,22 |
| 8 | Mg ²⁺ | — | -108,81 | -108,69 |
| 9 | MgOH ⁺ | — | -149,96 | -148,82 |
| 10 | MgHCO ₃ ⁺ | — | -251,25 | -249,44 |
| 11 | MgCO ₃ ⁰ | — | -239,62 | -237,18 |
| 12 | H ₂ CO ₃ ⁰ | — | -148,94 | -147,50 |
| 13 | HCO ₃ ⁻ | — | -140,26 | -138,16 |
| 14 | CO ₃ ²⁻ | — | -126,17 | -123,09 |
| 15 | Na ⁺ | — | -62,67 | -63,12 |
| 16 | K ⁺ | — | -67,56 | -68,17 |
| 17 | NaOH ⁰ | — | -99,91 | -99,09 |
| 18 | KOH ⁰ | — | -104,42 | -103,74 |
| 19 | Al ³⁺ | — | -117,76 | -116,77 |
| 20 | AlOH ²⁺ | — | -167,63 | -166,09 |
| 21 | Al(OH) ₂ ⁺ | — | -216,54 | -214,90 |
| 22 | Al(OH) ₃ ⁰ | — | -264,77 | -262,32 |
| 23 | Al(OH) ₄ ⁻ | — | -312,02 | -308,24 |
| 24 | H ₄ SiO ₄ ⁰ | — | -312,56 | -309,64 |
| 25 | H ₃ SiO ₄ ⁻ | — | -299,24 | -295,69 |
| 26 | H ₂ SiO ₄ ²⁻ | — | -281,27 | -277,11 |
| 27 | Na ₂ O (тв.) | 0,59750 | -89,883 | -89,106 |
| 28 | K ₂ O (тв.) | 0,96508 | -77,056 | -76,241 |
| 29 | CaO (тв.) | 0,39851 | -144,366 | -143,744 |
| 30 | MgO (тв.) (периклаз) | 0,26883 | -136,086 | -135,439 |
| 31 | α-SiO ₂ (тв.) (кварц) | 0,54224 | -204,646 | -203,554 |
| 32 | Ca(OH) ₂ (тв.) (портландит) | 0,790134 | -214,390 | -212,638 |
| 33 | Mg(OH) ₂ (тв.) (брусит) | 0,58866 | -199,230 | -197,406 |
| 34 | CaCO ₃ (тв.) (кальцит) | 0,88272 | -270,100 | -268,534 |
| 35 | CaCO ₃ (тв.) (арагонит) | 0,81619 | -269,875 | -268,295 |
| 36 | MgCO ₃ (тв.) (магнезит) | 0,66963 | -245,658 | -243,983 |
| 37 | CaMg(CO ₃) ₂ (тв.) (доломит) | 1,53832 | -517,980 | -514,721 |
| 38 | CaMg ₃ (CO ₃) ₄ (тв.) (хунтит) | 2,93731 | -1004,710 | -998,179 |
| 39 | MgCO ₃ · 3H ₂ O (тв.) (несквегонит) | 1,78748 | -412,035 | -406,967 |
| 40 | Mg ₂ (OH) ₂ CO ₃ · 3H ₂ O (тв.) (артинит) | 2,31591 | -613,915 | -606,863 |
| 41 | Mg ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₄ · 4H ₂ O (тв.) (гидромагнезит) | 4,99032 | -1401,687 | -1388,883 |

| $\Delta G_{f,T}^{\circ}$, ккал/моль | | | | | Литератур- ный источ- ник |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------|
| 100 | 150 | 200 | 250 | 300° С | |
| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| -53,834 | -51,994 | -50,198 | -48,436 | -46,69 | [12] |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | [12] |
| -32,92 | -29,40 | -25,58 | -21,38 | -16,82 | [12] |
| -132,54 | -132,68 | -132,71 | -132,60 | -132,38 | [12] |
| -168,57 | -166,47 | -164,33 | -162,26 | -161,24 | [17] |
| -269,14 | -265,92 | -262,76 | -259,85 | -257,87 | [17] |
| -255,58 | -250,56 | -245,39 | -240,51 | -237,03 | [17] |
| -108,47 | -108,28 | -108,21 | -108,10 | -107,86 | [17] |
| -146,56 | -144,28 | -142,25 | -140,54 | -139,87 | [17] |
| -245,89 | -242,47 | -239,36 | -236,70 | -235,05 | [17] |
| -232,27 | -227,22 | -222,38 | -218,07 | -215,45 | [17] |
| -144,75 | -142,27 | -140,04 | -138,05 | -136,29 | [12] |
| -133,80 | -129,29 | -124,59 | -119,71 | -114,63 | [12] |
| -116,49 | -109,26 | -101,40 | -92,89 | -83,72 | [12] |
| -64,04 | -64,90 | -65,88 | -66,65 | -67,11 | [12] |
| -69,31 | -70,41 | -71,55 | -72,32 | -72,78 | [12] |
| -97,33 | -95,37 | -93,34 | -91,32 | -89,63 | [17] |
| -102,16 | -100,37 | -98,51 | -96,60 | -95,01 | [17] |
| -114,31 | -111,19 | -107,43 | -102,99 | -97,93 | [18] |
| -162,78 | -159,16 | -155,22 | -150,95 | -146,35 | [18] |
| -211,63 | -208,39 | -205,18 | -201,97 | -198,76 | [18] |
| -257,46 | -252,68 | -247,97 | -243,30 | -238,66 | [18] |
| -300,51 | -292,62 | -284,58 | -276,29 | -267,75 | [18] |
| -303,75 | -297,90 | -292,12 | -286,41 | -280,69 | [1], [30] |
| -288,16 | -280,20 | -271,80 | -262,97 | -253,62 | [1], [30] |
| -268,00 | -257,96 | -246,96 | -235,04 | -222,10 | [1], [30] |
| -87,547 | -85,987 | -84,430 | -82,877 | -81,330 | [27] |
| -74,625 | -73,028 | -71,451 | -69,893 | -68,354 | [27] |
| -142,504 | -141,268 | -140,038 | -138,813 | -137,592 | [27] |
| -134,144 | -132,848 | -131,554 | -130,260 | -128,968 | [27] |
| -201,367 | -199,178 | -196,990 | -194,806 | -192,628 | [27] |
| -209,146 | -205,670 | -202,210 | -198,765 | -195,336 | [12] |
| -193,756 | -190,113 | -186,480 | -182,861 | -179,255 | [12] |
| -265,410 | -262,300 | -259,205 | -256,126 | -253,062 | [27] |
| -265,140 | -261,993 | -258,855 | -255,726 | -252,607 | [27] |
| -240,635 | -237,293 | -233,962 | -230,642 | -227,336 | [27] |
| -508,213 | -501,724 | -495,261 | -488,826 | -482,423 | [27] |
| -985,130 | -972,115 | -959,145 | -946,226 | -933,363 | [27] |
| - | - | - | - | - | [27] |
| -592,772 | -578,708 | -564,676 | -550,679 | -536,717 | [27] |
| -1363,301 | -1337,771 | -1312,307 | -1286,918 | -1261,607 | [27] |

Таблица 1 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|--|---------|-----------|-----------|
| 42 | Al(OH) ₃ (тв.) (гиббсит) | 0,76378 | -276,168 | -273,405 |
| 43 | AlO(OH) (тв.) (диаспор) | 0,42446 | -218,402 | -216,828 |
| 44 | AlO(OH) (тв.) (бемит) | 0,46689 | -217,250 | -215,754 |
| 45 | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (тв.) (каолинит) | 2,37853 | -905,614 | -899,182 |
| 46 | Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (тв.) (пирофиллит) | 3,02574 | -1255,997 | -1248,500 |
| 47 | NaAlSi ₃ O ₈ (тв.) (альбит) | 2,39167 | -886,308 | -881,827 |
| 48 | NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ (тв.) (парагонит) | 3,16747 | -1326,012 | -1318,379 |
| 49 | NaAlSi ₂ O ₆ · H ₂ O (тв.) (анальцим) | 2,32069 | -738,098 | -733,727 |
| 50 | KAlSi ₃ O ₈ (тв.) (мик- роклин) | 2,59891 | -895,374 | -890,855 |
| 51 | KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ (тв.) (мусковит) | 3,36297 | -1336,301 | -1328,651 |

Примечание. $\Delta G_{f,T}^0$ ионов и H₂O относятся к давлению насыщенного пара, минералов — к давлению 1 бар.

ложенные В.А. Жариковым [2] и А.А. Маракушевым [9, 10], нашли приложение в петрохимической литературе.

Сопоставление результатов расчетов с помощью рассмотренных выше различных методов показывает, что все они позволяют установить однотипные ряды относительной основности минералов. Однако во многих случаях имеются существенные расхождения и противоречия. Это связано с тем, что каждый метод имеет собственную стандартизацию, переходы между ними весьма затруднены.

Как следует из определения кислотности-основности минерала, нахождение этой характеристики по существу сводится к изучению растворимости исследуемого минерала в чистой воде, где значение рН насыщенного раствора служит ее количественной мерой. Такой подход является универсальным. Он применим независимо от того, представлен ли минерал безводным или гидратированным кислородным, сульфидным, галоидным или любым другим соединением.

В настоящее время благодаря успехам, достигнутым при расчетах на ЭВМ минеральных равновесий в сложных гидротермальных системах [26, 4, 5, 21], с одной стороны, и при изучении явлений гидролиза и комплексообразования в водных растворах электролитов при высоких температурах [16–18, 8, 20]¹ — с другой, появилась возможность более строгих расчетов основности минералов по их растворимости в чистой воде.

Авторы данной статьи провели такие исследования на примерах карбонатов (кальцита и магнезита) и алюмосиликатов (альбита и микроклина). Как известно, в значениях основности этих минералов, определенных ранее разными методами, имеются противоречия, которые были отмечены А.А. Маракушевым [9], а затем обстоятельно рассмотрены Д.С. Коржинским [7]. Оказалось, что, по данным А.А. Маракушева, при низких температурах магнезит является более щелочным минералом, чем кальцит, а альбит — более щелочным, чем калиевый полевой шпат, хотя по основности слагающих их окислов результат должен быть обратным для обеих пар минералов.

В наших расчетах с помощью ЭВМ определялось значение рН раствора, насыщенного минералом, в системе минерал–вода при температурах 25, 50, 100, 150, 200, 250 и 300°С и давлении насыщенного пара воды. Одновременно для каждой температуры получали полную информацию о составе равновесного раствора с данными о концентрациях и коэффициентах активности частиц, ионной силе раствора и с ба-

¹ Работа [20] нами не была использована, так как к моменту ее опубликования наши расчеты были закончены и данная статья была подготовлена к печати.

| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|
| -267,862 | -262,308 | -256,755 | -251,214 | -245,694 | [27] |
| -213,675 | -210,518 | -207,356 | -204,190 | -201,019 | [27] |
| -212,760 | -209,760 | -206,755 | -203,746 | -200,733 | [27] |
| -886,289 | -873,389 | -860,504 | -847,647 | -834,826 | [27] |
| -1233,478 | -1218,440 | -1203,406 | -1188,388 | -1173,394 | [27] |
| -872,840 | -863,838 | -854,834 | -845,834 | -836,844 | [27] |
| -1303,062 | -1287,717 | -1272,367 | -1257,028 | -1241,708 | [27] |
| -724,975 | -716,222 | -707,477 | -698,747 | -690,037 | [27] |
| -881,792 | -872,716 | -863,640 | -854,572 | -845,517 | [27] |
| -1313,312 | -1297,954 | -1282,600 | -1267,264 | -1251,954 | [27] |

лансом вещества между раствором и твердыми фазами в системе. Методика расчетов заключается в следующем. Берется 1 кг воды и к нему постепенно добавляется минерал (в моль) при постоянной температуре в таких количествах, чтобы сначала происходило полное растворение минерала. Затем масса минерала постепенно увеличивается вплоть до насыщения воды этим минералом. Необходимым и достаточным условием существования насыщенного раствора является постоянство состава, pH и / (ионной силы) этого раствора независимо от дальнейшего возрастания массы минерала в системе минерал-вода. Таким образом, проблема изучения растворимости минерала в чистой воде сводится к изучению фазовых равновесий в системе минерал-вода с возможным образованием других твердых фаз (инконгруэнтная растворимость исходного минерала).

Расчеты проведены методом минимизации свободной энергии Гиббса при заданных валовых составах системы по программе Ю.В. Шварова [21]. Для определения коэффициентов активности ионов в растворе использовано второе приближение в уравнении Дебая-Хюккеля [8]. В исследуемую систему вводились все твердые фазы (минералы), которые могут существовать в ней в заданных интервалах температуры и давления.

В расчетах использованы взаимосогласованные термодинамические константы минералов и частиц в жидкой фазе (ионов, нейтральных молекул), которые представлены в табл. 1. В значения $\Delta G_{f,T}^0$ твердых фаз ввели поправки на изменение давления в системе по кривой насыщенного пара воды.

Необходимо подчеркнуть, что встречаются существенные затруднения при изложении полученной на ЭВМ весьма обильной информации. По существу были исследованы фрагменты фазовых диаграмм растворимости в закрытых системах $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ с постепенным изменением фигуративного состава на луче H_2O — минерал.

При изучении растворимости кальцита в систему кальцит-вода в качестве возможных стабильных твердых фаз, кроме кальцита, были введены известь и портландит.

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что кальцит растворяется конгруэнтно во всем температурном интервале от 25 до 300°С. Наблюдается повышение его растворимости при температурах 25–120°С. Растворимость кальцита не выходит за пределы $n \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . Значения растворимости кальцита в табл. 2 разграничивают поля ненасыщенного и насыщенного растворов на диаграмме растворимости.

Показатель общей основности кальцита, или pH насыщенного раствора, зависит

Таблица 2

Растворимость кальцита в воде ($m_{Ca}^{исх} = 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O)

| № п/п | Соединение | Температура, °С | | | |
|----------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| | | 25 | 100 | 200 | 300 |
| 1 | H^+ | $\frac{1,451 \cdot 10^{-10}}{0,9798}$ | $\frac{4,474 \cdot 10^{-9}}{0,9733}$ | $\frac{3,743 \cdot 10^{-8}}{0,9703}$ | $\frac{4,102 \cdot 10^{-8}}{0,9660}$ |
| 2 | OH^- | $\frac{7,252 \cdot 10^{-5}}{0,9798}$ | $\frac{1,330 \cdot 10^{-4}}{0,9733}$ | $\frac{1,207 \cdot 10^{-4}}{0,9703}$ | $\frac{1,065 \cdot 10^{-4}}{0,9660}$ |
| 3 | Ca^{2+} | $\frac{9,812 \cdot 10^{-5}}{0,9227}$ | $\frac{1,334 \cdot 10^{-4}}{0,8994}$ | $\frac{8,856 \cdot 10^{-5}}{0,8883}$ | $\frac{2,064 \cdot 10^{-5}}{0,8726}$ |
| 4 | $CaOH^+$ | $\frac{1,074 \cdot 10^{-7}}{0,9798}$ | $\frac{1,058 \cdot 10^{-6}}{0,9733}$ | $\frac{5,855 \cdot 10^{-6}}{0,9703}$ | $\frac{7,475 \cdot 10^{-5}}{0,9660}$ |
| 5 | $CaHCO_3^+$ | $\frac{8,278 \cdot 10^{-8}}{0,9798}$ | $\frac{6,844 \cdot 10^{-7}}{0,9733}$ | $\frac{1,666 \cdot 10^{-6}}{0,9703}$ | $\frac{2,988 \cdot 10^{-6}}{0,9660}$ |
| 6 | $CaCO_3^0$ | $\frac{2,686 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{1,749 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{4,220 \cdot 10^{-7}}{1,0000}$ | $\frac{8,237 \cdot 10^{-7}}{1,0000}$ |
| 7 | $H_2CO_3^0$ | $\frac{2,335 \cdot 10^{-8}}{1,0000}$ | $\frac{1,434 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{3,072 \cdot 10^{-5}}{1,0000}$ | $\frac{8,340 \cdot 10^{-5}}{1,0000}$ |
| 8 | HCO_3^- | $\frac{7,271 \cdot 10^{-5}}{0,9798}$ | $\frac{1,307 \cdot 10^{-4}}{0,9733}$ | $\frac{6,367 \cdot 10^{-5}}{0,9703}$ | $\frac{1,199 \cdot 10^{-5}}{0,9660}$ |
| 9 | CO_3^{2-} | $\frac{2,550 \cdot 10^{-5}}{0,9227}$ | $\frac{2,362 \cdot 10^{-6}}{0,8994}$ | $\frac{3,721 \cdot 10^{-8}}{0,8883}$ | $\frac{5,479 \cdot 10^{-10}}{0,8726}$ |
| | $\Sigma Ca (p-p)$ | $1,01 \cdot 10^{-4}$ | $1,3693 \cdot 10^{-4}$ | $9,6503 \cdot 10^{-5}$ | $9,9202 \cdot 10^{-5}$ |
| | $\Sigma C (p-p)$ | $1,01 \cdot 10^{-4}$ | $1,3693 \cdot 10^{-4}$ | $9,6503 \cdot 10^{-5}$ | $9,9202 \cdot 10^{-5}$ |
| | pH | 9,847 | 8,361 | 7,440 | 7,402 |
| | Ионная сила (I) | 0,0003 | 0,0004 | 0,0003 | 0,0001 |
| | Растворимость $CaCO_3 (m_{Ca})$ | $1,01 \cdot 10^{-4}$ | $1,3693 \cdot 10^{-4}$ | $9,6503 \cdot 10^{-5}$ | $9,9202 \cdot 10^{-5}$ |

Примечание. В числителе — моляльность (m_i), в знаменателе — коэффициент активности (γ_i).

от температуры. С повышением температуры от 25 до 300°С его значение изменяется от 9,847 до 7,402.

Изучение растворимости магнезита в чистой воде проведено с учетом возможности образования периклаза, брусита, гидромагнезита, артинита и несквегонита. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Оказалось, что магнезит растворяется конгруэнтно только при низких температурах (ниже 90°С). В интервале более высоких температур он растворяется с разложением (инконгруэнтно). В осадке образуется брусит. Растворимость магнезита выше, чем растворимость кальцита. Видна четкая тенденция к понижению растворимости магнезита с повышением температуры до 200°С. Молярное количество брусита, выпавшего в осадок при заданной температуре, остается постоянным при любых составах на луче H_2O — магнезит в поле насыщенного раствора.

Значение pH раствора на линии насыщения изменяется от 10,09 при 25°С до 7,832 при 300°С.

В отличие от карбонатов кальция и магния, альбит и калиевый полевой шпат растворяются в чистой воде инконгруэнтно во всем температурном интервале от 25 до 300°С.

Растворимость альбита в чистой воде изучена с учетом возможного образования в осадке гиббсита, диаспора, бемита, каолинита, пирофиллита, кварца, парагонита и анальцима. Карта растворения альбита в чистой воде оказывается значительно более сложной. При 25°С и навеске исходного альбита ниже $5 \cdot 10^{-8}$ моль/1000 г H_2O происходит полное растворение альбита без образования твердого осадка (полностью ненасыщенный раствор). В интервале навесок $m_{Ab} = 5 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-5}$ моль/

Таблица 3

Растворимость магнезита в воде ($m_{Mz}^{исх} = 10^{-2}$ моль/1000 г H_2O)

| № п/п | Соединение | Температура, °С | | |
|-------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 25 | 100 | 200 |
| 1 | H^+ | $8,353 \cdot 10^{-11}$ | $3,600 \cdot 10^{-9}$ | $7,926 \cdot 10^{-8}$ |
| | | 0,9696 | 0,9686 | 0,9640 |
| 2 | OH^- | $1,287 \cdot 10^{-4}$ | $1,668 \cdot 10^{-4}$ | $5,777 \cdot 10^{-5}$ |
| | | 0,9696 | 0,9686 | 0,9640 |
| 3 | Mg^{2+} | $2,160 \cdot 10^{-4}$ | $1,770 \cdot 10^{-4}$ | $1,129 \cdot 10^{-4}$ |
| | | 0,8868 | 0,8830 | 0,8663 |
| 4 | $MgOH^+$ | $9,960 \cdot 10^{-6}$ | $2,781 \cdot 10^{-5}$ | $4,569 \cdot 10^{-5}$ |
| | | 0,9696 | 0,9686 | 0,9640 |
| 5 | $MgHCO_3^+$ | $1,049 \cdot 10^{-6}$ | $4,307 \cdot 10^{-6}$ | $2,495 \cdot 10^{-5}$ |
| | | 0,9696 | 0,9686 | 0,9640 |
| 6 | $MgCO_3^0$ | $3,750 \cdot 10^{-5}$ | $1,261 \cdot 10^{-5}$ | $4,517 \cdot 10^{-6}$ |
| | | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 |
| 7 | $H_2CO_3^0$ | $2,502 \cdot 10^{-8}$ | $1,828 \cdot 10^{-6}$ | $2,399 \cdot 10^{-4}$ |
| | | 1,0000 | 1,0000 | 1,0000 |
| 8 | HCO_3^- | $1,383 \cdot 10^{-4}$ | $2,090 \cdot 10^{-4}$ | $2,379 \cdot 10^{-4}$ |
| | | 0,9696 | 0,9686 | 0,9640 |
| 9 | CO_3^{2-} | $8,766 \cdot 10^{-5}$ | $4,781 \cdot 10^{-6}$ | $6,734 \cdot 10^{-8}$ |
| | | 0,8868 | 0,8830 | 0,8663 |
| | $\Sigma Mg(p-p)$ | $2,6451 \cdot 10^{-4}$ | $2,2173 \cdot 10^{-4}$ | $1,8806 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\Sigma C(p-p)$ | $2,6451 \cdot 10^{-4}$ | $2,3253 \cdot 10^{-4}$ | $5,0733 \cdot 10^{-4}$ |
| | pH | 10,09 | 8,457 | 7,117 |
| | Ионная сила (I) | 0,0007 | 0,0006 | 0,0004 |
| | $Mg(OH)_2 (Br)$ | — | $1,0780 \cdot 10^{-5}$ | $3,1930 \cdot 10^{-4}$ |
| | Потеря веса $MgCO_3 (\Delta m_{Mz})$ | $2,6451 \cdot 10^{-4}$ | $2,3253 \cdot 10^{-4}$ | $5,0733 \cdot 10^{-4}$ |
| | Растворимость магнезита (Mz) | $2,6451 \cdot 10^{-4}$ | $2,2173 \cdot 10^{-4}$ | $1,8806 \cdot 10^{-4}$ |

Примечание. В числителе — моляльность (m_i), в знаменателе — коэффициент активности (γ_i).

1000 г H_2O раствор насыщается гидроокислом алюминия и в осадок выпадает гиббсит. При $m_{Ab} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/1000 г H_2O в твердом осадке вместо гиббсита стабилен каолинит вплоть до $m_{Ab} = 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . Выше стабильна в осадке ассоциация¹ $Kл + Кв$ до $m_{Ab} = 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O . Далее, с увеличением в навеске исходного альбита, стабильной становится ассоциация $Kл + Кв + Прг$. Наконец, при исходном значении $m_{Ab} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O раствор насыщается альбитом, и в осадке становится устойчивой ассоциация кварц+парагонит+альбит (табл. 4). Дальнейшее увеличение исходной навески альбита в системе приводит только к увеличению массы альбита в осадке. Масса кварца и парагонита не изменяется, состав равновесного раствора, его pH и ионная сила остаются постоянными. При 100°С в осадке также первым появляется гиббсит, который устойчив в интервале $m_{Ab} = 5 \cdot (10^{-6} - 10^{-4})$ моль/1000 г H_2O . С увеличением m_{Ab} от 10^{-4} до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O стабилен каолинит, который далее сменяется ассоциацией $Kл + Кв$,

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: Ab — альбит; Br — брусит; $Клш$ — калиевый полевоый шпат; $Кл$ — каолинит; $Кв$ — кварц; $Мз$ — магнезит; $Мс$ — мусковит; $Мкл$ — микроклин; $Прг$ — парагонит; T — тальк; $Хр$ — хризотил.

Т а б л и ц а 4

Растворимость альбита в воде ($m_{Аб}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O)

| № п/п | Соединение | Температура, °С | | | | |
|-------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | 25 | 100 | 150 | 200 | 300 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | H^+ | $\frac{3,263 \cdot 10^{-11}}{0,9668}$ | $\frac{1,048 \cdot 10^{-9}}{0,9535}$ | $\frac{4,221 \cdot 10^{-9}}{0,9497}$ | $\frac{9,529 \cdot 10^{-9}}{0,9405}$ | $\frac{1,888 \cdot 10^{-8}}{0,8930}$ |
| 2 | OH^- | $\frac{3,313 \cdot 10^{-4}}{0,9668}$ | $\frac{5,914 \cdot 10^{-4}}{0,9535}$ | $\frac{5,624 \cdot 10^{-4}}{0,9497}$ | $\frac{5,048 \cdot 10^{-4}}{0,9405}$ | $\frac{2,708 \cdot 10^{-4}}{0,8930}$ |
| 3 | Na^+ | $\frac{9,020 \cdot 10^{-4}}{0,9668}$ | $\frac{1,314 \cdot 10^{-3}}{0,9535}$ | $\frac{1,168 \cdot 10^{-3}}{0,9497}$ | $\frac{1,199 \cdot 10^{-3}}{0,9405}$ | $\frac{1,651 \cdot 10^{-3}}{0,8930}$ |
| 4 | $NaOH^0$ | $\frac{1,537 \cdot 10^{-7}}{1,0000}$ | $\frac{1,164 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{2,116 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{3,955 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{5,314 \cdot 10^{-5}}{1,0000}$ |
| 5 | Al^{3+} | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 6 | $Al(OH)^{2+}$ | $\frac{2,128 \cdot 10^{-18}}{0,8769}$ | $\frac{9,114 \cdot 10^{-18}}{0,8320}$ | $\frac{7,723 \cdot 10^{-18}}{0,8190}$ | $\frac{2,908 \cdot 10^{-18}}{0,7891}$ | $\frac{1,183 \cdot 10^{-19}}{0,6487}$ |
| 7 | $Al(OH)_2^+$ | $\frac{1,219 \cdot 10^{-13}}{0,9668}$ | $\frac{9,587 \cdot 10^{-12}}{0,9535}$ | $\frac{8,208 \cdot 10^{-11}}{0,9497}$ | $\frac{2,113 \cdot 10^{-10}}{0,9405}$ | $\frac{7,732 \cdot 10^{-10}}{0,8930}$ |
| 8 | $Al(OH)_3^0$ | $\frac{2,361 \cdot 10^{-9}}{1,0000}$ | $\frac{1,877 \cdot 10^{-7}}{1,0000}$ | $\frac{1,544 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{8,397 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{1,055 \cdot 10^{-4}}{1,0000}$ |
| 9 | $Al(OH)_4^-$ | $\frac{9,361 \cdot 10^{-6}}{0,9668}$ | $\frac{9,511 \cdot 10^{-5}}{0,9535}$ | $\frac{2,412 \cdot 10^{-4}}{0,9497}$ | $\frac{5,273 \cdot 10^{-4}}{0,9405}$ | $\frac{1,363 \cdot 10^{-3}}{0,8930}$ |
| 10 | $H_4SiO_4^0$ | $\frac{1,001 \cdot 10^{-4}}{1,0000}$ | $\frac{8,028 \cdot 10^{-4}}{1,0000}$ | $\frac{1,913 \cdot 10^{-3}}{1,0000}$ | $\frac{3,443 \cdot 10^{-3}}{1,0000}$ | $\frac{5,095 \cdot 10^{-3}}{1,0000}$ |
| 11 | $H_3SiO_4^-$ | $\frac{5,581 \cdot 10^{-4}}{0,9668}$ | $\frac{6,249 \cdot 10^{-4}}{0,9535}$ | $\frac{3,639 \cdot 10^{-4}}{0,9497}$ | $\frac{1,664 \cdot 10^{-4}}{0,9045}$ | $\frac{1,611 \cdot 10^{-5}}{0,8930}$ |
| 12 | $H_2SiO_4^{2-}$ | $\frac{1,318 \cdot 10^{-6}}{0,8769}$ | $\frac{1,109 \cdot 10^{-6}}{0,8320}$ | $\frac{3,405 \cdot 10^{-7}}{0,8190}$ | $\frac{7,500 \cdot 10^{-8}}{0,7891}$ | $\frac{1,264 \cdot 10^{-9}}{0,6487}$ |
| | $\Sigma Na(p-p)$ | $9,0215 \cdot 10^{-4}$ | $1,3152 \cdot 10^{-3}$ | $1,1701 \cdot 10^{-3}$ | $1,2030 \cdot 10^{-3}$ | $1,7041 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\Sigma Al(p-p)$ | $9,3620 \cdot 10^{-6}$ | $9,5298 \cdot 10^{-5}$ | $2,4274 \cdot 10^{-4}$ | $5,3570 \cdot 10^{-4}$ | $1,4685 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\Sigma Si(p-p)$ | $6,5952 \cdot 10^{-4}$ | $1,4288 \cdot 10^{-3}$ | $2,2772 \cdot 10^{-3}$ | $3,6095 \cdot 10^{-3}$ | $5,1111 \cdot 10^{-3}$ |
| | pH | 10,500 | 9,000 | 8,397 | 8,048 | 7,773 |
| | Ионная сила (I) | 0,0009 | 0,0013 | 0,0012 | 0,0012 | 0,0017 |
| | $\alpha-SiO_2 (K\alpha)$ | $2,0470 \cdot 10^{-3}$ | $2,5170 \cdot 10^{-3}$ | $1,2340 \cdot 10^{-3}$ | — | — |
| | $NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ (Пр2) | $4,4640 \cdot 10^{-4}$ | $6,1000 \cdot 10^{-4}$ | $4,6390 \cdot 10^{-4}$ | $3,3370 \cdot 10^{-4}$ | $1,1750 \cdot 10^{-4}$ |
| | Потеря веса альбита ($\Delta m_{Аб}$) | $1,3486 \cdot 10^{-3}$ | $1,9253 \cdot 10^{-3}$ | $1,6343 \cdot 10^{-3}$ | $1,5368 \cdot 10^{-3}$ | $1,8213 \cdot 10^{-3}$ |
| | Инконгруэнтная растворимость альбита (по Δm_{Na}) | $0,9022 \cdot 10^{-3}$ | $1,3152 \cdot 10^{-3}$ | $1,1701 \cdot 10^{-3}$ | $1,2030 \cdot 10^{-3}$ | $1,7041 \cdot 10^{-3}$ |

Примечание. В числителе — моляльность (m_i), в знаменателе — коэффициент активности (γ_j).

устойчивой до $m_{Ab} = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . Эта ассоциация затем сменяется ассоциацией $Kл + Kв + Прг$, которая прослеживается до $m_{Ab} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O . При этом значении исходного альбита в системе H_2O альбит вместо указанной ассоциации становится стабильной конечная ассоциация $Ab + Kв + Прг$. Состав раствора и его показатели (pH , l) стабилизируются и не изменяются при дальнейшем увеличении исходной навески альбита, излишек которого остается в осадке.

При $200^\circ C$ навеска исходного альбита полностью растворяется без образования твердого осадка вплоть до $m_{Ab} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . Далее в осадок выпадает диаспор, который стабилен до $m_{Ab} = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . Затем он сменяется каолинитом, стабильным до $m_{Ab} = 8 \cdot 10^{-4}$ моль /1000 г H_2O . После этого стабильным становится парагонит вплоть до $m_{Ab} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O . Далее он сменяется конечной ассоциацией $Ab + Прг$. Здесь также стабилизируются состав, pH и l раствора.

При $300^\circ C$ раствор оказывается полностью ненасыщенным вплоть до $m_{Ab} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O . Далее сразу же становится стабильной конечная ассоциация $Ab + Прг$. Состав, pH , l раствора стабилизируются. Из табл. 4 видно, что с повышением температуры от 25 до $300^\circ C$ растворимость альбита возрастает от $0,9 \cdot 10^{-3}$ до $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O . Значение pH насыщенного альбитом раствора изменяется от 10,5 при $25^\circ C$ до 7,773 при $300^\circ C$.

При исследовании системы калиевый полевой шпат — вода в ней, кроме микроклина, в качестве возможных стабильных фаз были учтены гиббсит, диаспор, бемит, каолинит, пирофиллит, кварц и мусковит. Характер фазовых взаимоотношений в общем плане таков, как и в альбитовой системе, но порядок выпадения минералов в осадок имеет свою специфику. При $25^\circ C$ и $m_{Kпш} = 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-5}$ моль/1000 г H_2O в осадке стабилен гиббсит. Далее вместо него появляется мусковит, который устойчив примерно до $m_{Kпш} = 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O . Начиная с этой навески микроклина, в осадке устойчива ассоциация $Kв + Mc + Mкл$. Состав раствора, pH и ионная сила раствора далее остаются постоянными.

При $100^\circ C$ первым в осадке появляется мусковит начиная с $m_{Kпш} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/1000 г H_2O . Далее он стабилен до $m_{Kпш} = 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O , после чего сменяется конечной ассоциацией $Mкл + Mc$. Кварц в осадке отсутствует.

При $200^\circ C$ мусковит в осадке появляется начиная с $m_{Kпш} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O и оказывается стабильным до $m_{Kпш} = 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O . После этого стабильна конечная ассоциация $Mкл + Mc$ со стабилизированным раствором.

При $300^\circ C$ мусковит фиксируется в интервале $m_{Kпш} = 8 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O . Далее в осадке стабильна конечная ассоциация $Mкл + Mc$ со стабилизированным раствором. Такова картина насыщения калиевым полевым шпатом (микроклином) чистой воды в температурном интервале 25— $300^\circ C$ при давлении насыщенного пара воды. Состав равновесного раствора и значения инконгруэнтной растворимости микроклина представлены в табл. 5. Значение pH раствора изменяется от 9,198 при $25^\circ C$ до 7,800 при $300^\circ C$.

Как следует из табл. 5, инконгруэнтная растворимость микроклина также возрастает с повышением температуры.

Таким образом, результаты расчетов (см. табл. 2—5) показывают, что только кальцит растворяется конгруэнтно в температурном интервале 25— $300^\circ C$. Магнетит, альбит и микроклин растворяются инконгруэнтно. Инконгруэнтная растворимость этих минералов (в моль), отнесенная к 1000 г H_2O , определена нами как разность между общей "потерей веса" минерала и той ее частью, которая пошла на образование в осадке других твердых фаз. Привлекает внимание высокая растворимость альбита и микроклина ($l \cdot 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O). Возможно, что она завышена за счет недостаточной точности в принятых значениях свободной энергии гидроксокомплексов алюминия.

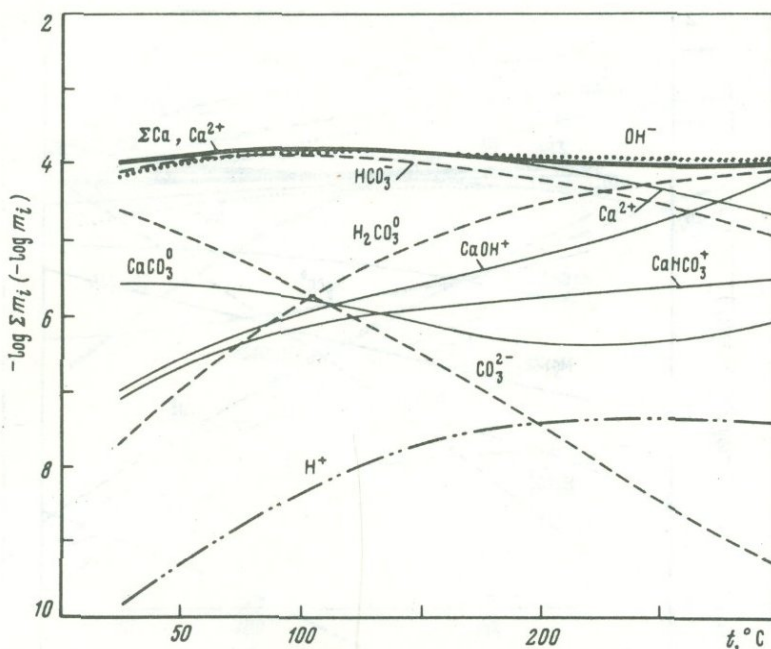
Рассмотрим главные особенности насыщенных минералами растворов, приведенных в табл. 2—5. Для наглядности расчетные данные можно представить в виде графиков с координатами температура — логарифм моляльной концентрации компонента.

На рис. 1 приведена характеристика раствора для системы кальцит—вода. Преобладающим компонентом кальция в растворе от 25 до $250^\circ C$ является Ca^{2+} . При возрастании температуры его место занимает гидратированный ион $CaOH^+$. Кон-

Таблица 5
Растворимость микроклина в воде ($m_{\text{Клш}}^{\text{исх}} \approx 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O)

| № п/п | Соединение | Температура, °C | | | | |
|-------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | 25 | 50 | 100 | 200 | 300 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | H^+ | $\frac{6,387 \cdot 10^{-10}}{0,9924}$ | $\frac{1,559 \cdot 10^{-9}}{0,9885}$ | $\frac{4,693 \cdot 10^{-9}}{0,9795}$ | $\frac{1,182 \cdot 10^{-8}}{0,9549}$ | $\frac{1,734 \cdot 10^{-8}}{0,9144}$ |
| 2 | OH^- | $\frac{1,606 \cdot 10^{-5}}{0,9924}$ | $\frac{3,611 \cdot 10^{-5}}{0,9885}$ | $\frac{1,252 \cdot 10^{-4}}{0,9795}$ | $\frac{3,947 \cdot 10^{-4}}{0,9549}$ | $\frac{2,811 \cdot 10^{-4}}{0,9144}$ |
| 3 | K^+ | $\frac{4,306 \cdot 10^{-5}}{0,9924}$ | $\frac{8,956 \cdot 10^{-5}}{0,9885}$ | $\frac{2,338 \cdot 10^{-4}}{0,9795}$ | $\frac{6,610 \cdot 10^{-4}}{0,9549}$ | $\frac{1,001 \cdot 10^{-3}}{0,9144}$ |
| 4 | KOH^0 | $\frac{1,973 \cdot 10^{-10}}{1,0000}$ | $\frac{1,342 \cdot 10^{-9}}{1,0000}$ | $\frac{2,554 \cdot 10^{-8}}{1,0000}$ | $\frac{1,032 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{2,720 \cdot 10^{-5}}{1,0000}$ |
| 5 | Al^{3+} | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 6 | AlOH^{2+} | $\frac{2,766 \cdot 10^{-16}}{0,9701}$ | $\frac{2,338 \cdot 10^{-16}}{0,9551}$ | $\frac{7,249 \cdot 10^{-17}}{0,9217}$ | $\frac{2,041 \cdot 10^{-18}}{0,8354}$ | 0,0 |
| 7 | $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ | $\frac{8,497 \cdot 10^{-13}}{0,9924}$ | $\frac{3,082 \cdot 10^{-12}}{0,9895}$ | $\frac{1,788 \cdot 10^{-11}}{0,9795}$ | $\frac{1,228 \cdot 10^{-10}}{0,9549}$ | $\frac{3,559 \cdot 10^{-10}}{0,9144}$ |
| 8 | $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ | $\frac{8,411 \cdot 10^{-10}}{1,0000}$ | $\frac{4,772 \cdot 10^{-9}}{1,0000}$ | $\frac{7,816 \cdot 10^{-8}}{1,0000}$ | $\frac{3,932 \cdot 10^{-6}}{1,0000}$ | $\frac{5,287 \cdot 10^{-5}}{1,0000}$ |
| 9 | $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ | $\frac{1,617 \cdot 10^{-7}}{0,9924}$ | $\frac{7,313 \cdot 10^{-7}}{0,9885}$ | $\frac{8,383 \cdot 10^{-6}}{0,9795}$ | $\frac{1,930 \cdot 10^{-4}}{0,9549}$ | $\frac{7,092 \cdot 10^{-4}}{0,9144}$ |
| 10 | H_4SiO_4^0 | $\frac{1,002 \cdot 10^{-4}}{1,0000}$ | $\frac{2,170 \cdot 10^{-4}}{1,0000}$ | $\frac{6,022 \cdot 10^{-4}}{1,0000}$ | $\frac{1,914 \cdot 10^{-3}}{1,0000}$ | $\frac{3,074 \cdot 10^{-3}}{1,0000}$ |
| 11 | H_3SiO_4^- | $\frac{2,706 \cdot 10^{-5}}{0,9924}$ | $\frac{5,173 \cdot 10^{-5}}{0,9885}$ | $\frac{9,921 \cdot 10^{-5}}{0,9795}$ | $\frac{7,232 \cdot 10^{-5}}{0,9549}$ | $\frac{1,009 \cdot 10^{-5}}{0,9144}$ |
| 12 | $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ | $\frac{2,952 \cdot 10^{-9}}{0,9701}$ | $\frac{9,576 \cdot 10^{-9}}{0,9551}$ | $\frac{3,549 \cdot 10^{-8}}{0,9217}$ | $\frac{2,481 \cdot 10^{-8}}{0,8354}$ | $\frac{7,898 \cdot 10^{-10}}{0,7080}$ |
| | $\Sigma \text{K(p-p)}$ | $4,306 \cdot 10^{-5}$ | $1,340 \cdot 10^{-4}$ | $2,338 \cdot 10^{-4}$ | $6,620 \cdot 10^{-4}$ | $1,028 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\Sigma \text{Al(p-p)}$ | $1,620 \cdot 10^{-7}$ | $7,360 \cdot 10^{-7}$ | $8,461 \cdot 10^{-6}$ | $1,970 \cdot 10^{-4}$ | $7,621 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\Sigma \text{Si(p-p)}$ | $1,273 \cdot 10^{-4}$ | $2,687 \cdot 10^{-4}$ | $7,014 \cdot 10^{-4}$ | $1,986 \cdot 10^{-3}$ | $3,084 \cdot 10^{-3}$ |
| | pH | 9,198 | 8,812 | 8,338 | 7,947 | 7,800 |
| | Ионная сила (I) | 0,0000 | 0,0001 | 0,0002 | 0,0007 | 0,0010 |
| | $\alpha\text{-SiO}_2$ (Kв) | $1,954 \cdot 10^{-6}$ | — | — | — | — |
| | $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Mc) | $2,145 \cdot 10^{-5}$ | $4,441 \cdot 10^{-5}$ | $1,127 \cdot 10^{-4}$ | $2,325 \cdot 10^{-4}$ | $1,330 \cdot 10^{-4}$ |
| | Потеря веса микроклина ($\Delta m_{\text{Клш}}$) | $6,451 \cdot 10^{-5}$ | $1,340 \cdot 10^{-4}$ | $3,465 \cdot 10^{-4}$ | $8,945 \cdot 10^{-4}$ | $1,161 \cdot 10^{-3}$ |
| | Инконгруэнтная растворимость микроклина (по Δm_{K}) | $0,4306 \cdot 10^{-4}$ | $1,340 \cdot 10^{-4}$ | $2,338 \cdot 10^{-4}$ | $6,620 \cdot 10^{-4}$ | $10,28 \cdot 10^{-4}$ |

Примечание. В числителе — моляльность (m_i), в знаменателе — коэффициент активности (γ_i).



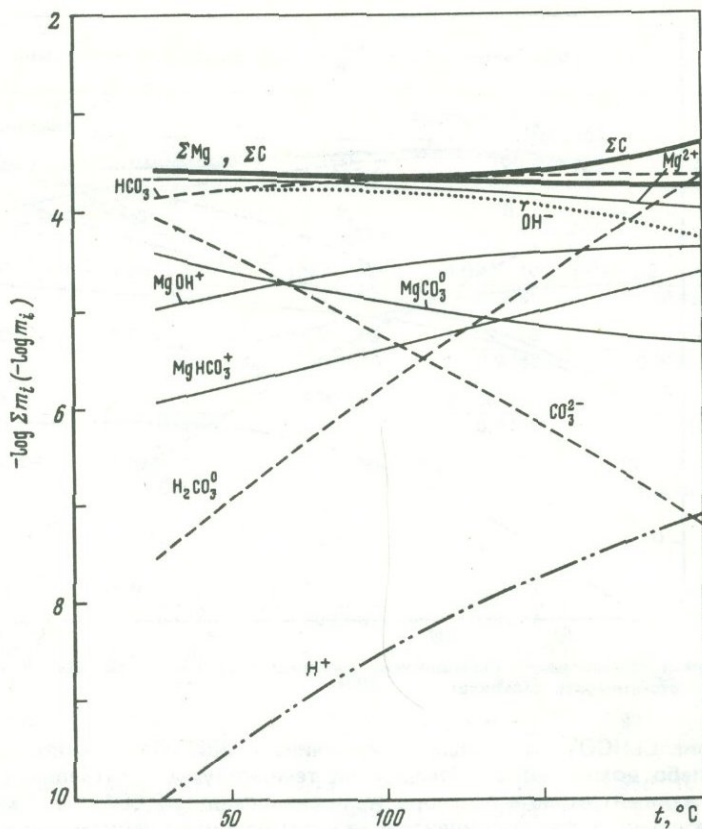
Р и с. 1. Состав и концентрация насыщенного раствора в закрытой системе кальцит – вода (конгруэнтная растворимость кальцита)

центрация иона CaHCO_3^+ не превышает величины $2,988 \cdot 10^{-6}$ моль/1000 г H_2O . Она более слабо возрастает с повышением температуры. Нейтральная молекула CaCO_3^0 имеет концентрацию в растворе, не превышающую $2,686 \cdot 10^{-6}$ моль/1000 г H_2O . Следовательно, валовая концентрация кальция в насыщенном кальцитом растворе определяется ионом Ca^{2+} и при 300°C – также комплексом CaOH^+ . Преобладающим компонентом уголекислоты в растворе от 25 до 220°C является ион HCO_3^- . При более высокой температуре его место занимает нейтральная молекула H_2CO_3^0 . Ион CO_3^{2-} имеет максимальную концентрацию ($2,550 \cdot 10^{-5}$ моль/1000 г H_2O) при 25°C . По мере повышения температуры его концентрация в растворе падает, и при 300°C она понижается более чем на 4 порядка. Поэтому валовая концентрация уголекислоты в растворе определяется частицами HCO_3^- и H_2CO_3^0 . Изменение положительного знака конгруэнтной растворимости кальцита на отрицательный около 100°C имеет термодинамическое объяснение [17].

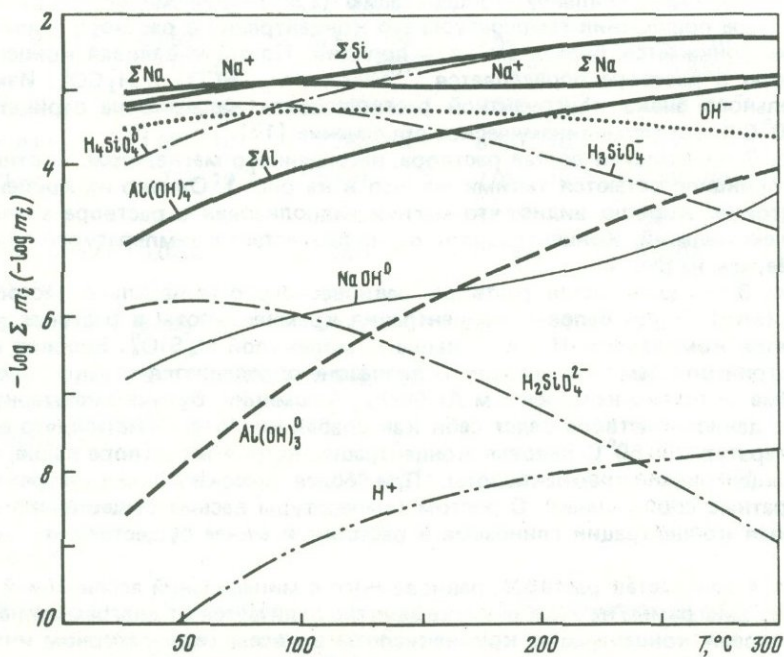
На рис. 2 представлен состав раствора, насыщенного магнезитом. Соотношения частиц в принципе остаются такими же, что и на рис. 1. Однако их концентрации более высокие. Хорошо видно, что магний гидролизован в растворе значительно сильнее, чем кальций. Концентрация протона возрастает с температурой значительно быстрее, чем на рис. 1.

На рис. 3 показан состав раствора, равновесного с минеральной ассоциацией $\text{Ab} + \text{Pr}_2 (\pm \text{Kv})$. Здесь валовая концентрация кремнекислоты в растворе до 80°C определяется комплексом H_3SiO_4^- , выше – молекулой H_4SiO_4^0 . Валовая концентрация натрия во всем температурном диапазоне определяется только ионом Na^+ , а глинозема – только комплексом $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Алюминий, будучи амфотерным элементом, в данном растворе ведет себя как слабая кислота. Отметим, что в интервале температур 25 – 60°C валовая концентрация натрия в растворе выше, чем валовая концентрация кремнекислоты. При более высоких температурах имеют место обратные соотношения. С ростом температуры весьма существенно возрастает валовая концентрация глинозема в растворе и менее существенно – кремнекислоты.

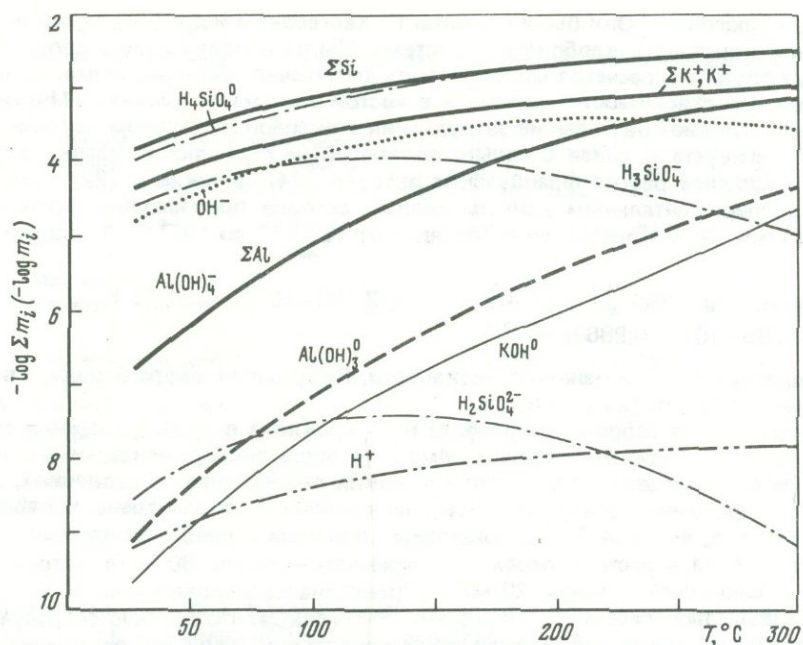
На рис. 4 дан состав раствора, равновесного с минеральной ассоциацией $\text{Kfs} + \text{Ms} (\pm \text{Kv})$. Диаграмма на этом рисунке заметно отличается от диаграммы на рис. 3. На ней валовая концентрация кремнекислоты во всем температурном интервале представлена в растворе компонентом H_4SiO_4^0 . Валовая концентрация калия в растворе, представленная ионом K^+ , нигде не превышает первую. Валовая концентрация глинозема, как и на рис. 3, определяется концентрацией гидроксиокомплекса $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Привлекают внимание существенное понижение концентрации кремнекислоты, калия и особенно глинозема при 25°C по сравнению с таковыми на рис. 3



Р и с. 2. Состав и концентрация насыщенного раствора в закрытой системе магнезит – вода (до 100°C конгруэнтная растворимость, выше – инконгруэнтная растворимость магнезита)



Р и с. 3. Состав и концентрация насыщенного раствора в закрытой системе альбит – вода (инконгруэнтная растворимость альбита)



Р и с. 4. Состав и концентрация насыщенного раствора в закрытой системе микроклин – вода (инконгруэнтная растворимость микроклина)

и незначительные отличия их при 300°C . Здесь можно видеть характерные различия в составах растворов, насыщенных микроклином и альбитом, с разной растворимостью в воде. В системах микроклин – H_2O и альбит – H_2O кривые концентраций гидроксокомплексов H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ имеют экстремум около 100°C .

Подчеркнем общие особенности в составах рассмотренных растворов (см. рис. 1–4). Это преобладание ионных форм компонентов в растворе при низких температурах и существенное возрастание концентрации незаряженных частиц в области высоких температур. Четко наблюдается возрастание степени гидролиза и понижение степени диссоциации солей, кислот и оснований в растворе по мере повышения температуры. Алюминий ведет себя в щелочном растворе как кислотный компонент во всем температурном интервале. Наблюдается кислотно-основное взаимодействие между ионами в растворе: в более кислом растворе преобладают катионы щелочей и щелочных земель, в более щелочных растворах – наиболее высокозаряженные комплексы кремниевой кислоты, угольной кислоты и глинозема.

Авторы полностью отдают себе отчет в том, что точность расчетов зависит в первую очередь от точности принятых термодинамических констант минералов и частиц в растворе (см. табл. 1). Она также зависит от принятой модели для расчета коэффициентов активности ионов и др. Учитывая все это, можно утверждать, что выявленные закономерности в изученных системах вода – минерал в принципе правильно отображают сущность явлений. Значения концентраций компонентов в растворах и растворимости минералов в дальнейшем, конечно, могут быть уточнены.

Для сопоставления результатов расчетов были использованы все имеющиеся системы взаимосогласованных констант веществ [5, 27, 28, 12]. Оказалось, что характер зависимости pH равновесного раствора от температуры и растворимости минералов полностью сохраняется при использовании любой из перечисленных систем согласования. Во всех случаях полученные значения pH насыщенного раствора в системах магнезит – H_2O и альбит – H_2O в области более низких температур выше, чем в системах кальцит – H_2O и микроклин – H_2O соответственно. Около 300°C эти различия нивелируются.

Представляет интерес сопоставить наши данные с имеющимися в литературе данными об экспериментальном изучении растворимости кальцита, магнезита, альбита и микроклина. Так, в справочнике [25] приведена растворимость кальцита в чистой воде, равная $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O для 25°C и $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/1000 г H_2O для 75°C , что вполне удовлетворительно согласуется с нашими расчетами. В статье [23] дан критический анализ всех основных экспериментальных работ по растворимости кальцита, вышедших до 1974 г., и на этой основе рекомендованы значения ΔG_f^0 для

кальцита и арагонита. Они были приняты Г. Хелгесоном и др. [27] за основу при согласовании констант в карбонатной системе. Мы их использовали в своих расчетах. Поэтому результаты расчетов можно считать достаточно обоснованными.

Данные о растворимости магнезита в чистой воде менее надежны. Многие исследователи указывают на большие затруднения в экспериментальном изучении растворимости магнезита в связи с сильно проявленным гидролизом магния в растворе [22]. В последней работе французских авторов [24], а также в [22] указывается, что по экспериментальным данным разных авторов произведение растворимости магнезита при 25°С колеблется в пределах от $10^{-4,98}$ до $10^{-9,9}$. По нашим данным имеем

$$\lg L_{298,15}^0 = \lg \{ [Mg^{2+}] \} \cdot \{ [CO_3^{2-}] \} = \lg (2,160 \cdot 10^{-4} \cdot 0,8863) + \\ + \lg (8,766 \cdot 10^{-5} \cdot 0,8863) = -7,63,$$

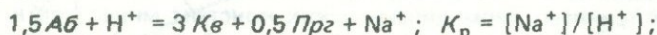
где квадратные скобки означают активности. Полученная цифра близка к величине, найденной в [22], $pL_{298,15}^0 = 8,1$.

Что касается растворимости альбита и микроклина в воде, то данные по этому вопросу в литературе отсутствуют. Имеются лишь экспериментальные работы по обработке полевых шпатов водой при высоких температурах и давлениях, главным образом в проточных реакторах. Все они критически рассмотрены в работе [19]. В ней показано, что при 300°С и давлении, близком к давлению насыщенного пара воды, из альбита в раствор переходят: кремний — около 80 мг/л, натрий — около 25 мг/л и алюминий — менее 20 мг/л. Приведена последовательность выпадения в осадок новых фаз: гиббсит → каолинит → На-слода, что хорошо согласуется с нашими данными. Наши расчеты согласуются с этими данными по относительному содержанию компонентов в растворе: наиболее высокую концентрацию в растворе по расчетам имеет кремнекислота, среднюю — натрий и более низкую — глинозем. Опыты по обработке чистого микроклина водой (без натрия в его составе) нам неизвестны.

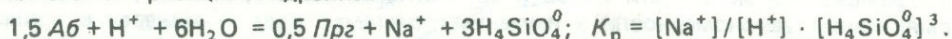
Как уже указывалось, при инконгруэнтном растворении магнезита, альбита и микроклина в чистой воде концентрация насыщенного раствора, а также мольные количества других твердых фаз (продуктов разложения исходного минерала) остаются постоянными (см. табл. 3–5), независимо от увеличения массы исходного минерала в системе минерал — H₂O. Весь избыток этого минерала остается в твердом осадке. На диаграмме растворимости такой состав раствора отвечает составу эвтонического раствора. В табл. 6 приведены равновесные минеральные ассоциации и значения pH этого раствора. Отсюда видно, что инконгруэнтная растворимость магнезита выше 100°С контролируется реакцией его гидролиза с образованием брусита¹



Инконгруэнтная растворимость альбита ниже 200°С контролируется реакцией гидролиза



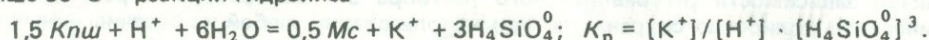
выше 200°С — реакцией гидролиза



Аналогично инконгруэнтная растворимость микроклина ниже 50°С контролируется реакцией гидролиза



выше 50°С — реакцией гидролиза



Константы равновесия этих реакций можно оценить по данным табл. 3–5.

В наших расчетах находит подтверждение вывод Д.С. Коржинского [7] о том, что "общая основность" минерала, или значение pH равновесного раствора в системе минерал — H₂O, определяется не только его "мольной основностью", но и растворимостью в воде. Это следует из табл. 2–6. Однако при сопоставлении значений pH равновесных растворов ("общей основности" минералов) между собой следует учитывать характер их растворимости (конгруэнтная и инконгруэнтная растворимость), что отображено в табл. 6. При инконгруэнтной растворимости значение pH

¹ Здесь и далее активность H₂O (ж.) принимается равной 1.

Таблица 6

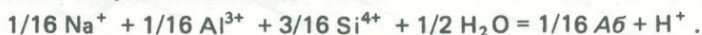
Характер растворимости и значения рН насыщенного раствора в исходных системах минерал — вода

| № пп | Минерал, ассоциация минералов | Растворимость | Значения рН равновесного раствора | | | |
|------|-------------------------------|----------------|-----------------------------------|-------|-------|--------|
| | | | 25° С | 100 | 200 | 300° С |
| 1 | Кальцит | Конгруэнтная | 9,847 | 8,361 | 7,440 | 7,402 |
| 2а | Магнезит | " | 10,090 | — | — | — |
| 2б | Магнезит + брусит | Инконгруэнтная | — | 8,457 | 7,117 | — |
| 3а | Альбит + парагонит + кварц | " | 10,500 | 9,000 | — | — |
| 3б | Альбит + парагонит | " | — | — | 8,048 | 7,773 |
| 4а | Микроклин + мусковит + кварц | " | 9,198 | — | — | — |
| 4б | Микроклин + мусковит | " | — | 8,338 | 7,947 | 7,800 |

равновесного раствора характеризует не только исследуемый минерал, но и сосуществующие с ним твердые продукты его разложения.

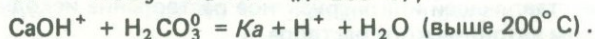
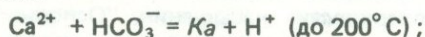
Как видно из табл. 6, подтверждается вывод [7, 9] о более высокой щелочности раствора с магнезитом по сравнению со щелочностью раствора с кальцитом, что объясняется более высокой растворимостью магнезита в воде. Справедливо также заключение [9] о том, что ниже 300° С альбит имеет более щелочную реакцию в воде, чем микроклин (с учетом твердых продуктов их разложения). Это также связано с более высокой растворимостью альбита в воде. Д.С. Коржинский [7] отмечает двойственность в оценке основности альбита и микроклина, поскольку "мольная основность" микроклина выше "мольной основности" альбита, что противоречит сказанному выше. Это противоречие устраняется, если рассматривать молярную основность этих минералов с учетом их растворимости в чистой воде (а не в расчете на 1 моль).

Представляет интерес сравнить наши расчеты с данными А.А. Маракушева [9, 10], которые основаны на расчетах свободной энергии (константы равновесия) реакций сродства минералов к протону. Как указывалось ранее, запись этих "унифицированных" реакций основана на условной стандартизации, которая представляет полное разложение в гипотетическом растворе минерал + 1 протон на ионы металлов + 1/2 молекулы воды типа

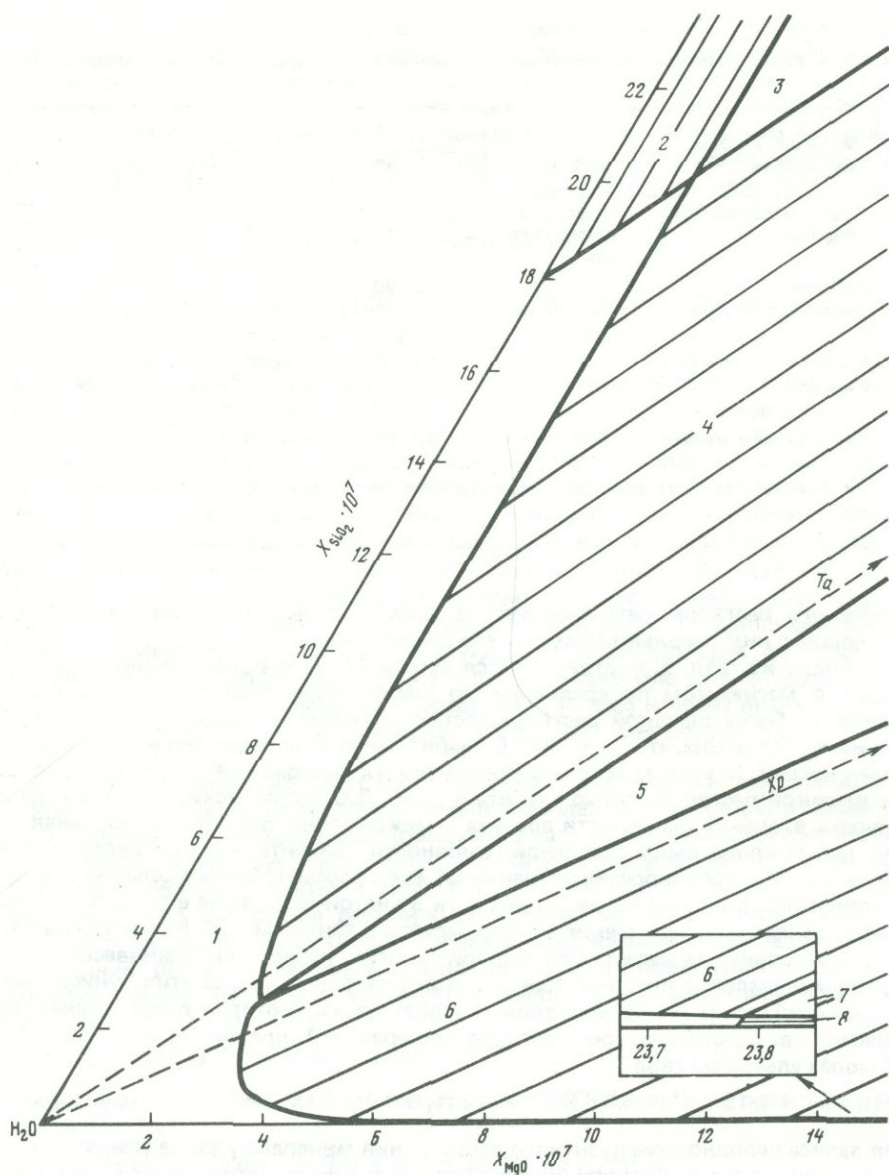


Такая запись условно конгруэнтного растворения минерала удобна тем, что она позволяет сравнивать в выбранной шкале показатели основности многих классов минералов и пород, представляющих собой безводные кислородные соединения.

Как следует из наших данных, эти реакции сродства к протону существенно отличаются от реакций реального растворения минералов в чистой воде. Отличие состоит в том, что минералы сложного состава, как правило, растворяются инконгруэнтно. В реальных растворах металлы кислотных окислов "закомплексованы" во всем температурном интервале. Поэтому указанные "унифицированные" реакции являются метастабильными. Аналогично методу А.А. Маракушева в случае конгруэнтного растворения минерала в чистой воде его сродство к протону можно записать для условий реального раствора (по преобладающим частицам) в виде выражений



От этих соотношений легко перейти к стандартизации А.А. Маракушева. Для этого достаточно учесть свободную энергию комплексообразования в растворе. В частности, можно однозначно перейти от условного показателя рН, вычисленного из константы равновесия реакции сродства к протону при единичных активностях катионов и воды, по А.А. Маракушеву, к истинному значению рН в системе минерал — вода. Поэтому нет ничего удивительного в том, что расчеты А.А. Маракушева и наши расчеты качественно дают одинаковый результат: при низких температурах



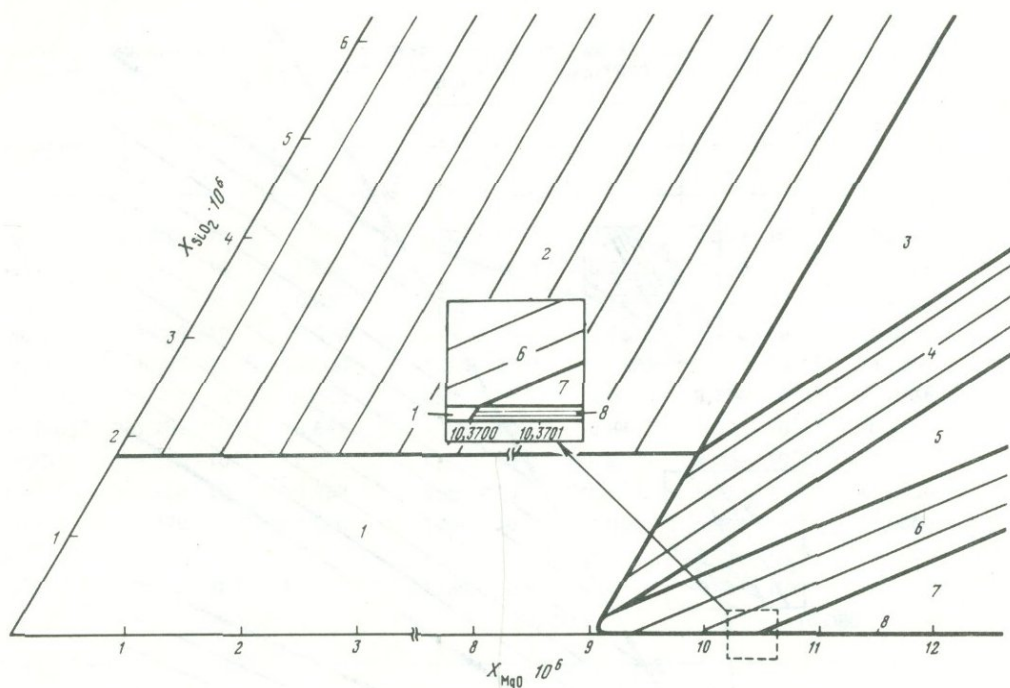
Р и с. 5. Фазовая диаграмма растворимости системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C и давлении 1 бар

магнезит является более "основным" минералом, чем кальцит, и альбит — более "основным" минералом, чем микроклин.

Отметим также, что в статье А.А. Маракужева [11] обсуждается важный вопрос, связанный с определением основности минерала и основности минерального равновесия, точнее — равновесия минеральной реакции. Не вдаваясь в критическое рассмотрение этого вопроса, подчеркнем, что на фазовой диаграмме растворимости основность конгруэнтно растворяющегося минерала определяется значением pH сосуществующего раствора на кривой (поверхности) насыщения. "Основность" же минеральной реакции, представляющей инконгруэнтное растворение исходного минерала, определяется составом эвтонического раствора.

В связи с этим возникает более общая проблема систематического исследования фазовых диаграмм растворимости в гидротермальных системах, моделирующих природные системы, которые позволяют на количественной основе оценить кислотно-основное взаимодействие в них. Для иллюстрации приведем результаты изученных нами при 25°C фазовых диаграмм растворимости в "чистой" системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и с добавками к ней кислоты HCl или щелочи NaOH .

Результаты изучения этой системы представлены в табл. 7–9 и на рис. 5–7.



Р и с. 6. Фазовая диаграмма растворимости системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в присутствии кислоты HCl ($m_{\text{HCl}} = 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O) при 25°C и давлении 1 бар

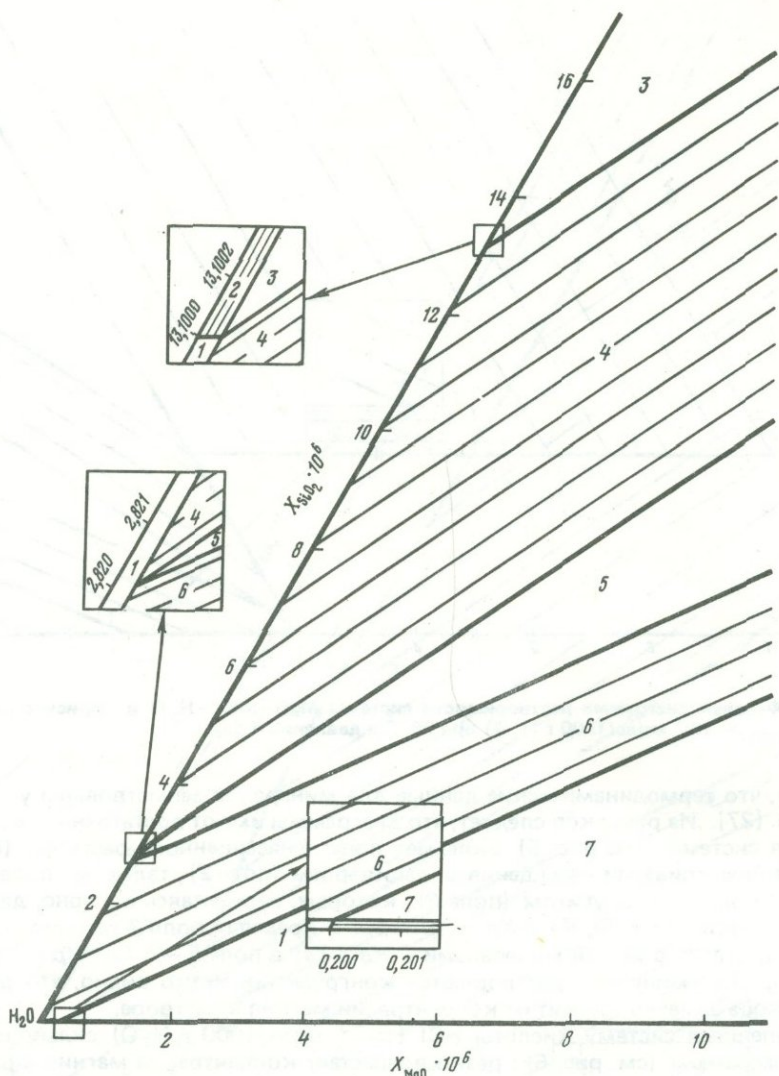
Отметим, что термодинамические данные для минералов заимствованы у Г. Хелгесона и др. [27]. Из рисунков следует, что диаграммы имеют достаточно простой вид. Основная система (см. рис. 5) включает поле ненасыщенного раствора (поле 1), околтуренное кривыми насыщения воды кварцем (поле 2), тальком (поле 4), хризотилом (поле б) и бруситом (поле 8), которые, пересекаясь попарно, дают эвтонические точки: $\text{Кв} + \text{Та}$, $\text{Та} + \text{Хр}$ и $\text{Хр} + \text{Бр}$. В пределах поля 3 эвтонический раствор сосуществует с двумя минералами — $\text{Кв} + \text{Та}$; в поле 5 — с $\text{Та} + \text{Хр}$ и в поле 7 — с $\text{Хр} + \text{Бр}$. Все минералы растворяются конгруэнтно. Четко видно, что растворимость кварца заметно зависит от концентрации магния в растворе.

Добавление в систему кислоты HCl (10^{-3} моль/1000 г H_2O) сильно изменяет облик диаграммы (см. рис. 6): резко возрастает концентрация магния в растворе: тальк и хризотил растворяются инконгруэнтно. Добавление щелочи NaOH (10^{-3} моль/1000 г H_2O) деформирует диаграмму в другую сторону (см. рис. 7): резко

Таблица 7

Составы равновесных растворов в эвтонических точках на диаграмме растворимости в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $T = 25^\circ\text{C}$

| Соединение | $\text{Кв} + \text{Та}$ | | $\text{Та} + \text{Хр}$ | | $\text{Хр} + \text{Бр}$ | |
|-------------------------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| | m_i | γ_i | m_i | γ_i | m_i | γ_i |
| H^+ | $1,503 \cdot 10^{-9}$ | 0,9939 | $4,144 \cdot 10^{-10}$ | 0,9923 | $5,280 \cdot 10^{-11}$ | 0,9805 |
| OH^- | $6,804 \cdot 10^{-6}$ | 0,9939 | $2,476 \cdot 10^{-5}$ | 0,9923 | $1,990 \cdot 10^{-4}$ | 0,9805 |
| Mg^{2+} | $9,137 \cdot 10^{-6}$ | 0,9760 | $1,474 \cdot 10^{-5}$ | 0,9698 | $2,607 \cdot 10^{-5}$ | 0,9255 |
| MgOH^+ | $2,453 \cdot 10^{-8}$ | 0,9939 | $1,430 \cdot 10^{-7}$ | 0,9923 | $7,153 \cdot 10^{-6}$ | 0,9805 |
| H_4SiO_4^0 | $1,002 \cdot 10^{-4}$ | 1,0000 | $1,016 \cdot 10^{-5}$ | 1,0000 | $1,306 \cdot 10^{-9}$ | 1,0000 |
| H_3SiO_4^- | $1,146 \cdot 10^{-5}$ | 0,9939 | $4,229 \cdot 10^{-6}$ | 0,9923 | $4,371 \cdot 10^{-9}$ | 0,9805 |
| $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ | $5,281 \cdot 10^{-10}$ | 0,9760 | $7,112 \cdot 10^{-10}$ | 0,9698 | $6,046 \cdot 10^{-12}$ | 0,9255 |
| ΣMg | $9,162 \cdot 10^{-6}$ | — | $1,488 \cdot 10^{-5}$ | — | $3,322 \cdot 10^{-5}$ | — |
| ΣSi | $1,117 \cdot 10^{-4}$ | — | $1,439 \cdot 10^{-5}$ | — | $5,683 \cdot 10^{-9}$ | — |
| pH | 8,826 | | 9,386 | | 10,290 | |



Р и с. 7. Фазовая диаграмма растворимости системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в присутствии щелочи NaOH ($m_{\text{NaOH}} = 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O) при 25°C и давлении 1 бар

падает концентрация магния в насыщенном растворе; тальк растворяется инконгруэнтно, хризотил — конгруэнтно.

Таким образом, данные рис. 5–7 и табл. 7–9 на количественной основе характеризуют масштабы кислотно-основного взаимодействия в исследованной системе при 25°C и давлении 1 бар. Особенно контрастно это взаимодействие проявлено для ассоциации $Kв + Та$, где кварц состоит из одного кислотного окисла, а тальк слагается двумя контрастными (кислотным и основным) окислами. Как видно из табл. 7–9, валовая концентрация магния в эвтонической точке $Kв + Та$ изменится на 5 порядков при переходе от кислой среды к щелочной. В то же время изменение валовой концентрации кремнекислоты не выходит за пределы 1 порядка. Это можно объяснить “закомплексованностью” кремнекислоты (нейтральная частица H_4SiO_4^0).

Из приведенных таблиц также хорошо видно, как убывает размах кислотно-основного взаимодействия при переходе от области кислых в область более щелочных составов твердых фаз в системе. В эвтонической точке $Xр + Бр$ валовая концентрация магния при добавках HCl или NaOH различается всего на 1,5 порядка. Здесь сказывается буферное действие хризотила и брусита, имеющих высокие показатели основности. Что касается значений рН в эвтонических точках, то они изменяются по такому же плану, как и валовая концентрация магния в растворе (см. табл. 7–9). Зависимости по всем другим компонентам можно установить

Таблица 8

Составы равновесных растворов в эвтонических точках на радиограмме растворимости в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ при $T = 25^\circ C$ ($m_{HCl} = 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O)

| Соединение | Кв + Та | | Та + Хр | | Хр + Бр | |
|------------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|
| | m_i | γ_i | m_i | γ_i | m_i | γ_i |
| H^+ | $1,072 \cdot 10^{-8}$ | 0,958 | $2,332 \cdot 10^{-9}$ | 0,9579 | $8,669 \cdot 10^{-11}$ | 0,9558 |
| OH^- | $1,027 \cdot 10^{-6}$ | 0,958 | $4,722 \cdot 10^{-6}$ | 0,9579 | $1,276 \cdot 10^{-4}$ | 0,9558 |
| Mg^{2+} | $4,970 \cdot 10^{-4}$ | 0,847 | $4,977 \cdot 10^{-4}$ | 0,8471 | $5,471 \cdot 10^{-4}$ | 0,8400 |
| $MgOH^+$ | $1,749 \cdot 10^{-7}$ | 0,958 | $8,047 \cdot 10^{-7}$ | 0,9579 | $2,370 \cdot 10^{-5}$ | 0,9558 |
| $H_4SiO_4^0$ | $1,001 \cdot 10^{-4}$ | 1,000 | $1,015 \cdot 10^{-5}$ | 1,0000 | $4,554 \cdot 10^{-10}$ | 1,0000 |
| $H_3SiO_4^-$ | $1,731 \cdot 10^{-6}$ | 0,958 | $8,066 \cdot 10^{-7}$ | 0,9579 | $9,774 \cdot 10^{-10}$ | 0,9558 |
| $H_2SiO_4^{2-}$ | $1,288 \cdot 10^{-11}$ | 0,847 | $2,760 \cdot 10^{-11}$ | 0,8471 | $9,072 \cdot 10^{-13}$ | 0,8400 |
| $MgCl^+$ | $4,220 \cdot 10^{-6}$ | 0,958 | $4,225 \cdot 10^{-6}$ | 0,9579 | $4,604 \cdot 10^{-6}$ | 0,9558 |
| Cl^- | $9,958 \cdot 10^{-4}$ | 0,958 | $9,958 \cdot 10^{-4}$ | 0,9579 | $9,955 \cdot 10^{-4}$ | 0,9558 |
| HCl^0 | $7,776 \cdot 10^{-18}$ | 1,000 | $1,692 \cdot 10^{-18}$ | 1,0000 | $6,260 \cdot 10^{-20}$ | 1,0000 |
| $\Sigma Mg(p-p)$ | $5,014 \cdot 10^{-4}$ | — | $5,027 \cdot 10^{-4}$ | — | $5,754 \cdot 10^{-4}$ | — |
| $\Sigma Si(p-p)$ | $1,018 \cdot 10^{-4}$ | — | $1,096 \cdot 10^{-5}$ | — | $1,434 \cdot 10^{-9}$ | — |
| pH | 7,989 | | 8,651 | | 10,080 | |

Таблица 9

Составы равновесных растворов в эвтонических точках на диаграмме растворимости в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ при $T, 25^\circ C$ ($m_{NaOH} = 10^{-3}$ моль/1000 г H_2O)

| Соединение | Кв + Та | | Та + Хр | | Хр + Бр | |
|------------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|
| | m_i | γ_i | m_i | γ_i | m_i | γ_i |
| H^+ | $2,921 \cdot 10^{-11}$ | 0,9651 | $1,272 \cdot 10^{-11}$ | 0,9651 | $1,065 \cdot 10^{-11}$ | 0,9647 |
| OH^- | $3,713 \cdot 10^{-4}$ | 0,9651 | $8,528 \cdot 10^{-4}$ | 0,9651 | $1,019 \cdot 10^{-3}$ | 0,9647 |
| Mg^{2+} | $3,645 \cdot 10^{-9}$ | 0,8712 | $1,462 \cdot 10^{-8}$ | 0,8713 | $8,128 \cdot 10^{-6}$ | 0,8698 |
| $MgOH^+$ | $4,767 \cdot 10^{-10}$ | 0,9651 | $4,390 \cdot 10^{-9}$ | 0,9651 | $2,912 \cdot 10^{-6}$ | 0,9647 |
| $H_4SiO_4^0$ | $1,001 \cdot 10^{-4}$ | 1,0000 | $1,015 \cdot 10^{-5}$ | 1,0000 | $4,554 \cdot 10^{-10}$ | 1,0000 |
| $H_3SiO_4^-$ | $6,255 \cdot 10^{-4}$ | 0,9651 | $1,457 \cdot 10^{-4}$ | 0,9651 | $7,807 \cdot 10^{-9}$ | 0,9647 |
| $H_2SiO_4^{2-}$ | $1,661 \cdot 10^{-6}$ | 0,8712 | $8,884 \cdot 10^{-7}$ | 0,8713 | $5,695 \cdot 10^{-11}$ | 0,8698 |
| Na^+ | $9,998 \cdot 10^{-4}$ | 0,9651 | $9,996 \cdot 10^{-4}$ | 0,9651 | $9,995 \cdot 10^{-4}$ | 0,9647 |
| $NaOH^0$ | $1,903 \cdot 10^{-7}$ | 1,0000 | $4,369 \cdot 10^{-7}$ | 1,0000 | $5,216 \cdot 10^{-7}$ | 1,0000 |
| $\Sigma Mg(p-p)$ | $4,122 \cdot 10^{-9}$ | — | $1,901 \cdot 10^{-8}$ | — | $1,104 \cdot 10^{-5}$ | — |
| $\Sigma Si(p-p)$ | $7,277 \cdot 10^{-4}$ | — | $1,559 \cdot 10^{-4}$ | — | $8,319 \cdot 10^{-9}$ | — |
| pH | 10,55 | | 10,91 | | 10,99 | |

по данным указанных таблиц. Приведенные данные являются количественной иллюстрацией выводов Д.С. Коржинского о кислотно-основном взаимодействии в гидротермальных системах, а также о пределах изменения валовых коэффициентов активности компонентов в зависимости от изменения кислотности-основности (щелочности) среды.

Результаты, полученные в настоящем исследовании, можно суммировать в виде следующих основных выводов.

1. Обоснована правомерность использования в качестве показателя общей основности минерала pH равновесных растворов в закрытой системе минерал — вода. Возрастание температуры приводит к закономерному изменению состава таких растворов, состоящему в возрастании концентрации нейтральных молекул и степени гидролиза катионов. Это обуславливает однотипный характер зависимости pH —

температура для изученных минералов. Различия в кислотно-основных свойствах минералов в водно-минеральных системах наиболее контрастны при 25°С и нивелируются с повышением температуры.

2. Возможны затруднения при интерпретации pH растворов в случае инконгруэнтно растворяющихся соединений, поэтому предпочтительнее проводить количественное исследование кислотно-основного взаимодействия в конкретных модельных гидротермальных системах и на этой основе получать информацию об относительной основности минералов.

3. Назрела необходимость в создании специального программного комплекса на ЭВМ для расчета фазовых диаграмм состояния модельных минеральных систем с участием водно-солевых растворов сложного состава.

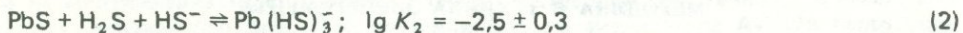
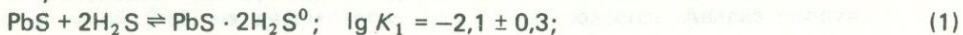
ЛИТЕРАТУРА

1. Волосов А.Г., Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н. Равновесия в системе $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой). — Геохимия, 1972, № 5, с. 575—591.
2. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология руд. месторождений, 1967, № 5, с. 75—89.
3. Жариков В.А. Критерии кислотности процессов минералообразования. — В кн.: Основные параметры эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 1, с. 9—29.
4. Казьмин Л.А., Халиуллина О.Л., Карпов И.К. Расчет химических поликомпонентных гетерогенных систем методом минимизации свободной энергии. — В кн.: Алгоритмы и программы. М.: ВИНТИ, 1975.
5. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
6. Коржинский Д.С. Общие закономерности постмагматических процессов. — В кн.: Труды конференции "Проблемы постмагматического рудообразования". М.: Наука, 1965, т. 2, с. 7—15.
7. Коржинский Д.С. Проблемы оценки основности минералов и пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 6, с. 5—13.
8. Малинин С.Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 112 с.
9. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты. — Вестн. МГУ. Сер. геол., 1973, № 5, с. 3—25.
10. Маракушев А.А. Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1976, № 51, с. 5—25.
11. Маракушев А.А. Основность минералов горных пород и минеральных равновесий. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 1, с. 30—46.
12. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
13. Перцев Н.Н. Петрохимические расчеты основности минералов и горных пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 6, с. 47—51.
14. Перцев Н.Н. О сущности показателей основности минералов и вычисление показателей основности пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 1, с. 47—52.
15. Перчук Л.Л., Федькин В.В. К проблеме кислотности-основности и химической связи в минералах. — В кн.: Проблемы минералогии и петрографии. М.: Наука, 1972, с. 59—78.
16. Рыженко Б.Н. Основные закономерности термодинамики процесса электролитической диссоциации в высокотемпературных водных растворах. — Геохимия, 1974, № 8, с. 1123—1131.
17. Рыженко Б.Н. Основные закономерности термодинамики электролитической диссоциации и растворов в гидротермальных растворах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1976.
18. Соколова Н.Т., Ходаковский И.Л. О подвижности алюминия в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1977, № 6, с. 831—839.
19. Феодотьев К.М. Особенности поведения некоторых порообразующих минералов в контакте с гидротермальными растворами. — В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973, с. 225—243.
20. Ходаковский И.Л., Каторча Л.В., Куюнко Н.С. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, и их равновесные соотношения в интервале температур 25—300°С. — Геохимия, 1980, № 11, с. 1606—1624.
21. Шеваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе. — ДАН СССР, 1976, 229, № 5, с. 1224—1226.
22. Christ C.J., Hostetler P.B. Studies in the system $\text{MgO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O(II)}$: The activity-product constant of magnesite. — Amer. J. Sci., 1970, 268, p. 439—453.
23. Christ C.J., Hostetler P.B., Siebert R.M. Stabilities of calcite and aragonite. — J. Res. US Geol. Surv., 1974, 2, p. 175—184.
24. Dandurand J., Schott J. Remarques sur les conditions d'application de la loi d'action de masse à la détermination des paramètres thermodynamiques des minéraux à basse température. — Bull. miner., 1980, 103, p. 307—316.
25. Handbook of chemistry and physics, 37th ed., 1955—1956. 490 p.
26. Helgeson H.C., Brown T.H., Nigrini A., Jones T.A. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. — Geochim. et cosmochim. acta, 1970, 34, p. 569—592.
27. Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. — Amer. J. Sci., 1978, 278-A, p. 229.
28. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and higher temperatures. — Geol. Surv. Bull., Wash., 1978, 1452, p. 456.
29. Saxena S.K. A new electronegativity scale for geochemists. — In: Energetics of geological processes. N.Y., 1977, p. 452—469.
30. Walther J.V., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. — Amer. J. Sci., 1977, 277, p. 1315—1351.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГЕРЦЕНБЕРГИТА МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Для получения количественных данных о концентрациях тяжелых металлов и формах их переноса в гидротермальных растворах важное значение имеют экспериментальные исследования растворимости сульфидов. Эти данные важны не только для понимания причин, вызывающих определенную последовательность отложения минералов, но и в первую очередь для оценки условий образования месторождений в промышленных масштабах. В связи с этой проблемой к настоящему времени наиболее детально изучена растворимость галенита, несколько меньше — сфалерита, аргентита (акантита), пирита, киновари и еще меньше — сульфидов меди, кадмия, кобальта и сурьмы [1, 8, 13, 20, 28, 29]. К сожалению, до сих пор не исследована растворимость сульфидов олова (герценбергита, оттеманита и берндтита), что, на наш взгляд, является существенным пробелом в понимании геохимии этого важного элемента. В частности, все еще не известны формы переноса двухвалентного олова и их концентрации в сероводородных хлоридных растворах. Именно из таких растворов формировались многочисленные оловянные месторождения, в которых роль сернистых соединений олова, по данным В.В. Щербины [21] и других исследователей [10], довольно значительна.

До сих пор существуют две основные, противоположные точки зрения, касающиеся форм переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах. Так, если Х. Барнс и др. [1] основную роль в этих процессах отводят гидросульфидным (бисульфидным) формам, то Г. Хелгесон [18, 27] и другие исследователи [14] отдают предпочтение хлоридным комплексам. Если данные анализов природных гидротерм и реликтовых включений свидетельствуют в пользу хлоридных комплексов (высокие содержания металлов в растворах при больших концентрациях хлора и низких при этом концентрациях сульфидной серы [1, 14, 23]), то экспериментальные данные о растворимости сульфидов указывают, в зависимости от условий эксперимента, на возможность переноса тяжелых металлов в виде как хлоридных, так и гидросульфидных форм. Так, например, по данным Дж. Нрэджу [28–30], в недосыщенных по сероводороду растворах [29] в системе $PbS-NaCl-HCl-H_2O$ растворимость галенита составляла при $200^\circ C$ около 100 мг/л ($pH < 5$, $3M NaCl$). Такая высокая растворимость объясняется им наличием в растворах хлоридных комплексов свинца типа $MeCl_n^{2-n}$, что в общем согласуется с результатами и выводами других исследователей для данной системы и при более высоких температурах и давлениях [13]. Его же исследования [28], но уже в насыщенных сероводородом растворах (система $PbS-NaCl-H_2S-H_2O$) при pH от 1,5 до 7 показали, что наряду с хлоридными формами существуют и гидросульфидные типы $Pb(HS)_3^-$ и $PbS \cdot 2H_2S$, которые при $pH > 2,6$ преобладают над хлоридными, о чем свидетельствует большая растворимость галенита в $1M NaCl$, нежели в $3M NaCl$. Аналогичные данные еще раньше получили Х. Барнс и др. [1] для щелочных гидросульфидных растворов, что позволило сделать вывод о преобладающей роли в гидротермальных растворах гидросульфидных форм переноса металлов. Дж. Нрэджу определил константы (K_p) реакций образования этих комплексов свинца при $90^\circ C$ по реакциям



и сделал вывод о том, что при $T \geq 90^\circ C$ эти формы являются основными потенциальными формами переноса в хлоридных кислых и близейтральных ($pH 7 \pm 2$) растворах при $\Sigma S \leq 0,2$ моль/кг, хотя по данным Р.П. Рафальского [14] и других исследователей [20] в таких условиях вместо $PbS \cdot 2H_2S^0$ должен существовать комплекс $Pb(HS)_2^0$.

В свете проблемы сульфидно-хлоридного комплексобразования тяжелых металлов следует особо отметить высказанное еще 30 лет назад предположение К.Б. Яцимирского [22] о существовании нового, большого класса веществ с анионами в качестве центров координации, имеющих невысокий потенциал ионизации (все анионы 7, 6, 5 групп, кроме F^-), которые могут связываться ковалентными

связями с крупными катионами, т.е. металлами, являющимися аддендами, имеющими высокое сродство к электрону (Au^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). Применительно к сере это будут соединения типа $[Me_2S]X_2$, $[Me_3S_2]X_2$ и др., т.е. смешанные комплексные соединения, существующие в водных растворах, тенденция к комплексообразованию в которых будет определяться разностью между электронным сродством катиона и его энергией гидратации [22].

Впервые применительно к геологическим условиям соединения такого типа были обнаружены экспериментально одним из авторов настоящей работы при изучении системы $PbS-HCl-H_2O$ при $T = 400^\circ C$, $P = 101,3$ МПа [16]. Состав обнаруженных кристаллических фаз, по данным микросондового анализа, соответствовал химическим формулам $Pb_4S_2Cl_6$ и $Pb_4S_3Cl_2$. Они были идентифицированы методом рентгенофазового анализа. Первое из этих соединений, устойчивое при повышенных параметрах, оказалось метастабильным при комнатных условиях, второе устойчиво при низких температурах. Факт образования таких кристаллических фаз, а также возможных растворенных частиц такого типа пока никем не учитывался. Не учитывались они и в работах Дж. Нрэджу [29] и Л.Н. Овчинникова и А.М. Масаловича [13] при изучении ими системы $PbS-NaCl-HCl-H_2O$ при различных температурах и давлениях. Здесь, как мы видим, при повышенных параметрах 1 атом серы способен координировать вокруг себя до 4 атомов тяжелого металла. Возможно, что образованием именно таких соединений и растворимых частиц такого типа, устойчивых при повышенных параметрах и неустойчивых при низких температурах и давлениях, и объясняется в какой-то мере дефицит серы, который дают анализы природных гидротерм и реликтовых включений, где $\Sigma Me \gg \Sigma S^{2-}$. Вполне возможно также, что образованием именно таких растворенных частиц и объясняется существенное превышение экспериментально измеренных растворимостей галенита над расчетными данными [29].

Следует также отметить, что наряду с Cl и HS^- важное значение многие исследователи отводят и другим анионам и формам переноса тяжелых металлов, таким как гидроксокомплексы [17, 19], карбонатные формы [6], а также фторгидроксокомплексы [5], столь характерные, например, для геохимии четырехвалентного олова [2], хотя расчетные данные А.И. Бурого [3] для систем $Sn-S-H_2O$ и $Sn-S-F-H_2O$ применительно к природным условиям ($a_F \approx a_S \approx 0,01$ моль/л) свидетельствуют в значительной мере в пользу комплексных соединений с серой (при $T = 200-300^\circ C$).

Проанализировав таким образом работы, связанные с сульфидно-хлоридным комплексообразованием тяжелых металлов и особенно металлов с переменной валентностью (Pb, Sn), мы пришли к выводу, что исследование растворимости сульфидов необходимо проводить в широком диапазоне изменения, в первую очередь, таких параметров, как температура и pH растворов. Именно изменения этих наиглавнейших параметров, особенно при изучении кинетики насыщения растворов (кинетики растворения), позволят в значительной мере проследить изменения в формах существования металлов. Такой комбинированный подход к изучению растворимости дает возможность получить более надежные данные как по формам комплексов, так и по их концентрациям в растворах, что можно будет затем использовать для более строгой интерпретации природных процессов рудообразования. Именно в таком кинетическо-термодинамическом аспекте мы и начали исследования растворимости герценбергита SnS , но не в закалочных растворах, как это обычно делается, а более радикальным в данном случае прямым методом измерения концентраций Sn^{2+} в условиях опыта, т.е. методом радиоактивных индикаторов, имеющим несомненные преимущества перед другими методами.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Определение растворимости SnS в растворах соляной кислоты осуществляли с использованием гамма-радиоактивных индикаторов — изотопов ^{113}Sn и ^{125}Sb . Герценбергит SnS , обогащенный изотопом ^{113}Sn , был синтезирован сухим путем. Синтез осуществляли в вакуумированной кварцевой ампуле, помещенной в специальную герметичный контейнер из жаропрочного сплава ЗИ-437Б, что позволяло предохранить муфельную печь от возможного загрязнения гамма-радиоактивным веществом. Исходными веществами служили элементарные сера марки "о.с.ч." и олово марки "ч." (табл. 1), обогащенное ^{113}Sn . Прежде чем приступить к синтезу гамма- SnS стехиометрического состава, мы отработали условия получения обычного герценбергита из смеси серы и стабильных изотопов олова марки "о.в.ч.". Исходная навеска шихты во всех опытах составляла 2 г.

Таблица 1

Характеристика товарного металлического олова, обогащенного ^{113}Sn , ГОСТ 860-41, марка "01" (марка "ч."), $a_{\text{исх}}^{\text{УД}} = 6$ мкюри/г

| Элементы | Вес. % | Изотоп | Радиоактивные примеси, % |
|----------|--------|--|--------------------------|
| Bi | ≤ 0,05 | $^{117}\text{M}_{\text{Sn}}$ | ≤ 0,46 |
| Fe | 0,02 | ^{124}Sb | ≤ 0,7 |
| Cu | 0,03 | $^{125}\text{M}_{\text{Te}}$ | ≤ 1,7 |
| Pb | 0,25 | ^{125}Sb | ≤ 14,5 |
| Zn | 0,01 | $\Sigma ^{119}\text{M}_{\text{Sn}} + ^{121}\text{Sn} + ^{123}\text{M}_{\text{Sn}} +$ $+ ^{125}\text{M}_{\text{Sn}}$ | ≤ 9,5 |
| Sb | 0,05 | | |
| As | 0,02 | | |

Таблица 2

Расчет дифрактограммы синтетического герценбергита (условия съемки: λ -Cu, Ni-фильтр)

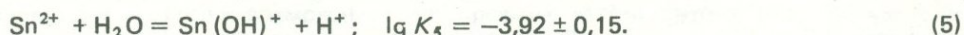
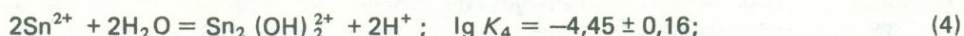
| γ -SnS | | SnS (не радиоактивный) | |
|---------------|---------------|------------------------|---------------|
| l/l_{100} | $d, \text{Å}$ | l/l_{100} | $d, \text{Å}$ |
| 1 | 4,03 | 4 | 4,01 |
| 0,3 | 3,78 | 1 | 3,77 |
| 5 | 3,42 | 15 | 3,41 |
| 3 | 3,24 | 10 | 3,23 |
| 4,5 | 3,09 | 5 | 3,09 |
| 1,7 | 2,92 | 6 | 2,92 |
| 7 | 2,83 | 14 | 2,83 |
| 100 | 2,793 | 100 | 2,793 |
| 3,3 | 2,298 | 11 | 2,298 |
| 0,7 | 2,119 | 2 | 2,119 |
| 3,6 | 2,020 | 12 | 2,020 |
| 4,3 | 1,986 | 10 | 1,986 |
| 1,7 | 1,870 | 5 | 1,870 |
| 3,4 | 1,776 | 10 | 1,775 |
| 3,9 | 1,711 | 9 | 1,711 |
| 3,4 | 1,688 | 9 | 1,687 |
| 0,9 | 1,620 | 3 | 1,621 |
| 0,6 | 1,552 | 2 | 1,552 |
| — | — | 4 | 1,447 |
| — | — | 11 | 1,398 |

Синтез SnS проводили по следующей схеме. Первоначальную температуру ступенчато повышали до 900°C , т.е. она была чуть выше $T_{\text{пл}} = 879^\circ\text{C}$ этого соединения [11]. При этой температуре вещество выдерживали 5–6 ч. Затем температуру ступенчато снижали в течение 5 сут, причем при 500°C время выдержки составляло 3 сут. По достижении 300°C ампулы с веществом быстро охлаждали. Синтезированный SnS анализировали на дифрактометре ДРОН-2 (табл. 2) и на анализаторе импульсов АИ-128. Рентгенофазовый анализ показал, что никаких линий, кроме линий SnS, на дифрактограммах не наблюдается. Анализ продуктов синтеза на микроанализаторе "Camebax" также подтвердил гомогенность и стехиометричность полученного SnS. При изучении SnS на анализаторе АИ-128 было установлено, что, кроме ^{113}Sn с $E_\gamma = 0,392$ и $0,255$ МэВ, проявляются пики, свойственные дочернему изотопу ^{125}Sb с $E_\gamma = 0,428; 0,464; 0,601; 0,636$ МэВ [24]. Никаких других примесных изотопов в количестве, влияющем на результаты опытов, на анализаторе обнаружено не было.

Олово, обогащенное гамма-радиоактивным изотопом ^{113}Sn , получают обычно из сырья, значительно обогащенного стабильным изотопом ^{112}Sn . При облучении нейтронами ^{112}Sn превращается в ^{113}Sn , а обычно содержащаяся в сырье микропримесь изотопа ^{124}Sn переходит при этом в гамма-радиоактивный изотоп ^{125}Sb [24]. Поэтому в нашем товарном металлическом олове (и SnS), обогащенном в значительной степени радиоактивным ^{113}Sn , присутствует и микропримесь радиоактивной ^{125}Sb .

Следует отметить особо, что вся примесная сурьма ($\leq 0,05$ вес.%), содержащаяся в исходном товарном олове (см. табл. 1), при синтезе гамма-радиоактивного SnS изоморфно входит в его структуру, образуя твердый раствор на основе структуры герценбергита [11]. Этот факт весьма важен, так как вследствие конгруэнтной растворимости этого твердого раствора SnS поведение Sn и Sb в растворах соляной кислоты (0,5–5M) должно быть идентичным [13, 15].

При выборе растворителя, в нашем случае HCl разной концентрации, следует учитывать склонность олова к гидролизу в кислой и нейтральной средах [15]. Наиболее детально гидролиз Sn(II) изучал Р. Тобиас [31]. При 25°С и постоянной ионной силе раствора (3M NaClO₄) им были определены константы (K) реакции гидролиза



Следует отметить, что по данным Б. Вандерзее [33] для реакции (5) $\lg K_5 = -1,7$. По мнению Р. Тобиаса [32], в первом случае K_5 занижена, а у Б. Вандерзее — завышена.

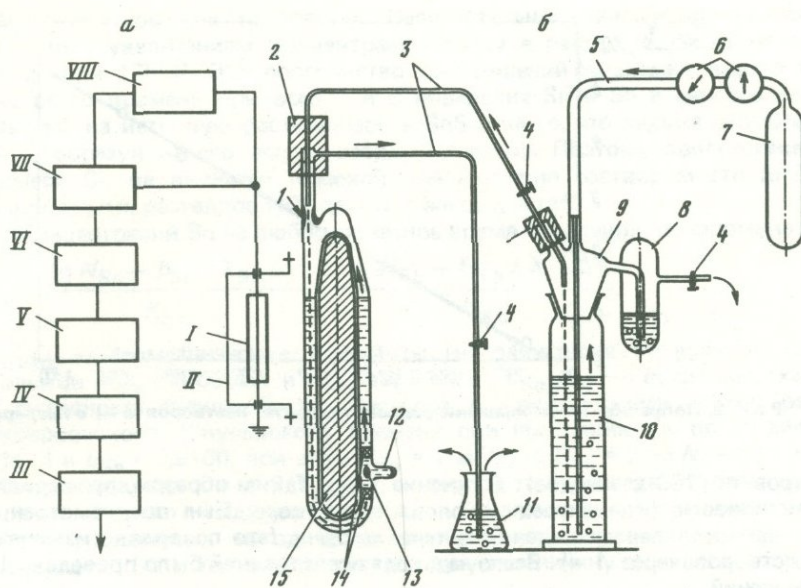
Кроме этих гидратов Sn(II), известны и смешанные хлоридно-гидроксильные соединения, образующиеся в кислых растворах [15, 33]. Р. Тобиас [32] и другие исследователи [26, 33] показали, что в кислых растворах устойчивы водные хлориды (SnCl_n^{2-n}) с числом n до 4. Совокупные константы устойчивости (образования) таких комплексов (β_i) при постоянной ионной силе (3M NaClO₄) не зависят от изменения общей (аналитической) концентрации ионов водорода (в пределах 0,05–0,5M HCl) и имеют при 25°С для SnCl^+ , SnCl_2^0 , SnCl_3^- соответственно следующие значения: $\beta_1 = 15,12 \pm 0,025$; $\beta_2 = 54,9 \pm 2,1$; $\beta_3 = 47,3 \pm 4,2$. Все эти три комплекса устойчивы в растворах с концентрацией $\text{Cl}^- \leq 0,4\text{M}$ и $\text{H}^+ \geq 0,05\text{M}$ [32]. Что же касается гидратных соединений Sn(II), не содержащих хлор, то их осаждение происходит из растворов с pH 1,14–4,5 [15].

Исходя из этого, мы пришли к выводу, что растворимость герценбергита целесообразно изучать в растворах соляной кислоты с $\text{pH} \leq 1$, не опасаясь окисления олова и выпадения в осадок его гидратов или хлоргидратов. Исследуемые растворы готовили на основе HCl марки "о.с.ч." и свежекипяченого, очищенного от CO₂ тридистиллята. Таким же способом готовили (в концентрированной HCl растворяли металлическое олово) и стандартные растворы (~1M HCl) с содержанием олова в них 0,9–583 мг/л. Для большей корректности экспериментов стандарты готовили также из SnS после опыта, который растворяли в горячей концентрированной HCl с добавлением HF и H₂O и который количественно переносили из экспериментальной кольцевой реакционной ампулы вместе со всем ее содержимым в мерную колбу. Это позволяло нам уточнять измеренные концентрации олова для каждого опыта в отдельности. Для предотвращения гидролиза и окисления олова с течением времени стандартные растворы очищали от кислорода барботированием аргона (марки "о.в.ч.") через них в течение 1,5–2 ч. Хранили все растворы в защищенном от света месте. Стандартные растворы промеряли как до опытов (стандарты на основе Sn⁰), так и после (на основе Sn⁰ и SnS) в той же ампуле, где определяли и растворимость SnS.

На протяжении всего времени исследования проводили контрольные замеры активности стандартов, что позволяло контролировать содержание (и состояние) олова в этих растворах при длительном хранении. По необходимости готовили свежие стандартные растворы. Такие измерения позволяли учитывать не только уменьшение общей суммарной активности исследуемых растворов вследствие распада гамма-радиоактивных ¹¹³Sn и ¹²⁵Sb с течением времени, но и вклад (% радиоактивности) каждого из этих изотопов в общую активность на любое расчетное время.

Растворимость SnS исследовали при $T = 25\text{--}200^\circ\text{C}$ в растворах HCl концентрации 0,35–3M. Давление оценивали по кривой насыщенного пара, причем объем исследуемых растворов во всех опытах составлял 22,5 мл при коэффициенте заполнения ампулы 70%.

Все измерения растворимости SnS были проведены на сконструированной нами установке, за основу в которой была взята измерительная ячейка с кольцевой кварцевой ампулой конструкции Я.И. Ольшанского [8]. Принципиальная схема расположения блоков установки представлена на рис. 1. Наличие программного управления (БПУ) позволило вести опыты круглосуточно с автоматическими измерениями через каждые 3 ч в течение нескольких месяцев.



Р и с. 1. Схемы измерительной ячейки и заполнения ампулы раствором и SnS в атмосфере аргона
 а — схема измерительной ячейки: I — датчик гамма-квантов; II — свинцовый экран; III — цифроречитательное устройство; IV — пересчетный прибор; V — блок дискриминатора; VI — блок усилителя; VII — блок газовых совпадений; VIII — блок питания; б — схема заполнения ампулы: 1 — кварцевая ампула (стрелкой показано место запайки патрубков); 2 — уплотнительная пробка из вакуумной резины; 3 — полихлорвиниловая (ПВХ) трубка; 4 — зажим; 5 — соединительная трубка из ПВХ; 6 — редуктор; 7 — баллон с аргоном; 8 — малый гидрозатор; 9 — трехгорлая пробка со шлифом; 10 — мерный цилиндр со шлифом; 11 — большой гидрозатор; 12 — патрубок ввода SnS; 13 — навеска SnS; 14 — кварцевые фильтры; 15 — свинцовый вкладыш

Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали системой ВРТ-2, а регистрировали с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ потенциометром КСП-4. Градуировку отожженных при 400°C хромель-алюмелевых термопар осуществляли по реперам, в качестве которых служили H_2O , Sn^0 и Pb^0 . Холодный спай термопар поддерживали при 0°C системой лед-вода в сосуде Дьюара. Горячий спай измерительной термопары располагали возле SnS.

Навеску SnS, составляющую 150 мг (3,0; 2,0; 1,5M HCl), 74 мг (1,25; 1,0; 0,75; 0,5M HCl) и 21 мг (0,35M HCl), вводили через специальный патрубок, который затем запаивали. Навеску располагали в ампуле между двумя плотными кварцевыми фильтрами. Перед началом опыта измеряли натуральный (космический) фон и фон (активность) от навески SnS.

Заполнение ампулы исследуемым раствором HCl осуществляли с помощью специального приспособления в атмосфере аргона "о.в.ч." (см. рис. 1).

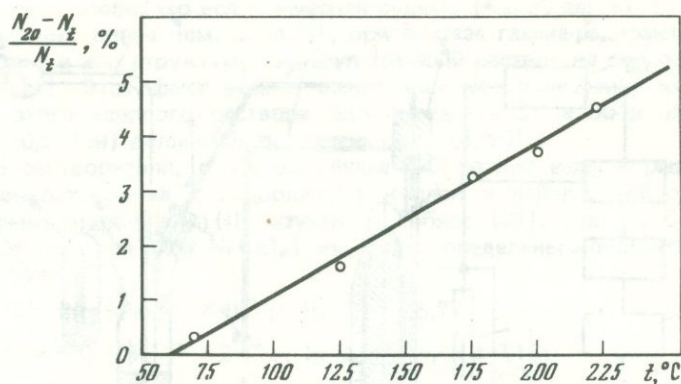
От кислорода в растворах избавлялись барботированием через них аргона ("о.в.ч.") в течение 2 ч и одновременно им же продували кварцевую ампулу для удаления кислорода воздуха. Раствор в ампулу вводили под давлением аргона с помощью полихлорвиниловой трубочки диаметром 2–3 мм.

pH исследуемых растворов, очищенных от CO_2 и кислорода, измеряли перед началом каждого опыта при 25°C на приборе pH-340, который предварительно настраивали (калибровали) по кислым буферам.

После заполнения раствором ампулу герметизировали и жестко закрепляли в печи специальным приспособлением. Датчик гамма-квантов при этом экранировали свинцом от навески SnS и света для уменьшения гамма-фона. Свет не попал также и в печь с ампулой (см. рис. 1). Перед вводом печи в режим и включением автоматического перемешивания (БПУ) еще раз проводили измерения фона от SnS.

Специальными исследованиями было установлено, что с ампулой используемой нами конструкции можно работать до 235°C , выше этой температуры ампула с водой (и HCl) взрывалась.

Блок программного управления, обеспечивающий автоматические измерения и перемешивание раствора, работал обычно по следующей программе. В течение 2,5 ч длилось непрерывное перемешивание раствора со SnS. Затем в течение 15 мин раствор отстаивался, и в следующие 15 мин проводили измерения активности



Р и с. 2. Поправка на уменьшение радиоактивности растворов (в %) с температурой

(9 замеров по 100 с каждое). В течение 1 сут, таким образом, проводили 8 измерений активности (концентрации) олова в растворе. Был предусмотрен также и ускоренный цикл перемешивания в течение 0,5 ч (это позволяло измерять активности растворов через 1 ч). Всего за 4 года исследований было проведено 10 000 таких измерений.

О достижении в системе $\text{SnS}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ равновесия судили по неизменности величины радиоактивности (N , имп/мин) во времени, а точнее, по ее уменьшению согласно законам распада ^{113}Sn и ^{125}Sb . Температурный режим в опытах после достижения равновесия ступенчато изменяли обычно через каждые 25°C .

Чувствительность данного метода составляла $\sim 0,1$ мг/л Sn в самом начале наших исследований (при удельной активности ~ 5 мкюри/г), а с течением времени, по мере распада ^{113}Sn и ^{125}Sb , она снижалась.

Специальными опытами со стандартными растворами было установлено, что с повышением температуры от 20 до 225°C активность растворов в ампуле снижается на $4,5\%$, возвращаясь к исходной при обратном охлаждении растворов (рис. 2). При этом растворы оставались бесцветными и никакие закалочные фазы не выпадали. Эту поправку на температуру учитывали в дальнейшем при расчетах растворимости SnS по стандартам, измеренным при 25°C . Относительная ошибка измерений концентрации олова в растворах составляла обычно $1-2$ и не превышала 5% .

Контроль за состоянием раствора и SnS осуществляли в ходе опытов, для чего при температуре опыта ампулу вынимали на короткое время из печи и исследовали визуально. Контроль показал, что растворы в ходе всех наших опытов при всех температурах оставались совершенно бесцветными. Никакие другие фазы, кроме SnS, в условиях опыта обнаружены не были. По окончании опытов из растворов с течением времени выпадал довольно объемный (по всей ампуле) мелкокристаллический осадок темно-серого цвета, идентифицированный как SnS, а из раствора $3M$ HCl помимо этого — SnS_2 , но только при длительном стоянии раствора (3 сут).

Чтобы доказать идентичность поведения олова и сурьмы в условиях опытов в течение всего времени при всех T и C_{HCl} , которые изучались нами, мы провели специальные исследования на изотопах ^{113}Sn и ^{125}Sb . Суть этих исследований заключалась в определении вклада (% активности) каждого из двух изотопов в отдельности в их общую активность (N , имп/мин) на любое расчетное время. Для этого в ампулу помещали только SnS (оп. 4), а вместо раствора весь объем ампулы заполняли аргоном "о.в.ч.". В течение 2,5 мес измеряли уменьшение общей (фоновой) активности SnS. Данные этих измерений за вычетом постоянного натурального фона обрабатывали на ЭВМ "МИП-2" и определили вклад (% активности) каждого из изотопов (^{113}Sn и ^{125}Sb) в отдельности на расчетное ("нулевое") время. Затем определили вклад каждого из изотопов, но уже для насыщенного раствора в условиях длительного равновесия (3 мес). Эти данные за вычетом натурального фона и фона от SnS также обрабатывали на ЭВМ. Расчет проводили тоже на "нулевое" время. Математическая обработка всех этих данных показала, что коэффициент корреляции между ^{113}Sn и ^{125}Sb как для SnS, так и для насыщенного раствора всегда составлял 1. Такие же измерения и расчеты были проведены при 125 и 175°C (оп. 4), что позволило оценить влияние T на соотношение вкладов Sb и Sn в системе. При 25 , 125 и 175°C соотношения вкладов ^{113}Sn и ^{125}Sb на "нулевое" время составляли $15,00-85,00$; $15,46-84,54$ и $15,70-84,30\%$ соответственно, т.е.

практически соотношение постоянно. Незначительное увеличение вклада ^{113}Sn было связано с увеличением концентрации олова в растворах от 21 мг при 25°C до 2600 мг при 175°C . Это постоянство соотношений свидетельствует о том, что в течение всего времени при всех T и C поведение Sn и Sb в системе идентично, что указывает на истинную растворимость SnS и на то, что сурьма изоморфно входит в SnS, образуя на его основе твердый раствор. Поэтому присутствие небольшой примеси Sb не является помехой для изучения растворимости SnS. Исследования для других растворов HCl дали тот же результат.

Расчет концентраций Sn на любое расчетное время проводили по формуле

$$\lg C_{\text{Sn}} = \frac{\lg N_{\text{Sn}} - b_{\text{Sn}} \pm \lambda_{\text{Sn}} \Delta\tau}{K_{\text{Sn}}} = \frac{\lg N_{\text{Sb}} - b_{\text{Sb}} \pm \lambda_{\text{Sb}} \Delta\tau}{K_{\text{Sb}}}, \quad (6)$$

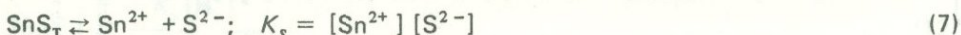
где $K_{\text{Sn}}(b_{\text{Sb}})$ — геометрические константы, не зависящие от времени, для всех наших опытов $K_{\text{Sn}} = 1,00567$ и $K_{\text{Sb}} = 0,99427$; $b_{\text{Sn}}(b_{\text{Sb}})$ — величины, характеризующие активность стандарта, т.е. раствора с концентрацией олова, равной 1, для фиксированного ("нулевого") времени они постоянны (в оп. 4 для $\Delta\tau = 0$ $b_{\text{Sn}} = 0,1474$ и $b_{\text{Sb}} = 0,9160$, при этом $C_{\text{Sn}} = 1$ мг/л, $\lg C_{\text{Sn}} = 0$, $\lg N_i = b_i$); $\lambda_{\text{Sn}}(b_{\text{Sb}})$ — константы распада, где $\lambda = \lg 2/T_{1/2}$, $T_{1/2}$ — период полураспада изотопа; $\Delta\tau$ — расчетное время, интервал между текущим (τ_x) и "нулевым" (τ_0) временем.

С учетом упомянутых методических особенностей для всех опытов определяли концентрацию Sn в растворах как исходную величину для всех последующих расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

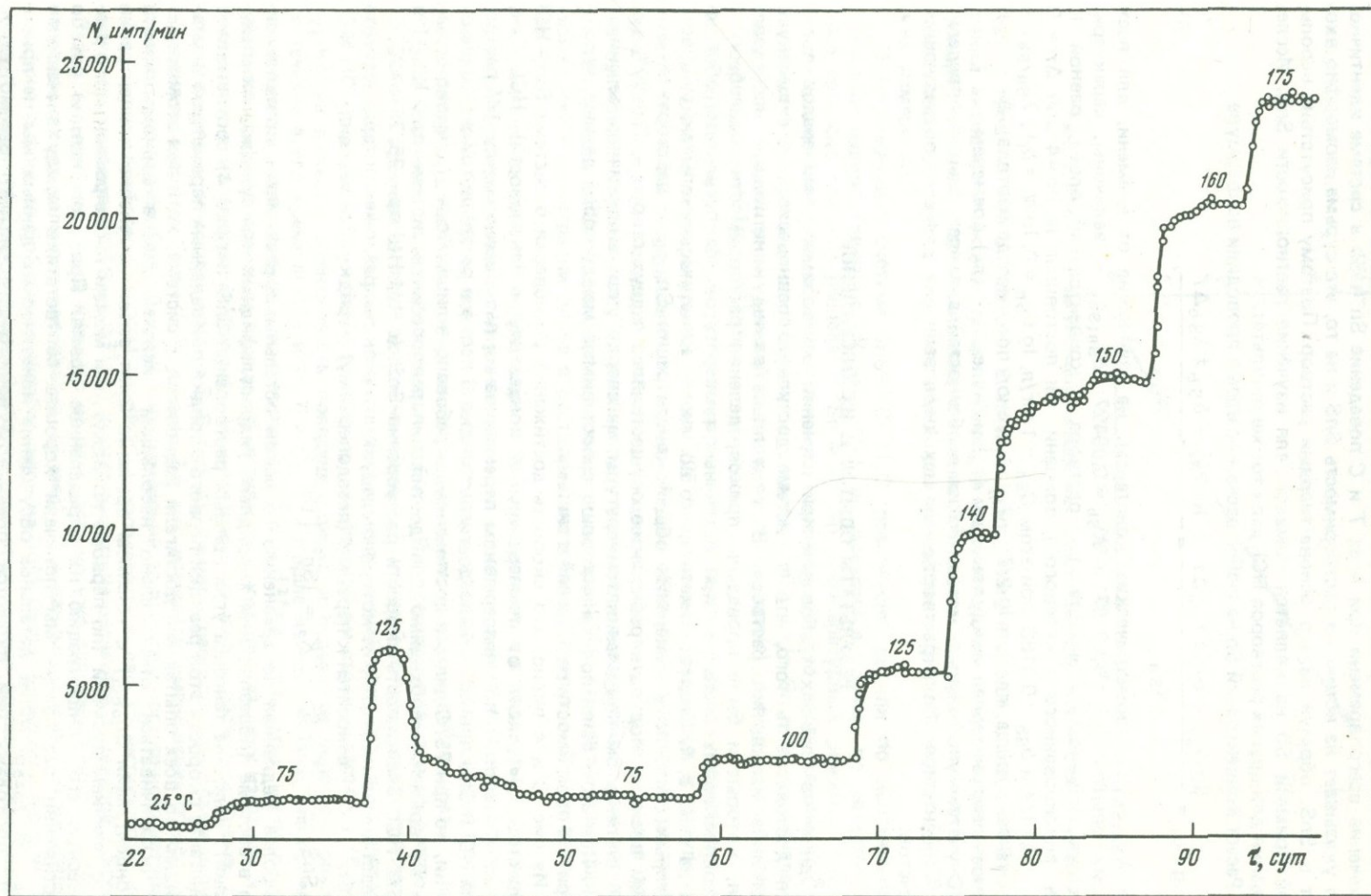
Одним из главных требований при изучении растворимости минералов является достоверность того, что в системе достигнуто равновесие, т.е. существует состояние насыщения раствора. В этом плане важны кинетические исследования, которые и были проведены при определении растворимости герценбергита в солянокислых растворах при различных температурах. Их результаты обобщены на рис. 3, 4. Следует отметить, что во многих кинетических опытах, сущность которых состояла в измерении общей концентрации $\text{Sn}_{\text{общ}}$ в растворах с течением времени, подход к равновесию осуществлялся с двух сторон — "снизу", т.е. при ступенчатом повышении температуры, и "сверху", при аналогичном ее снижении. При этом были получены хорошо сопоставимые между собой данные, что говорит об обратимости равновесий в системе.

Из рис. 3 и 4 видно, что скорость достижения равновесия в системе SnS—HCl существенно зависит от температуры и концентрации (активности) HCl. Так, в оп. 4 (табл. 3) при непрерывном перемешивании равновесие между 1M раствором HCl и SnS при 25°C было достигнуто через 3 нед, а в растворе той же концентрации, но при 75°C для его достижения потребовалось лишь 7 сут. Примерно столько же времени необходимо для достижения равновесия в системе при 125°C в 0,5M HCl. Зависимость скорости растворения SnS (в 1M HCl при 25, 75 и 125°C) представлена на рис. 4, из которого следует, что реакция разложения герценбергита на Sn^{2+} и S^{2-} относится к первому (псевдопервому) порядку. Эта реакция



наиболее медленная по сравнению со всеми остальными реакциями, протекающими в системе (образованием хлоридных, гидросульфидных или сульфидных соединений). Величина тангенса угла прямых растворения SnS (на рис. 4) соответствует константе скорости этой реакции первого порядка при заданных параметрах. В дальнейшем во всех опытах мы достигали равновесия в системе, хотя при этом и могли ограничиваться относительно небольшим числом замеров радиоактивности (концентрации $\text{Sn}_{\text{общ}}$) с течением времени. Зная закон изменения концентрации Sn с течением времени (по первому порядку), мы можем также рассчитывать равновесную его концентрацию на определенное время. При этом всякий раз по достижении равновесия мы получали хорошее соответствие между значениями $N_{\text{расч}}$ и $N_{\text{равн}}$. Более детальное обсуждение кинетических данных мы не приводим, поскольку они являются предметом нашего специального рассмотрения.

Условия постановки опытов по растворимости SnS в солянокислых растворах и экспериментальные результаты приведены в табл. 3, на основании которой построены графики рис. 5—8. На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости растворимости. Из рассмотрения рис. 5 и 6 следует, что концентрация Sn в растворах HCl увеличивается при повышении температуры нелинейно. При этом крутизна



Р и с. 3. Кинетика растворения SnS в 1 M HCl (оп. 4) при 25–175° С

кривых растворимости достигает определенного предела, а затем на них возникает своеобразный изгиб: в 0,35–1*M* растворах HCl кривые претерпевают изгиб при 175–150°С (см. рис. 6), а в более концентрированных растворах (1,25–3,0*M*) — при 125–90°С. Любопытно, что при температуре около 200°С и более растворимость SnS в 0,35–0,5*M* HCl возрастает медленно, поэтому данные, полученные при этой температуре, можно экстраполировать в более высокотемпературную часть (до 250–300°С). Отметим также, что на кривых растворимости, соответствующих 1,25–3*M* HCl, намечается еще один изгиб при 25–50°С. Наличие изгибов на кривых растворимости рис. 5 и 6 свидетельствует о том, что с повышением температуры в системе SnS–HCl–H₂O имеет место смена одних комплексов, или форм переноса олова, другими.

Для определения форм переноса олова в солянокислых растворах особо важное значение имеют данные о зависимости растворимости SnS от pH растворов и концентрации в них ионов Cl⁻ (рис. 7–8). Значения pH растворов для повышенных температур были рассчитаны нами посредством интерполяции данных Р.С. Грили [25] и приведены в табл. 4. Для более концентрированных растворов HCl (1,25–3,0) были использованы значения pH, измеренные при 25°С. Из рис. 7 видно, что изотермы растворимости SnS в 0,35–3,0*M* HCl имеют весьма сложную конфигурацию.

Левые ветви этих кривых растворимости (1,25–3,0*M* HCl) представляют собой при постоянных температурах прямые линии с отрицательным наклоном (*n*), величина которого возрастает закономерно вплоть до 75–100°С.

Уравнение зависимости $S_{n, \text{общ}}$ от pH для левой части изотерм растворимости (в интервале pH от 0 до -0,66) соответствует выражению

$$y = -nx + c, \quad (8)$$

где $y = \lg C_{Sn(\text{общ.})}$; *n* — тангенс угла наклона изотерм растворимости при заданной *t*, °С; *C* — константа. При pH 0 величина $C = \lg C_{Sn(t)}$. В числовом выражении константа *C* при pH 0 равна -4,402. Величина *n* для всех левых ветвей изотерм непостоянна, так как наклон прямых линий непостоянный при разных значениях *t* растворов. Предположим, что при pH < 0 в солянокислых растворах имеет место только реакция



константу равновесия которой (K_p) можно выразить следующим образом:

$$K_p = \frac{[Sn^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2}, \quad (10)$$

откуда

$$[Sn^{2+}] = K_p \frac{[H^+]^2}{[H_2S]}. \quad (11)$$

Используя K_1 и K_2 (первую и вторую) константы диссоциации сероводородной кислоты, выражение (11) приводим к виду

$$[Sn^{2+}] = \frac{K_s [H^+]^2}{K_1 K_2 [H_2S]}. \quad (12)$$

Уравнения (11) и (12) выражают зависимость концентрации двухвалентного олова $[Sn^{2+}]$ от pH раствора и концентрации $[H_2S]$. Учитывая тот факт, что мы работаем без добавления в систему H₂S, концентрация $[Sn^{2+}]$ должна быть равна $[H_2S]$, что следует из реакции (9). Следовательно, в нашем случае $[Sn^{2+}] = [H_2S]$. Подставляя это значение в уравнение (11), мы получим величину $[Sn^{2+}]$ в виде выражения

$$[Sn^{2+}] = K_p^{1/2} [H^+], \quad (13)$$

которое после логарифмирования имеет следующий вид:

$$\lg C_{Sn^{2+}} = -pH + C.$$

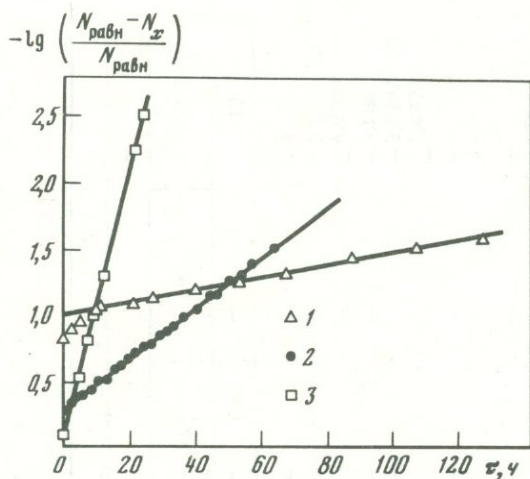
где $C = 1/2 \lg K_p$. Таким образом, если бы SnS растворялся с образованием только незакомплексированного олова, тангенс угла наклона прямых в левой части графика (см. рис. 7) был бы при 25°С равным 1,0. В действительности он составляет 2,0 во всех растворах с pH < 0 при этой температуре. Так как в таких сильно солянокислых растворах $a_{HCl} > 1$, вероятнее всего для левой части кривых раствори-

Таблица 3

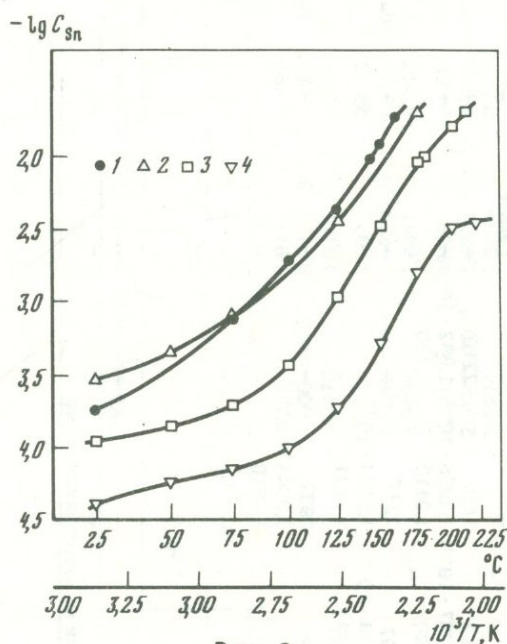
Условия постановки и результаты опорных опытов по растворимости SnS

| № п/п | Условия опыта | | | Ед. измерения C_{Sn} | Концентрация олова (C_{Sn}) в растворах HCl | | | | | | |
|-------|--------------------|-------------------------------|---------|------------------------|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | C_{HCl} , моль/л | pH_{25° исх. раствора | SnS, мг | | 20° C | 25 | 50 | 75 | 85 | 90 | 100° C |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 1 | 0,35 | 0,575 | 21,1 | мг/л | — | 4,755 | 6,811 | 8,487 | — | — | 11,83 |
| | | | | г-ион/л | — | $4,006 \cdot 10^{-5}$ | $5,737 \cdot 10^{-5}$ | $7,1506 \cdot 10^{-5}$ | — | — | $9,967 \cdot 10^{-5}$ |
| | | | | —lg C | — | 4,3973 | 4,2413 | 4,1457 | — | — | 4,0014 |
| 2 | 0,50 | 0,425 | 74,0 | мг/л | — | 13,36 | 16,97 | 23,33 | — | — | 43,84 |
| | | | | г-ион/л | — | $1,1256 \cdot 10^{-4}$ | $1,4298 \cdot 10^{-4}$ | $1,9656 \cdot 10^{-4}$ | — | — | $3,6937 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | | —lg C | — | 3,9486 | 3,8447 | 3,7065 | — | — | 3,4325 |
| 3 | 0,75 | 0,265 | 74,0 | мг/л | — | 35,24 | 52,65 | 94,55 | — | — | — |
| | | | | г-ион/л | — | $2,9691 \cdot 10^{-4}$ | $4,4351 \cdot 10^{-4}$ | $7,9685 \cdot 10^{-4}$ | — | — | — |
| | | | | —lg C | — | 3,5274 | 3,3531 | 3,0988 | — | — | — |
| 4 | 1,0 | 0,125 | 74,3 | мг/л | — | 21,34 | — | 90,82 | — | — | 226,1 |
| | | | | г-ион/л | — | $1,7980 \cdot 10^{-4}$ | — | $7,652 \cdot 10^{-4}$ | — | — | $1,905 \cdot 10^{-3}$ |
| | | | | —lg C | — | 3,7452 | — | 3,1162 | — | — | 2,7201 |
| 5 | 1,25 | 0,00 | 77,3 | мг/л | — | 4,6419 | 6,735 | 16,40 | — | — | 66,65 |
| | | | | г-ион/л | — | $3,916 \cdot 10^{-5}$ | $5,672 \cdot 10^{-5}$ | $1,382 \cdot 10^{-4}$ | — | — | $5,6155 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | | —lg C | — | 4,4071 | 4,2462 | 3,8595 | — | — | 3,2505 |
| 6 | 1,5 | -0,12 | 147,8 | мг/л | 5,40 | 8,52 | 13,40 | 34,94 | — | — | 126,5 |
| | | | | г-ион/л | $4,553 \cdot 10^{-5}$ | $7,178 \cdot 10^{-5}$ | $1,129 \cdot 10^{-4}$ | $2,944 \cdot 10^{-4}$ | — | — | $1,0657 \cdot 10^{-3}$ |
| | | | | —lg C | 4,3417 | 4,1440 | 3,9474 | 3,5311 | — | — | 2,9723 |
| 7 | 2,0 | -0,36 | 147,9 | мг/л | 17,70 | 24,32 | 52,41 | 166,0 | — | — | 596,7 |
| | | | | г-ион/л | $1,4913 \cdot 10^{-4}$ | $2,049 \cdot 10^{-4}$ | $4,146 \cdot 10^{-4}$ | $1,3985 \cdot 10^{-3}$ | — | — | $5,0274 \cdot 10^{-3}$ |
| | | | | —lg C | 3,8265 | 3,6885 | 3,355 | 2,8544 | — | — | 2,2987 |
| 8* | 3,0 | -0,66 | 151,0 | мг/л | 44,44 | — | 331,6 | 1648 | 3465 | 4131,3 | 4730 |
| | | | | г-ион/л | $3,744 \cdot 10^{-4}$ | — | $2,794 \cdot 10^{-3}$ | $1,3885 \cdot 10^{-2}$ | $2,9194 \cdot 10^{-2}$ | $3,491 \cdot 10^{-2}$ | $3,986 \cdot 10^{-2}$ |
| | | | | —lg C | 3,4266 | — | 2,5538 | 1,8575 | 1,5348 | 1,4571 | 1,3994 |

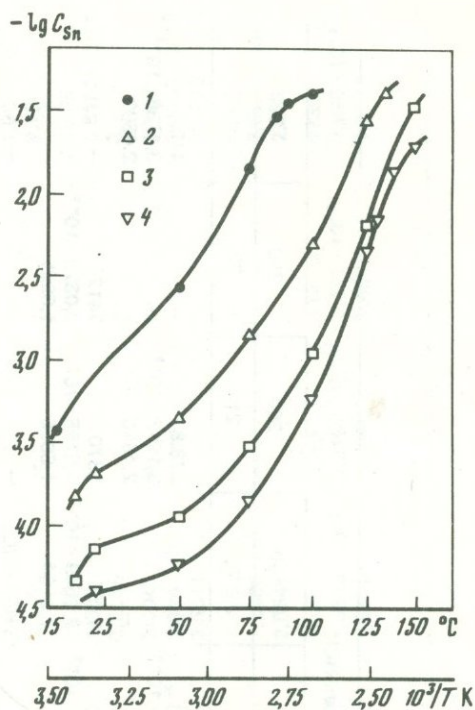
* В графе 6 $t = 15^\circ C$ (3M HCl, оп. 8).



Р и с. 4



Р и с. 6



Р и с. 5

Р и с. 4. Изменение концентрации олова в растворе с течением времени при различных температурах и зависимость константы скорости растворения SnS от температуры (оп. 4)

1 - 25°С; 2 - 75°С; 3 - 125°С

Р и с. 5. Температурная зависимость растворимости SnS в растворах 1,25-3,0 М НСl

1 - 3,0 М; 2 - 2,0 М; 3 - 1,5 М; 4 - 1,25 М НСl

Р и с. 6. Температурная зависимость растворимости SnS в растворах 0,35-1,0 М НСl

1 - 1,0 М; 2 - 0,75 М; 3 - 0,50 М; 4 - 0,35 М

мости предположить, что растворение SnS осуществляется с образованием хлоридных комплексов по реакции типа

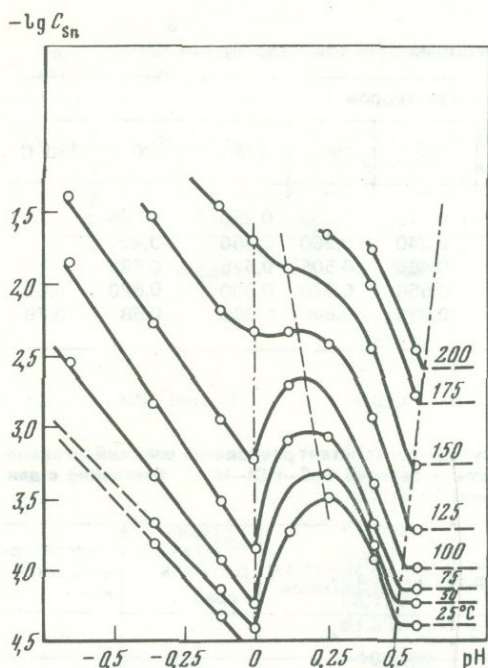


константа которой

$$K_P^1 = \frac{(a_{\text{SnCl}_2}) (a_{\text{H}_2\text{S}})}{(a_{\text{H}^+})^2 (a_{\text{Cl}^-})^2} \quad (15)$$

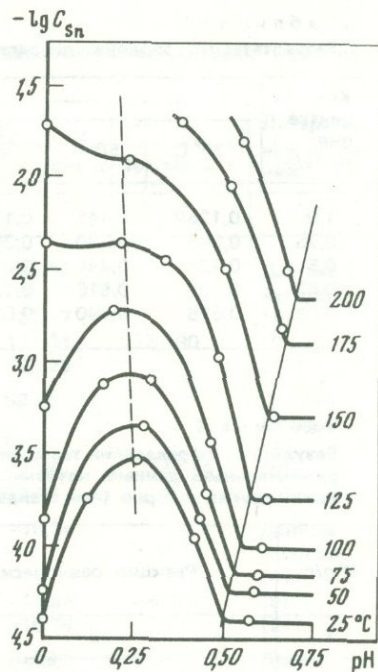
зависит как от pH раствора, так и от активности ионов (Cl^-) (см. рис. 7).

При pH 0 и 25°С в растворе присутствует, как нам представляется, только незакомплексанный ион Sn^{2+} , концентрация которого $C_{\text{Sn}^{2+}} = 10^{-4,4021}$ (см. табл. 3). При этих же параметрах константа K^1 реакции (9) составляет $10^{-8,8042}$, причем для всего интервала pH ≤ 0 ионная концентрация $[\text{Sn}^{2+}]$ постоянна. Увеличение наклона кривых в левой части рис. 7 с ростом температуры до 75-100°С указывает на возможность образования в сильных солянокислых растворах хлоридных комплексов олова с большим числом лигандов, чем 2 (как при $t = 25^\circ\text{C}$). Это могут быть соединения SnCl_3^- , SnCl_4^{2-} и даже смешанные, типа $\text{Sn}(\text{H}_2\text{S})\text{Cl}_2$. Однако при $t \geq 150^\circ\text{C}$ тангенс угла наклона кривых растворимости вновь ста-



Р и с. 7. Изотермы растворимости SnS при различных pH растворов HCl

Р и с. 8. Температурная зависимость растворимости SnS от pH_r в умеренно кислых растворах HCl



новится равным 2, что свидетельствует о том, что при высоких температурах наиболее устойчив комплекс SnCl_2^0 .

Центральный участок изотерм растворимости (pH 0–0,5) характеризуется параболическим видом кривых, что свидетельствует о скачкообразной смене хлоридных комплексов иными соединениями при увеличении pH растворов. Рассмотрим этот вопрос более детально. Как известно, параболические участки кривых растворимости (см. рис. 7, 8) можно описать уравнением вида

$$y^1 = -ax^2 + bx + c, \quad (16)$$

где $y^1 = \lg C_{\text{Sn}(r)}$ — общая концентрация Sn в растворе при заданной температуре; x — pH раствора; a, b, c — коэффициенты, которые могут быть экспериментально определены измерениями растворимости SnS при любых трех значениях pH. В конкретном случае мы составили три уравнения со значениями pH, заимствованными из табл. 3 и равными 0,125; 0,265; 0,425. Решив систему уравнений, где в левой части стоят растворимости, измеренные при соответствующих pH,

$$-3,7452 = -a \cdot 0,125^2 + b \cdot 0,125 + c; \quad (17)$$

$$-3,5274 = -a \cdot 0,265^2 + b \cdot 0,265 + c; \quad (18)$$

$$-3,9486 = -a \cdot 0,425^2 + b \cdot 0,425 + c, \quad (19)$$

мы находим следующие значения этих коэффициентов: $a = 13,9607$; $b = 7,0004$; $c = 4,4021$.

Сопоставляя уравнения (8) и (16), мы видим, что константа c в них имеет одинаковую величину. Это, конечно, не случайное совпадение, поскольку уравнения (8) и (16) имеют общее решение при pH 0. Числовые значения коэффициентов a и b в уравнениях (17)–(19) поразительно сходны с константами образования сероводородной кислоты, т.е. соответствуют логарифмическим величинам первой и второй констант образования H_2S , приведенным, например, в работе [27]. Подставляя их в уравнение (16) вместо коэффициентов a, b , мы получим выражение концентрации $\text{Sn}_{\text{общ}} \equiv S_{\text{общ}}$ в системе посредством уравнения

$$\lg C_{\text{Sn(общ.)}} = -\lg K_1 \text{pH}^2 + \lg K_2 \text{pH} + \lg C = \lg C_{\text{S(общ.)}}. \quad (20)$$

Из уравнения (20) следует, что общая концентрация олова в умеренно кислых растворах HCl (pH 0–0,5), равновесных с герценбергитом, обусловлена не только присутствием незакомплексованного Sn^{2+} , но и, как нам представляется наиболее

Таблица 4

Результаты интерполяции pH растворов HCl для повышенных температур

| Концентрация, моль/л | Значение pH растворов | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 25° C | 50 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | 250° C |
| 1,0 | 0,125 | 0,145 | 0,170 | 0,195 | 0,215 | 0,235 | 0,250 | 0,265 | — |
| 0,75 | 0,265 | 0,280 | 0,300 | 0,320 | 0,340 | 0,360 | 0,380 | 0,400 | — |
| 0,5 | 0,425 | 0,440 | 0,455 | 0,470 | 0,485 | 0,505 | 0,525 | 0,555 | 0,56 |
| 0,42 | 0,501 | 0,516 | 0,520 | 0,535 | 0,550 | 0,570 | 0,590 | 0,620 | 0,65 |
| 0,35 | 0,575 | 0,590 | 0,600 | 0,610 | 0,625 | 0,640 | 0,660 | 0,68 | 0,78 |

Таблица 5

Результаты определения термодинамических функций и констант равновесия реакций по экспериментальным данным изучения растворимости в системе SnS—HCl—H₂O; сравнение с данными других авторов (при стандартных условиях)

| № п/п | Реакция равновесия | $\lg K_{p, 298,15}^0$ | $\Delta H_{p, 298,15}^0$, кДж/моль | $\Delta S_{p, 298,15}^0$, Дж/моль·град | Литературный источник |
|-------|--|-----------------------|-------------------------------------|---|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ | -7,0004 | 21,237 | -62,76 | Данные авторов [9] |
| | | -6,98 | 22,18 | -58,58 | [9] |
| | | -6,99 | 20,08 | -66,53 | [27] |
| 2 | $SH^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$ | -13,9607 | 55,969 | -79,50 | Данные авторов [9] |
| | | -12,91 | 50,63 | -77,40 | [9] |
| | | -13,90 | 55,65 | -79,50 | [27] |
| 3 | $SnS_T \rightleftharpoons Sn^{2+} + S^{2-}$ | -29,7653 | 121,093 | -163,59 | Данные авторов [9] |
| | | -27,53 | 109,08 | -161,50 | [9] |
| 4 | $SnCl_2^0 \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2Cl^-$ | 0 | -23,326 | -78,24 | Данные авторов [9] |
| | | -2,24 | | | [9] |
| | | -1,74 | | | [32] |
| | | -1,71 | -13,39 | -77,4 | [33] |
| 5 | $SnS_T + 2H^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + H_2S$ | -8,8042 | 43,882 | -21,34 | Здесь и далее данные авторов |
| 6 | $SnS_T + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_2^0 + H_2S$ | -8,8042 | 67,212 | 56,90 | |
| 7 | $SnS_T + 2H^+ \rightleftharpoons Sn(H_2S)^{2+}$ | -4,4021 | | | |
| 8 | $Sn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons Sn(H_2S)^{2+}$ | 4,4021 | | | |
| 9 | $SnS_T + H_2S \rightleftharpoons Sn(HS)_2^0$ | -1,0029 | | | |
| 10 | $Sn(H_2S)^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons Sn(HS)_2^0$ | 24,3603 | | | |
| 11 | $Sn(H_2S)^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_2^0 + H_2S$ | -4,4021 | | | |
| 12 | $Sn(H_2S)^{2+} + H_2S \rightleftharpoons Sn(HS)_2^0 + 2H^+$ | 3,3992 | | | |
| 13 | $Sn(HS)_2^0 + 2Cl^- + 2H^+ \rightleftharpoons SnCl_2^0 + 2H_2S$ | -7,8013 | | | |
| 14 | $Sn(HS)_2^0 + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn(H_2S)^{2+} + SnS_T$ | 5,4050 | | | |
| 15 | $2Sn(H_2S)^{2+} \rightleftharpoons Sn(HS)_2^0 + Sn^{2+} + 2H^+$ | -1,0029 | | | |
| 16 | $2Sn(H_2S)^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Sn(HS)_2^0 + SnCl_2^0 + 2H^+$ | -1,0029 | | | |
| 17 | $Sn^{2+} + 2HS^- \rightleftharpoons Sn(HS)_2^0$ | 21,8028 | | | |

Таблица 6

Термодинамические функции образования веществ, по данным разных авторов (при стандартных условиях)

| № п/п | Вещество | $\Delta G_{f,298,15}^{\circ}$, кДж/моль | $(\Delta H_{f,298,15}^{\circ})$, кДж/моль | $S_{f,298,15}^{\circ}$, Дж/моль·г | $C_{p,f,298,15}^{\circ}$ Дж/моль·г | Литератур- ный источ- ник |
|-------|--|---|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | H ₂ S (водн.) | -27,865 | -38,882 | 125,52 | | Данные авторов |
| | | -27,363 | -39,330 | 122,17 | | [4] |
| | | -27,865 | -39,748 | 121,34 | 131,80 | [9] |
| | | -27,865 | -37,782 | 129,29 | | [27] |
| 2 | HS ⁻ (водн.) | 12,088 | -17,644 | 62,76 | | Данные авторов |
| | | 12,594 | -17,656 | 61,09 | | [4] |
| | | 12,050 | -17,573 | 62,76 | -140,58 | [9] |
| | | 12,050 | -17,698 | 62,76 | | [27] |
| 3 | S ²⁻ (водн.) | 91,759 | 38,325 | -16,74 | | Данные авторов |
| | | 91,881 | | | | [4] |
| | | 85,772 | 33,054 | -14,64 | -400,41 | [9] |
| | | 91,379 | 37,949 | -16,74 | | [27] |
| 4 | SnS(т.) | -105,223 | -107,161 | 76,99 | | Данные авторов |
| | | -82,425 | -77,822 | 98,74 | | [4] |
| | | -104,600 | -106,525 | 76,82 | 49,25 | [7] |
| | | -98,533 | -100,416 | 76,99 | 49,25 | [9] |
| 5 | Sn(H ₂ S) ²⁺ (водн.) | -80,100 | | | | Данные авторов |
| 6 | Sn(HS) ₂ ⁰ (водн.) | -127,365 | | | | " |
| 7 | SnCl ₂ ⁰ (водн.) | -289,633 | -335,385 | 121,34 | | " |
| | | -302,503 | | | | [9] |
| 8 | SnCl ₂ (т.) | -302,085 | -349,782 | 122,59 | | [4] |
| 9 | Sn ²⁺ (водн.) | -26,255 | -10,000 | -24,69 | | [4] |
| | | -27,112 | -24,393 | -69,87 | 9,62 | [9] |
| 10 | SnCl ⁺ (водн.) | -166,94 | | | | [9] |
| 11 | SnCl ₃ ⁻ (водн.) | -432,63 | | | | [9] |
| 12 | Sn(OH) ⁺ (водн.) | -253,55 | | | | [4] |
| | | -252,30 | | | | [9] |
| 13 | Sn(OH) ₂ ⁰ (водн.) | -463,59 | | | | [9] |
| 14 | Sn(OH) ₃ ⁻ (водн.) | -645,59 | | | | [9] |
| 15 | Sn(OH) ₂ ⁰ (т.) | -492,04 | -578,65 | 96,65 | | [4] |
| | | -491,62 | -561,07 | 154,81 | | [9] |
| 16 | SnO _T | -256,90 | -285,77 | 56,48 | 44,31 | [9] |
| 17 | SnO ₂ (т.) | -519,904 | -580,823 | 52,30 | 52,59 | [9] |
| 18 | SnS ₂ (т.) | -159,101 | -167,360 | 87,44 | 70,12 | [7] |
| 19 | Sn ₂ S ₃ (т.) | -297,48 | -321,33 | 118,40 | (121,34) | [10] |
| 20 | Cl ⁻ (водн.) | -131,260 | -167,159 | 56,484 | -136,40 | [9] |
| 21 | H ₂ O (жидк.) | -237,178 | -285,830 | 69,910 | 75,291 | [9] |
| 22 | OH ⁻ (водн.) | -157,293 | -229,994 | -10,753 | -148,532 | [9] |
| 23 | H ₂ ⁰ (водн.) | 17,57 | -4,184 | 57,74 | 174,05 | [9] |
| 24 | S ₂ ⁰ (водн.) | 7,70 | -21,09 | 105,02 | (125,52) | [9] |
| 25 | Sn ⁴⁺ (водн.) | 2,72 | | | | [4] |

вероятным, двух других соединений. Одно из них, по-видимому, является гидросульфидным комплексом $\text{Sn}(\text{HS})_2^0$, наличие которого в системе характеризуется, как мы предполагаем, первым $(-\lg K_1 \text{ рН}^2)$ членом уравнения (20). Наличие величины $\lg K_2 \text{ рН}$ в уравнении (20) позволило нам предположить существование части олова в солянокислых растворах (с рН 0–0,5) в виде сероводородного комплекса $\text{Sn}(\text{H}_2\text{S})^{2+}$. Из рис. 8, на котором показана зависимость растворимости SnS от температуры и рН , видно, что при повышении температуры поле существования сероводородного комплекса олова расширяется, а гидросульфидного — сужается.

Наконец, самые правые участки кривых растворимости (см. рис. 7) представлены прямыми линиями (при рН 0,5), по-видимому, параллельными горизонтальной оси. Это указывает на то, что в слабокислых и близнейтральных растворах олово присутствует, помимо Sn^{2+} , в виде одного устойчивого соединения, вероятнее всего, $\text{Sn}(\text{HS})_2^0$ и частично, возможно, $\text{Sn}(\text{OH})_2^0$.

В табл. 5 приведены результаты расчета констант (K_p) реакций, имеющих место в системе $\text{SnS}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, а также их термодинамических функций. Эти данные позволили нам вычислить $\Delta G_{298,15}^0$ реакций по уравнению

$$\Delta G_{298,15}^0 = -2,303 RT \lg K_p \quad (21)$$

и в конечном счете вычислить термодинамические функции SnS_T и растворенных частиц, в том числе и всех предполагаемых нами комплексов олова. Результаты расчета помещены в табл. 6. Следует отметить, что для комплексов $\text{Sn}(\text{HS})_2^0$ и $\text{Sn}(\text{H}_2\text{S})^{2+}$ все константы и термодинамические функции получены нами впервые. Экспериментально определенные нами термодинамические данные для SnS_T в пределах точности эксперимента совпадают с данными [7], полученными расчетным путем. В то же время наши данные по комплексу SnCl_2 существенно отличаются от данных, приведенных в работах других исследователей [9, 32, 33].

Таким образом, изучение растворимости SnS в солянокислых растворах, недосыщенных H_2S , позволило получить принципиально новые сведения о концентрации Sn в растворах, равновесных с этим простым сульфидом, и о формах нахождения в них $\text{Sn}(\text{II})$. Наиболее важен для геохимии тот факт, что даже в недосыщенных H_2S и довольно высококонцентрированных по хлор-иону растворах преобладающей формой переноса олова являются сероводородные и гидросульфидные, а не хлоридные комплексы олова. Полученные нами экспериментальные данные могут быть использованы для интерпретации физико-химических условий образования минеральных ассоциаций обширной группы месторождений касситерит-сульфидной формации, в рудах которых часто встречаются герценбергит SnS , тиллит PbSnS и оттеманит Sn_2S_3 , т.е. сульфиды с двухвалентным оловом.

На основании многочисленных литературных данных о составе газовой-жидких включений в минералах оловорудных месторождений мы вправе предположить, что отложение сульфидов олова и сопутствующих металлов (Pb , Zn , Ag и др.) происходило все же из довольно насыщенных H_2S хлоридных растворов. В таком случае с большой долей достоверности мы можем считать, что основной формой переноса этих металлов были гидросульфидные, а не хлоридные комплексы. В экстремальных условиях с ними могли сосуществовать также сероводородные или сульфохлоридные комплексы типа $\text{Sn}(\text{H}_2\text{S})\text{Cl}_2$. Упомянутые соединения олова могли образоваться, на наш взгляд, лишь в случае резкого снижения рН растворов и увеличения в них активности хлор-иона, что вряд ли часто имело место в природе на средне- и низкотемпературном отрезках гидротермального процесса вследствие интенсивной конденсации хлора и сульфидной серы. Наиболее реальными в природе являются хлорсодержащие растворы с концентрацией H_2S порядка $10^{-2}-10^{-4}$ моль/л. Естественно, что в таких растворах олово и сопутствующие металлы предпочтительнее переносятся в виде гидросульфидных соединений.

Мы надеемся, что дальнейшие исследования растворимости сульфидов олова методом радиоактивных изотопов в растворах HCl и NaCl , насыщенных H_2S , позволит уточнить наши данные о формах переноса олова и условиях отложения минеральных ассоциаций в месторождениях боливийского типа.

Выводы

1. Изучение растворимости SnS с использованием гамма-радиоактивных индикаторов ^{113}Sn и ^{125}Sb показало, что в широком диапазоне рН (0,35–3,0M HCl) и температуры (25–200°C) примесная сурьма, растворенная в SnS в ограниченном количестве, ведет себя аналогично олову, т.е. растворимость ограниченного твердого раствора Sb_2S_3 в SnS (на основе структуры герценбергита) конгруэнтна.

2. Кинетические данные, полученные при подходе к равновесию в системе $\text{SnS}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ "снизу", позволяют определить константы скорости реакции растворения герценбергита, которая является реакцией первого порядка.

3. Установлено, что при высокой концентрации ионов Cl^- ($a_{\text{Cl}^-} > 1$) в растворах (рН от 0 до -0,66), равновесных с SnS_T , преобладают хлоридные комплексы. Кроме того, часть олова присутствует в виде незакомплексованного Sn^{2+} . Мы не исключаем также с ростом температуры возможности замещения части Cl^- на H_2S с образованием сульфохлоридного соединения олова. Изотермы растворимости при таких низких рН растворов представлены прямыми линиями, уравнения которых отображают зависимость общей концентрации Sn в растворах от рН при различных температурах. Они имеют следующий вид:

$$C_{\text{Sn (общ.)}} = -n \text{ рН} + C.$$

При постоянной температуре форма хлоридного комплекса не зависит от рН растворов, так как для изотермы тангенс угла наклона $n = \text{const}$. Величина n , по данным наших опытов, варьирует от 2 до 4, поэтому в общем виде хлоридный комплекс можно отнести к типу SnCl_n^{2-n} . При $t \approx 150^\circ \text{C}$ стабильно соединение олова с числом $n = 2$, т.е. SnCl_2^0 .

4. В растворах с рН от 0 до 0,5 (1,25–0,35M HCl) изотермы растворимости приобретают вид обратной параболы, уравнение которой, как это установлено нами, отображает связь констант диссоциации (образования) сероводородной кислоты H_2S (K_1 и K_2) и рН с различными формами нахождения олова. Оно имеет следующий вид:

$$\lg C_{\text{Sn}} = -\lg K_1 \text{ рН}^2 + \lg K_2 \text{ рН} + \lg C.$$

Это уравнение очень точно описывает изменение общих концентраций олова и серы в этой области рН только при 25°C . При больших температурах это условие не выполняется. Наличие такой зависимости позволило нам с большой степенью достоверности предположить, что, кроме свободного Sn^{2+} в недосыщенных H_2S хлоридных растворах, олово в основном находится в виде сероводородных и гидросульфидных комплексов типа $\text{Sn}(\text{H}_2\text{S})^{2+}$ и $\text{Sn}(\text{HS})_2^0$. При рН около 0,5 (и выше) преобладающей формой нахождения олова являются комплексы типа $\text{Sn}(\text{HS})_2^0$; с ростом температуры его поле сужается, а $\text{Sn}(\text{H}_2\text{S})^{2+}$ — растет.

5. Полученные нами экспериментальные данные позволили вычислить термодинамические константы типовых реакций, протекающих в системе $\text{SnS}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, термодинамические функции исходного вещества (SnS_T) и всех растворимых частиц. Для сульфидного и гидросульфидного комплексов олова впервые определено значение $\Delta G_{298,15}^0$.

6. Данные об устойчивости хлоридных комплексов олова (SnCl_2) и об их термодинамических функциях довольно значительно отличаются от данных всех предыдущих исследователей. Термодинамические функции и константы по SnS_T , H_2S , HS^- и S^{2-} находятся в хорошем соответствии с данными других авторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барнс Х.Л., Чаманский Г.К. Растворимость и перенос рудных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 286–324.
2. Барсуков В.Л. Основные черты геохимии олова. М.: Наука, 1974. 150 с.
3. Бурого А.И. О физико-химических условиях образования некоторых соединений олова при стандартных и повышенных температурах (применительно к природным условиям). — Геология и геофизика, 1972, № 7, с. 60–73.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 268 с.
5. Клинцева А.П., Барсуков В.Л., Шемарыкина Т.П., Ходаковский И.Л. Экспериментальное определение констант устойчивости гидроксофторидных комплексов четырехвалентного олова. — Геохимия, 1975, № 4, с. 556–565.
6. Курильчикова Г.Е., Барсуков В.Л. О влиянии углекислоты, бикарбонатов и карбонатов на комплексобразование олова (IV) в растворах. — Геохимия, 1971, № 6, с. 642–653.
7. Маракушев А.А., Безмен Н.И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972. 230 с.
8. Мелентьев Б.Н., Иваненко В.В., Памфилова Л.А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1968. 104 с.
9. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 236 с.
10. Некрасов И.Я., Рядчиков А.П. Условия синтеза тиллита и фазовые соотношения в системе $\text{PbS}-\text{SnS}-\text{HCl}$. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. V, с. 86–102.
11. Некрасов И.Я., Кулаков М.П., Соколовская Ж.Д. Фазовые соотношения в системах $\text{SnS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{SnS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_3$. — Геохимия, 1975, № 1, с. 17–25.

12. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. 154 с.
13. Овчинников Л.Н., Маслов А.М. Экспериментальное исследование гидротермального рудособразования. М.: Наука, 1981. 212 с.
14. Рафальский Р.П. Перенос и отложение некоторых тяжелых металлов гидротермальными растворами. — Геология руд. месторождений, 1973, 15, № 1, с. 16—32.
15. Сливковский В.Б. Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 252 с.
16. Тихомирова В.И., Рядчиков А.П. Особенности кинетики образования тиллита из галенита и герценбергита. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VII, с. 180—187.
17. Тугаринов И.А., Ходаковский И.Л., Ганев И.Г. Экспериментальное определение констант гидролиза ионов свинца в водных растворах при температурах до 300°С. — Геохимия, 1975, № 9, с. 1345—1354.
18. Хелгесон Г.К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967. 184 с.
19. Ходаковский И.Л., Елкин А.Е. Экспериментальное определение растворимости цинка в воде и водных растворах NaOH при температурах 100, 150, 250°С. — Геохимия, 1975, № 10, с. 1490—1497.
20. Шикина Н.Д., Зотов А.В., Ходаковский И.Л. Экспериментальное изучение растворимости киновари (HgS) в сероводородных растворах при 90°С. — Геохимия, 1979, № 2, с. 302—305.
21. Щербина В.В. Химия природных соединений олова. — Геохимия, 1972, № 4, с. 437—446.
22. Яцимирский К.Б. О комплексных соединениях с анионами в качестве координационных центров. — ДАН СССР, 1951, 77, № 5, с. 819—822.
23. Czamanske J.K., Roedder E., Burns F.C. Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese and zinc. — Science, 1963, 140, p. 401—403.
24. Erdtmann A., Soyko W. The gamma-ray lines of radionuclides ordered by atomic and mass number. Pt I.Z.-2—57 (Helium—lanthanum). — J. Radio-anal. Chem., 1975, 26, p. 375—495.
25. Greely R.S. An operationally defined pH Scale from 25 to 275°С. — Anal. Chem., 1960, 32, N 12, p. 1717—1718.
26. Haight G.P., Zoltewicz J., jr., Evans W. Solubility studies on substituted ammonium salts of halide complexes. — Acta chem. scand., 1962, 16, N 2, p. 311—322.
27. Helgeson H.C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1969, 267, N 7, p. 729—804.
28. Nriagu J.O. Studies in the system PbS—NaCl—H₂S—H₂O: stability of lead (II) thiocomplexes at 90°С. — Chem. Geol., 1971, 8, N 4, p. 299—310.
29. Nriagu J.O. Experimental investigation of a portion of the system PbS—NaCl—HCl—H₂O at elevated temperatures. — Amer. J. Sci., 1971, 271, N 2, p. 157—169.
30. Nriagu J.O., Anderson A.M. Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures. — Chem. Geol., 1971, 7, N 3, p. 171—184.
31. Tobias R.S. Studies on the hydrolysis of metal ions. — Acta chem. scand., 1958, 12, N 2, p. 198—223.
32. Tobias R.S., Hugus Z.Z. Least squares computers calculation of chloride complexing of tin (II), the hydrolysis of tin (II). — J. Phys. Chem., 1961, 65, N 11/12, p. 2165—2184.
33. Vanderzee B.B., Phodos D.E. Thermodynamic data on the stannous chloride complexes from electromotive force measurements. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, N 5, p. 3552—3555.

НЕКОТОРЫЕ ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ FeO—MgO—SiO₂—H₂O—O₂

ВВЕДЕНИЕ

Система FeO—MgO—SiO₂—H₂O—O₂ является важнейшей системой, включающей многие природные парагенезисы минералов, в том числе ассоциации, широко развитые в железисто-кремнистых рудоносных формациях. Целый ряд исследований посвящен экспериментальному изучению отдельных равновесий в этой системе, из которых можно отметить работы, проведенные в последние годы [20, 25, 30, 33]. Вопросы теоретической интерпретации экспериментальных и природных данных также нашли отражение в научной литературе [7, 9 и др.]. Однако отсутствие систематических экспериментальных данных и надежных термодинамических констант реакций и минералов, включая их избыточные функции, не позволяло дать строгую количественную оценку полей устойчивости минеральных ассоциаций в зависимости от полного набора физико-химических параметров ($P_{\text{общ}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, T , f_{O_2} , составы сосуществующих фаз). Нами экспериментально был исследован ряд равновесий, включающих минералы¹ *OI*, *Orx*, *Cum*, *Mt*, *Q*, в широком интервале давлений, температур и составов фаз, а также при различных летучестях кислорода [6, 12–18, 24]. На основании полученных данных были вычислены константы равновесия большого числа минеральных реакций между названными минералами и определены избыточные функции минералов твердых растворов [10, 11]. Точность как экспериментальных, так и термодинамических данных обсуждалась нами во всех предыдущих работах. Полученные результаты позволяют в настоящее время рассчитать все возможные равновесные соотношения между изученными минералами. Из рассмотрения исключены ассоциации с тальком и антофиллитом из-за недостатка данных, необходимых для проведения корректных расчетов.

Методика расчета

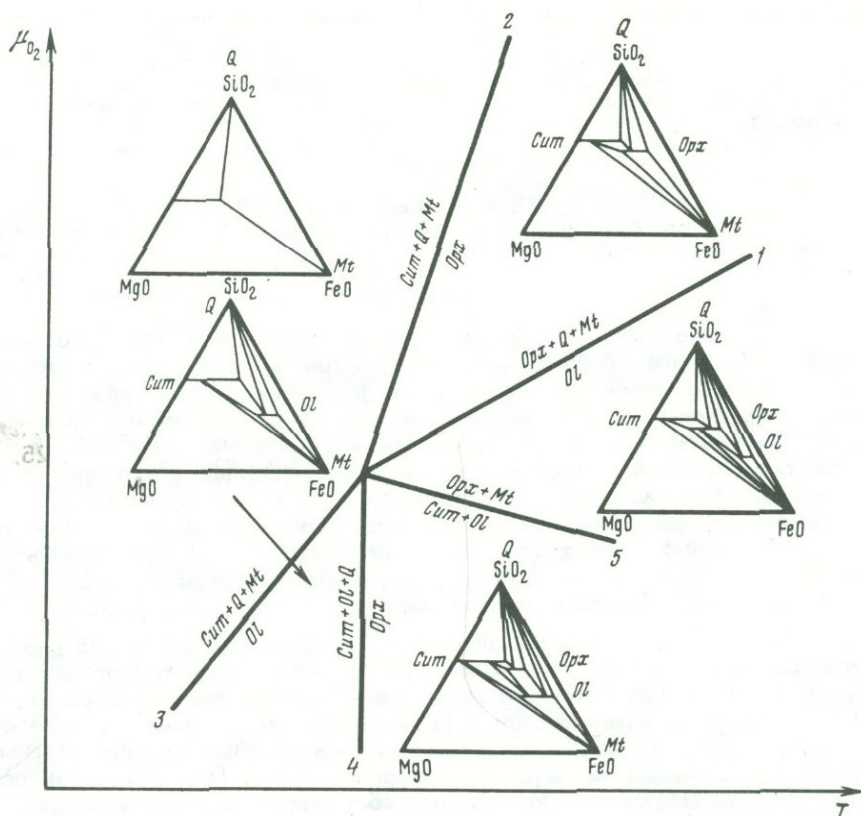
На рис. 1 в координатах f_{O_2} — T представлен один из вариантов топологической схемы для равновесий, включающих минералы *OI*, *Orx*, *Cum*, *Mt*, *Q*. В соответствии с правилами построения диаграмм подобного типа мультисистема содержит пять моновариантных линий, пересекающихся в одной инвариантной точке, где при фиксированных значениях двух из общего числа интенсивных параметров ($P_{\text{общ}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, T , f_{O_2}) составы фаз твердых растворов должны быть строго определенными.

Моновариантные линии отвечают следующим ассоциациям: 1. $OPMQ = OI + Orx + Mt + Q$; 2. $CPMQ = Cum + Orx + Mt + Q$; 3. $COMQ = Cum + OI + Mt + Q$; 4. $COPQ = Cum + OI + Orx + Q$; 5. $COPM = Cum + OI + Orx + Mt$.

Вдоль них (при двух фиксированных интенсивных параметрах) закономерно изменяются составы и количественные соотношения фаз. В дивариантных ассоциациях (трехминеральных), характеризующих поля между моновариантными линиями, в зависимости от изменения любого из интенсивных параметров меняются составы фаз — твердых растворов. В пределах изученной системы количество таких ассоциаций равно 10: $COQ = Cum + OI + Q$; $CPQ = Cum + Orx + Q$; $OPQ = OI + Orx + Q$; $CMQ = Cum + Mt + Q$; $PMQ = Orx + Mt + Q$; $OMQ = OI + Mt + Q$; $COM = Cum + OI + Mt$; $CPM = Cum + Orx + Mt$; $OPM = OI + Orx + Mt$; $COP = Cum + OI + Orx$.

Наконец, составы фаз в двухминеральных ассоциациях $OP = OI + Orx$; $CO = Cum + OI$; $CP = Cum + Orx$ также подчиняются определенным закономерностям в зависимости от T и $P_{\text{общ}}$ (обменные реакции). Таким образом, полное количественное описание названной системы, состоящей из пяти фаз с тремя фазами переменного состава, должно включать: 1) определение составов сосуществующих минералов в трех обменных реакциях при различных T и $P_{\text{общ}}$; 2) определение положения ин-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Hem* — гематит; *Gr* — грюнерит; *Q* — кварц; *Cum* — куммингтонит; *Сир* — купферит; *Mt* — магнетит; *OI* — оливин; *Orx* — ортопироксен; *Fs* — ортоферросилит; *En* — ортоэнстатит; *Fa* — фаялит; *Fo* — форстерит.



Р и с. 1. Вариант $\mu_{O_2} - T$ схемы минеральных равновесий с оливином, ортопироксеном, куммингтонитом, магнетитом и кварцем
 Моновариантные линии: 1 - OPMQ; 2 - CPMQ; 3 - COMQ; 4 - COPQ; 5 - COPM

вариантных точек и составов фаз в них при различных значениях двух фиксированных параметров; 3) определение положения пяти моновариантных линий и закономерностей изменения состава фаз вдоль них при различных значениях всех четырех интенсивных параметров; 4) определение закономерностей изменения составов сосуществующих фаз в дивариантных ассоциациях при различных значениях интенсивных параметров. Такое описание системы практически невозможно выполнить экспериментально, а расчеты требуют использования вычислительной техники. Нами ранее [19] была разработана методика и составлена программа для ЭВМ БЭСМ-6 по расчету равновесий с минералами переменного состава. Впоследствии эта программа (РП-015) была усовершенствована сотрудниками ИЭМ АН СССР В.В. Суриковым и А.Б. Белоножкой. Методика расчетов основана на решении уравнений или систем уравнений, отвечающих минимальным реакциям. В общем виде такие минимальные реакции для фаз с изоморфными компонентами (F и M) могут быть записаны следующим образом:

$$m_1 (FCH)_1 + m_2 (FCH)_2 + \dots + m_l (FCH)_l + \sum_{i=1}^b c_i C + \sum_{i=1}^r q_i H = 0; \quad (1)$$

$$m_1 (MCH)_1 + m_2 (MCH)_2 + \dots + m_l (MCH)_l + \sum_{i=1}^b c_i C + \sum_{i=1}^r q_i H = 0, \quad (2)$$

где $(FCH)_1 \dots l$, $(MCH)_1 \dots l$ - крайние члены (минералы) фаз переменного состава; C - минералы постоянного состава; H - флюидные фазы; $m_1 \dots m_l$, $c_1 \dots c_b$, $q_1 \dots q_r$ - стехиометрические коэффициенты.

Константа равновесия реакции (1) равна

$$K_{T,P}^F = \prod_{i=1}^l (a_i^F)^{m_i} \cdot \prod_{i=1}^r (f_i^H)^{q_i} \quad (3)$$

или в логарифмическом виде с учетом поправки на давление

$$(\ln K^F)_{T, P=1} = \sum_{i=1}^l m_i \ln X_i^F + \sum_{i=1}^l m_i \ln \gamma_i^F + \sum_{i=1}^r q_i \ln f_i^H + (\Delta V^s)^F P/RT. \quad (4)$$

Аналогично для реакции (2) с учетом, что $X^F + X^M = 1$:

$$(\ln K^M)_{T, P=1} = \sum_{i=1}^l m_i \ln (1 - X^F) + \sum_{i=1}^l m_i \ln \gamma_i^M + \sum_{i=1}^r q_i \ln f_i^H + (\Delta V^s)^M P/RT. \quad (5)$$

В выражениях (4) и (5) X^F и X^M — мольные доли соответствующих миналов в твердом растворе; γ^F и γ^M — коэффициенты их активности; ΔV — объемные эффекты реакций.

Для представления зависимости коэффициентов активности от состава фаз в настоящей работе мы использовали выражения Гуггенхайма [27, 32]. Обменные реакции, основанные на миналах, приведенных к 1 моль изоморфного компонента, в общем виде можно представить как



Этому уравнению соответствует выражение

$$(\ln K^{\text{обм}})_{T, P=1} = \ln \frac{X_2^F (1 - X_1^F)}{X_1^F (1 - X_2^F)} + \frac{\gamma_2^F \gamma_1^M}{\gamma_1^F \gamma_2^M} + \frac{(\Delta V^s)^{\text{обм}} P}{RT}. \quad (7)$$

Соотношения (4), (5) и (7) позволяют при наличии соответствующей программы для ЭВМ определить составы сосуществующих фаз в реакциях смещенного (дивариантных) и обменного типов при любых (фиксированных) значениях интенсивных параметров, рассчитать любую моновариантную реакцию, а также оценить параметры экстремальных соотношений [19]. Для расчета обменных реакций использовалось выражение (7), для расчета смещенных реакций с одним минералом переменного состава (преимущественно магнетитсодержащих) — выражение (4). Смещенные реакции с двумя минералами переменного состава рассчитывались решением системы уравнений (4) и (5) либо (4) и (7) [(5) и (7)]. Для расчета смещенной реакции с тремя минералами переменного состава (COP) использовалась система трех уравнений, состоящая из двух уравнений типа (7) [OP и OC] и одного уравнения (4) для трех фаз. При расчете моновариантных реакций решалась система трех и четырех уравнений в зависимости от числа минералов переменного состава — типа (4), (5) и (7). При этом определялся один из интенсивных параметров (T или f_{O_2}) и составы сосуществующих фаз. Более подробно методика расчетов разобрана нами ранее [19].

Исходные данные

Как следует из уравнений (4), (5) и (7), для расчета различного типа реакций необходимо знать константы равновесия минальных реакций, их объемные эффекты и зависимости для избыточных функций минералов переменного состава. Большинство этих данных получено нами ранее [10, 11], другие были рассчитаны на их основе с учетом связей между различного типа реакциями. В табл. 1 в соответствии с выражениями (1) и (2) представлена стехиометрия рассматриваемых минальных реакций, а в табл. 2 — все необходимые константы для расчета. Данные для воды взяты по [22], причем при расчете реакций для условий $P_{H_2O} < P_{\text{общ}}$ использовалось соотношение

$$\Delta G^{H_2O} = G_{P=1}^{H_2O} - G_{P=1}^{H_2O} = \int_1^P \Delta V^{H_2O} dP + RT \ln X_{H_2O}, \quad (8)$$

где $X_{H_2O} = P_{H_2O}/P^{\text{общ}}$.

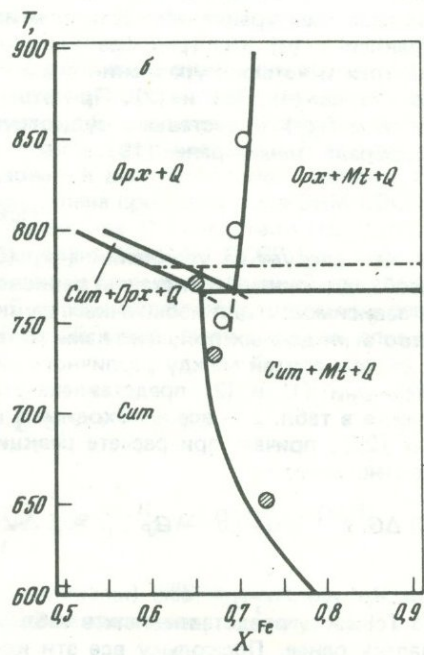
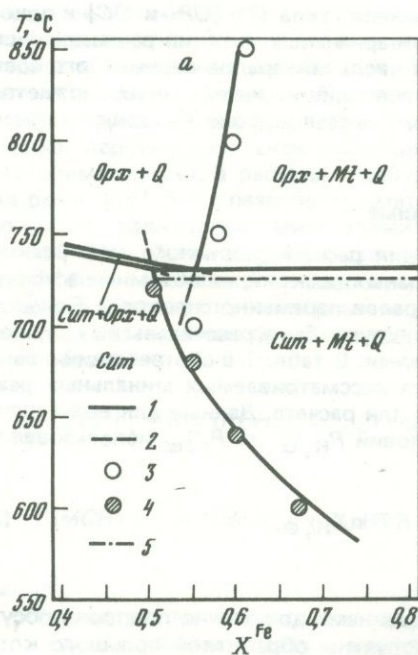
Точность представленных в табл. 2 параметров нами достаточно подробно обсуждалась ранее. Поскольку все эти константы получены обработкой большого количества разнообразных экспериментальных данных, то степень их надежности, согласованности и пригодности для экстраполяции может быть проверена путем сравнения полученных с их помощью результатов с исходными экспериментальными данными.

Таблица 1
Стехиометрия минеральных реакций

| Реакция | Gr | Cup | Fa | Fo | Fs | En | Q | Mt | H ₂ O | O ₂ |
|-------------------|-----|-----|--------------------|----|--------------------|------|-------|------|------------------|----------------|
| COQ ^{Fe} | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | 0 | -9/14 | 0 | -1/7 | 0 |
| COQMg | 0 | 1 | 0 | -1 | 0 | 0 | -9/14 | 0 | -1/7 | 0 |
| CPQ ^{Fe} | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1/7 | 0 | -1/7 | 0 |
| CPQMg | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1/7 | 0 | -1/7 | 0 |
| OPQ ^{Fe} | 0 | 0 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0,5 | 0 | 0 | 0 |
| OPQMg | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 | 1 | 0,5 | 0 | 0 | 0 |
| COP ^{Fe} | 3,5 | 0 | 1 | 0 | -4,5 | 0 | 0 | 0 | -0,5 | 0 |
| COPMg | 0 | 3,5 | 0 | 1 | 0 | -4,5 | 0 | 0 | -0,5 | 0 |
| CMQ | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -8/7 | -1/3 | -1/7 | 1/6 |
| PMQ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | -1 | -1/3 | 0 | 1/6 |
| OMQ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | -0,5 | -1/3 | 0 | 1/6 |
| COM | 1 | 0 | -2 ² /7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3/7 | -1/7 | -3/14 |
| CPM | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 ¹ /7 | 0 | 0 | 1/21 | -1/7 | -1/42 |
| OPM | 0 | 0 | -2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1/3 | 0 | -1/6 |
| OP | 0 | 0 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO | 1 | -1 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CP | 1 | -1 | 0 | 0 | -1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Расчетные формулы минералов

$FeSi_{18/7}O_{22/7}(OH)_{2/7}$ $MgSi_{18/7}O_{22/7}(OH)_{2/7}$
 $FeSi_{10,5}O_2$ $MgSi_{10,5}O_2$
 $FeSiO_3$ $MgSiO_3$
 SiO_2
 Fe_3O_4

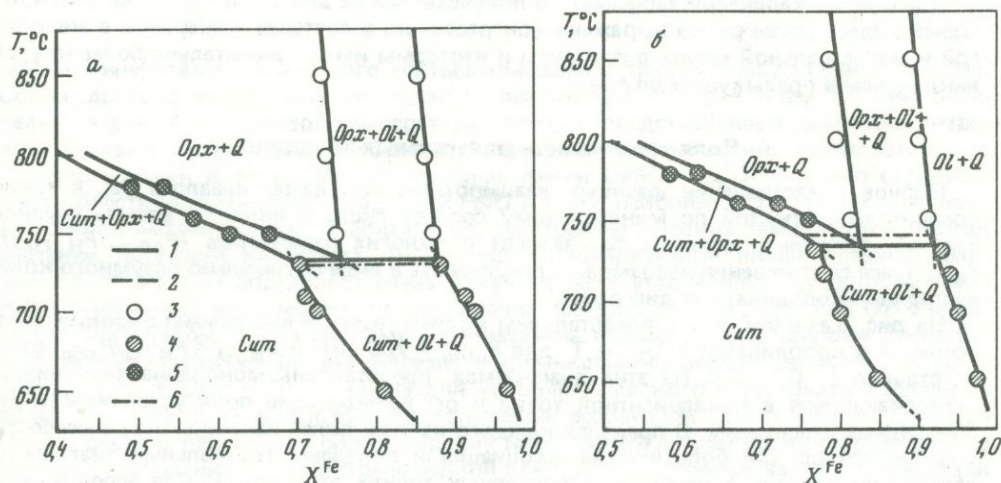


Р и с. 2. T-X диаграмма сечения купферит-грюнерит для буфера NNO и $P_{общ} = P_{H_2O} = 98$ МПа (а) и 490 МПа (б)

Расчетные данные: 1 — стабильные части кривых, 2 — метастабильные части кривых; экспериментальные данные для ассоциаций: 3 — Opqx + Mt + Q [10, 15], 4 — Cum + Mt + Q [11, 14, 16]; 5 — линии моновариантного перехода

Таблица 2. Значения функций $F = a_0 + a_1 \cdot 10^3/T + a_2(10^3/T)^2 + a_3(10^3/T)^3$ и объемных эффектов (ΔV) реакций, использованных в расчетах

| F | Реакция | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | ΔV , Дж/МПа · моль |
|------------------------|---------|----------|------------|-----------|------------|----------------------------|
| $\ln K_{T, P=1}^{Fe}$ | COQ^a | 32,05407 | -97,06613 | 101,74534 | -35,46948 | -1,6192 |
| | COQ^b | 32,21337 | -97,20089 | 101,74534 | -35,46948 | -1,2761 |
| | CPQ^a | 31,82658 | -96,9622 | 101,68859 | -35,46948 | -3,0250 |
| | CPQ^b | 31,86197 | -96,99215 | 101,68859 | -35,46948 | -2,9497 |
| | OPQ^a | 0,2275 | -0,10393 | 0,05675 | | 1,4058 |
| | OPQ^b | 0,3514 | -0,20874 | 0,05675 | | 1,6736 |
| | CMQ^a | 28,31508 | -86,99944 | 101,74534 | -35,46948 | 1,7991 |
| | CMQ^b | 28,59827 | -87,23875 | 101,74534 | -35,46948 | 2,4100 |
| | PMQ^a | -3,5115 | 9,96301 | 0,05675 | | 4,8242 |
| | PMQ^b | -3,2637 | 9,7534 | 0,05675 | | 5,3597 |
| | OMQ^a | -3,739 | 10,06694 | | | 3,4183 |
| | OMQ^b | -3,6151 | 9,96213 | | | 3,6861 |
| | COM | 36,86135 | -110,00933 | 101,74534 | -35,46948 | -6,0153 |
| | CPM | 32,32821 | -98,38549 | 101,68048 | -35,46948 | -3,7154 |
| | OPM | 3,9665 | -10,17086 | 0,05675 | | -2,0125 |
| | COP | 111,1655 | -339,26379 | 355,85332 | -124,14318 | -11,9997 |
| $\ln K_{T, P=1}^{Mg}$ | COQ^a | 25,66804 | -75,42523 | 76,72462 | -26,2718 | -2,7531 |
| | COQ^b | 25,82733 | -75,55999 | 76,72462 | -26,2718 | -2,4100 |
| | CPQ^a | 26,17684 | -76,71369 | 77,69649 | -26,2718 | -4,5145 |
| | CPQ^b | 26,21223 | -76,74364 | 77,69649 | -26,2718 | -4,4392 |
| | OPQ^a | -0,5088 | 1,28846 | -0,97187 | | 1,7615 |
| | OPQ^b | -0,3849 | 1,18365 | -0,97187 | | 2,0292 |
| | COP | 92,12774 | -269,78638 | 272,90959 | -91,9513 | -17,5665 |
| $\ln K_{T, P=1}^{обм}$ | OP | 0,7363 | -1,39239 | 1,02862 | | -0,3556 |
| | CO | 6,38604 | -21,6409 | 25,02072 | -9,19768 | 1,1339 |
| | CP | 5,64974 | -20,24851 | 23,9921 | -9,19768 | 1,4895 |
| A_0^{Cum} , Дж | | -562865 | 1541750 | -1353645 | 374418 | |
| A_1^{Cum} , Дж | | 11920 | -12042 | | | |
| A_0^{Orx} , Дж | | -18200 | 21133 | | | |
| A_0^{Ol} , Дж | | -3159 | 10146 | | | |



Р и с. 3. $T-X$ диаграмма сечения купферит – грюнерит для буфера QFM и $P_{общ} = P_{H_2O} = 294$ МПа (а) и 490 МПа (б)

1, 2 – см. рис. 2; 3–5 – экспериментальные данные для ассоциаций: 3– $Orx + Ol + Q$ [13, 18], 4 – $Cum + Ol + Q$ [17], 5 – $Cum + Orx + Q$ [24]; 6 – линии моновариантного перехода

На рис. 2, а, б представлены расчетные $T-X$ диаграммы для буфера NNO и давлений соответственно 98 и 490 МПа, а на рис. 3, а, б — аналогичные диаграммы для буфера QFM и давлений 294 и 490 МПа. Как видно из рисунков, полученные результаты весьма близко совпадают с экспериментальными данными [13–18, 24]¹ — различия между ними в большинстве случаев не превышают 1 мол.%. Привлекает внимание также хорошее соответствие экспериментальных [12, 24] и расчетных температур моновариантных переходов: $Cum + Mt \rightleftharpoons Opx + Q + H_2O$; $Cum + Ol + Q \rightleftharpoons Opx + H_2O$ (см. рис. 2, 3).

Изотермы распределения

На рис. 4 представлены изотермы распределения Fe и Mg между сосуществующими Ol и Opx (см. рис. 4,а), Opx и Cum (см. рис. 4,б) и Ol и Cum (см. рис. 4,в) для давления 700 МПа. Благодаря небольшим объемным эффектам обменных реакций изменение давления в пределах ± 300 –400 МПа не оказывает заметного влияния на положение изотерм, и поэтому мы ограничимся рассмотрением только одного давления.

Полученные данные показывают, что распределение Fe^{2+} и Mg между Ol и Opx (см. рис. 4,а) весьма слабо зависит от температуры, особенно выше $900^\circ C$, и эта ассоциация вряд ли может быть использована в качестве геотермометра вопреки надеждам ряда исследователей [31, 8, 26 и др.]. Рассчитанные изотермы с высокой точностью описывают наши экспериментальные данные [6] для интервала температур 700 – $850^\circ C$ и согласуются с результатами других исследований, показавших незначительную температурную зависимость перераспределения Fe и Mg между Ol и Opx при $T > 1000^\circ C$ [21, 34, 29]. В области магнезиальных составов в отличие от железистых Ol несколько более магнезиален по сравнению с Opx , что соответствует природным наблюдениям [8].

Предварительная оценка температурных зависимостей в распределении Fe и Mg между сосуществующими Opx и Cum была сделана нами ранее [5]. Полученные в настоящее время экспериментальные и термодинамические данные позволяют уточнить эту оценку. Рис. 4,б иллюстрирует сложный характер взаимозависимости составов куммингтонита и ортопироксена, связанный, очевидно, со специфическими особенностями отклонения их от идеальности [10, 11]. В железистой области Cum заметно более магнезиален, чем Opx , причем здесь с увеличением температуры Fe перераспределяется из Opx в Cum . В области магнезиальных составов при $T < 800^\circ C$ наблюдаются обратные соотношения — Opx более магнезиален, чем Cum , и с увеличением температуры Fe перераспределяется из Cum в Opx . При составах 45–60 мол.% изотермы сближаются и пересекаются.

Заметная зависимость рассматриваемых изотерм распределения от температуры в магнезиальной и железистой областях составов позволяет использовать эту пару минералов в целях геологической термометрии для $T = 550$ – $800^\circ C$ и железистости Cum и Opx менее 0,45 и более 0,60.

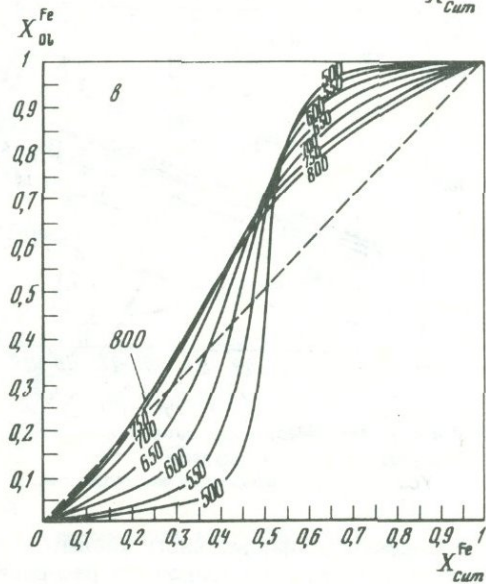
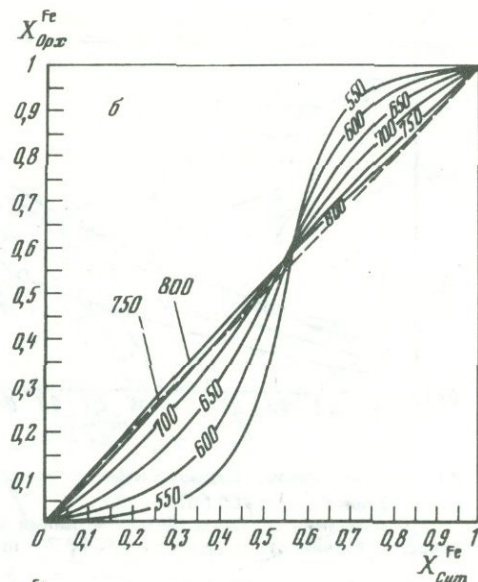
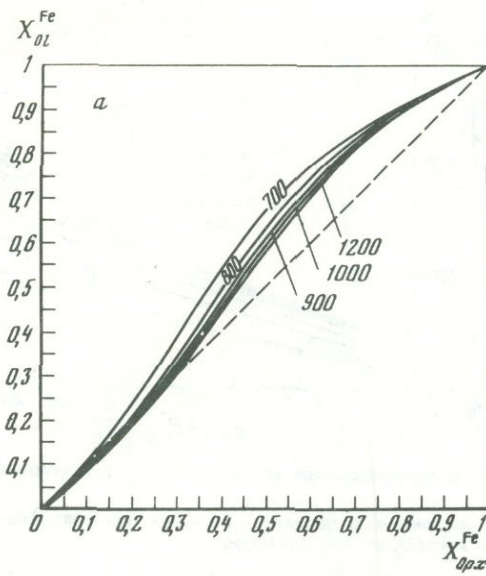
Близкие по характеру зависимости получены также для Ol и Cum (см. рис. 4,в). Однако здесь более резко выражена контрастность в составах минералов в железистой и магнезиальной частях диаграммы и изотермы имеют значительно более крутой наклон, чем в предыдущем случае.

Поля устойчивости минеральных ассоциаций

Полное представление фазовых взаимоотношений даже, казалось бы, в такой сравнительно простой по минеральному составу системе является весьма трудной задачей, поскольку составы фаз зависят от многих параметров ($P_{общ}$, P_{H_2O} , T , f_{O_2}) и все соотношения невозможно представить в виде оптимально разумного количества двухкоординатных диаграмм.

На рис. 5,а–в (см. вкл.) представлены количественные диаграммы фазовых соотношений в координатах $\lg f_{O_2} - T$ для $P_{общ} = 700$ МПа и $X_{H_2O} = P_{H_2O}/P_{общ}$ соответственно 1; 0,6; 0,2. На этих диаграммах представлены моновариантные линии, пересекающиеся в неинвариантной точке и ограничивающие поля устойчивости дивариантных ассоциаций. В пределах каждого из этих полей нанесены изолинии составов минералов для большинства ассоциаций и показаны треугольные диаграммы состав–парагенезис в наиболее характерных точках этих полей. Для ассоциаций с

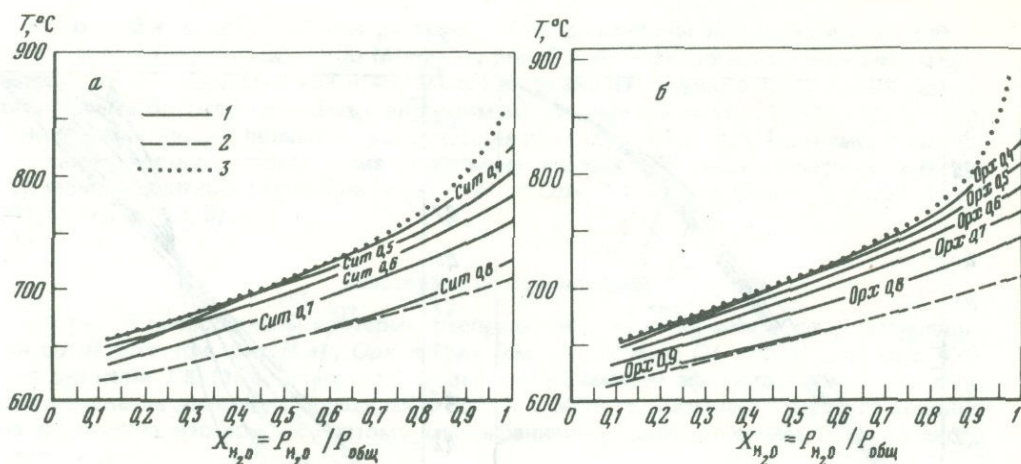
¹ Данные [14–16] впоследствии были скорректированы нами [10, 11] в соответствии с уточненными рентгеновскими зависимостями.



Р и с. 4. Изотермы распределения Fe^{2+} и Mg между сосуществующими минералами при $P = 700$ МПа ($7^{\circ}C$)

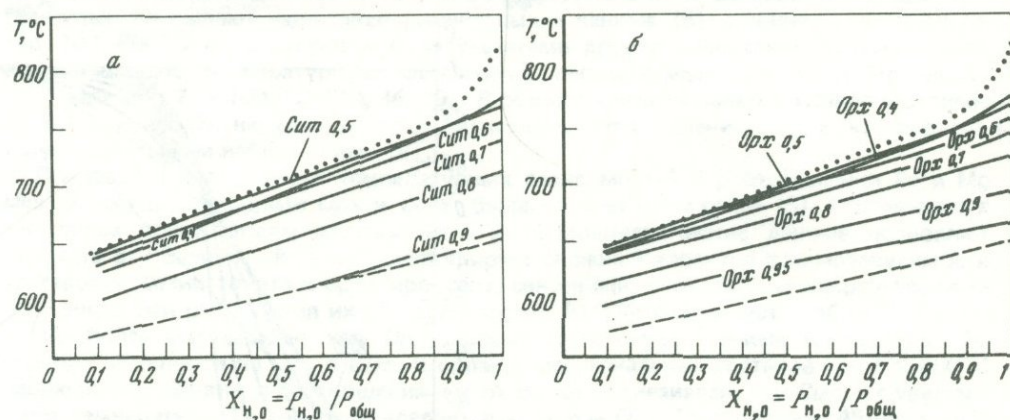
а — оливин — ортопироксен; б — ортопироксен — куммингтонит; в — оливин — куммингтонит

двумя минералами переменного состава показаны изолинии лишь для одного из них. Состав другого может быть рассчитан в соответствии с выражением (7) или определен из рис. 4 для каждой температуры. Анализ представленных диаграмм позволяет выявить целый ряд особенностей фазовых соотношений, представляющих петрологический интерес. Моновариантные линии $OPMQ$ и $COMQ$ резко ограничивают области устойчивости ассоциаций PMQ и CMQ , наиболее характерных для железисто-кремнистых формаций докембрия, со стороны высоких температур и низких значений летучести кислорода. Положение моновариантной линии краевой реакции $Fa \rightleftharpoons Mt + Q$ определяет очень узкую область устойчивости ассоциации OMQ . Ниже этой линии невозможно существование ассоциаций Cum , Opx или OI с кварцем и магнетитом, т.е. в богатых кремнеземом породах. Здесь широко представлена весьма характерная для железисто-кремнистых формаций эвлизитовая ассоциация ($OI + Opx + Q$), а также для условий высокого парциального давления воды (см. рис. 5, а) возможно существование ассоциации $Cum + Opx + Q$. Кроме того, в очень ограниченной области низких температур и летучестей кислорода можно ожидать появления достаточно редкой для природных образований ассоциации $Cum + OI + Q$. Моновариантная линия $CPMQ$ является важной границей, разделяющей поля устойчивости куммингтонит- и ортопироксенсодержащих ассоциаций с кварцем и магнетитом. Привлекает внимание факт весьма существенного расширения поля устойчивости ортопироксенсодержащих пород за счет куммингтонитсодержащих



Р и с. 6. Зависимость составов куммингтонита (а) и ортопироксена (б) от T и X_{H_2O} для ассоциации CPQ при $P_{общ} = 700$ МПа

1 — изолинии составов фаз; 2 — линии моновариантного перехода (нижний температурный предел устойчивости ассоциации CPQ); 3 — линии экстремальных составов



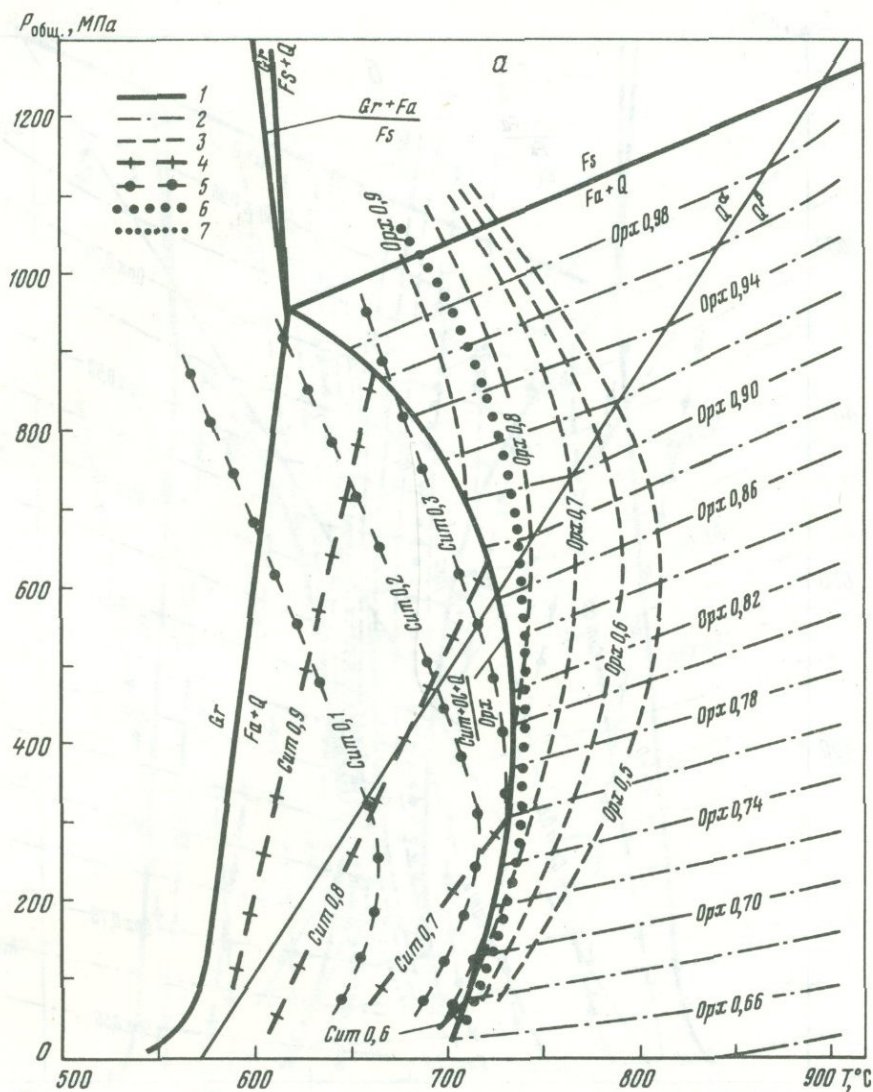
Р и с. 7. Зависимость составов куммингтонита (а) и ортопироксена (б) от T и X_{H_2O} для ассоциации CPQ при $P_{общ} = 900$ МПа

Условные обозначения те же, что на рис. 6

с понижением парциального давления воды во флюиде (см. рис. 5, а–в), что, кстати, объясняет причину широкого распространения первых в продуктах высоких ступеней метаморфизма и подчиненное значение вторых. В реальных природных условиях ($P_{общ} > P_{H_2O}$) эта граница определяет верхний температурный предел устойчивости моноклинного амфибола ряда купферит — грюнерит (например, 655 и 725°С для X_{H_2O} соответственно 0,2 и 0,6). Любое появление куммингтонита в этом случае будет свидетельствовать о более низкой температуре метаморфизма пород. Как видно из сравнения рис. 1 и 5, конфигурация моновариантной линии $CPMQ$ носит в последнем случае более сложный характер, чем следует из топологических построений. Экстремальные соотношения составов минералов (боковой и основной экстремумы, по Д.С. Коржинскому [4]) определяют не только изменение наклона этой линии в координатах $\lg f_{O_2} - T$, но и стехиометрическую схему написания моновариантных реакций (см. рис. 5, а–в).

Как видно из диаграммы, железистость как Orx , так и Cum в ассоциации с Mt и Q заметно уменьшается с увеличением f_{O_2} (при $T = const$). При этом положение изолиний составов Orx не зависит от P_{H_2O} , и поэтому эта ассоциация может служить весьма чувствительным индикатором (геооксометр) для определения летучести кислорода при метаморфизме. Комбинированием данных табл. 2 нами получены следующие зависимости:

$$\lg f_{O_2} (\text{бар}) = 8,5044 - 6 \lg X_{Orx}^{Fe} + 5,70405 \left[\left(1 - X_{Orx}^{Fe}\right)^2 - 4,45562 \right] \cdot 10^3 / T - 6,62326 \left[\left(1 - X_{Orx}^{Fe}\right)^2 + 0,02233 \right] \left(10^3 / T\right)^2 + 0,16799 P / T \quad (9)$$



Р и с. 8. Т-Р диаграмма безмагнетитовых ассоциаций в системе FeO-MgO-SiO₂-H₂O-O₂ при X_{H₂O}, равных 1 (а), 0,6 (б), 0,2 (в)

1 — линии моновариантного перехода; 2-5 — изолинии составов: 2—Orx в ассоциации OPQ, 3—Orx в ассоциации CPQ, 4 — Cum в ассоциации COQ, 5 — Cum в ассоциации COP; 6-7 — экстремальные линии: 6 — для ассоциации COP, 7 — для ассоциации CPQ

для равновесия с β-кварцем и

$$\lg f_{O_2} \text{ (бар)} = 9,1502 - 6 \lg X_{Orx}^{Fe} + 5,70405 \left[\left(1 - X_{Orx}^{Fe}\right)^2 - 4,55138 \right] 10^3 / T - 6,62326 \left[\left(1 - X_{Orx}^{Fe}\right)^2 + 0,02233 \right] (10^3 / T)^2 + 0,15118 P / T \quad (10)$$

для равновесий в области устойчивости α-кварца. Эти зависимости по составу Orx позволяют определить летучесть кислорода в природных образованиях при известных значениях T и P_{общ.} С использованием соотношений табл. 2 также могут быть рассчитаны аналогичные зависимости для ассоциации CMQ. Однако здесь, как видно из рис. 5, а - в, необходим учет парциального давления H₂O — с уменьшением P_{H₂O} состав куммингтонита заметно смещается в магнизальную область. С уменьшением P_{H₂O} также уменьшается область существования ассоциации CPQ и почти исчезает при T > 600°С ассоциация COQ. При этом составы минералов в этих ассоциациях (особенно Cum) заметно увеличивают свою магнизальность.

На рис. 6 показано изменение состава Cum (см. рис. 6,а) и Orx (см. рис. 6,б) в

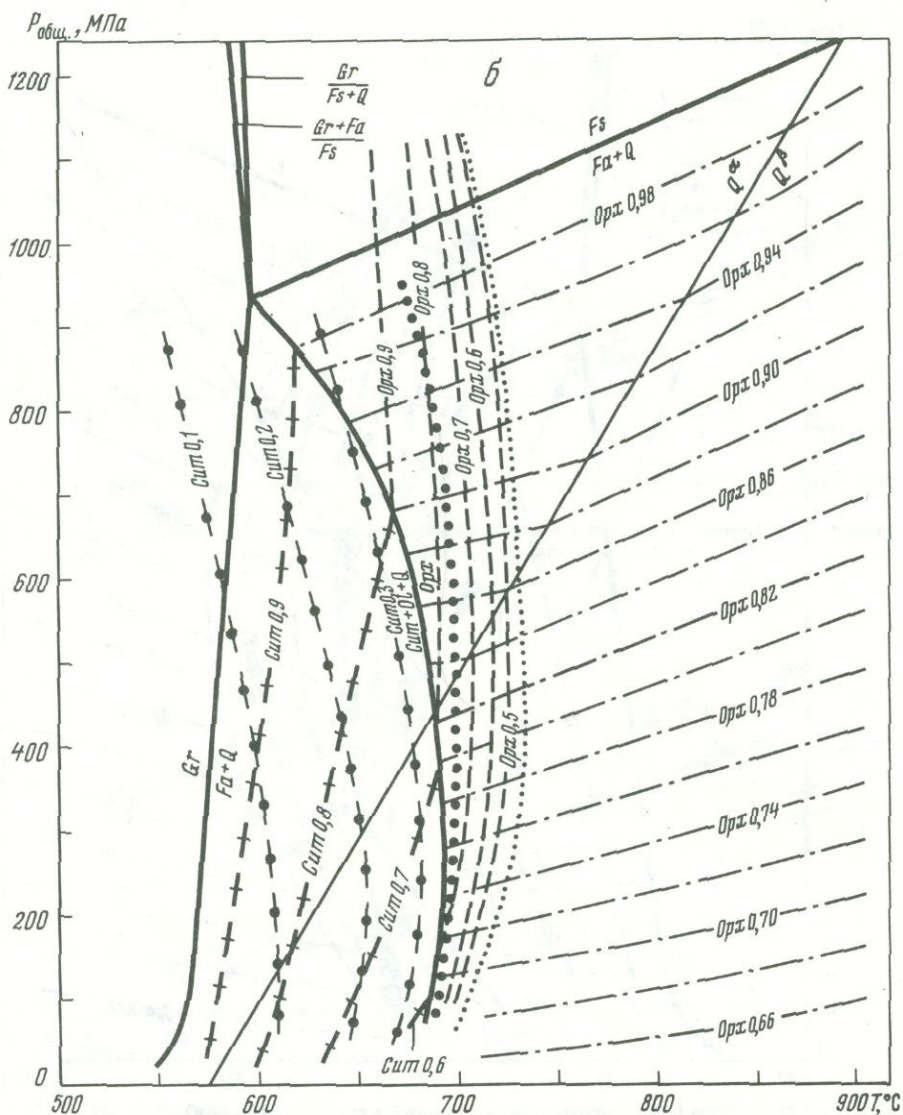


Рис. 8 (продолжение)

ассоциации *СРQ* в зависимости от температуры и X_{H_2O} при $P_{общ} = 700$ МПа и то же самое на рис. 7а, б при $P_{общ} = 900$ МПа. Поскольку составы минералов здесь не зависят от f_{O_2} , то при известных температурах они могут служить показателем парциального давления H_2O во флюиде при метаморфизме. Диаграммы рис. 6 и 7 могут быть использованы для оценки этого параметра.

Моновариантная линия *СОРМ* ограничивает поля устойчивости бедных кремнеземом ассоциаций, характеризующих породы основного и ультраосновного состава как магматического (высокотемпературные части диаграмм), так и метаморфического генезиса.

Благодаря сложным экспериментальным соотношениям составов трех минералов — твердых растворов эта линия также имеет сложную конфигурацию. В интервале рассматриваемых T и f_{O_2} стехиометрическая схема соответствующей реакции меняется три раза вместе с изменением наклона этой линии.

Как видно из рис. 5а — в бескварцевые ассоциации характеризуются сравнительно высокой магнезиальностью сосуществующих минералов, которая увеличивается (в магнетитсодержащих ассоциациях) с ростом f_{O_2} . При относительно высоких T и f_{O_2} широко развита ассоциация *Orx + Ol + Mt*, которая аналогично ассоциации *PMQ* может служить геооксаметром при анализе физико-химических условий природного минералообразования в породах, недосыщенных кремнеземом.

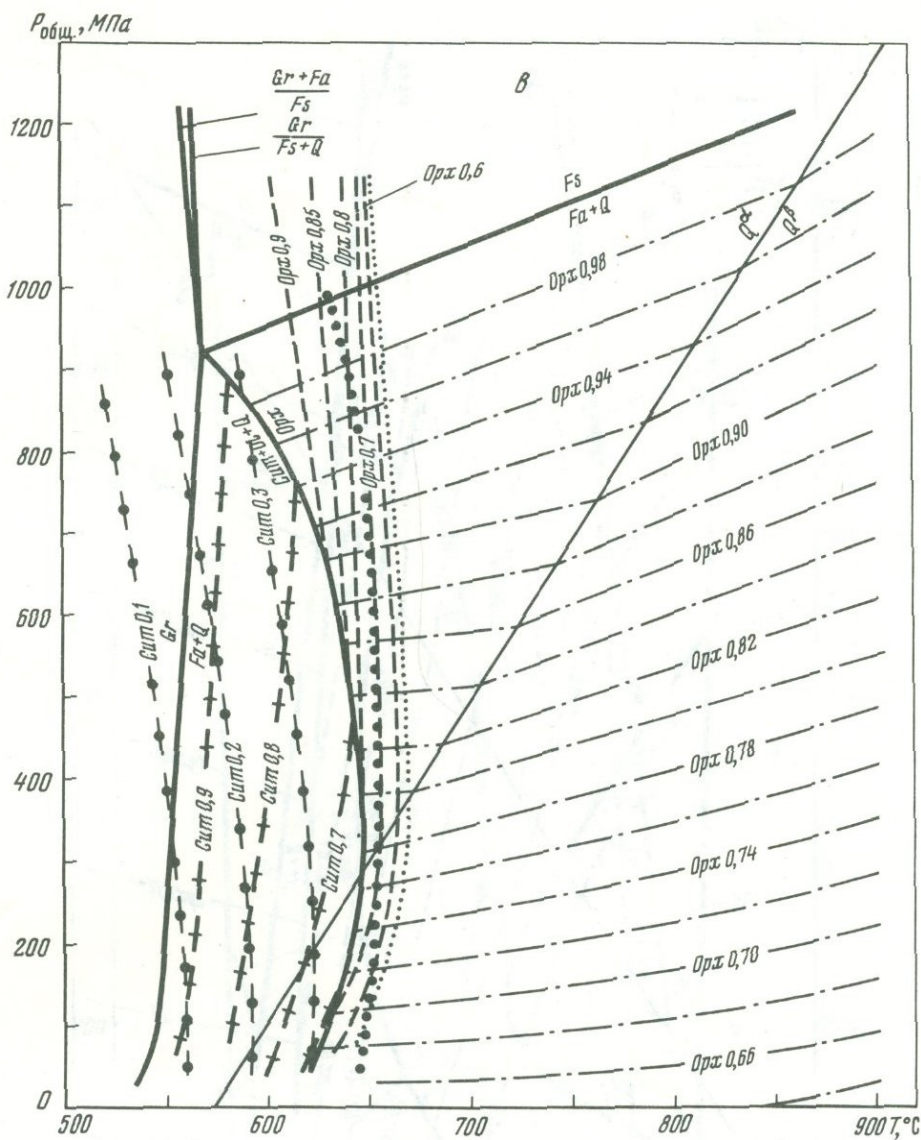
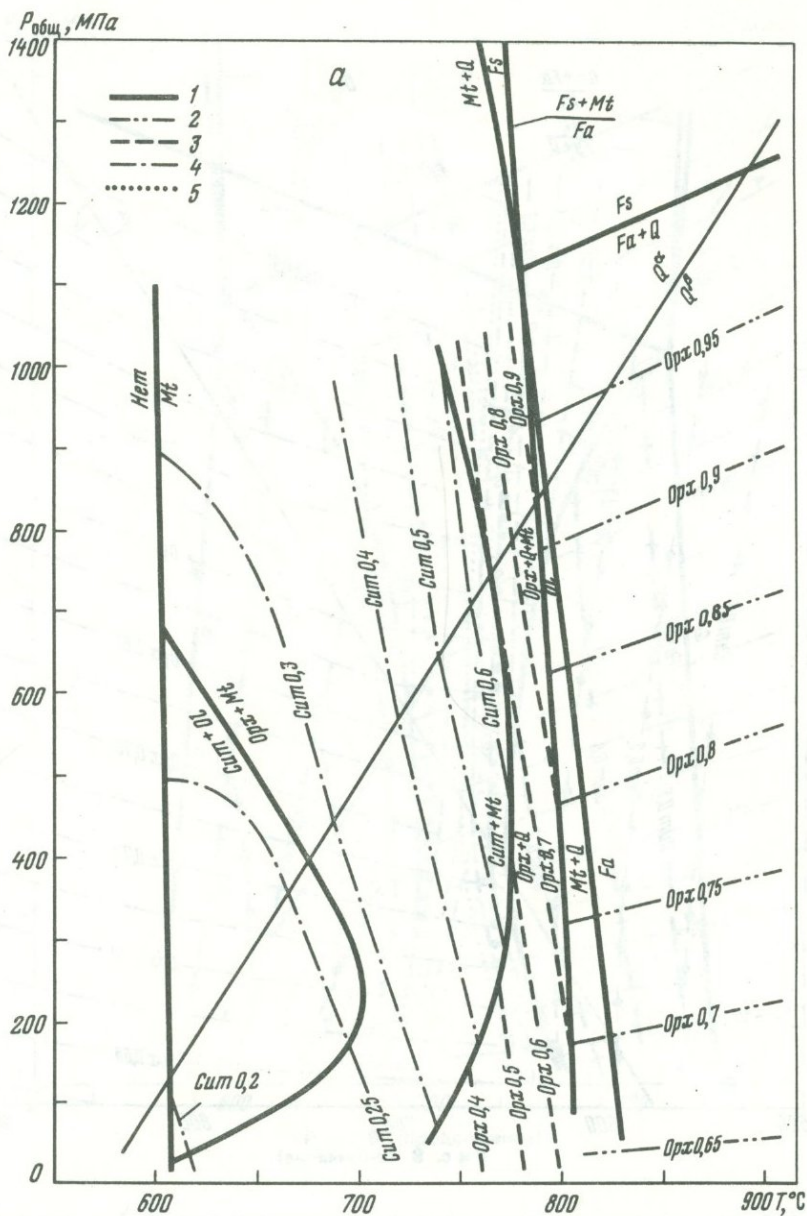


Рис. 8 (окончание)

На рис. 5,в показаны изолинии составов ортопироксена в этой ассоциации. При расчете f_{O_2} можно использовать также следующее выражение:

$$\begin{aligned} \lg f_{O_2}^{POM} (\text{бар}) = & 10,33577 - 6 \lg \left[\left(X_{Ol}^{Fe} \right)^2 / X_{Orx}^{Fe} \right] + 1,98002 \cdot 10^3 / T \cdot \\ & \cdot \left[\left(1 - X_{Ol}^{Fe} \right)^2 - 2,88081 \left(1 - X_{Orx}^{Fe} \right)^2 - 13,38518 \right] - 6,35969 \left(10^3 / T \right)^2 \cdot \\ & \cdot \left[\left(1 - X_{Ol}^{Fe} \right)^2 - 1,04144 \left(1 - X_{Orx}^{Fe} \right)^2 - 0,02325 \right] + 0,0631 P / T. \end{aligned} \quad (11)$$

Следует отметить, однако, что точность расчета по этому выражению сильно зависит от точности определения составов минералов. Поэтому в случае необходимости целесообразно воспользоваться графическим методом с построением изолиний составов минералов совместным решением уравнения (11) и зависимости (7) для реакции OP , как и было выполнено нами (см. рис. 5,в). Куммингтонитсодержащие ассоциации с Orx и Ol в бескварцевых породах занимают узкую область при более низких температурах (см. рис. 5,а-в), реально ограниченную составами Cum с железистостью порядка 0,2, так как более магниезные куммингтониты встречаются чрезвычайно редко и в породах, бедных CaO , сменяются ромбическим амфиболом —



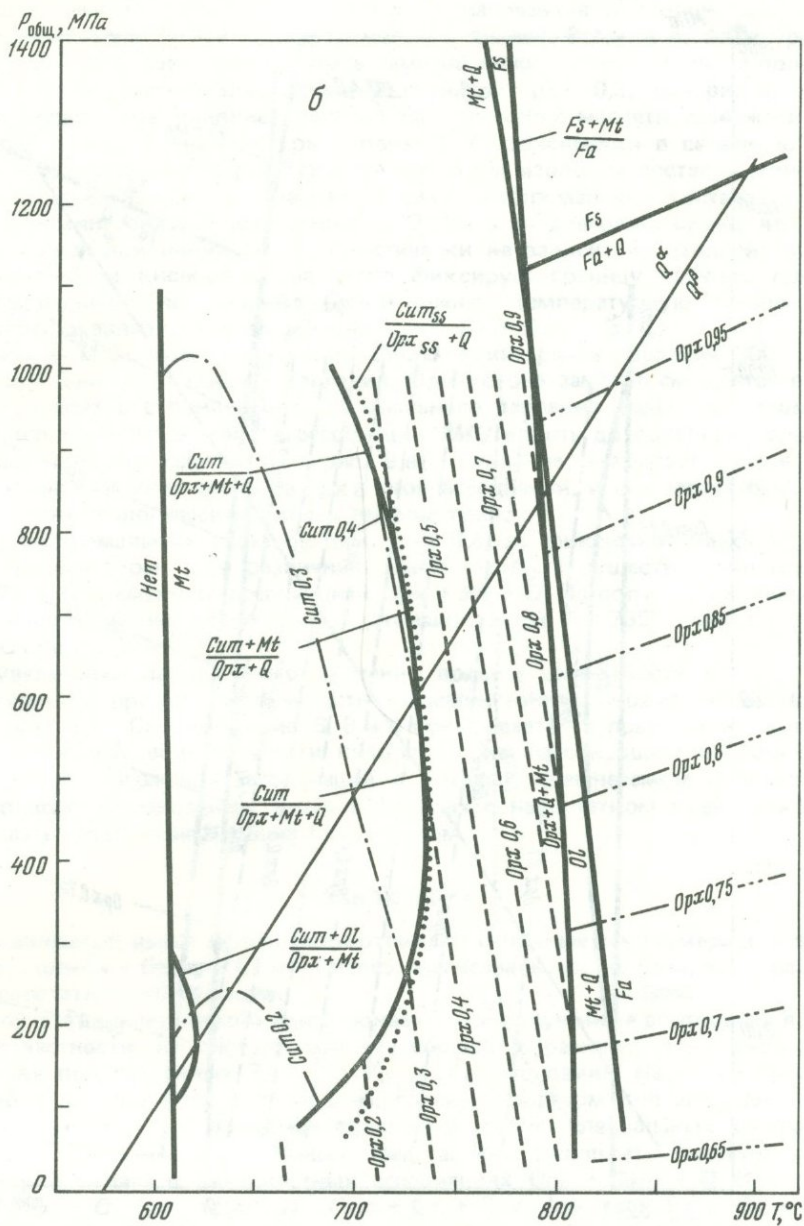
Р и с. 9. $T-P$ диаграмма магнетитсодержащих ассоциаций в системе $FeO-MgO-SiO_2-H_2O-O_2$ для $lg f_{O_2} = -14$ (бар) при X_{H_2O} равных 1 (а), 0,6 (б) и 0,2 (в)

1 — линии моновариантного перехода; 2—4 — изолинии состава: 2— Opz в ассоциации OPQ , 3 — Opz в ассоциации PMQ , 4 — Cmt в ассоциации CMQ ; 5 — экстремальные линии для ассоциации CPO

антофиллитом. Уменьшение парциального давления воды еще более сужает область существования этих ассоциаций.

Как видно из рис. 5а — в, сравнительно редко можно ожидать появления гематитсодержащих ассоциаций в условиях метаморфизма средних и высоких ступеней (при $T > 550-600^\circ C$), что хорошо соответствует природным наблюдениям. Экстраполяция полученных нами данных в область более низких температур показывает возможность существования здесь даже сравнительно железистых куммингтонитов в парагенезисе с гематитом и кварцем. Куммингтонит-магнетитовые кварциты с $X_{Cmt}^{Fe} = 0,65-0,85$, ассоциирующие с гематит-магнетитовыми породами, широко развиты на слабо метаморфизованных железорудных месторождениях Криворожья [2].

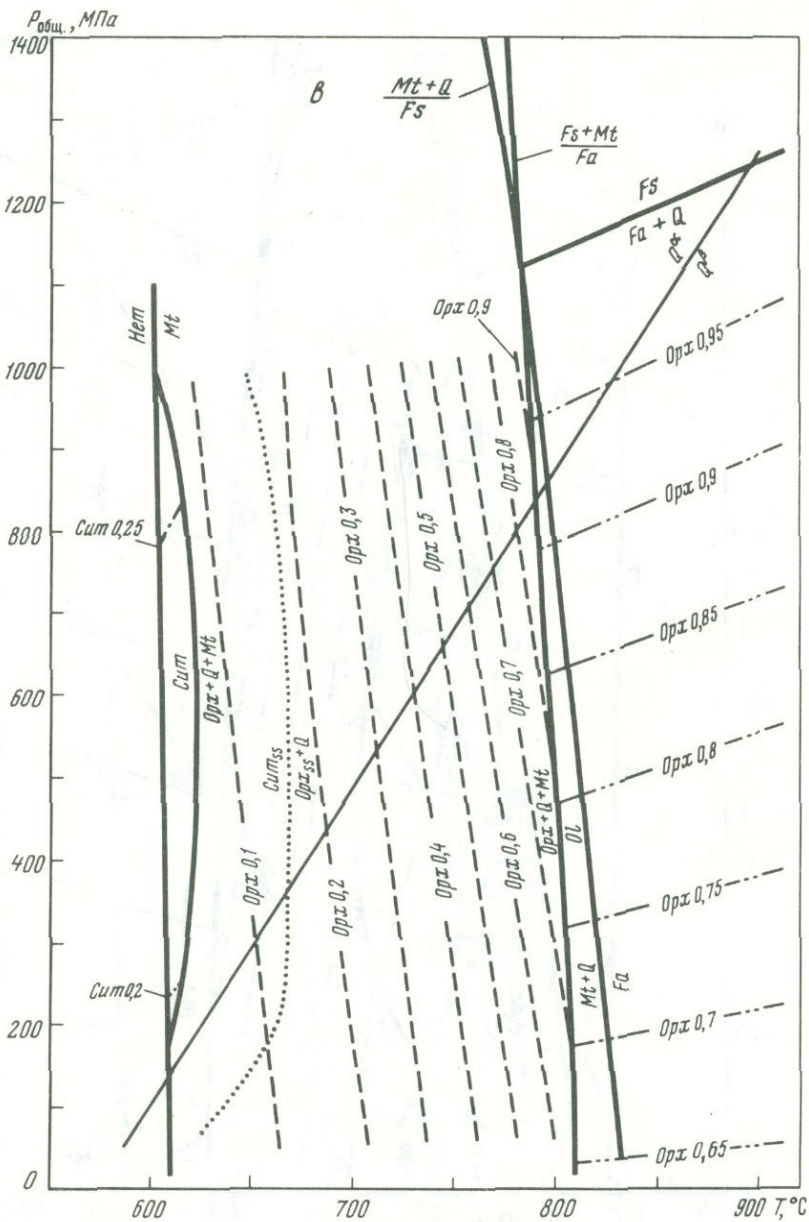
На рис. 8а — в представлены $T-P$ диаграммы безмагнетитовых ассоциаций для условий X_{H_2O} , соответственно равных 1; 0,6; 0,2. Как видно из этих диаграмм,



Р и с. 9 (продолжение)

линия моновариантной реакции $COPOQ$ является нижней границей устойчивости железистых ортопироксенов с $X_{Fe}^{Orx} > 0,65$. С уменьшением парциального давления H_2O область устойчивости ортопироксенов в ассоциациях с Ol (OPQ) и Cum (CPQ) заметно смещается в сторону более низких температур ($17-20^\circ$ на каждую $0,1$ падения X_{H_2O}).

На рис. 8,б, в показаны линии экстремальных составов Orx и Cum в ассоциации CPQ , ограничивающие поле ее устойчивости со стороны высоких температур. Со стороны низких температур это поле ограничивается линией моновариантной реакции, положение которой слабо зависит от давления (в интервале $P_{общ} = 100-700$ МПа). Поэтому уже появление этой ассоциации в природных парагенезисах определяет узкий температурный интервал образования пород, равный, например, $680-715$ и $640-670^\circ C$ при X_{H_2O} соответственно $0,6$ и $0,2$. На положение изолиний составов Orx и Cum в этой ассоциации при $X_{H_2O} < 1$ давление также оказывает весьма слабое влияние (см. рис. 8,б, в), поэтому она может быть использована в качестве геотермометра (при известных значениях X_{H_2O}) или показате-



Р и с. 9 (окончание)

ля парциального давления воды (при известной температуре). Ассоциация эвлизитов ($Orx + Ol + Q$) реально не может быть устойчива ниже $600-640^{\circ}C$ (см. рис. 8, в). Составы сосуществующих минералов в этой ассоциации, как видно из рис. 8, в, слабо зависят от температуры и могут служить индикатором давления при метаморфизме [13, 18]. С этой целью (в качестве геобарометра) могут быть использованы диаграммы рис. 8.

Пересечением изолиний составов ортопироксена, отвечающих ассоциациям $Cum + Orx + Q$, с одной стороны, и $Orx + Ol + Q$ — с другой, могут быть одновременно определены T и P условия метаморфизма, естественно, если известно соотношение $P_{H_2O}/P_{общ}$. Оливинсодержащая ассоциация (COQ) занимает сравнительно широкую область более низких температур (до $550-600^{\circ}C$), и редкость ее проявления в природных парагенезисах связана, очевидно, не с ограничениями по $T-P_{общ} - P_{H_2O}$ параметрам, а с условиями очень низких значений f_{O_2} , необходимых для ее существования (см. рис. 5, а — в) и редко реализуемых в процессе природного минералообразования при этих температурах. В этой же области развита

бескварцевая ассоциация $Cum + OI + Opx$, ограниченная со стороны высоких температур (максимум — $740^{\circ}C$) экстремальной линией. Реально температуры устойчивости этой ассоциации должны быть заметно ниже в соответствии с положением изолиний составов магнезиальных куммингтонитов (0,1–0,3) (см. рис. 8).

Чтобы представить влияние давления на положение магнетитсодержащих моновариантных линий, нами были рассчитаны $T-P$ зависимости в сечении с $lgf_{O_2} = -14$ (бар) (рис. 9,а – в). Здесь же показаны изолинии составов минералов в некоторых характерных ассоциациях и линии экстремальных составов ортопироксена и куммингтонита в ассоциации CPQ . Из этих диаграмм видно, что положение моновариантной линии $OPMQ$ практически не зависит от давления, и при известной летучести кислорода она четко фиксирует границу верхних температур магнетитсодержащих ассоциаций с Opx и нижнюю температурную границу возможного появления эвлизитовой ассоциации $Opx + OI + Q$.

Положение моновариантной линии $CPMQ$ в интервале давлений 300–800 МПа также мало зависит от общего давления. Однако она заметно смещается в область низких температур с понижением парциального давления воды. При этом сильно расширяется поле устойчивости ассоциации PMQ вплоть до появления самых магнезиальных ортопироксенов (см. рис. 9,в). Давление оказывает слабое влияние на положение изолиний составов Opx в этой ассоциации, и они могут быть использованы в целях геологической оксо- и термометрии.

Линии экстремальных составов (см. рис. 9,б, в) фиксируют максимально возможные температуры (при различных значениях f_{O_2}) существования ассоциации $Cum + Mt + Q$ и смену ее ассоциацией $Opx + Mt + Q$. Из полученных данных ясно, что куммингтонит не может быть устойчив выше $T = 735^{\circ}C$ при $X_{H_2O} = 0,6$ и $T = 665^{\circ}C$ при $X_{H_2O} = 0,2$.

При увеличении парциального давления воды в зависимости от f_{O_2} верхний температурный предел устойчивости куммингтонита может повышаться (см. рис. 5,а; 8,а; 9,а). Сравнение рис. 5, 8 и 9 показывает, что практически независимо от давления уменьшение летучести кислорода сильно сокращает область устойчивости магнетитсодержащих ассоциаций в богатых кремнеземом породах вплоть до их полного исчезновения. Лишь в породах с недостатком кремнезема может существовать парагенезис оливина с магнетитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше зависимости отражают основные закономерности фазовых взаимоотношений в бедных Са и Al железо-магнезиальных породах, как с избытком, так и с недостатком кремнезема.

В одной статье невозможно было показать все полученные соотношения минералов и, в частности, их сосуществующие составы в разнообразных дивариантных равновесиях при различных T , $P_{общ}$, P_{H_2O} , f_{O_2} условиях. Насколько возможно, этот пробел восполняется в табл. 3–6, главным образом для ассоциаций, расчет которых не может быть выполнен вручную и требует специальных программ для ЭВМ типа БЭСМ-6. В этих таблицах представлены результаты расчетов составов сосуществующих фаз в дивариантных ассоциациях $Opx + Cum + Q$ (см. табл. 3), $Cum + OI + Q$ (см. табл. 4), $Cum + OI + Opx$ (см. табл. 5) и $OI + Opx + Q$ (см. табл. 6). На рис. 10 показана одна из $T-X$ диаграмм для безмагнетитовых ассоциаций (сечение по QFM буферу) при $P_{общ} = 700$ МПа.

Тем не менее изложенный материал достаточен для оценки физико-химических условий минералообразования ряда метаморфических и магматических пород.

В качестве примера воспользуемся данными работы П. Батлера [23], в которой представлены многочисленные анализы сосуществующих минералов для пород железистой формации района Ганьон (Канада). В табл. 7 приведены, по данным [23], содержания Opx , Mt и Q и составы Opx и Cum в различных ассоциациях¹. Автором описаны практически безмагнетитовые ($Opx + Cum + Q$), бескумингтонитовые ($Opx + Mt + Q$) и беспироксеновые ($Cum + Mt + Q$) парагенезисы, а также ассоциации, где все четыре минерала представлены в заметных количествах. В породах, подстилающих железистую формацию, обнаружены грубозернистые мусковитовые кварциты, а в гнейсах — кианитсодержащие разности.

В соответствии с диаграммами рис. 5–8 и составами минералов могут быть оцене-

¹ Нами исключены из рассмотрения Са-содержащие минералы, присутствующие в большинстве образцов, в частности клинопироксен и кальцит. Вследствие небольшой кальциевости Opx и Cum (обычно < 1 вес.%) парагенезисы с этими минералами не влияют существенно на закономерности фазовых соотношений между Opx , Mt и Q .

Таблица 3
Составы сосуществующих Орх и Сум в ассоциации Орх + Сум + Q

| P _{общ} , Мпа | P _{H₂O} /P _{общ} = 1 | | | P _{H₂O} /P _{общ} = 0,8 | | | P _{H₂O} /P _{общ} = 0,6 | | | P _{H₂O} /P _{общ} = 0,4 | | | P _{H₂O} /P _{общ} = 0,2 | | |
|---------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| | T, °C | X ^{Fe} _{Орх} | X ^{Fe} _{Сум} | T, °C | X ^{Fe} _{Орх} | X ^{Fe} _{Сум} | T, °C | X ^{Fe} _{Орх} | X ^{Fe} _{Сум} | T, °C | X ^{Fe} _{Орх} | X ^{Fe} _{Сум} | T, °C | X ^{Fe} _{Орх} | X ^{Fe} _{Сум} |
| 100 | 800 | 0,011 | 0,010 | 720 | 0,458 | 0,428 | 700 | 0,500 | 0,466 | 680 | 0,532 | 0,493 | 620 | 0,792 | 0,602 |
| | 780 | 0,067 | 0,064 | 700 | 0,699 | 0,615 | | 0,256 | 0,282 | 660 | 0,792 | 0,666 | | 0,106 | 0,219 |
| | 760 | 0,211 | 0,200 | 680 | 0,826 | 0,715 | 690 | 0,658 | 0,579 | | 0,191 | 0,252 | 600 | 0,914 | 0,697 |
| | 740 | 0,446 | 0,410 | 660 | 0,904 | 0,786 | 640 | 0,751 | 0,647 | 640 | 0,077 | 0,156 | | 0,038 | 0,144 |
| | 720 | 0,646 | 0,578 | 640 | 0,953 | 0,843 | 680 | 0,139 | 0,184 | 620 | 0,030 | 0,097 | 580 | 0,970 | 0,777 |
| | 700 | 0,780 | 0,687 | | | | 660 | 0,867 | 0,739 | | | | | | |
| 300 | 800 | 0,452 | 0,411 | 780 | 0,200 | 0,183 | 720 | 0,500 | 0,469 | 700 | 0,405 | 0,405 | 660 | 0,646 | 0,571 |
| | 780 | 0,527 | 0,484 | 770 | 0,327 | 0,304 | | 0,206 | 0,226 | 690 | 0,595 | 0,542 | | 0,297 | 0,365 |
| | 760 | 0,626 | 0,577 | 760 | 0,400 | 0,372 | 710 | 0,633 | 0,573 | 680 | 0,717 | 0,628 | 640 | 0,846 | 0,702 |
| | 740 | 0,728 | 0,669 | 740 | 0,574 | 0,527 | | 0,721 | 0,642 | | 0,180 | 0,243 | | 0,133 | 0,253 |
| | 720 | 0,812 | 0,742 | 720 | 0,719 | 0,651 | 700 | 0,105 | 0,141 | 660 | 0,851 | 0,728 | 620 | 0,932 | 0,780 |
| | 700 | 0,876 | 0,797 | 700 | 0,821 | 0,735 | | 0,836 | 0,732 | | 0,095 | 0,173 | | 0,063 | 0,190 |
| | | | | 680 | 0,890 | 0,795 | 680 | 0,063 | 0,104 | 640 | 0,926 | 0,797 | 600 | 0,975 | 0,849 |
| | | | | 660 | 0,939 | 0,843 | 660 | 0,909 | 0,796 | | 0,049 | 0,126 | | 0,027 | 0,136 |
| | | | | 640 | 0,971 | 0,890 | 640 | 0,035 | 0,076 | 620 | 0,022 | 0,086 | | | |
| | | | | | | | | 0,954 | 0,850 | | | | | | |
| | | | | | | | 0,016 | 0,048 | | | | | | | |
| 500 | 800 | 0,547 | 0,512 | 780 | 0,352 | 0,331 | 720 | 0,599 | 0,556 | 680 | 0,741 | 0,653 | 660 | 0,664 | 0,590 |
| | 780 | 0,631 | 0,595 | 770 | 0,420 | 0,395 | | 0,191 | 0,218 | | 0,196 | 0,264 | | 0,313 | 0,383 |
| | 760 | 0,723 | 0,682 | 760 | 0,502 | 0,471 | 700 | 0,754 | 0,677 | 660 | 0,864 | 0,747 | 640 | 0,855 | 0,716 |
| | 740 | 0,802 | 0,752 | 750 | 0,586 | 0,548 | | 0,127 | 0,170 | | 0,108 | 0,195 | | 0,143 | 0,271 |
| | 720 | 0,873 | 0,822 | 740 | 0,662 | 0,615 | 680 | 0,855 | 0,758 | 640 | 0,932 | 0,812 | 620 | 0,937 | 0,793 |
| | 700 | 0,909 | 0,849 | 720 | 0,779 | 0,715 | | 0,080 | 0,131 | | 0,058 | 0,149 | | 0,070 | 0,208 |
| | | | | 700 | 0,848 | 0,770 | | 0,919 | 0,817 | 620 | 0,972 | 0,870 | 600 | 0,977 | 0,857 |
| | | | | 680 | 0,907 | 0,821 | 660 | 0,048 | 0,102 | | 0,028 | 0,108 | | 0,032 | 0,160 |
| | | | | 660 | 0,948 | 0,865 | | 0,961 | 0,867 | 600 | 0,011 | 0,070 | | | |
| | | | | 640 | 0,977 | 0,908 | 640 | 0,025 | 0,074 | | | | | | |
| 700 | 800 | 0,551 | 0,525 | 760 | 0,436 | 0,422 | 720 | 0,539 | 0,517 | 680 | 0,727 | 0,649 | 660 | 0,616 | 0,568 |
| | 780 | 0,647 | 0,620 | 750 | 0,585 | 0,547 | | 0,330 | 0,350 | | 0,251 | 0,321 | | 0,395 | 0,442 |
| | 760 | 0,744 | 0,711 | 740 | 0,653 | 0,615 | 700 | 0,746 | 0,678 | 660 | 0,860 | 0,749 | 640 | 0,848 | 0,715 |
| | 740 | 0,816 | 0,774 | 720 | 0,779 | 0,722 | | 0,189 | 0,241 | | 0,138 | 0,239 | | 0,171 | 0,306 |
| | 720 | 0,870 | 0,819 | 700 | 0,850 | 0,779 | 680 | 0,854 | 0,763 | 640 | 0,931 | 0,815 | 620 | 0,935 | 0,794 |
| | 700 | 0,906 | 0,845 | 680 | 0,908 | 0,828 | | 0,117 | 0,186 | | 0,077 | 0,187 | | 0,085 | 0,239 |
| | | | | 660 | 0,949 | 0,871 | 660 | 0,919 | 0,821 | 620 | 0,972 | 0,873 | 600 | 0,976 | 0,859 |
| | | | | 640 | 0,977 | 0,912 | | 0,072 | 0,148 | | 0,039 | 0,144 | | 0,040 | 0,189 |
| | | | | | | | 640 | 0,961 | 0,871 | 600 | 0,017 | 0,105 | | | |
| | | | | | | | | 0,041 | 0,116 | | | | | | |
| 900 | 800 | 0,258 | 0,253 | 720 | 0,687 | 0,646 | 700 | 0,683 | 0,634 | 680 | 0,645 | 0,598 | 640 | 0,822 | 0,698 |
| | 780 | 0,384 | 0,377 | | 0,283 | 0,299 | | 0,309 | 0,356 | | 0,377 | 0,424 | | 0,222 | 0,357 |
| | 760 | 0,599 | 0,579 | 700 | 0,826 | 0,759 | 680 | 0,829 | 0,744 | 660 | 0,837 | 0,731 | 620 | 0,924 | 0,782 |
| | 740 | 0,740 | 0,704 | | 0,158 | 0,216 | | 0,181 | 0,264 | | 0,191 | 0,301 | | 0,111 | 0,282 |
| | 720 | 0,825 | 0,775 | 680 | 0,894 | 0,815 | 660 | 0,907 | 0,808 | 640 | 0,920 | 0,803 | 600 | 0,974 | 0,854 |
| | 700 | 0,892 | 0,832 | | 0,108 | 0,179 | | 0,112 | 0,212 | | 0,108 | 0,239 | | 0,052 | 0,223 |
| | 680 | 0,932 | 0,866 | 660 | 0,941 | 0,860 | 640 | 0,954 | 0,860 | 620 | 0,966 | 0,862 | | | |
| | 660 | 0,962 | 0,899 | | 0,071 | 0,150 | | 0,066 | 0,172 | | 0,057 | 0,192 | | | |
| | | | | 640 | 0,972 | 0,902 | 620 | 0,983 | 0,912 | 600 | 0,026 | 0,145 | | | |
| | | | | | 0,042 | 0,123 | | 0,035 | 0,137 | | | | | | |
| | | | 620 | 0,022 | 0,094 | 600 | 0,014 | 0,094 | | | | | | | |

Таблица 5

Составы сосуществующих минералов в ассоциации $Cum + Ol + Opx$

| $\frac{P_{H_2O}}{P_{обш}}$ | T, °C | P _{общ} = 100 МПа | | | P _{общ} = 300 МПа | | |
|----------------------------|-------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | X ^{Fe} _{Ol} | X ^{Fe} _{Opx} | X ^{Fe} _{Cum} | X ^{Fe} _{Ol} | X ^{Fe} _{Opx} | X ^{Fe} _{Cum} |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | 740 | | | | 0,809 | 0,660 | 0,605 |
| | 730 | | | | 0,897 | 0,789 | 0,725 |
| | 720 | 0,688 | 0,527 | 0,481 | 0,314 | 0,266 | 0,272 |
| | 710 | 0,877 | 0,754 | 0,669 | 0,929 | 0,846 | 0,780 |
| | 700 | 0,313 | 0,261 | 0,278 | 0,206 | 0,187 | 0,209 |
| | 650 | 0,920 | 0,828 | 0,735 | 0,948 | 0,884 | 0,815 |
| | 600 | 0,195 | 0,175 | 0,210 | 0,153 | 0,143 | 0,174 |
| | 580 | 0,042 | 0,039 | 0,090 | 0,961 | 0,911 | 0,842 |
| | 600 | 0,00041 | 0,00035 | 0,0023 | 0,120 | 0,114 | 0,151 |
| | 550 | | | | 0,0403 | 0,0374 | 0,0899 |
| 0,8 | 720 | | | | 0,815 | 0,663 | 0,600 |
| | 710 | | | | 0,636 | 0,480 | 0,453 |
| | 700 | 0,857 | 0,720 | 0,633 | 0,899 | 0,791 | 0,711 |
| | 690 | 0,455 | 0,348 | 0,356 | 0,390 | 0,309 | 0,325 |
| | 680 | 0,275 | 0,229 | 0,270 | 0,931 | 0,850 | 0,765 |
| | 650 | 0,185 | 0,163 | 0,220 | 0,263 | 0,223 | 0,261 |
| | 600 | 0,071 | 0,065 | 0,137 | 0,192 | 0,169 | 0,221 |
| | 600 | 0,0075 | 0,0064 | 0,0382 | 0,146 | 0,132 | 0,193 |
| | 550 | | | | 0,068 | 0,062 | 0,136 |
| | | | | | 0,0104 | 0,0087 | 0,0525 |
| 0,6 | 700 | | | | 0,627 | 0,464 | 0,448 |
| | 690 | | | | 0,908 | 0,803 | 0,707 |
| | 680 | 0,645 | 0,476 | 0,453 | 0,411 | 0,314 | 0,346 |
| | 670 | 0,899 | 0,787 | 0,678 | 0,937 | 0,861 | 0,758 |
| | 650 | 0,378 | 0,291 | 0,332 | 0,283 | 0,229 | 0,289 |
| | 640 | 0,934 | 0,854 | 0,735 | 0,956 | 0,900 | 0,795 |
| | 630 | 0,245 | 0,202 | 0,271 | 0,204 | 0,172 | 0,249 |
| | 620 | 0,969 | 0,930 | 0,811 | 0,979 | 0,950 | 0,853 |
| | 650 | 0,121 | 0,106 | 0,198 | 0,114 | 0,099 | 0,194 |
| | 600 | 0,0180 | 0,0152 | 0,0811 | 0,0210 | 0,0175 | 0,0940 |
| 0,4 | 680 | | | | 0,840 | 0,686 | 0,604 |
| | 670 | 0,862 | 0,720 | 0,617 | 0,662 | 0,482 | 0,469 |
| | 650 | 0,563 | 0,403 | 0,417 | 0,913 | 0,810 | 0,697 |
| | 640 | 0,948 | 0,882 | 0,745 | 0,438 | 0,321 | 0,371 |
| | 630 | 0,230 | 0,185 | 0,283 | 0,961 | 0,910 | 0,787 |
| | 620 | 0,965 | 0,920 | 0,785 | 0,209 | 0,170 | 0,275 |
| | 610 | 0,158 | 0,132 | 0,245 | 0,974 | 0,939 | 0,820 |
| | 600 | 0,0781 | 0,0663 | 0,187 | 0,151 | 0,125 | 0,244 |
| | 580 | 0,0360 | 0,0299 | 0,136 | 0,0797 | 0,0669 | 0,193 |
| | 550 | 0,0125 | 0,010 | 0,0814 | 0,0392 | 0,0321 | 0,147 |
| | | | | 0,0156 | 0,0122 | 0,0984 | |

| $P_{\text{общ}} = 500 \text{ МПа}$ | | | $P_{\text{общ}} = 700 \text{ МПа}$ | | | $P_{\text{общ}} = 900 \text{ МПа}$ | | |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $X_{\text{OI}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{Opx}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{Cum}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{OI}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{Opx}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{Cum}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{OI}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{Opx}}^{\text{Fe}}$ | $X_{\text{Cum}}^{\text{Fe}}$ |
| 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 0,926 | 0,840 | 0,787 | 0,895 | 0,782 | 0,732 | | | |
| | | | 0,716 | 0,549 | 0,524 | | | |
| 0,947 | 0,881 | 0,826 | 0,935 | 0,855 | 0,801 | | | |
| 0,305 | 0,255 | 0,278 | 0,553 | 0,413 | 0,418 | | | |
| 0,960 | 0,909 | 0,853 | 0,953 | 0,893 | 0,837 | 0,890 | 0,769 | 0,712 |
| 0,226 | 0,198 | 0,234 | 0,421 | 0,324 | 0,352 | 0,753 | 0,576 | 0,554 |
| 0,966 | 0,921 | 0,860 | 0,961 | 0,910 | 0,850 | 0,941 | 0,865 | 0,800 |
| 0,198 | 0,175 | 0,222 | 0,345 | 0,272 | 0,318 | 0,578 | 0,419 | 0,441 |
| 0,064 | 0,058 | 0,113 | 0,103 | 0,089 | 0,190 | 0,170 | 0,138 | 0,261 |
| 0,012 | 0,010 | 0,063 | 0,025 | 0,020 | 0,112 | 0,0418 | 0,0332 | 0,1641 |
| | | | | | | 0,0193 | 0,0147 | 0,1233 |
| | | | | | | 0,0018 | 0,0012 | 0,0302 |
| 0,854 | 0,716 | 0,655 | | | | | | |
| 0,916 | 0,820 | 0,748 | 0,885 | 0,762 | 0,698 | | | |
| 0,469 | 0,356 | 0,370 | 0,691 | 0,517 | 0,501 | | | |
| 0,936 | 0,857 | 0,779 | 0,923 | 0,830 | 0,757 | | | |
| 0,371 | 0,291 | 0,327 | 0,556 | 0,406 | 0,423 | 0,823 | 0,662 | 0,615 |
| 0,272 | 0,223 | 0,279 | 0,419 | 0,314 | 0,362 | 0,640 | 0,460 | 0,475 |
| 0,205 | 0,174 | 0,244 | 0,315 | 0,246 | 0,318 | 0,504 | 0,359 | 0,412 |
| 0,095 | 0,084 | 0,176 | 0,142 | 0,119 | 0,232 | 0,224 | 0,175 | 0,300 |
| 0,0205 | 0,0169 | 0,0944 | 0,0342 | 0,0276 | 0,1406 | 0,0530 | 0,0418 | 0,1899 |
| | | | | | | 0,0038 | 0,0026 | 0,0586 |
| 0,754 | 0,579 | 0,539 | | | | | | |
| 0,909 | 0,803 | 0,714 | 0,880 | 0,750 | 0,673 | | | |
| 0,514 | 0,376 | 0,400 | 0,688 | 0,504 | 0,496 | | | |
| 0,939 | 0,863 | 0,767 | 0,929 | 0,841 | 0,748 | | | |
| 0,365 | 0,279 | 0,337 | 0,515 | 0,368 | 0,410 | 0,730 | 0,537 | 0,528 |
| 0,958 | 0,903 | 0,804 | 0,952 | 0,889 | 0,792 | | | |
| 0,264 | 0,212 | 0,293 | 0,379 | 0,281 | 0,357 | 0,567 | 0,394 | 0,443 |
| 0,980 | 0,952 | 0,861 | | | | | | |
| 0,147 | 0,124 | 0,232 | 0,208 | 0,166 | 0,285 | 0,319 | 0,233 | 0,352 |
| 0,0324 | 0,0264 | 0,1325 | 0,0481 | 0,0384 | 0,1754 | 0,0699 | 0,0543 | 0,2216 |
| | | | | | | 0,0343 | 0,0258 | 0,178 |
| | | | 0,0020 | 0,0014 | 0,0333 | 0,0069 | 0,0047 | 0,0919 |
| 0,787 | 0,609 | 0,558 | | | | | | |
| 0,787 | 0,609 | 0,558 | | | | | | |
| 0,912 | 0,807 | 0,700 | 0,888 | 0,760 | 0,668 | | | |
| 0,523 | 0,370 | 0,412 | 0,670 | 0,477 | 0,486 | | | |
| 0,962 | 0,911 | 0,793 | 0,957 | 0,899 | 0,782 | 0,943 | 0,866 | 0,749 |
| 0,258 | 0,200 | 0,310 | 0,352 | 0,254 | 0,361 | 0,513 | 0,345 | 0,429 |
| 0,974 | 0,940 | 0,826 | 0,971 | 0,932 | 0,817 | 0,963 | 0,912 | 0,791 |
| 0,186 | 0,149 | 0,276 | 0,253 | 0,190 | 0,323 | 0,373 | 0,258 | 0,383 |
| 0,0994 | 0,0812 | 0,223 | 0,134 | 0,105 | 0,265 | 0,194 | 0,144 | 0,318 |
| 0,0528 | 0,0425 | 0,182 | 0,0721 | 0,0564 | 0,221 | 0,0993 | 0,0753 | 0,264 |
| 0,0234 | 0,0181 | 0,134 | 0,0342 | 0,0260 | 0,174 | 0,0493 | 0,0366 | 0,217 |
| 0,0021 | 0,0015 | 0,0328 | 0,0061 | 0,0043 | 0,0829 | 0,0118 | 0,0082 | 0,134 |

Таблица 5 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,2 | 650 | 0,844 | 0,684 | 0,584 | 0,895 | 0,772 | 0,650 |
| | | 0,669 | 0,470 | 0,469 | 0,568 | 0,389 | 0,432 |
| | 640 | 0,920 | 0,823 | 0,676 | 0,937 | 0,858 | 0,714 |
| | | 0,413 | 0,291 | 0,377 | 0,373 | 0,266 | 0,368 |
| | 630 | 0,951 | 0,887 | 0,730 | 0,960 | 0,907 | 0,759 |
| | | 0,261 | 0,197 | 0,324 | 0,249 | 0,187 | 0,323 |
| | 620 | 0,969 | 0,928 | 0,772 | 0,974 | 0,940 | 0,798 |
| | | 0,173 | 0,136 | 0,284 | 0,171 | 0,133 | 0,287 |
| | 600 | 0,0794 | 0,0637 | 0,220 | 0,0826 | 0,0655 | 0,2290 |
| | 580 | 0,0337 | 0,0264 | 0,163 | | | |
| 550 | 0,0039 | 0,0028 | 0,0535 | 0,0060 | 0,0043 | 0,0777 | |

Таблица 6

Составы сосуществующих $O1$ и Orx в ассоциации $O1 + Orx + O$

| $T, ^\circ C$ | $P_{общ} = 100 \text{ МПа}$ | | $P_{общ} = 300 \text{ МПа}$ | | $P_{общ} = 500 \text{ МПа}$ | | $P_{общ} = 700 \text{ МПа}$ | | $P_{общ} = 900 \text{ МПа}$ | |
|---------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|
| | X_{O1}^{Fe} | X_{Orx}^{Fe} | X_{O1}^{Fe} | X_{Orx}^{Fe} | X_{O1}^{Fe} | X_{Orx}^{Fe} | X_{O1}^{Fe} | X_{Orx}^{Fe} | X_{O1}^{Fe} | X_{Orx}^{Fe} |
| 900 | 0,789 | 0,666 | 0,844 | 0,728 | 0,888 | 0,786 | 0,924 | 0,844 | 0,955 | 0,901 |
| 850 | 0,801 | 0,672 | 0,854 | 0,736 | 0,897 | 0,798 | 0,933 | 0,859 | 0,964 | 0,918 |
| 800 | 0,812 | 0,678 | 0,864 | 0,746 | 0,907 | 0,811 | 0,943 | 0,874 | 0,972 | 0,936 |
| 750 | 0,824 | 0,684 | 0,875 | 0,755 | 0,917 | 0,824 | 0,952 | 0,891 | 0,978 | 0,947 |
| 700 | 0,836 | 0,688 | 0,885 | 0,764 | 0,926 | 0,838 | 0,956 | 0,899 | 0,983 | 0,959 |
| 650 | 0,849 | 0,691 | 0,896 | 0,773 | 0,930 | 0,841 | 0,960 | 0,907 | 0,988 | 0,972 |

Таблица 7

Содержание (в %) и составы сосуществующих минералов в железистой формации района Ганьон (Канада), по данным [23]

| № обр. | X_{Orx}^{Fe} | X_{Cum}^{Fe*} | Минералы, % | | | | ΔT_{max} | $T, ^\circ C^{**}$ | $lg f_{O_2}, \text{ бар}$ |
|--------|----------------|-----------------|-------------|-------|------|-----|------------------|--------------------|---------------------------|
| | | | Orx | Cum | Mt | O | | | |
| 192 | 0,678 | 0,616 | 10 | 2 | < 1 | 80 | 655-755 | 680/665 | < -14,968 |
| 207 | 0,682 | 0,634 | 30 | 25 | < 1 | 5 | 655-775 | 725/705 | < -14,980 |
| 188 | 0,648 | 0,580 | 25 | 19 | 1 | 20 | 655-760 | | < -14,871 |
| 227 | 0,559 | 0,458 | 5 | 5 | | 50 | 660-780 | | |
| 264 | 0,574 | 0,470 | 6 | 2 | < 1 | 50 | 660-780 | | < -14,615 |
| 278 | 0,606 | 0,591 | 10 | 4 | | 78 | 660-760 | 765/740 | |
| 171 | 0,728 | 0,680 | 80 | < 1 | 3 | 10 | > 650 | 730/695 | -15,122 |
| 182 | 0,700 | | 80 | 1 | 4 | 1 | > 650 | | -15,036 |
| 189 | 0,419 | | 10 | < 1 | 10 | 50 | > 660 | | -13,959 |
| 193 | 0,563 | | 10 | 1 | 4 | 75 | > 660 | | -14,575 |
| 224 | 0,361 | | 18 | | 30 | 50 | > 655 | | -13,645 |
| 232 | 0,685 | | 30 | | 2 | 60 | > 655 | | -14,990 |
| 245 | 0,632 | | 10 | | 20 | 65 | > 655 | | -14,818 |
| 259 | 0,519 | | 8 | | 15 | 50 | > 660 | | -14,405 |
| 260 | 0,579 | | 9 | | 10 | 80 | > 660 | | -14,623 |
| 274 | 0,165 | | 3 | | 7 | 50 | > 640 | | -11,909 |
| 277 | 0,430 | | 8 | | 50 | 50 | > 660 | | -14,013 |
| 170 | 0,649 | | 65 | 5 | 5 | 10 | 655-780 | | |
| 180 | 0,651 | 0,578 | 20 | 7 | 3 | 10 | 660-785 | | -14,881 |
| 187 | 0,667 | 0,579 | 25 | 10 | 5 | 10 | 660-775 | | -14,933 |
| 196 | 0,549 | 0,541 | 15 | 5 | 4 | 40 | 660-800 | | -14,522 |
| 205 | 0,572 | 0,507 | 4 | 4 | 15 | 65 | 660-790 | | -14,608 |
| 254 | 0,533 | 0,477 | 10 | 5 | 10 | 50 | 665-805 | | -14,461 |
| 198 | | 0,500 | | 15 | 10 | 75 | > 800 | | |
| 240 | | 0,503 | < 1 | 3 | 15 | 70 | > 800 | | |
| 269 | | 0,432 | | 8 | 8 | 30 | > 820 | | |

* $X^{Fe} = Fe / (Fe + Mg + Mn + Ca)$.** В числителе — для $P = 700 \text{ МПа}$, в знаменателе — для $P = 1000 \text{ МПа}$.

| 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 0,890 | 0,760 | 0,647 | 0,811 | 0,624 | 0,571 | | | |
| 0,937 | 0,855 | 0,717 | 0,926 | 0,830 | 0,700 | 0,888 | 0,750 | 0,647 |
| 0,439 | 0,300 | 0,397 | 0,558 | 0,369 | 0,444 | 0,730 | 0,509 | 0,520 |
| 0,960 | 0,907 | 0,763 | 0,955 | 0,894 | 0,752 | 0,941 | 0,860 | 0,723 |
| 0,295 | 0,213 | 0,350 | 0,386 | 0,262 | 0,391 | 0,539 | 0,345 | 0,447 |
| 0,975 | 0,940 | 0,802 | 0,972 | 0,933 | 0,793 | 0,964 | 0,913 | 0,770 |
| 0,203 | 0,153 | 0,314 | 0,264 | 0,188 | 0,352 | 0,375 | 0,247 | 0,401 |
| 0,102 | 0,079 | 0,259 | 0,131 | 0,098 | 0,293 | 0,174 | 0,124 | 0,331 |
| | | | | | | 0,0840 | 0,0606 | 0,278 |
| 0,0099 | 0,0070 | 0,114 | 0,0153 | 0,0107 | 0,1532 | 0,0230 | 0,0157 | 0,195 |

ны максимально и минимально возможные температуры образования (ΔT_{max}) всех названных ассоциаций с учетом реально допустимого интервала значений $0,2 \leq X_{H_2O} \leq 0,9$ — 1. Из табл. 7 следует, что в общем минимальная температура образования пород не может быть ниже $640-660^\circ C$, а максимальная — выше $750-760^\circ C$ (по наименьшим значениям из полученных). Эта температура была уточнена по температурным зависимостям распределения Fe и Mg между сосуществующими *Cum* и *Orx* для наиболее железистых образцов при $P = 700$ (см. рис. 4,6) и 1000 МПа (см. табл. 3). Разница определений для этих давлений составляет $15-35^\circ C$ и лежит в пределах допустимой ошибки. Среднее значение соответствует $710 \pm 40^\circ C$.

Поскольку в районе не обнаружена эвлизитовая ассоциация, которую можно было бы использовать в качестве геобарометра [13, 18], давление при метаморфизме оценивалось в соответствии с данными [28] для реакции $Kn \rightleftharpoons Sill$ и максимально возможной величиной $P_{общ}$ устойчивости ортопироксена с железистостью $0,4-0,5$ для ассоциации $Orx + Cum + Q$ (см. рис. 8,а). При $T = 710^\circ C$ давление соответствует 1000 ± 150 МПа.

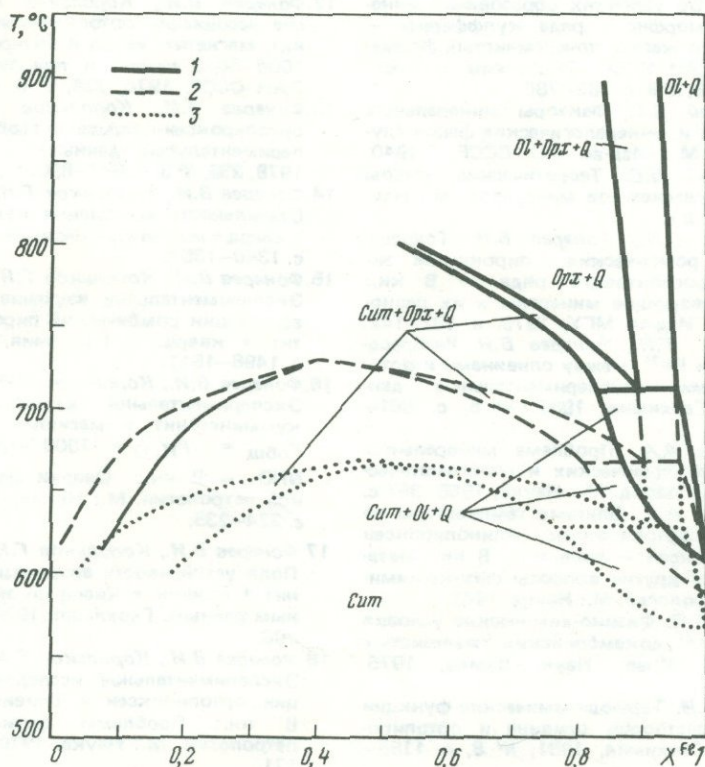


Рис. 10. $T-X$ диаграмма сечения купферит — гронерит для буфера QFM и $P_{общ} = 700$ МПа
 1 — $X_{H_2O} = 1$; 2 — $X_{H_2O} = 0,6$; 3 — $X_{H_2O} = 0,2$

Составы минералов в ассоциации $Cum + Opx + Q$ дают возможность по зависимостям, представленным на рис. 6 и 7, оценить отношение $P_{H_2O}/P_{общ}$. При полученных выше T , $P_{общ}$ это отношение соответствует 0,5–0,7, что хорошо согласуется с присутствием мусковитосодержащих пород в изученном районе. Наконец, особый интерес представляет оценка режима кислорода при метаморфизме рассматриваемых толщ. В табл. 7 представлены значения lgf_{O_2} (бар), рассчитанные по ортопироксен-магнетит-кварцевому геооксметру (10) для $T = 710^\circ C$ и $P_{общ} = 1000$ МПа. Как видно из полученных данных, даже для пространственно и стратиграфически близко расположенных пород фиксируется различная летучесть кислорода. Предельные значения f_{O_2} отличаются больше чем на 3 порядка (обр. 274, 171) и при метаморфизме, по-видимому, не опускались ниже $lgf_{O_2} < -16$ (бар), так как в противном случае можно было бы ожидать появления эвлизитов (см. рис. 5). Представленные данные свидетельствуют об инертном ("локально зависимом") поведении кислорода в процессе метаморфизма железистых пород, на что впервые обратил внимание Д.С. Коржинский [3] и что впоследствии отмечали некоторые исследователи [9, 1 и др.].

Одновременное присутствие в рассматриваемом регионе ассоциаций $Opx + Mt + Q$ и $Cum + Mt + Q$, широкое развитие четырех минеральных ассоциаций $Opx + Cum + Mt + Q$ наряду с полученными значениями T , $P_{общ}$, P_{H_2O} , f_{O_2} указывают на то, что метаморфические преобразования происходили вблизи моновариантного перехода $SPMQ$, но не исключены и регрессивные, более низкотемпературные процессы, сопровождающиеся кристаллизацией куммингтонита за счет ортопироксена. Этим же может быть объяснено появление в отдельных случаях гематита, явно неравновесного с найденным составом ортопироксена (обр. 274, см. рис. 5,б). Однако этот вопрос требует специальных геолого-петрографических исследований.

Итак, рассмотренный пример показывает широкие возможности применения полученных в данной работе данных, которые аналогичным образом могут быть использованы и для других районов развития метаморфических пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горяинов П.М. Геология и генезис железисто-кремнистых формаций Кольского полуострова. Л.: Наука, 1976. 146 с.
2. Евтехов В.Д., Кондратьев Д.Н., Романюк Е.М. Об условиях образования минералов изоморфного ряда купферита — грионерита в железисто-кремнистых формациях. — ДАН УССР. Геол., хим. и биол. науки, 1978, № 9, с. 783–786.
3. Коржинский Д.С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. М.: Изд-во АН СССР, 1940.
4. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 278 с.
5. Корольков Г.Я., Фонарев В.И. Твердые растворы ромбических пироксенов эвстатит-ферросилитового ряда. — В кн.: Породообразующие минералы и их равновесия. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 132–142.
6. Корольков Г.Я., Фонарев В.И. Распределение Mg и Fe^{2+} между оливинами и ортопироксенами (экспериментальные данные). — Геохимия, 1980, № 5, с. 661–670.
7. Маракушев А.А. Проблема минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965. 367 с.
8. Маракушев А.А. Влияние температуры на равновесия ортопироксен — клинопироксен и ортопироксен — оливин. — В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1968.
9. Мельник Ю.П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. Киев: Наук. думка, 1973. 287 с.
10. Фонарев В.И. Термодинамические функции твердых растворов оливина и ортопироксена. — Геохимия, 1981, № 8, с. 1186–1199.
11. Фонарев В.И. Термодинамические функции куммингтонитовых твердых растворов. — Геохимия, 1981, № 9, с. 1294–1304.
12. Фонарев В.И., Корольков Г.Я. Равновесие ассоциации ортопироксен, куммингтонит, магнетит, кварц в интервале давлений 1000–5000 кг/см² и при буфере NNO. — ДАН СССР, 1976, 228, № 6, с. 1441–1444.
13. Фонарев В.И., Корольков Г.Я. Оливин-ортопироксен-кварцевый геобарометр (экспериментальные данные) — ДАН СССР, 1978, 238, № 3, с. 687–690.
14. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Стабильность ассоциации куммингтонит + кварц + магнетит. — Геохимия, 1976, № 9, с. 1340–1353.
15. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Экспериментальное изучение стабильности ассоциации ромбический пироксен + магнетит + кварц. — Геохимия, 1976, № 10, с. 1498–1511.
16. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Экспериментальное изучение ассоциации куммингтонит + магнетит + кварц при $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000$ кг/см² и буфере NNO. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. VI, с. 224–235.
17. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Поля устойчивости ассоциации куммингтонит + оливин + кварц по экспериментальным данным. Геохимия, 1979, № 7, с. 984–996.
18. Фонарев В.И., Корольков Г.Я., Докина Т.Н. Экспериментальное исследование ассоциации ортопироксен + оливин + кварц. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. 1, с. 159–171.

19. *Фонарев В.И., Аранович Л.Я., Суриков В.В., Копылов П.Н.* Комплексная методика и программа расчета равновесий с минералами переменного состава. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VII, с. 188–203.
20. *Bohlen S.R., Essene E.J.* Reinvestigation and application of olivine-quartz-orthopyroxene barometry. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1980, 47, p. 1–10.
21. *Bowen N.L., Schairer S.F.* The system MgO—FeO—SiO₂. — *Amer. J. Sci.*, 1935, 29, p. 151–217.
22. *Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F.* Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10000 bars. — *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1968, 132, p. 96.
23. *Butler P.* Mineral compositions and equilibria in the metamorphosed iron formation of the Gagnon Region, Quebec, Canada. — *J. Petrol.*, 1969, 10, pt 1, p. 56–101.
24. *Fonarev V.I., Koralkov G.Ja.* The assemblage orthopyroxene + cummingtonite + quartz. The low-temperature stability limit. — *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1980, 73, p. 413–420.
25. *Forbes W.C.* Stability relations of grunerite, Fe₃Si₃O₁₀(OH)₂. — *Amer. J. Sci.*, 1977, 277, p. 735–749.
26. *Grover J.E., Orville P.M.* The partitioning of cations between coexisting single and multi-site phases with application to the assemblages: Orthopyroxene — clinopyroxene and orthopyroxene — olivine. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, 33, p. 205–226.
27. *Guggenheim E.A.* The theoretical basis of Raoult's law. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, N 189, p. 151–159.
28. *Holdaway M.J.* Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. — *Amer. J. Sci.*, 1971, 271, p. 97–131.
29. *Larimer J.W.* Experimental studies on the system Fe—MgO—SiO₂—O₂ and their bearing on the petrology of chondritic meteorites. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1968, 32, p. 1187–1207.
30. *Popp R.K., Gilbert M.C., Craig J.R.* Stability of Fe—Mg amphiboles with respect to oxygen fugacity. — *Amer. Mineral.*, 1977, 62, N 1/2, p. 1–12.
31. *Ramberg H., Devore G.* The distribution of Fe⁺ and Mg⁺ in coexisting olivine and pyroxenes. — *J. Geol.*, 1951, 59, p. 193–210.
32. *Saxena S.K.* Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. Heidelberg; New York: Springer-Verl., 1973, 204 p.
33. *Smith D.* Stability of iron-rich orthopyroxene—olivine—quartz. — *Amer. J. Sci.*, 1977, 271, N 4, p. 370–382.
34. *Speidel D.H., Osborn E.F.* Element distribution among co-existing phases in the system Mg—FeO—Fe₂O₃—SiO₂ as a function of temperature and oxygen fugacity. — *Amer. Mineral.*, 1967, 52, p. 1139–1152.

А.С. ЧЕХМИР, М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В КИСЛЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ P - T - X_{H_2O} ПАРАМЕТРАХ

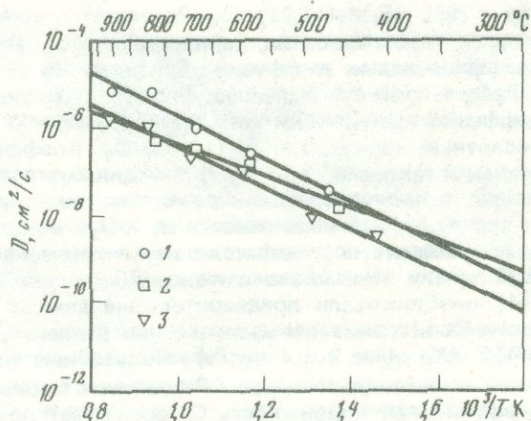
В последнее время, когда при описании различных геологических процессов все чаще стали пользоваться "числом и мерой", появилась потребность в экспериментальных работах, дающих конкретные значения необходимых физических и химических констант. В частности, рассматривая процессы массообмена, значение и распространенность которых трудно переоценить, необходимо знать такие величины, как коэффициенты диффузии главных петрогенных окислов, рудных элементов, компонентов флюида. При рассмотрении процессов взаимодействия магматического расплава с вмещающими породами, растворения ксенолитов, смешения магм контрастных составов возникает вопрос, в какой форме происходит растворение того или иного минерала (породы) и с какой скоростью. Поэтому становится понятным интерес экспериментаторов многих стран, проявляемый к изучению диффузионных процессов как процессов, лимитирующих кинетику растворения минералов, кристаллизации фаз, массообмена между флюидной фазой и расплавом. Несколько лет назад в ИЭМ АН СССР был начат цикл исследований, имеющих целью получение основных диффузионных констант в расплавах при условиях, близких к природным.

Все известные на сегодняшний день экспериментальные работы по изучению диффузионных процессов в силикатных расплавах и стеклах можно условно разбить на три группы. К первой относятся работы, проведенные до 70-х годов и касающиеся в основном шлаковых и стекольных систем. Хотя результаты этих работ непосредственно неприменимы к геологическим объектам и условиям, тем не менее они дают ряд весьма интересных данных и закономерностей. Подробный обзор и анализ этих исследований приведен в работе М.Б. Эпельбаума [6], поэтому мы не будем здесь на них останавливаться. С начала 70-х годов появляются первые работы по экспериментальному изучению транспортных процессов в стеклах и расплавах, близких по составу к геологическим, проведенные при атмосферном давлении. К таким работам следует отнести исследование А. Джамбона с сотрудниками [14, 13], Дж. Мэдфорда [18], А. Хофманна и М. Магаритца [12, 16]. Эти работы будут рассмотрены ниже. Наконец, третья группа работ — эксперименты в магматических расплавах или их моделях при высоких давлениях и в присутствии флюидной фазы, главным образом H_2O . К этой группе относятся наши работы [1, 5, 8, 9], появившиеся в последние годы статьи Б. Уотсона [20, 19] и работа А. Джамбона [15].

Диффузия ионов в стеклах и расплавах при 1 атм. Объектом изучения французских исследователей [13] была выбрана диффузия ионов щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) в стеклах альбитового и ортоклазового составов при атмосферном давлении и в температурном интервале 300–1000°С. Эксперименты проводили с использованием радиоактивных изотопов. Установлено, что абсолютные значения коэффициентов диффузии лежат в интервале от 10^{-6} до 10^{-12} см²/с, причем подвижность падает в ряду Na–K–Rb–Cs в следующей пропорции: при $T = 700^\circ\text{C}$ в стекле альбита $D_{Na}/D_K/D_{Rb}/D_{Cs} = 10^7/10^5/10^3/1$, что объясняется различием в размерах диффундирующих частиц. Влияние диффузионной среды на подвижность ионов, по приведенным в работе данным, не однозначно. Так, например, для Na^+ при 640°С $D_{Na}^{Ab}/D_{Na}^{Or} = 1,5 \cdot 10^1$, в случае же диффузии Rb при различных температурах это отношение уже равно 10^{-1} – 10^{-2} , подвижность Cs в ортоклазовом стекле систематически выше на 1–2 порядка, а в случае K^+ это превышение крайне незначительно. Не дает ответа на этот вопрос и другая работа этих же авторов [14], в которой рассмотрена диффузия Li в стеклах альбитового, ортоклазового и обсидианового составов. Разница в диффузионной подвижности в перечисленных стеклах во всем температурном интервале не превышает 1 порядка, и если D_{Li}^{Ab} всегда несколько выше D_{Li}^{Or} , то в ортоклазовом стекле коэффициент диффузии Li меняется от максимальных по сравнению с другими стеклами значений при низких температурах до

Р и с. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии Li в стеклах альбита, ортоклаза и обсидиана, по [14]

1 — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; 2 — KAlSi_3O_8 ; 3 — обсидиан



минимальных — при высоких. Другими словами, энергия активации диффузии Li в стеклах ортоклазового состава минимальна — 17,2 ккал/моль, тогда как в альбите и обсидиане — 23,0 и 22,0 соответственно (рис. 1).

Другая интересная серия работ проводилась в Институте Карнеги А. Хофманом и М. Магаритцем [12] и заключалась в измерении коэффициентов диффузии Ca, Sr, Ba, Co в расплаве оливинового толеита при атмосферном давлении и в температурном интервале от 1260 до 1440°С. Эксперименты проводились с использованием радиоактивных изотопов, и получено, что для всего температурного интервала значения коэффициентов диффузии перечисленных катионов лежат в интервале 10^{-7} – 10^{-6} см²/с, значения энергии активации диффузии — 44–39 ккал/моль. Проведено сравнение данных, полученных в работе [12], с результатами измерения коэффициента диффузии Ca в расплаве муджиерита, проведенного Дж. Мэдфордом [17] в том же интервале температуры. Оказалось, что диффузионная подвижность Ca в расплаве муджиерита приблизительно на 1/2 порядка ниже, чем в оливиновом толеите, А. Хофманн и М. Магаритц объясняют это различие главным образом различными градиентами концентрации Ca, под воздействием которых проходил диффузионный перенос, и различным химическим составом диффузионных сред.

Другая работа этих же авторов заключалась в измерении коэффициентов Sr, Ba и Na в природном обсидиане при температуре 650–950°С и в сравнении полученных результатов с упомянутыми выше работами А. Джамбона и Ж. Каррона [13]. Это сравнение показывает, что диффузионная подвижность катионов в расплаве в значительной степени зависит от ионного радиуса частицы, причем эта зависимость сильнее для одновалентных ионов по сравнению с двухвалентными. Исходя из полученных данных, сделан однозначный вывод о ничтожной роли молекулярной диффузии в крупномасштабных геологических процессах, таких как дифференциация, гомогенизация или выравнивание состава крупных магматических камер. Однако, с другой стороны, она играет решающую роль в маломасштабных процессах, таких как, например, установление локальных равновесий в плавящихся породах, взаимодействие магмы с вмещающими породами и т.д.

Эксперименты при высоких P – T параметрах. Систематические исследования подвижности компонентов в магматическом расплаве в присутствии H_2O проводились в ИЭМ АН СССР с 1974 г. Первый этап этих исследований заключался в получении коэффициентов диффузии главных петрогенных окислов и некоторых компонентов флюида в водно-альбитовом расплаве при фиксированном содержании воды (1,7 вес.%) и небольших перегревах (30–100°С). Подробно результаты этого этапа работы изложены в [5, 8, 9], а здесь мы отметим лишь основные моменты. Установлено, что: 1) диффузионная подвижность того или иного компонента расплава определяется его структурным положением в расплаве, а именно $R_2\text{O}/\text{RO}/\text{SiO}_2 = 10^4/10^2/1$; 2) абсолютные значения коэффициентов диффузии даже наиболее подвижных компонентов расплава (H_2O , Na_2O , K_2O) указывают на крайне незначительную роль одной лишь молекулярной диффузии в процессах выравнивания составов магматических расплавов при указанных параметрах их существования, а различие в подвижностях воды и щелочей, с одной стороны, и решеткообразователей — с другой, вероятно, не может обеспечить регулирование режима вполне подвижных компонентов (ВПК). Кроме того, обнаружены два типа перемещения компонентов растворяющихся минералов — с дифференциацией окислов по подвижностям и без нее ("минальное" или стехиометрическое перемещение) и высказано предположение о возможности экстраполяции значений D_i на различные по составу и P – T – $X_{\text{H}_2\text{O}}$ условиям существования расплавы с использованием линейной зависимости между $\lg D$ и $\lg \eta$.

Кроме того, изучались коэффициенты диффузии отдельных компонентов флю-

ида — HCl, HF, P₂O₅, H₂, O₂. Результаты показывают, что летучие, не принимающие участия в образовании каркаса расплава (HCl, HF), перемещаются в расплаве с коэффициентами диффузии, близкими к таковым для катионов-модификаторов, а P₂O₅ — окисел, образующий фосфор-кислородный каркас, имеет коэффициенты диффузии практически того же порядка, что и окислы, образующие алюмокремнекислотный каркас, т.е. Al₂O₃ и SiO₂. Коэффициенты диффузии H₂ и O₂ оказались равными таковым для H₂O, т.е. динамика движения зоны восстановления (окисления) в водосодержащих расплавах лимитируется транспортом H₂O и не зависит от диффузионной подвижности H₂ и O₂.

Зарубежные исследователи изучением диффузионных процессов под давлением H₂O начали заниматься в конце 70-х годов. В 1978 г. А. Джамбон с соавторами [14] опубликовали предварительные данные по изучению диффузионной подвижности Cs в гранитном расплаве при давлении 3 кбар в интервале температур 750–900°С (X_{H₂O} = 2 и 1 вес.%). Полученные значения D_{Cs} сравниваются с аналогичными в безводных средах. Результаты проведенных экспериментов показали, что диффузионная подвижность Cs возрастает по сравнению с безводным стеклом при тех же температурах в 10³–10⁴ раз.

В 1979 г. Б. Уотсон опубликовал две работы, посвященные изучению влияния давления на диффузионную подвижность катионов в расплаве. В первой работе [19] представлены результаты исследования зависимости скорости диффузии Са от общего давления до 30 кбар в отсутствие флюидной фазы и в температурном интервале 1100–1400°С в расплаве состава 29 вес.% Na₂O, 5 вес.% СаО, 10 вес.% Al₂O₃, 56 вес.% SiO₂. В результате проведенных экспериментов автором установлено, что с ростом давления при постоянной температуре D_{Са} уменьшается, причем в большей степени при низких температурах, а с ростом T — всегда возрастает. Суммарное уравнение, описывающее влияние P и T, записывается в виде

$$D_{Ca, T, P} = [0,0025 \exp(-23,107/RT)] \exp[P(0,7297T - 1261,32) RT].$$

Основываясь на полученных данных, Б. Уотсон утверждает, что влияние P на D_{Ca} слишком мало, чтобы как-то изменить кинетические модели процессов в верхней мантии, основанные на значениях D_i, измеренных при 1 атм. Однако, по его мнению, давление способно значительно снизить скорости диффузии крупных ионов, таких как, например, Rb⁺ или SiO₄⁴⁻, в силикатных расплавах.

Другая работа Б. Уотсона [20] посвящена диффузии Cs в водонасыщенном гранитном расплаве. Эксперименты проводились при давлении 2 кбар и в температурном интервале 700–800°С, чему соответствует содержание H₂O в расплаве 6,1–6,3% вес.%. Полученные значения коэффициентов диффузии лежат в пределах 10⁻⁸–10⁻⁹ см²/с, что на 3–4 порядка выше, чем D_{Cs} в "сухом" гранитном стекле при тех же параметрах, а энергия активации диффузии в данном случае ниже в 2,5 раза (20 ккал/моль против 50 ккал/моль). Возрастание диффузионной подвижности Cs в водосодержащем расплаве объясняется деполимеризирующим действием H₂O, вследствие чего возрастает количество атомных позиций, благоприятных для занятия их ионами цезия.

Поскольку эксперименты по измерению коэффициентов диффузии Cs и А. Джамбон и Б. Уотсон провели практически в одном температурном интервале, мы попробовали сравнить их при 800°С. Выявилось противоречие между ними. Так, оказалось, что в расплаве, содержащем 2 вес.% H₂O, D_{Cs} в 2 раза выше, чем в расплаве с 6,1 вес.% H₂O. Заметим здесь же, что вязкость гранитного расплава во втором случае на 2 порядка ниже. Такое несоответствие трудно объяснить даже возможными различиями в химических составах исследуемых гранитных расплавов. Вероятно, имеет место внесение систематической ошибки в ~1,5 порядка одним из авторов.

Проводя обзор экспериментальных работ по диффузии различных компонентов в силикатных расплавах, нельзя не остановиться на одном очень важном соотношении, к которому неизменно обращаются исследователи. Речь идет об уравнении Стокса—Эйнштейна, связывающем коэффициент диффузии частицы радиуса r с вязкостью среды η (D = KT/6πrη). Хотя на это уравнение и наложено ограничение (r_{диф. част.} ≥ r_{част. среды}, т.е. диффузия в сплошной среде), нередко случаи прямого его использования для расчета D по известным значениям η. Достаточно упомянуть работу С. Дональдсона [11], в которой сделана попытка расчетным путем получить значения коэффициентов диффузии некоторых ионов в базальтовом расплаве. В некоторых работах, например у А. Хофманна [12], показано, что различие между расчетным и экспериментальными значениями D_{Ca} (например, при 700°С) достигает 8 порядков. Авторы утверждают, что такое различие имеет место для

ионов-модификаторов, но оставляют открытой возможность применения уравнения Стокса-Эйнштейна для расчета D решеткообразователей Si, Al, O. Это предположение основано на том факте, что энергия активации диффузии для каждого катиона модификатора различна, тогда как $E_{\text{акт}}$ вязкого течения сохраняет одно значение для конкретного температурного интервала и определяется подвижностью решеткообразователей.

Ранее нами на основе богатого литературного материала показано, что хотя для прямого расчета D по известным γ и η это уравнение в силикатных расплавах неприменяемо, тем не менее существует эмпирическая закономерность типа $\lg D = a + b \lg \eta$, где a и b — константы, зависящие от природы диффундирующей частицы и диффузионной среды. Подобная закономерность использована нами для экстраполяции значений D_i [7].

Что же касается предположения А.Хофманна о возможном соответствии расчетных и экспериментальных данных для решеткообразователей, то наши данные по коэффициентам диффузии SiO_2 , миналов анортита и нефелина показывают, что и в этом случае уравнение Стокса-Эйнштейна неприменимо, хотя расхождение между расчетным и экспериментальным значениями сокращается. Это объясняется тем, что частицы, а точнее, комплексы алюмокремнекислородного каркаса по своим размерам приближаются к размерам частиц среды, но не превышают их, что необходимо для выполнения этого уравнения.

Подводя итог обзору экспериментальных работ по диффузии различных компонентов в стеклах и расплавах магматических пород и их моделей, можно отметить следующие основные моменты.

1. Получен достаточно обширный набор значений коэффициентов диффузии главных петрогенных окислов и некоторых компонентов флюида как при 1 атм, так и при небольших содержаниях H_2O в расплавах кислого и основного составов.

2. Выявлены два типа растворения минералов и пород в магматическом расплаве — с дифференциацией компонентов по подвижностям и без таковой; обнаружены проявления восходящей диффузии и концентрирования некоторых компонентов в приконтактной зоне; описаны природные аналоги выявленных в экспериментах типов растворения контактовых минералов и пород.

3. Предложены пути экстраполяции значений D на различные по физико-химическим условиям существования расплавы, используя соотношение между $\lg D$ и $\lg \eta$.

Если попытаться охарактеризовать уровень, полноту и сопоставимость экспериментальных данных, то при сравнении видно, что наиболее полно представлены данные по подвижности щелочей и двухвалентных катионов, тогда как экспериментов с SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O явно недостаточно. Так, диффузионная подвижность H_2O измерена только в кислых расплавах, а данные по SiO_2 и Al_2O_3 вообще единичны. В силу объективных причин экспериментаторами используются различные методики, причем львиную долю занимают методы меченых атомов. И, самое главное, остается неясным механизм влияния $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ($N_{\text{H}_2\text{O}}$) на повышение диффузионной подвижности компонентов расплава и на устойчивость форм растворения минералов, проявляющих тенденцию к минальному перемещению компонентов. Последнее обстоятельство поможет ответить на вопрос о возможных отличиях процессов взаимодействия расплава с вмещающей породой на различных глубинах.

Естественно, упомянутые в данном обзоре работы представляют собой далеко не полный перечень исследований, посвященных диффузионной тематике в силикатных расплавах, но они, на наш взгляд, характеризуют существующее положение и дают представление об основных направлениях экспериментов по массообмену в природных системах.

Цель данной работы, представляющей собой естественное продолжение проведенных ранее исследований, заключается в обобщении экспериментальных данных по диффузии различных компонентов в кислых расплавах в широком диапазоне давлений или содержаний H_2O , в попытке выяснения механизма повышения диффузионной подвижности компонентов расплава с ростом растворенной воды, поиска путей достаточно надежных экстраполяций значений D_i на различные по составам и условиям существования расплавы, а также в изучении влияния H_2O на некоторые структурные особенности силикатных расплавов.

ТЕХНИКО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

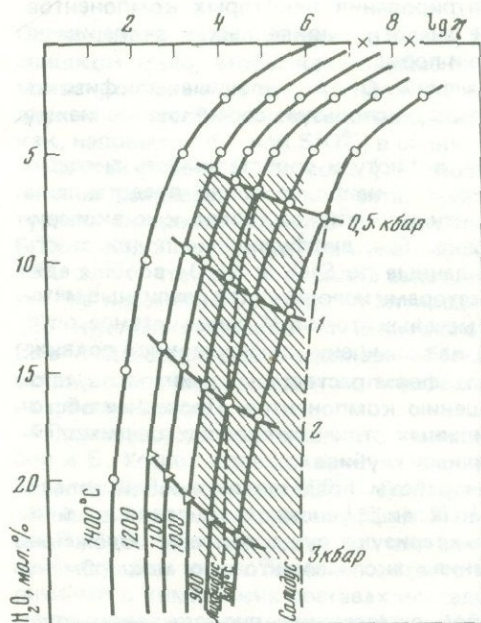
Как было сказано выше, одна из задач работы заключалась в разработке методики, позволяющей, с одной стороны, достаточно корректно определять коэффициенты диффузии компонентов силикатных расплавов при высоких P и T , а с другой — максимально отражать реальные геологические процессы. Применение рент-

геновского микроанализатора дает возможность отказаться от использования радиоактивных изотопов в пользу методики, заключающейся в растворении некоторого минерала или кристаллической породы в магматическом модельном расплаве с дальнейшим изучением диффузионного распределения компонентов растворяющейся кристаллической фазы в приконтактной зоне. В этом случае пока существует кристаллическая фаза, соблюдаются условия диффузии в полубесконечное пространство с постоянной концентрацией диффундирующего компонента на границе раздела. Высокая разрешающая способность электронного микронзонда (3–4 мкм) позволяет проводить относительно кратковременные опыты (4–8 ч) даже в кислых расплавах, характеризующихся высокой вязкостью и, следовательно, малой мощностью образующихся диффузионных зон.

Эксперименты проводили на установках типа УВД-1100°С и УВДГ-7 кбар, подробное описание которых можно найти в [7]. Методика подготовительных опытов, снаряжения ампул, методы анализа распределения компонентов в приконтактной зоне и расчета значений коэффициентов диффузии описаны в [9]. В подавляющем большинстве наших экспериментов в качестве диффузионной среды использовался водно-альбитовый расплав, который, с одной стороны, является по своим вязкостным и структурным характеристикам хорошей моделью гранитной магмы, а с другой — удобен в работе, поскольку позволяет получать образцы однородного стекла, что облегчает анализ распределения компонентов.

ВЫБОР P - T УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

На рис. 2 представлена диаграмма изменения вязкости гранитного расплава в зависимости от N_{H_2O} и T [3]. Поскольку диффузионная подвижность частиц в значительной степени зависит от вязкости расплава, то мы штриховкой выделили область, по значениям η и H_2O охватывающую интервал наших экспериментов. При выбранных P и T (до 6 кбар и 1000–1100°С) расплав альбита имеет



Р и с. 2. Зависимость вязкости гранитного расплава от содержания в нем H_2O . Заштрихована область по значениям вязкости, охватывающая интервал экспериментов

вязкость, близкую к вязкости гранитных расплавов в широком диапазоне давлений H_2O между температурами солидуса и ликвидуса и в надликвидусной области. Штриховыми линиями показаны приблизительно границы солидуса и ликвидуса.

Таким образом, полученные значения коэффициентов диффузии характерны для гранитных расплавов в наиболее интересной области P - T параметров.

Эксперименты проведены в температурном интервале 1000–1100°С при общем давлении 1 атм; 0,5; 2; 4 и 6 кбар, содержании H_2O в расплаве 0; 1,7; 3,8; 6,5; 8,5 вес.% соответственно, что приблизительно соответствует условиям существования магмы на глубинах до 15–20 км. Продолжительность экспериментов 4–8 ч, а при 1 атм — 20 ч. Точность определения $D \pm 30\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Значения главных петрогенных коэффициентов диффузии в водно-альбитовом расплаве, содержащем различное количество растворенной воды (от 1,7 до 8,5 вес.%), представлены в табл. 1. Простое сравнение значений коэффициентов диффузии в зависимости от X_{H_2O} показывает постоянный рост подвижности компонентов расплава с увеличением доли H_2O .

Не переходя пока к рассмотрению механизма влияния растворенной в расплаве H_2O , остановимся на сравнении абсолютных значений коэффициентов диффузии окислов в альбитовом расплаве. Во всем исследованном интервале термодинамических параметров (до 6 кбар и $1100^\circ C$) значения D даже относительно подвижных ионов-модификаторов не превышают 10^{-7} см²/с, а экстраполяция D_{R_2O} и D_{H_2O} на эти же параметры дает приблизительно 10^{-5} см²/с. Насколько значима такая подвижность компонентов расплава в реальных магматических процессах, можно убедиться, проведя простой расчет глубины проникновения того или иного компонента расплава, например, за 1 млн. лет. Мощность диффузионной зоны в таком случае оценивается по зависимости вида $l = \pi \sqrt{Dt}$, где l — мощность диффузионной зоны; t — продолжительность процесса; D — коэффициент диффузии. Результаты такого расчета для максимальных значений D_i каждой группы окислов приведены в табл. 2. Для наиболее подвижных компонентов — воды и щелочей — эта величина достигнет 1 км, причем, что очень важно, в статических условиях, т.е. при отсутствии конвективного перемещения.

Теперь остановимся на роли H_2O в повышении диффузионной подвижности компонентов расплава. Вообще подобная роль H_2O естественна, поскольку она оказывает сильное деполимеризующее воздействие на структуру расплава, что неизбежно должно отразиться на диффузионной подвижности компонентов. Мы представили результаты определения D_{SiO_2} , для которого имеем наибольшее количество данных в координатах $lgD - X_{H_2O}$ (рис. 3). Видим, что первые порции (до 3 вес.%) растворенной H_2O вызывают резкое возрастание диффузионной подвижности, тогда как при содержании H_2O 4–5 вес.% зависимость заметно выполаживается. Поскольку аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении влияния H_2O на вязкость расплавов альбита, гранита [3, 4], мы попытались проследить взаимосвязь между коэффициентами диффузии какого-либо окисла и вязкостью диффузионной среды. Подобные попытки делались нами и ранее [9], но носили скорее качественный характер вследствие ограниченности экспериментальных данных. Широкий же диапазон значений вязкости расплавов, используемых в данной работе (около 3 порядков) позволяет нам достаточно уверенно (см. рис. 5) говорить о линейности зависимости между lgD и $lg\eta$. При этом независимо от того, за счет чего меняется вязкость расплава (будь то температура или P_{H_2O}), это в равной степени сказывается на изменении диффузионной подвижности частиц.

Из рис. 5 видно, что степень возрастания значений D_i для каждого окисла различна. Это объясняется тем, что при постоянном значении энергии активации вязкого течения различие в степенях возрастания D_i будет определяться значениями энергии активации диффузии данных окислов.

Становится очевидным, что ни о какой "особой" роли H_2O говорить нет смысла. В упомянутой в обзоре работе А. Джамбона [15] отмечается возрастание D_{Cs} на 3–4 порядка при введении в расплав первых 2% H_2O как нечто неожиданное и крайне значительное по величине. Мы попробовали представить данные А. Джамбона в координатах $lgD - lg\eta$ (рис. 4). Видно, что ничего неожиданного в таком возрастании подвижности Cs нет, а все объясняется резким снижением вязкости расплава вследствие растворения в нем H_2O .

Полученное соотношение между lgD и $lg\eta$ позволяет нам экстраполировать значения D_i на любые условия существования расплава. Поскольку альбит, как уже упоминалось, представляет собой хорошую модель гранитной магмы, то по полученному графику можно определить диффузионные характеристики главных петрогенных окислов в гранитных и, вероятно, вообще кислых магмах любой глубинности и при любых P - T - X_{H_2O} условиях.

Как уже упоминалось, одно из направлений наших исследований — изучение структурных особенностей силикатного расплава и взаимодействия между составляющими этих расплавов, а также влияния растворенной в расплаве H_2O на прочность структурных единиц алюмокремнекислородного каркаса.

Один из возможных методов решения этих задач заключается в изучении диффузионного распределения компонентов, входящих в состав расплава, при растворении различных контактных минералов. В наших ранних работах [9, 1] отмечалось

Таблица 1

Коэффициенты диффузии различных компонентов в водно-альбитовом расплаве при температурах 100–1100°С и давлениях до 6 кбар

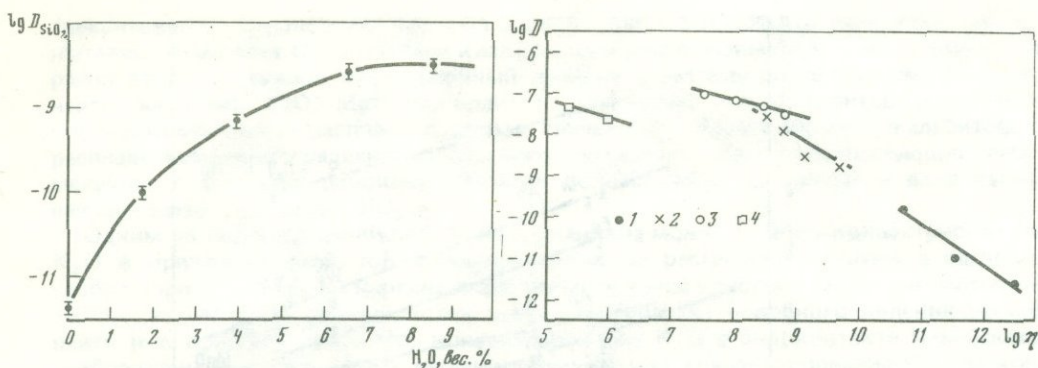
| Диффундирующий компонент | Растворяющийся минерал | Коэффициент диффузии, см ² /с | |
|---|--------------------------|--|---------------------------|
| | | 1000°С | 1100°С |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Общее давление 0,5 кбар (1,7 вес. % H ₂ O) | | | |
| SiO ₂ | Кварц | 8,71 · 10 ⁻¹¹ | 2,7 · 10 ⁻¹⁰ |
| Al ₂ O ₃ | Корунд | < 10 ⁻¹³ | < 10 ⁻¹³ |
| Al ₂ O ₃ | Анортит | 2,5 · 10 ⁻¹¹ | 4,4 · 10 ⁻¹⁰ |
| Al ₂ O ₃ | Нефелин | 1,35 · 10 ⁻⁹ | 4,1 · 10 ⁻⁹ |
| Al ₂ O ₃ | Кордиерит | 1,1 · 10 ⁻⁹ | — |
| CaO | Анортит | 2,5 · 10 ⁻¹¹ | 4,4 · 10 ⁻¹⁰ |
| CaO | Волластонит | 1,35 · 10 ⁻⁸ | 2,03 · 10 ⁻⁸ |
| MgO | Энстатит | 2,5 · 10 ⁻⁹ | 5,0 · 10 ⁻⁹ |
| MgO | Кордиерит | 1,0 · 10 ⁻⁸ | — |
| FeO | Фаялит | 6,8 · 10 ⁻⁹ | 2,02 · 10 ⁻⁸ |
| Na ⁺ -K ⁺ | (Ab-Or) | 6,0 · 10 ⁻⁷ | 1,7 · 10 ⁻⁶ |
| Na ₂ O | Нефелин | 1,35 · 10 ⁻⁹ | 4,1 · 10 ⁻⁹ |
| H ₂ O | Вода | 9,14 · 10 ⁻⁷ | 1,6 · 10 ⁻⁶ |
| HCl | (HCl + H ₂ O) | 1,41 · 10 ⁻⁹ | 5,13 · 10 ⁻⁹ |
| HF | (HF + H ₂ O) | ~ 10 ⁻⁷ | ~ 10 ⁻⁷ |
| P ₂ O ₅ | Апатит | 3,36 · 10 ⁻¹¹ | 5,26 · 10 ⁻¹¹ |
| Общее давление 2 кбар (3,8 вес.% H ₂ O) | | | |
| SiO ₂ | Кварц | 3,4 · 10 ⁻¹⁰ | — |
| SiO ₂ | Анортит | 4,1 · 10 ⁻¹⁰ | — |
| Al ₂ O ₃ | » | 2,4 · 10 ⁻⁹ | — |
| CaO | » | 8,5 · 10 ⁻⁸ | — |
| Общее давление 4 кбар (6,5 вес.% H ₂ O) | | | |
| SiO ₂ | Кварц | 2,8 · 10 ⁻⁹ | — |
| SiO ₂ | Анортит | 2,5 · 10 ⁻⁹ | 4,4 · 10 ⁻⁹ |
| SiO ₂ | Нефелин | 6,4 · 10 ⁻⁹ | 8,6 · 10 ⁻⁹ |
| Al ₂ O ₃ | » | 6,4 · 10 ⁻⁹ | 8,6 · 10 ⁻⁹ |
| Al ₂ O ₃ | Анортит | 6,5 · 10 ⁻⁹ | 9,5 · 10 ⁻⁹ |
| CaO | » | 4,0 · 10 ⁻⁷ | 5,1 · 10 ⁻⁷ |
| MgO | Энстатит | 7,0 · 10 ⁻⁸ | — |
| Na ₂ O | Нефелин | 6,4 · 10 ⁻⁹ | 8,6 · 10 ⁻⁹ |
| Na ₂ O | Ab-Or | (1 · 10 ⁻⁵) | (2,5 · 10 ⁻⁵) |
| H ₂ O | H ₂ O | (1 · 10 ⁻⁵) | (2,5 · 10 ⁻⁵) |
| HCl | (HCl + H ₂ O) | (5,010 ⁻⁸) | — |
| HF | (HF + H ₂ O) | (~10 ⁻⁶) | — |
| Общее давление 6 кбар (8,5 вес.% H ₂ O) | | | |
| SiO ₂ | Анортит | 3,4 · 10 ⁻⁹ | — |
| Al ₂ O ₃ | » | 9,5 · 10 ⁻⁹ | — |
| CaO | » | 9,1 · 10 ⁻⁷ | — |
| MgO | Энстатит | 1,1 · 10 ⁻⁷ | — |
| N ₂ O | — | (5,0 · 10 ⁻⁵) | — |

Примечание. В скобках даны значения, полученные экстраполяцией по зависимости $\lg D = f(\lg \eta)$.

Таблица 2

Мощности диффузионных зон некоторых компонентов в гранитном расплаве при $P_{\text{общ}} = 6$ кбар и $T = 1000^\circ\text{C}$ за 1 млн лет

| Тип окисла | D , см ² /с | Мощность зоны, м |
|------------------|--------------------------|------------------|
| R ₂ O | 5 · 10 ⁻⁵ | ~1000 |
| RO | 1 · 10 ⁻⁶ | ~150 |
| SiO ₂ | 4 · 10 ⁻⁹ | ~10 |



Р и с. 3. Зависимость $\lg D_{\text{SiO}_2}$ от содержания H_2O в расплаве Ab при 1000°C

Р и с. 4. Зависимость $\lg D_{\text{Cs}}$ от $\lg \tau$ в стекле и расплаве гранита при разном $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в интервале $700\text{--}800^\circ\text{C}$

1 — сухой расплав; 2 — 1% H_2O ; 3 — 2% H_2O ; 4 — 6% H_2O ; 1—3 — данные [15]; 4 — [20]

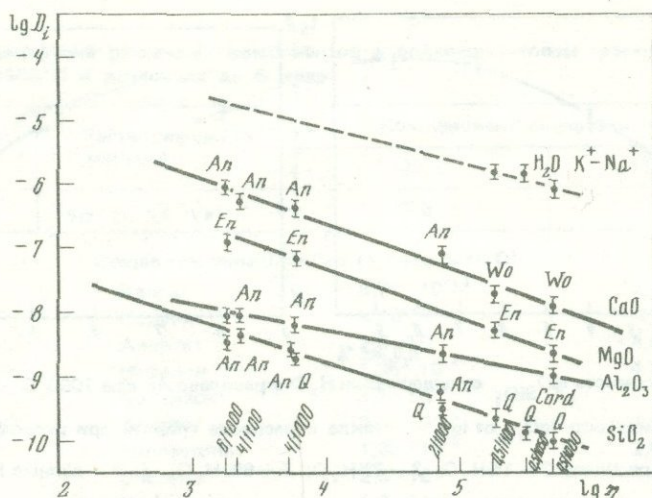
существование различных типов растворения минералов. При растворении силикатов Mg , Ca , Fe в расплаве нарушаются связи между составляющими их окислами (RO и SiO_2) и перемещение в приконтактной зоне этих окислов характеризуется их "индивидуальными" коэффициентами диффузии, которые различаются на 2 порядка, что приводит к мощностям диффузионной зоны, различающимся на 1 порядок и более. Обратная картина наблюдалась при растворении некоторых алюмосиликатов (при исследовании анортита и нефелина). В этом случае в контактовой (диффузионной) зоне отсутствует дифференциация по подвижностям окислов, составляющих эти минералы, и все они перемещаются с одними и теми же коэффициентами диффузии. Более того, количественное соотношение между окислами в каждом сечении диффузионной зоны отвечает стехиометрическому составу минерала, т.е., если можно так сказать, фиксируется перемещение анортитового и нефелинового минералов в целом. Коэффициенты же диффузии таких относительно подвижных окислов, как Na_2O и CaO , ниже "индивидуальных" значений, полученных при растворении волластонита или в случае модели ионного обмена альбит-ортотлаз, на 2—3 порядка.

Это явление, помимо структурных приложений, имеет и важное значение при всевозможных расчетах массообменных процессов в магматических расплавах. Использование только "индивидуальных" коэффициентов диффузии может привести к значительным ошибкам в расчетах, например мощности диффузионной зоны и т. д.

Факт совместного перемещения в расплаве компонентов растворяющихся минералов однозначно указывает на существование в расплаве химических связей и группировок (миналов), соответствующих кристаллическому состоянию этой системы.

Следует отметить, что не все алюмосиликаты растворяются в альбитовом расплаве в форме миналов. Так, при растворении кордиерита и геленита имеют место дифференциация всех окислов по подвижностям и, естественно, нарушение стехиометрии в сечениях, параллельных границе раздела минерал-расплав.

Каковы же причины подобного поведения указанных минералов? Вполне естественно было предположить, что поскольку и анортит и нефелин образуют с альбитом твердые растворы, то в расплаве сохраняются соотношения $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Si}^{4+} + \text{Na}^+$ и $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$, характерные для гетеровалентного изоморфизма в полевых шпатах, и поэтому перемещение CaO и Na_2O контролируется перемещением SiO_2 и Al_2O_3 . Для выяснения того, является ли это единственной причиной минального перемещения, мы провели дополнительные эксперименты, используя в качестве диффузионной среды расплав состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, исключив тем самым возможность образования твердых растворов. Эти эксперименты проведены при атмосферном давлении и $T = 1300^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч. Анализ картин диффузионного распределения компонентов анортита и нефелина в приконтактной зоне показал, что и в этом расплаве имеет место "минальное" перемещение анортита и нефелина. Следовательно, склонность растворяющегося минерала и "минала" диффузионной среды образовывать твердые растворы не является необходимым условием минального перемещения растворяющихся минералов, а, по-видимому, определяющее значение имеют структурные особенности растворяющегося минерала.



Р и с. 5. Зависимость коэффициентов диффузии некоторых петрогенных окислов и H_2O от вязкости водно-альбитового расплава

Вода, растворенная в силикатном расплаве, как известно, меняет его структуру, и в связи с этим нам представляется крайне интересным проследить, влияет ли содержание воды на тип перемещения компонентов анортита и нефелина.

Установлено, что во всем исследованном интервале давлений и содержаний H_2O в альбитовом расплаве (до 8,5 вес.%) нефелин сохраняет тенденцию к связанному, стехиометрическому перемещению. В случае же анортита в области 1,5 кбар (3,5 вес.% H_2O) происходит разрушение его минала в расплаве, и все его составляющие перемещаются с коэффициентами диффузии, характерными для несвязанного состояния. На рис. 5 видно, что $D_{SiO_2}^{An}$ попадает на одну прямую с $D_{SiO_2}^Q$, а D_{CaO}^{An} — с D_{CaO}^Q .

Здесь же возникает вопрос о влиянии подвижности расплава на тип растворения минерала. Эксперименты по растворению анортита в расплаве габбро-норита [1] показали, что и в этом случае имеет место стехиометрическое перемещение всех его компонентов, что свидетельствует о независимости этого явления от степени подвижности расплава.

Примеры явлений совместного перемещения всех компонентов растворяющейся породы мы находим и в природе. Так, в работе Маури и Г. Бизара [17] приводятся результаты изучения диффузионного распределения окислов ксенолита (риолитового расплава) в базальтовом расплаве, из которых следует, что глубина проникновения всех окислов практически одинаковая, т.е. заметной дифференциации по подвижностям не произошло.

Подобная картина получена и Г. Йодером [21] в экспериментах по плавлению приведенных в контакт двух пород — риолита и базальта в присутствии H_2O . Там диффузионная зона по всем компонентам тоже одинакова, и хотя автор не приводит расчета значений коэффициентов диффузии, нетрудно убедиться, что все они равны между собой.

Совсем недавно опубликована работа С. Каррона и Ж. Алиберти, [10], в которой сообщаются результаты определения коэффициентов диффузии Si, Ti, Al, Ca, Mg, Fe, Na, K при ионном обмене между парой стекол базальтового и риолитового составов, т.е. повторен эксперимент Г. Йодера, но уже для получения диффузионных констант. Методика заключалась в нагреве коаксиальных цилиндров двух стекол при 1 атм в интервале температур 900–1300°С с последующим микроспектральным анализом. Оказалось, что все коэффициенты диффузии перечисленных катионов равны между собой. Особенно важно здесь, как нам кажется, что и в стеклах сохраняется тенденция к совместному перемещению таких крупных частиц, как решеткообразователи, поскольку в этом случае исключается возможное влияние конвективного усреднения, как это могло быть в экспериментах Г. Йодера.

Совсем другая картина наблюдается при растворении силикатов двухвалентных окислов (волластонита, энстатита, фаялита, диопсида) даже при низких (менее 2 вес.%) содержаниях H_2O . Если CaO, MgO и FeO дают картину типичного диффузионного распределения, то SiO_2 концентрируется в контактной зоне, причем концентрируется не только SiO_2 растворяющегося силиката, но и часть матричного

(альбитового) кремнезема. Впервые столкнувшись с подобным явлением, мы попытались объяснить его с позиций кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава [9], а именно: диффузионный привнос в систему более основного компонента, например CaO , MgO , приводит к понижению коэффициентов активности кислых компонентов расплава, в данном случае SiO_2 . Таким образом, в альбитовом расплаве возникает градиент химического потенциала SiO_2 , препятствующий перемещению в расплаве двуокиси кремния волластонита (диоксида) и даже вызывающий встречный поток SiO_2 .

Одним из подтверждений подобного механизма может служить концентрирование K_2O в приконтактной зоне в экспериментах по растворению кварца в расплаве габбро-норита [1]. Здесь картина аналогична: привнос в систему кислого компонента (SiO_2) вызывает встречный поток щелочей. Примеры подобного явления можно найти и в природе, например, концентрирование K_2O в эндоконтакте Чинейского габбро-норитового массива с песчаниками [2] или концентрирование K_2O на контакте с кварцем в образце ксенолита кварца с затекшим в него по прожилкам расплавом базальта (вулкан Большой Поялпан, Срединный хребет, Камчатка; коллекция О.Н. Волицца).

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ОКИСЛА ОТ ЗАРЯДА И РАЗМЕРА КАТИОНА

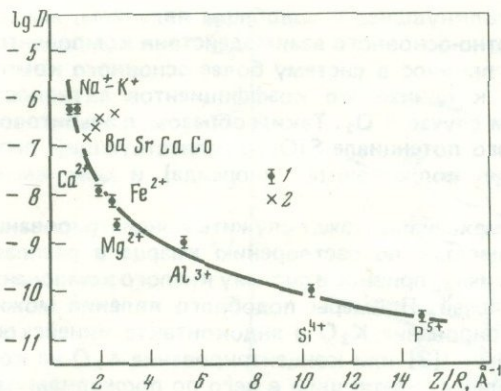
Поскольку измерение коэффициентов диффузии компонентов магматических расплавов при высоких давлениях и температурах является трудоемким и определение диффузионных характеристик всех интересующих петрологов элементов в объеме исследования представляется невозможным, большое значение имеют поиски путей экстраполяции экспериментальных результатов.

Один из таких путей заключается в установлении закономерностей между диффузионными характеристиками (D или $E_{\text{акт}}$) и различными функциями размера катиона и его заряда, например потенциалом Картли (Z/R), потенциалом Гольдшмидта (Z/R^2) или энергетическими коэффициентами Ферсмана ($Z^2/2R$). Мы представили наши результаты для $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500$ бар при $T = 1000^\circ\text{C}$ в координатах $\lg D - Z/R$ (рис. 6). Из графика видно, что между D и отношением заряда катиона к его радиусу есть явная зависимость. Совершенно очевидно, что с ростом заряда катиона его диффузионная подвижность резко падает. Другое дело — зависимость между D и Z/R в ряду равнозарядных ионов. Из общих соображений следует, что с ростом R катиона диффузионная подвижность его должна падать. Действительно, известно очень много экспериментальных работ, подтверждающих это, в частности упомянутая работа А. Хофмана [12]. Мы воспользовались результатами его исследования и представили их в зависимости от Z/R (см. рис. 6). В этом случае в ряду двухзарядных ионов зависимость совершенно логичная — с ростом $R_{\text{Me}^{2+}}$ уменьшается значение D . В наших же экспериментах картина обратная. Подобное расхождение, по нашему мнению, объясняется следующими причинами: в экспериментах А. Хофмана использовалась методика радиоактивных изотопов, тогда как мы применяли метод растворения различных минералов. В нашем случае на чисто диффузионной перенос накладывается и процесс диссоциации минерала в расплаве на RO и SO_2 . Сила связи катионов в структуре стекла различна, причем из термодинамических данных следует, что она возрастает в ряду $\text{Ca}-\text{Fe}-\text{Mg}$, и, возможно, этим объясняется снижение в нем диффузионной подвижности.

Воспользовавшись зависимостью $\lg D$ от Z/R , мы оценили возможную величину коэффициента диффузии P^{5+} (или P_2O_5) в водно-альбитовом расплаве при $P = 0,5$ кбар и $T = 1000^\circ\text{C}$. Расчетное значение D составило $4 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$, а экспериментально определенное — $1,12 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$, что подтверждает возможность использования этой зависимости для интерполяции значений D в данном расплаве. Следует подчеркнуть, что приведенный график может быть использован только для кислых расплавов, близких по вязкости к расплаву альбита в условиях нашего опыта, т.е. $\lg \eta = 5,7 \pm 0,2$.

Подводя итог экспериментальному изучению диффузионных процессов в водно-альбитовом расплаве, можно сделать следующие выводы.

1. Получены значения коэффициентов диффузии достаточно большого набора петрогенных компонентов, включающего окислы, образующие каркас расплава (SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5), двухвалентные окислы-модификаторы (CaO , MgO , FeO), щелочные окислы (Na_2O , K_2O), некоторые компоненты флюида (HCl , HF , H_2O), а также O_2 и H_2 , ответственные за окислительно-восстановительный режим расплава.



Р и с. 6. Зависимость $\lg D_i$ от Z/R (в Å^{-1})
 1 — расплав Ab , $P = 0,5$ кбар, $T = 1000^\circ\text{C}$;
 2 — данные [12]

подвижность частиц, а второй — в разрушении миналов растворяющихся минералов и в высвобождении окислов из связанного с малоподвижными компонентами состояния.

4. Показано, что существует достаточно надежная линейная зависимость между $\lg D$ и $\lg \eta$, которая позволяет нам не только восполнить некоторый пробел в экспериментальных данных, например, по H_2O и $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, но и получать данные о скоростях диффузии компонентов расплава при любых температурах и содержаниях воды в кислых расплавах, для которых известно значение вязкости.

Опираясь на проведенные эксперименты, можно попытаться ответить на вопрос о возможной роли молекулярной диффузии в процессах взаимодействия магматического расплава с вмещающими породами. Показано, что в субликвидусной области мощности диффузионных зон даже наиболее подвижных компонентов исчисляются метрами за период до 1 млн. лет, не говоря уже о таких малоподвижных компонентах, как SiO_2 , Al_2O_3 . Более того, при образовании краевых зон диффузия компонентов вмещающих пород резко замедляется, поскольку D_i в кристаллах на несколько порядков ниже, чем в расплавах. Достаточно мощные диффузионные зоны могут возникнуть только при высоком (~ 10 вес.%) содержании H_2O в расплаве и непременно при отсутствии кристаллизации в краевой зоне (см. табл. 2).

Что касается возможности регулирования режима ВПК за счет различия в их физической диффузионной подвижности, то показано, что во всем исследованном интервале параметров разница в диффузионной подвижности между H_2O и R_2O , с одной стороны, и, например, SiO_2 — с другой, не превышает 4 порядков, что, вероятно, недостаточно для поддержания постоянства химического потенциала щелочей на одном уровне. Более того, как уже отмечалось, в субликвидусной области наблюдается тенденция к совместному перемещению щелочей с решеткообразователями, и говорить о преимущественной подвижности щелочей не приходится.

Достаточное количество литературных данных и приближенная экстраполяция наших результатов по шкале вязкости на основные расплавы, характеризующиеся низкими значениями η , позволяет утверждать, что диффузионная подвижность всех компонентов в этих расплавах на 1–1,5 порядок выше, чем в кислых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конников Э.Г., Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С. Транспортные характеристики главных петрогенных окислов в расплаве габбро-норита. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX, с. 36–40.
2. Конников Э.Г., Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С. О причине концентрирования калия в эндоконтакте Чинейского плутона. — Геохимия, 1981, № 2, с. 257–263.
3. Персиков Э.С. Экспериментальное исследование вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Проблемы физики процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1976, с. 92–123.
4. Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б. Вязкость водно-альбитового расплава при высоких давлениях. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. IX, с. 134–138.
5. Чехмир А.С., Эпельбаум М.Б., Лютов В.С. Транспортные характеристики некоторых компонентов флюида в магматических расплавах при высоких давлениях и температурах. — ДАН СССР, 1976, 246, № 3, с. 698–701.
6. Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С., Лютов В.С. Коэффициенты диффузии SiO_2 , MgO , CaO в водноальбитовом расплаве при 500 атм и $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. — ДАН СССР, 1976, 231, № 4, с. 965–968.
7. Эпельбаум М.Б., Чехмир А.С., Лютов В.С. Диффузионное распределение компонентов в водноальбитовом расплаве при ассимиляции минералов. — Геохимия, 1978, № 2, с. 217–228.
8. Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980, 253 с.

9. *Эпельбаум М.Б., Бабашов И.В., Салова Т.П.* Поверхностное натяжение кислых магматических расплавов при высоких параметрах. — *Геохимия*, 1973, № 3, с. 461–463.
10. *Alibert C., Carron J.P.* Données experimentales la diffusion des elements majeurs entre verres ou liquides de composition basaltique rhyolitique et phonolitique entre 900°C et 1300°C, a pression ordinate. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1980, 47 p. 294–306.
11. *Donaldson C.H.* Calculated diffusion coefficients and the growth rate of olivine in basalt magma. — *Litos*, 1975, 8, p. 163–174.
12. *Hofmann A.W., Magaritz M.* Diffusion of Ca, Sr, Ba and Co in a basalt melt: Implication for the geochemistry of the mantle. — *J. Geophys., Res.*, 1977, 82, N 33, p. 5432–5440.
13. *Jambon A., Carron J.P.* Diffusion of Na, K, Rb and Cs in glasses of albite and orthoclase composition. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, 40, N 8, p. 897–903.
14. *Jambon A., Carron J.P.* Li diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase and obsidian composition: on ion microprobe determination. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1978, 37, p. 445–450.
15. *Jambon A., Carron J.P., Delbove F.* Données preliminaries sur la diffusion dans les magmas hydrates: le cesium dans un liquid granitique a 3 kbar. — *C. r. Acad. sci. Paris*, 1978, 287, N 5, p. 403–406.
16. *Medford G.A.* Calcium diffusion in a magurite melt. — *Canad. J. Sci.*, 1973, 10, p. 394–402.
17. *Magaritz M., Hofmann A.W.* Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1978, 42, N 6, p. 592–605.
18. *Maury R.C., Bizouard H.* Maltng of acid xenoliths into a basanite: An approach to the possible mechanisms of crustal contamination. — *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1974, 48, p. 275–286.
19. *Watson B.E.* Calcium diffusion in a simple silicate melt to 30 kbar. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, 43, N 3, p. 313–322.
20. *Watson B.E.* Diffusion of cesium ions in H₂O-saturated granitic melt. — *Science*, 1979, 205, N 4412, p. 1259–1260.
21. *Yoder H.S.* Contemporaneous basaltic and rhyolitice magmas. — *Amer. Mineral.*, 1973, 58, p. 153–171.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Предисловие | 3 |
| <i>Жариков В.А., Федькин В.В.</i> | |
| Исследования в области физико-химической петрологии и минералогии (обзор работ Института экспериментальной минералогии АН СССР за 1976—1980 гг.) | 5 |
| <i>Аксюк А.М., Жуковская Т.Н., Самохвалова О.Л.</i> | |
| Распределение магния и железа между оливином и шпинелью по экспериментальным данным ($T = 600-800^{\circ}\text{C}$, $P = \{1-4\} \cdot 10^8 \text{ Па}$) | 36 |
| <i>Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г., Лакштанов Л.З.</i> | |
| Методы изучения транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах | 45 |
| <i>Балашов В.Н., Зарайский Г.П.</i> | |
| Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании | 69 |
| <i>Гаврикова С.Н.</i> | |
| Гранитизация архейских гранулитов (на примере Могочинского выхода в Олекминском Становике) | 110 |
| <i>Иванов И.П., Покровский В.А.</i> | |
| Расчет растворимости минералов в чистой воде (к проблеме относительной основности минералов) | 141 |
| <i>Некрасов И.Я., Рядчиков А.П., Зубев А.П.</i> | |
| Экспериментальное изучение растворимости герценбергита методом радиоактивных индикаторов | 161 |
| <i>Фонарев В.И.</i> | |
| Некоторые фазовые соотношения в системе $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ | 179 |
| <i>Чехмир А.С., Эпельбаум М.Б.</i> | |
| Экспериментальное изучение диффузионной подвижности компонентов в кислых расплавах при различных $P-T-X_{\text{H}_2\text{O}}$ параметрах | 204 |

Исследования в области физико-химической петрологии и минералогии (обзор работ Института экспериментальной минералогии АН СССР за 1976–1980 гг.). Ж а р и к о в В.А., Ф е д ь к и н В.В. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

В статье приведен краткий обзор проблем физико-химической петрологии, минералогии и геохимии, по которым ведутся теоретические и экспериментальные исследования в Институте экспериментальной минералогии АН СССР. Обсуждаются наиболее важные, с точки зрения авторов, результаты этих исследований, касающиеся самых разных сторон перечисленных проблем: методических, технических, научных и прикладных. Статья дает представление о круге вопросов, решаемых на сегодняшний день в области экспериментальных исследований в геологии, о задачах и проблемах, требующих дальнейшего развития, теоретического и экспериментального осмысления. Табл. 1. Ил. 23. Библиогр. 151 назв.

УДК 550.89

Распределение магния и железа между оливином и шпинелью по экспериментальным данным ($T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$, $P = (1\text{--}4) \cdot 10^8$ Па). А к с ю к А.М., Ж у к о в с к а я Т.Н., С а м о х в а л о в а О.Л. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Приведены экспериментальные данные по распределению магния и железа между оливином и шпинелью при 600°C , $1 \cdot 10^8$ Па; 700°C , $1 \cdot 10^8$ и $4 \cdot 10^8$ Па; 800°C , $1 \cdot 10^8$ Па. Снижение температуры сдвигает распределение железа между оливином и шпинелью в сторону шпинели. Показано, что изменение K_D с уменьшением давления (объемный эффект обменной реакции $+3,45$ см³/моль) и увеличением железистости фаз не выходит за пределы ошибок экспериментов, обусловленных точностью определения железистости фаз, равной ± 2 мол.%. Поэтому полученные результаты могут быть интерпретированы как идеальное распределение с K_D 0,5 (800°C , $1 \cdot 10^8$ Па); 0,46 (700°C , $1 \cdot 10^8$ Па); 0,40 (700°C , $4 \cdot 10^8$ Па); 0,29 (600°C , $1 \cdot 10^8$ Па). Табл. 5. Ил. 5. Библиогр. 8 назв.

УДК 541.113:541.18.537:66.067.33

Методы изучения транспортных явлений при изотермической фильтрации в пористых средах. А л е х и н Ю.В., В а к у л е н к о А.Г., Л а к ш т а н о в Л.З. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Описаны методы и установки для экспериментального определения транспортных характеристик, необходимых для изучения процессов переноса при изотермической фильтрации растворов электролитов в пористых средах. Комплекс измеряемых параметров включает также структурные, электроповерхностные и электрокинетические свойства пористых сред, использованные в качестве примера для расчета величины фильтрационного эффекта на пористых фильтрах различной природы. Подробно обсуждены также экспериментальная установка, методика и результаты радиоизотопного определения концентрационных профилей компонентов в пористой среде при фильтрации. Табл. 17. Ил. 12. Библиогр. 24 назв.

УДК 552.1:539:217.553.22

Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании. Б а л а ш о в В.Н., З а р а й с к и й Г.П. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Экспериментально и теоретически изучено разуплотнение большой группы наиболее распространенных горных пород при безградиентном нагреве в интервале температур $25\text{--}700^\circ\text{C}$, обусловленное анизотропным и в общем случае неодинаковым тепловым расширением минералов. Разуплотнение горной породы характеризуется образованием ряда систем микротрещин, среди которых определяющее значение имеет система микротрещин по границам зерен. Совокупность образованных микротрещин приводит к существенному изменению физических свойств горной породы: значительному возрастанию (на несколько порядков) транспортных характеристик, увеличению пористости, снижению упругих постоянных. Экспериментально обнаружено влияние поверхностно-активного гидротермального флюида ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар) на степень и микрохарактеристики разуплотнения горных пород. Предложен метод расчета избыточного теплового расширения и транспортных характеристик разуплотненных пород. Табл. 4. Ил. 15. Библиогр. 39 назв.

Гранитизация архейских гранулитов (на примере Могочинского выхода в Олекминском Становике). Гаврикова С.Н. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Архейские породы Могочинского выхода соответствуют биотит-силлиманитовой субфации гранулитовой фации, характеризующейся температурой кристаллизации 800–850°С. На основе изучения минералов переменного состава в ведущих парагенезисах установлена принадлежность этих гранулитов к алданской фации глубинности с приближительным значением $P_{\text{общ}} = 8–8,5$ кбар. Гранитизация архейских гранулитов включает фельдшпатизацию субстрата, плавление метасоматитов в тыловых зонах колонки фельдшпатизации, последующее замещение гранитными расплавами фельдшпатизированных, а затем неизмененных вмещающих пород. Процессы фельдшпатизации и анатексиса сопровождаются интенсивной дебазификацией пород, при этом установлена закономерная эволюция состава восходящего флюида. Табл. 6. Ил. 18. Библиогр. 27 назв.

Расчет растворимости минералов в чистой воде (к проблеме относительной основности минералов). Иванов И.П., Покровский В.А. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Исследована растворимость карбонатов (кальцит, магнезит) и алюмосиликатов (альбит, микроклин) в чистой воде при 25–300°С и давлении насыщенного пара. В расчетах учтены явления диссоциации и комплексообразования в растворе. Установлено, что из четырех минералов только кальцит растворяется конгруэнтно. Магнезит при температуре выше 100°С растворяется инконгруэнтно с образованием брусита. Полевые шпаты во всем температурном интервале растворяются инконгруэнтно с образованием слюд (мусковит, парагонит). Магнезит имеет более высокое значение pH насыщенного раствора по сравнению с кальцитом, у альбита — более высокий pH, чем у микроклина. Выше 300°С имеют место обратные отношения. С повышением температуры состав равновесного раствора претерпевает закономерные изменения, определяющие специфический характер зависимости $\text{pH} - T$ в закрытой системе минерал — вода. Табл. 9. Ил. 7. Библиогр. 30 назв.

Экспериментальное изучение растворимости герценбергита методом радиоактивных индикаторов. Некрасов И.Я., Рядчиков А.П., Зувев А.П. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Методом радиоактивных изотопов определена растворимость герценбергита SnS в 0,35 — 3M HCl при 25–200°С. Установлено, что при pH от 0 до 0,66 концентрация $\text{Sn}_{\text{общ}}$ в этой системе возрастает от 4,65 до 98,7 мг/л при 25°С и от 66,7 до 47,30 мг/л при 100°С. Основной формой нахождения олова в этих растворах являются хлоридные соединения типа SnCl_n^{2-n} , наряду с которыми присутствует и не закомплексованное Sn^{2+} . В менее кислых растворах (pH > 0) хлоридные комплексы олова сменяются сероводородными $\text{Sn}(\text{H}_2\text{S})^{2+}$ и $\text{Sn}(\text{HS})_2$. Рассчитаны константы устойчивости этих соединений олова и их свободная энергия (ΔG_f°). Уточнены термодинамические константы ΔG_T° , H_T° и S_T° всех форм серы, образующихся при растворении SnS в 0,35–3,0 M HCl, а также SnS_2 и SnCl_2 (ж). Предложено использовать экспериментальные данные по растворимости SnS для интерпретации условий образования сульфидных оловосодержащих руд. Табл. 6. Ил. 8. Библиогр. 33 назв.

Некоторые фазовые соотношения в системе $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$. Фонарев В.И. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Основываясь на полученных в результате экспериментальных исследований термодинамических параметрах ряда реакций и минералов, автор провел количественный расчет фазовых равновесий с *Ol*, *Orx*, *Cum*, *Mt* и *Q*. Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-6 по специально разработанной методике и программе. Получены изотермы распределения Fe^{2+} и Mg между сосуществующими *Ol* и *Orx*, *Orx* и *Cum*, *Ol* и *Cum*. Установлены зависимости изменения составов сосуществующих фаз в различных ассоциациях в широких интервалах T , $P_{\text{общ}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, $\lg f_{\text{O}_2}$. Предложены новые геооксиметры (ортопироксен-магнетит-кварцевый и ортопироксен-оливин-магнетитовый) и ортопироксен-оливин-кварцевый геобарометр. Выведены зависимости для оценки $P_{\text{H}_2\text{O}}$ по составам сосуществующих *Orx* и *Cum* в ассоциации с кварцем. В качестве примера использования полученных данных проведена оценка физико-химических параметров метаморфизма железисто-кремнистых пород района Ганьон (Канада). Сделан вывод об инертном поведении кислорода в этих толщах. Табл. 7. Ил. 10. Библиогр. 34 назв.

Экспериментальное изучение диффузионной подвижности компонентов в кислых расплавах при различных P - T - X_{H_2O} параметрах. Чехмир А.С., Эпельбаум М.Б. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. X.

Приведены результаты экспериментального определения коэффициентов диффузии главных петрогенных окислов в водно-альбитовом расплаве при $P_{общ}$ до 6 кбар (N_{H_2O} до 8,5 вес.%) и температурах 1000–1100°С. Выявлены два механизма влияния растворенной в расплаве H_2O на повышение диффузионной подвижности компонентов, один из которых заключается в снижении вязкости расплава за счет растворения в нем воды, а другой — в разрушении минералов растворяющихся минералов и высвобождении окислов из связанного в крупные комплексы состояния. Показано, что существует достаточно надежная линейная зависимость между $\lg D_i$ и $\lg \eta$, позволяющая экстраполировать значения D_i на любые термодинамические условия существования расплава. Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. 21 назв.

Очерки физико-химической петрологии

Вып. X

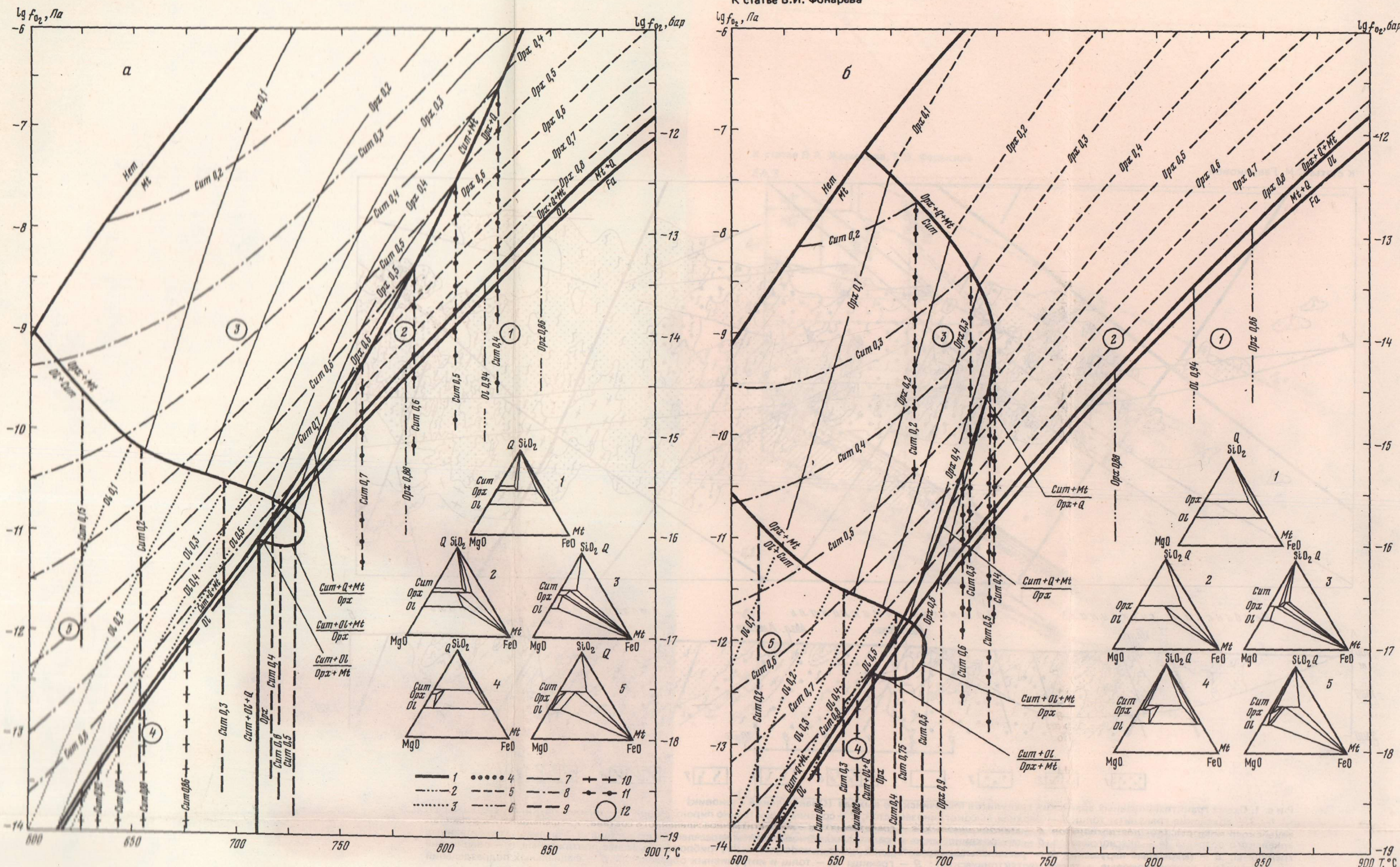
Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии
АН СССР

Редактор издательства *Т.А. Николаева*
Художественный редактор *М.В. Версоцкая*
Технические редакторы *Н.А. Посканная, И.М. Бурова*
Корректор *О.А. Разуменко*

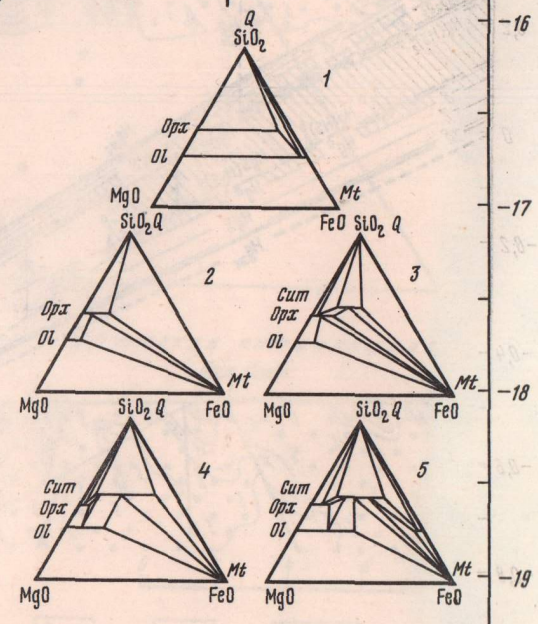
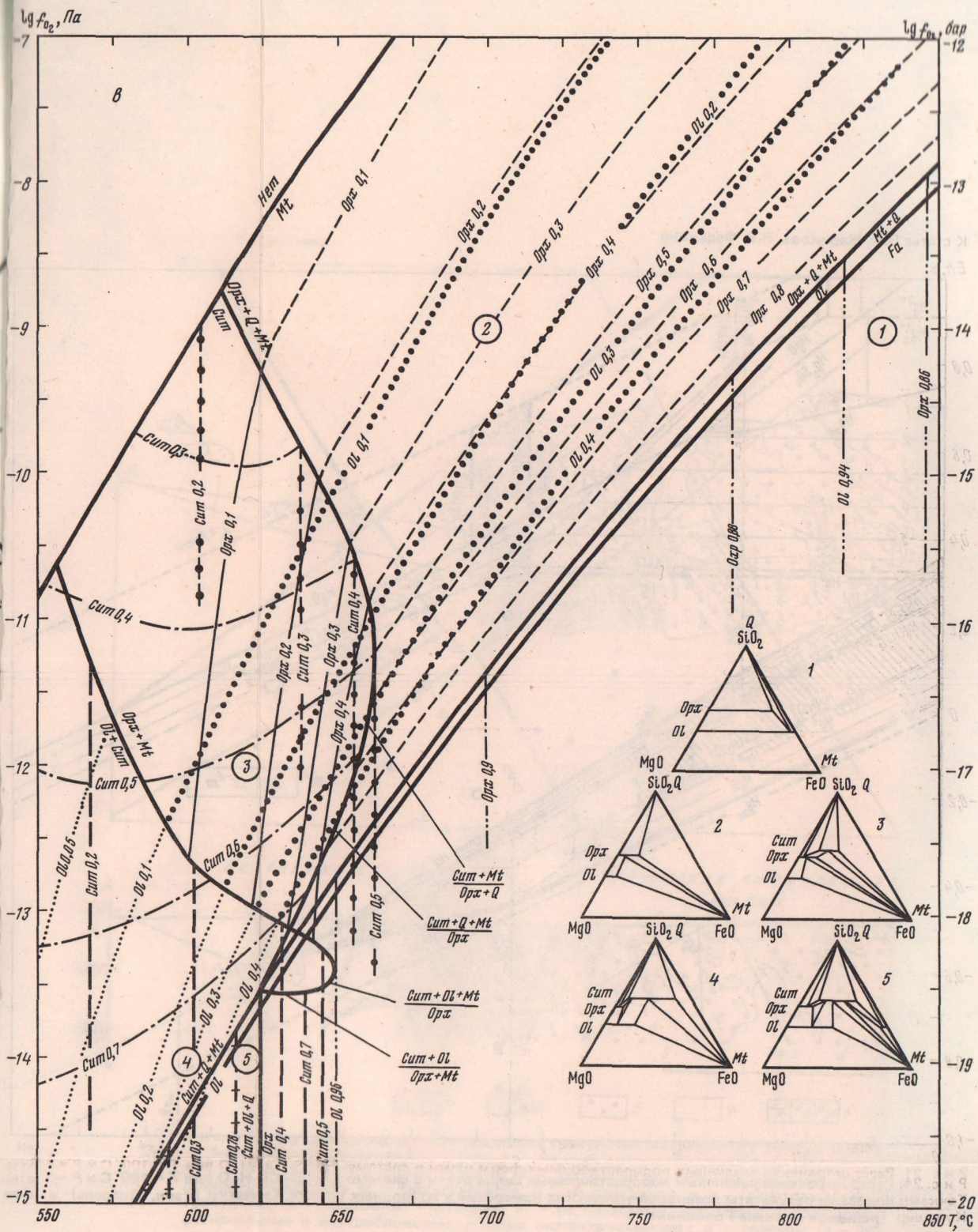
ИБ № 24170

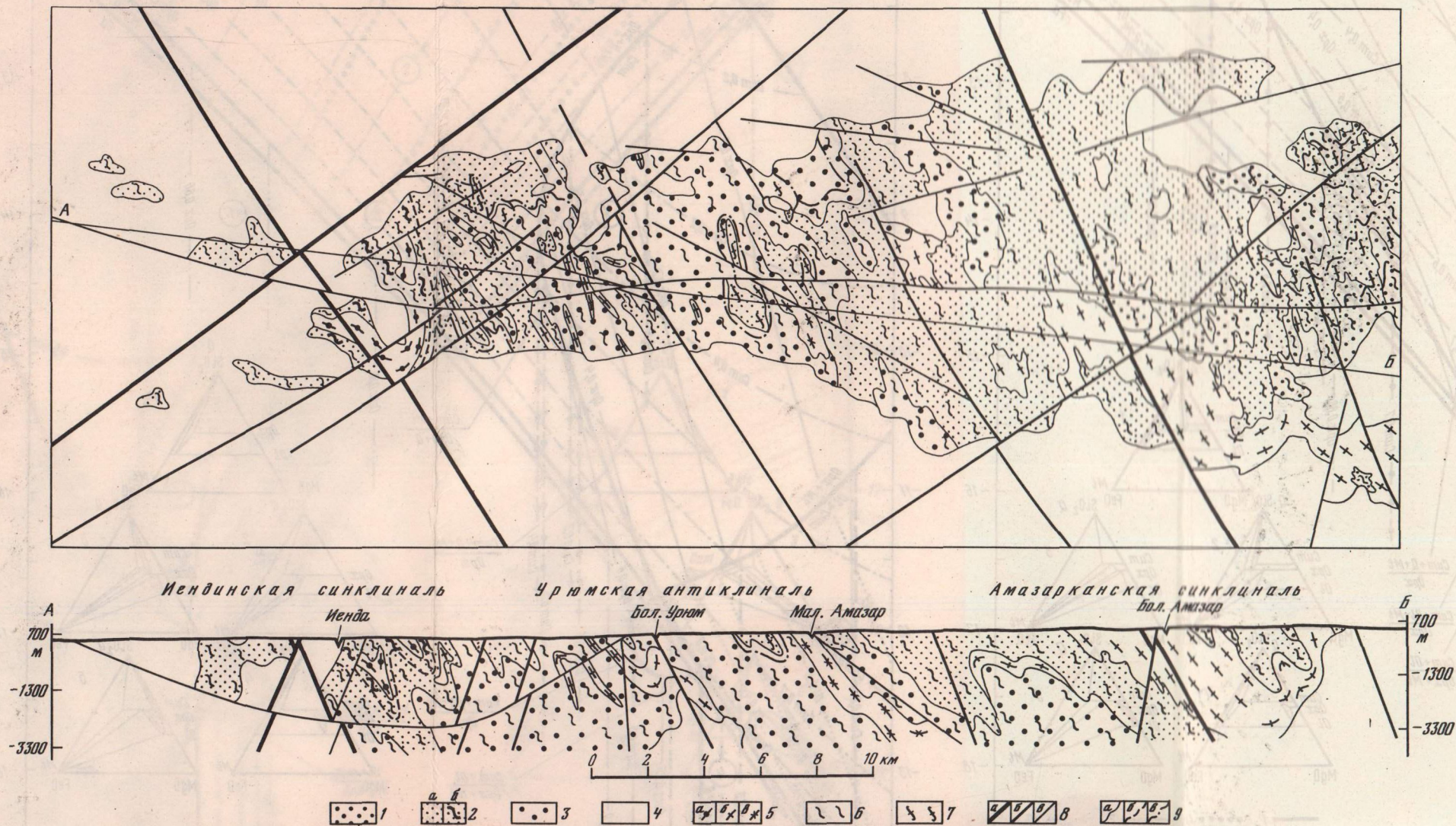
Подписано к печати 19.05.82. Т-07475
Формат 70 X 108 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печ.л. 19,3 + 0,5 вкл.
Усл.кр.-отт. 19,8. Уч.-изд.л. 22,9
Тираж 700 экз. Тип.зак. 1191. Цена Зр. 90к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12



Р и с. 5. $\lg f_{O_2} - T$ диаграмма фазовых соотношений в системе $FeO-MgO-SiO_2-H_2O-O_2$ при $P_{общ} = 700$ МПа и X_{H_2O} равных 1 (а), 0,6 (б) и 0,2 (в)
 1 — линии моновариантных переходов; 2-11 — изолинии составов минералов: 2 — OI в ассоциации $OI + Орх + Q$, 3 — OI в ассоциации $Cum + OI + Mt$, 4 — OI в ассоциации $OI + Орх + Mt$, 5 — Orx в ассоциации $Orx + Mt + Q$, 6 — Orx в ассоциации $OI + Орх + Q$, 7 — Orx в ассоциации $Cum + Орх + Mt$, 8 — Cum в ассоциации $Cum + Mt + Q$, 9 — Cum в ассоциации $Cum + OI + Орх$, 10 — Cum в ассоциации $Cum + OI + Q$, 11 — Cum в ассоциации $Cum + Орх + Q$; 12 — точки, для которых приведены треугольные диаграммы состав — парагенезис





Р и с. 1. Схема гранитизированных архейских гранулитов Могочинского выхода (Олекминский Становик)

1-3 - архейские гранулиты толщ: 1 - верхней высокоглиноземистой, 2 - средней существенно пироксеновой (а - нижней пачки, б - верхней пачки), 3 - нижней высокоглиноземистой; 4 - магматические образования раннего протерозоя, раннего палеозоя и поздней юры; 5 - массивы гранитов архейского возраста (а - плагиигранитов, б - микроклиновых, в - гранатовых); 6 - мигматиты нерасчлененного состава; 7 - фельдшпатизированные гранулиты; 8 - разрывные нарушения (а - региональные, значительной протяженности, б - внутриблоковые, менее протяженные, в - оперяющие региональные и внутриблоковые, а также неотектонические); 9 - границы (а - толщ и интрузивных образований, б - фациальных подразделений внутри толщ, в - площадей гранитизации)

3р. 90 к.

18457



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»