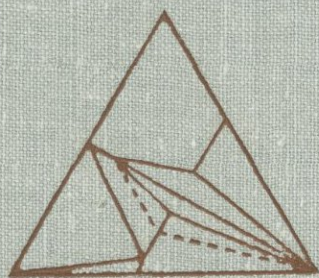

**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск V

18453



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1975



Очерки физико-химической петрологии. Вып. V.
М., «Наука», 1975.

Работа посвящена исследованиям минеральных равновесий, динамики минералообразования, фазового соответствия, а также методики и техники эксперимента.

Ответственные редакторы

В. А. ЖАРИКОВ, В. Н. ЗЫРЯНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом V выпуске «Очерков физико-химической петрологии» освещен ряд важных вопросов физико-химической, экспериментальной и теоретической минералогии.

Статья И. П. Иванова посвящена рассмотрению теоретических и экспериментальных основ изучения открытых систем с вполне подвижными компонентами, представляющих, как известно, термодинамическую модель природных систем.

В статье А. А. Маркушева рассчитано химическое сродство металлов к кислороду, сере и силикатным постройкам различной структуры. На этой основе характеризуются их поведение и тенденции к накоплению в различной геологической обстановке.

В статье К. И. Шмуловича рассчитана и построена диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ и в сопоставлении с экспериментальными данными сделана попытка оценить отклонения от идеальности растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$.

Новые значения мольных объемов свободной энергии, энтропии и коэффициентов летучести для CO_2 в интервалах $P = 100 - 10\,000$ бар и $T = 100 - 1000^\circ\text{C}$ рассчитаны и табулированы в статье Л. Л. Перчука и И. К. Карпова.

Результаты экспериментальных исследований равновесий минералов переменного состава представлены в статье В. Н. Зырянова и Л. Л. Перчука, освещающей вопросы фазового соответствия в системе нефелин — щелочной полевой шпат.

И. Я. Некрасовым и А. П. Рядчиковым рассмотрены условия синтеза тиллита и приведены данные по системе $\text{PbS} - \text{SnS} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. Р. А. Некрасовой и Г. А. Каширцевой приведены экспериментальные данные по системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$.

В статье Л. Д. Куршаковой приведены результаты экспериментального изучения устойчивости природного аксинита в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Две статьи посвящены экспериментальному изучению динамики природных процессов. В статье Г. П. Зарайского, В. А. Жарикова и Ф. М. Стояновской изложены результаты экспериментального изучения биметасоматического взаимодействия окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатными горными породами и минералами, а также приведены некоторые общие итоги экспериментального изучения биметасоматизма. В статье С. Г. Даниловой, М. Б. Эпельбаума и Г. Д. Ступаковой приведена методика и результаты определения коэффициента диффузии воды в альбитовом расплаве.

Обсуждению новых методических разработок и полученных при этом результатов посвящен ряд статей: Е. С. Рудницкой, Е. В. Власовой, Т. А. Зиборовой «Возможности применения метода ИК-спектроскопии к изучению изоморфизма минералов», Н. И. Безмена, В. К. Егорова, Г. В. Новикова, Г. Ю. Одинец, А. В. Чичагова «Исследование упорядочения вакансий в гексагональных пирротинах методом ЯГР», В. И. Тихомировой «Влияние олова на образование кремнемолибденовой гетерополикислоты», В. М. Шмонова, К. И. Шмуловича «Метод измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и температурах».

Новые аппаратные разработки описаны И. П. Ивановым и П. А. Митревым в статье «Гидротермальная установка с разным давлением на твердые фазы и водяной пар (УВД — 10000/5000)» и В. И. Сорокиным, Н. В. Капустинным, В. И. Фонаревым в статье «Гидротермальная установка с параметрами $P = 8000 \text{ кг/см}^2$ и $T = 700^\circ \text{ С}$. Дегидратация пиррофиллита при $P = 6000 \text{ кг/см}^2$ ».

Представленные статьи характеризуют результаты экспериментального и теоретического изучения минеральных равновесий, кинетики и динамики процессов минералообразования, составляющих главное направление исследований института, в разработке методов и аппаратуры.

Авторы сборника надеются, что результаты их исследований окажутся полезными и интересными для широкого круга специалистов.

В. А. Жариков, В. Н. Зырянов

Н. И. БЕЗМЕН, В. К. ЕГОРОВ, Г. В. НОВИКОВ, Г. Ю. ОДИНЕЦ,
А. В. ЧИЧАГОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ ВАКАНСИЙ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ПИРРОТИНАХ МЕТОДОМ ЯГР

Пирротины (Fe_{1-x}S) давно привлекают внимание исследователей различных направлений. Интерес к этому минералу вызван не только его широкой распространенностью, но и большим разнообразием его физико-химических свойств и структурных особенностей. Подробное исследование пирротинов даст ценную информацию относительно условий образования рудных минералов. Несмотря на то, что уже проведено большое количество исследований, посвященных изучению сульфидов железа самыми разнообразными методами, еще отсутствует полная картина структурных и физико-химических свойств пирротинов, являющихся одним из важнейших представителей сульфидных минералов.

Очень много работ посвящено рентгеноструктурным исследованиям гексагональных пирротинов ($0,05 < x < 0,125$). Отмечалось, что эти пирротины склонны образовывать сверхструктуры (Fleet, Macral, 1969; Morimoto et al., 1970; Ward, 1970), однако авторы приводят различные типы этих сверхструктур, часто для одного и того же химического состава (Ward, 1970).

Кроме того, одни исследования проводились на природных пирротинах с неизвестной предысторией (T, P, μ_s), другие — на синтетических материалах с определенными параметрами образования, однако в каждой из таких работ фиксировалась своя группа параметров в различных диапазонах их значений. В связи с этим невозможно уверенно сопоставить физические свойства пирротинов в каком-либо ряду, например, в зависимости только от температуры образования или только от состава.

Все пирротины имеют один тип кристаллической решетки (B-8), причем часть катионных междоузлий в решетке вакантна. Отличаются пирротины друг от друга, в первую очередь, концентрацией вакансий и характером их распределения в катионных междоузлиях. Поэтому естественно ожидать, что все различия в структурных, физических и химических свойствах гексагональных пирротинов Fe_{1-x}S определяются характером распределения в них вакансий. Об этом свидетельствует тот факт, что пирротины образуют непрерывный ряд устойчивых соединений в столь широком диапазоне составов ($0 < x < 0,125$) с монотонной зависимостью физических свойств от состава.

Метод ЯГР позволяет различать катионы, отличающиеся друг от друга второй координационной сферой (Haïner, Kalvius, 1966; Ованесян и др., 1971_{1,2}; Goncharov et al., 1970). Поэтому он дает возможность определить существующие в пирротине конфигурации катионов (число вакансий во второй координационной сфере) и относительные вероятности реализации этих конфигураций. Определенные таким образом относительные вероятности могут быть сравнены с вычисленными в предположении хаотического размещения вакансий в катионных междоузлиях решетки. Из такого сопоставления можно делать выводы о характере распределения вакансий в пирротинах.

Нами исследованы пирротины в широком диапазоне изменения составов ($0,05 < x < 0,15$). Для сопоставления брали образцы с одинаковой температурой синтеза, чтобы исключить возможное влияние температуры их образования на характер зависимости свойств от их состава.

Образцы синтезировали из элементов при 700°C в отпаянных кварцевых ампулах. Синтез продолжался 20 суток. Температура поддерживалась с точ-

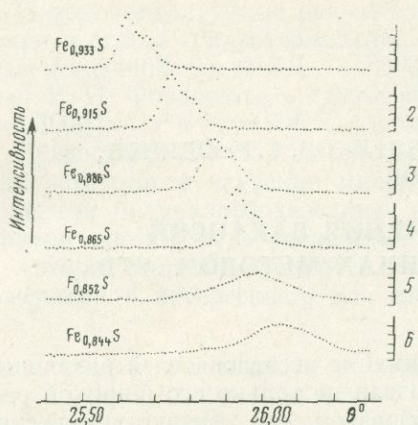


Рис. 1. Дифрактограммы рефлекса (102) для пирротитов различных составов $Fe_{1-x}S$ (1—6)

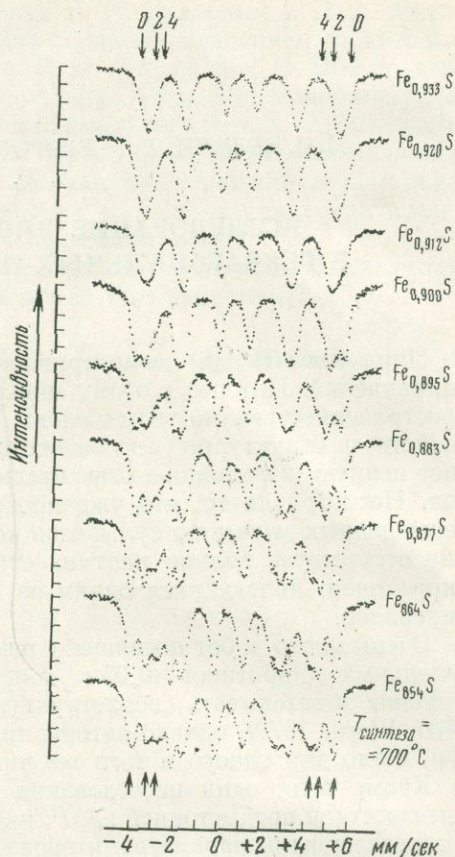


Рис. 2. Гамма-резонансные спектры гексагональных пирротитов $Fe_{1-x}S$ различных составов

ностью $\pm 5^\circ C$. После синтеза ампулы с образцами быстро погружали в воду (закалка). Скорость охлаждения не регистрировали. Методом порошковой дифрактометрии (Arnold, 1962) определяли состав пирротитов и контролировали их однофазность. На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм ряда пирротитов различных составов (характерный рефлекс d_{102} , излучение $Co K_{\alpha}$). Отметим, что рефлексы пирротитов с $x > 0,15$ заметно уширены по сравнению с рефлексами более железистых пирротитов. Центр тяжести рефлексов находили с помощью ЭВМ типа «Наири».

Гамма-резонансные спектры пирротитов снимали при комнатной температуре на обычном спектрометре с ускоренным движением источника Cr (Co^{57}) (2 мкюри). Некоторые из спектров приведены на рис. 2. Наглядно видно непрерывное их изменение при изменении состава пирротина. Наиболее железистые (минимальная концентрация вакансий, $x \sim 0,05$) пирротиты имеют вид секступлета со значительно уширенными компонентами. Асимметричное уширение компонент заставляет предполагать наличие нескольких неразрешенных секступлетов с близкими параметрами сверхтонкого расщепления. В работе Н. С. Ованесяна и др. (1971₁) для аналогичных спектров принята следующая интерпретация. Спектры предполагаются состоящими из трех секступлетов. По величинам сверхтонких магнитных полей три секступлета могут быть соотнесены к трем типам катионных позиций: а) $H \sim 305$ кэ — ионы, не имеющие вакансий среди ближайших соседей — О позиция; б) $H \sim 275$ кэ — ионы, имеющие в ближнем соседстве одну вакансию — 1 позиция; в) $H \sim 255$ кэ — ионы, имеющие две вакансии среди ближайших соседей — 2 позиция.

Нами были оценены заселенности этих трех позиций в пирротине $Fe_{0,933}S$. Заселенности определяли по относительным интенсивностям трех секступлетов,

на которые разлагался экспериментальный спектр. Обработку спектров проводили на ЭВМ БЭСМ-4.

Полученные величины параметров этих секступлетов близки к известным (Ованесян и др., 1971₁). Относительные заселенности 0, 1 и 2 позиций равны соответственно 0,34; 0,38; 0,25.

Эти заселенности можно сравнить с ожидаемыми для случайного распределения вакансий: 0,40; 0,34; 0,15. Очевидное отклонение показывает, что при справедливости сделанного соотношения секступлетов типам катионных позиций необходимо делать вывод о существенном отклонении распределения вакансий от случайного.

Еще более очевидно отклонение характера распределения вакансий от случайного их распределения при увеличении индекса x (повышении концентрации вакансий). Аппроксимация спектра $Fe_{0,915}S$ тремя секступлетами дала для величин сверхтонких полей этих секступлетов следующие значения: 300, 268, 246 кэ, причем линии секступлетов, отвечающих различным катионным позициям, отличаются примерно в 1,5 раза. Полученные величины сверхтонких полей уже не могут быть отнесены к тем же позициям 0, 1, и 2, как в случае пирротина предыдущего состава. Величины сверхтонкого поля второго и третьего секступлета скорее имеют значения, более близкие к величинам, характерным для позиций 2 и 4 (две и четыре вакансии соответственно). Заметим, что сверхтонкие поля для позиций с двумя и четырьмя вакансиями по спектрам моноклинного пирротина Fe_7S_8 равны примерно 260 и 230 кэ соответственно (Hafner, Kalvius, 1956; Ованесян и др., 1971₁).

Последующая тщательная обработка спектра $Fe_{0,915}S$ заставила нас предположить в этом спектре наличие дополнительных секступлетов. Удовлетворительной оказалась аппроксимация спектра пятью секступлетами с величинами полей: 310, 280, 260, 247 и 235 кэ. Аналогичные результаты получены на нескольких других пирротинах с $0,085 < x < 0,100$.

При дальнейшем повышении концентрации вакансий спектр пирротинов превращается в хорошо разрешенный трехсекступлетный спектр, причем соотношение секступлетов 0, 2 и 4 позициям железа не вызывает сомнения, поскольку параметры СТС этих спектров очень близки параметрам, характерным для этих позиций в моноклинном пирротине (Hafner, Kalvius, 1966; Ованесян и др., 1971₁), в котором вакансии строго упорядочены и соотношение компонент известно.

Следовательно, область составов $0,085 < x < 0,100$ является переходной, характеризующейся постепенным увеличением степени упорядочения вакансий. Повышение концентрации вакансий сопровождается повышением доли конфигураций с 0, двумя и четырьмя вакансиями и понижением доли 1 и 3 позиций железа. На рис. 3 приведены вычисленные в предположении хаотического распределения вакансий заселенности позиций 0, 1, 2, 3, 4 (сплошная линия) и найденные экспериментально (точки) для пирротинов четырех различных составов. Очевидное отклонение экспериментально найденных заселенностей позиций от вычисленных свидетельствует об отклонении распределения вакансий от хаотического, и тем больше, чем выше их концентрация. Упорядочение вакансий в пирротинах в смысле ближнего порядка, обнаруживаемое методом ЯГР, должно быть связано со структурой, что подтверждено рентге-

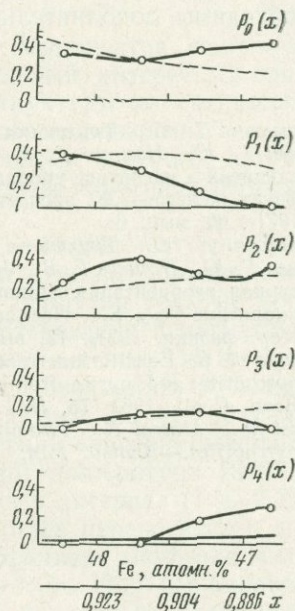


Рис. 3. Вычисленные заселенности пяти позиций в пирротинах с хаотическим распределением вакансий (пунктирные линии) и заселенности (точки, соединенные сплошными линиями), определенные экспериментально из гамма-резонансных спектров

новскими исследованиями монокристаллов высокосернистых пирротинов.

По результатам монокристалльного рентгенографического анализа рентгенограммы вращения и колебания вокруг осей A_0 и C_0 на отфильтрованном MoK_α -излучении в камерах РКВ-86А и Вейсенберга, пирротины состава $\text{Fe}_{0,893}\text{S}$, имеют сверхструктуру типа $2A_0$, $4C_0$, (A_0 и C_0 — оси элементарной ячейки, соответствующие структуре В-8).

Сопоставление спектров пирротинов, имеющих одинаковый состав, но образованных при различных температурах, обнаруживает некоторые различия в параметрах их СТС. Однако для получения количественных критериев необходимы дополнительные исследования.

Литература

- Ованесян Н. С., Трухтанов В. А., Оди-
нец Г. Ю., Новиков Г. В. Распределение
вакансий и магнитное упорядочение в суль-
фидах железа.— Ж. эксперим. теор. физ.,
1971, **60**, вып. 6.
- Ованесян Н. С., Трухтанов В. А., Оди-
нец Г. Ю., Новиков Г. В., Чер Л. Темпера-
турная реориентация спинов в природном
пирротине $\text{Fe}_{0,88}\text{S}$.— Письма Ж. эксперим.
теор. физики, 1971, **13**, вып. 9.
- Arnold R. G. Equilibrium relations between
pyrrhotite and pyrite from 325—743° C.—
Econ. Geol., 1962, **75**, № 1.
- Fleet M., Macral N. Two-phase hexagonal
pyrrhotites.— Canad. Min., 1969, **9**, № 5.
- Goncharov G. N., Ostanevich Yu. M., Tomi-
lov S. B., Cser L. Mössbauer effect in the
 FeS_{1+x} system.— Phys. Stat. Sol., 1970, **37**,
№ 1.
- Hafner S., Kalvius M. Mössbauer resonance Fe^{57}
in troilite (FeS) and pyrrhotite ($\text{Fe}_{0,88}\text{S}$).—
Z. Krist., 1966, **123**, № 1—3.
- Morimoto N., Nakazawa H., Nishiguchi K.,
Tokonami M. Pyrrhotites: stoichiometric
compounds with composition Fe_{n-1}S ($n \geq$
 ≥ 8).— Science, 1970, **168**, № 3841.
- Ward J. C. The structure and properties of
some iron sulphides.— Rev. Pur. Appl.
Chem., 1970, **20**, № 4.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ДИФФУЗИИ ВОДЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВОДЫ В ВОДНО-АЛЬБИТОВОМ РАСПЛАВЕ

Установление величины коэффициентов диффузии компонентов, составляющих магматический расплав, представляет значительный интерес. С одной стороны, оно может пролить свет на особенности структуры магматического расплава и взаимодействие между отдельными его составляющими, а с другой — может внести некоторый вклад в решение проблемы переноса летучих в магматическом расплаве. Настоящая работа посвящена изучению диффузии в водосодержащем магматическом расплаве.

Большая часть работ, в которых определяется коэффициент диффузии воды в расплавах, была проведена практически при атмосферном давлении. Полученные таким образом значения коэффициента диффузии воды не могут быть использованы при рассмотрении процессов, протекающих в магматическом расплаве, в котором содержание воды на два порядка выше. Тем не менее эти данные представляют определенный интерес. И. А. Новохацкий, О. А. Есин и С. К. Чучмарев (1961), а также несколько позже В. И. Мусихин и Ю. А. Фомичев (1969) различными способами получили значения коэффициента диффузии протонов в шлаковых расплавах при температуре 1600°C , которые для шлаков различного состава укладывались в интервал $(1 \div 2,7) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$. (Авторы считали, что вода через расплав переносится в виде протонов, а потому установленный для протона коэффициент диффузии может быть в равной степени отнесен и к воде.) При температуре 1200°C в бинарном расплаве $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ коэффициент диффузии воды, по данным Томлинсона (Tomlinson, 1956), составляет $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$. Различия в порядке величин, полученных разными авторами, легко объясняются различием вязкостей расплавов, в которых изучалась диффузия. Так, бинарный расплав при 1200°C имел вязкость 250 нз , а шлаковый, как правило, весьма подвижен, и вязкость его при 1600°C составляет всего несколько пауз.

Экспериментальное определение коэффициента диффузии воды в расплавах, содержащих воду в таких количествах, в которых она входит в магматический расплав, возможно только при высоком давлении, что вносит целый ряд осложнений. Именно этим определяется то, что в литературе почти отсутствуют данные по этому вопросу. Нам известна лишь одна публикация (Shaw, 1965), в которой сообщается об измерении коэффициента диффузии воды в обсидиансовом расплаве при температуре 850°C и давлении 700 атм . Среднее значение коэффициента $(1 \div 7) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$. В сообщении отсутствуют какие-либо сведения по методике эксперимента, что исключает возможность критически оценить полученные данные.

В настоящей статье изложена разработка методики определения коэффициента диффузии воды в магматических расплавах при высоких давлениях и температурах, и приведены результаты измерения коэффициента диффузии воды в альбитовом расплаве.

Существует огромное количество самых разнообразных методик определения коэффициентов диффузии. Изолированность расплава от внешней среды в установке высокого давления, присутствие водной фазы и ряд других особенностей, характеризующих условия проведения экспериментов под давлением воды, в данном случае существенно ограничивают круг методов.

Наиболее простой методикой является определение D при нестационарной диффузии в полубесконечное пространство с постоянной концентрацией диф-

фундирующего компонента на поверхности и при отсутствии градиента концентрации в диффузионном пространстве до начала опыта. Таким условиям удовлетворяет расплав, содержащий равномерно распределенную по всему объему воду. Над открытой поверхностью должен находиться насыщенный по отношению к расплаву при условиях эксперимента раствор, содержащий на поверхности расплава постоянную концентрацию H_2O в течение всего опыта. Если мы предполагаем, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, или считаем, что на первом этапе достаточно иметь только среднее значение D в определенном интервале концентраций, то в качестве расчетной можно использовать следующую формулу, приведенную в книге В. Зайта (1958):

$$C = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varepsilon} e^{-\varepsilon^2} d\varepsilon \right), \quad (1)$$

где C — концентрация в точке x в момент времени t (длительность опыта); C_0 — постоянная концентрация в течение всего опыта в $x = 0$, т. е. на поверхности; $\varepsilon = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$; D — коэффициент диффузии.

Принципиальная схема проведения опыта, который дал бы необходимые сведения для расчета D по формуле (1), сводится к следующему. В ампуле наплавляют водонасыщенный расплав; затем его подвергают гидротермальной обработке при иных T — P -условиях, когда на поверхности концентрация воды выше, чем при наплавлении.

В течение фиксированного времени идет диффузия воды внутрь расплава, после чего последний закачивают. В извлеченном после охлаждения образце можно определить концентрации воды в различных точках. Эта схема послужила основой при отработке методики. Но в процессе работы в нее были внесены весьма существенные коррективы.

При разработке методики определения D_{H_2O} в расплавах при высоких P_{H_2O} по указанной схеме необходимо было решить следующие основные вопросы.

1. Обеспечение постоянства диффузионного объема и постоянства концентрации H_2O на поверхности расплава во время диффузионного опыта и исключение других видов переноса.

2. Получение исходного гомогенного водосодержащего расплава без пузырей, кристаллических включений и неоднородностей химического состава за достаточно короткий промежуток времени.

Для обеспечения постоянного объема и формы диффузионного пространства в условиях изменяющегося давления необходимо вести опыт в пространстве, сообщающемся с атмосферой реактора. В то же время в этом случае возможно растворение части расплава (изменение длины диффузионного пространства). Чтобы избавиться от вымывания расплава, но не держать ампулу герметически закупоренной, использовали промежуточный объем в виде насадки с расплавом того же состава (рис. 1). Этот объем с раствором, находящимся в равновесии с расплавом, предотвращает как попадание воды из реактора в ампулу, так и вымывание расплава. Постоянство концентрации H_2O в поверхностном слое расплава обеспечивается во время диффузионного опыта постоянством T — P -условий.

Ампулу и насадку целесообразно изготавливать из платины, которая хорошо изолирует расплав от окружающей среды (корундовые ампулы водонепроницаемы). Кроме того, платина достаточно пластична, что позволяет легко зажать ампулу. Диаметр ампулы обычно составляет не более 1—2 мм, что позволяет избавиться от конвективных потоков. Учитывая высокую вязкость кислых магматических расплавов (около 1000 нз), удобнее использовать ампулы ϕ 7—8 мм, что позволяет в конечном счете повысить точность определения градиента концентрации воды в расплаве.

Получение исходного гомогенного водосодержащего расплава для проведения с ним диффузионных опытов оказалось сложной задачей, потребовавшей

большого количества предварительных опытов. В опытах варьировали составы расплавов (от мономинерального — альбита до эвтектики $Ab-Or-Q$ и природного гранита), состояние исходного материала (стеклообразный или кристаллический), условия заполнения ампулы, режимы гидротермальной обработки расплавов.

Полное расплавление мономинерального кристаллического порошка при плавке в атмосфере воды под давлением 500—600 атм наблюдается за сравнительно короткое время (несколько часов). Однако в случае полиминеральной шихты не удавалось избавиться от остатков кристаллов кварца даже за 24 час. Кроме того, в стеклах таких составов наблюдалась оптическая неоднородность (зернистость), обусловленная химической неоднородностью. Использование в качестве исходного материала предварительно расплавленного до гомогенного состояния и затем застывшего расплава позволяет избавиться от зернистости.

Более сложной задачей было получение расплава, не содержащего пузырей водной фазы. В настоящее время установлено, что источником пузырей в закаленных кислых расплавах является только избыточная против насыщения вода, захваченная шихтой в момент плавления (Кадик и др., 1971).

Казалось бы, можно подобрать такую плотность набивки порошков, чтобы в межзерновом пространстве оказалось количество воды, равновесное при данных T и P . Однако практически это осуществить невозможно: либо воды недостаточно, и тогда для получения расплава с постоянным равновесным содержанием воды необходимо диффузионное, весьма длительное насыщение; либо вода оказывается в избытке и остается в виде пузырей. Таким образом, получить насыщенный водой образец расплава за сравнительно короткое время невозможно. Однако регламентируя межзерновую пористость набивки, можно так подбирать условия плавления, чтобы захороненная в пробе вода имела необходимый удельный объем, т. е. стекло имело определенную концентрацию воды. Так, например, расчет показывает, что при 25% пустотности и плавлении порошка с плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$ при 950° и 600 атм расплав захватывает 1,45% H_2O , а при 1050° и 300 атм $\sim 0,70\%$ воды. Использование такого приема для приготовления водусодержащего расплава наиболее удобно. Это позволяло за короткое время (2—3 час) получать расплав, не содержащий пузырей. Однако такой расплав является недосыщенным для данных $T - P$ -условий плавления и имеет неодинаковую концентрацию воды в образце. Последнее вызвано в основном неоднородным распределением межзерновых пустот (большей рыхлостью верхних слоев). Тем не менее можно было предполагать, что строгая регламентация операций приготовления образца и режимов плавления обеспечит постоянство этого распределения. Это подтверждено опытами. Так, на рис. 2 представлены результаты двух опытов, которые практически ложатся на одну кривую (кривая распределения воды в исходном образце — «нулевой опыт»). Для решения таких задач, где к началу диффузии содержание диффундирующего компонента отличается от нуля и имеет место неоднородное распределение его по глубине образца, в литературе нет готового математического аппарата. Решение для такого случая нами было найдено при помощи аналогового вычислительной машины и будет приведено ниже.

Выбор $T - P$ -условий наплавления зависит от свойств рабочего расплава (состава и плотности шихты), межзерновой пустотности и от желаемого содержания H_2O в исходном расплаве. Принцип выбора режима для наплавления образца ясен из изложенного ранее. Необходимо добавить, что для получения осадка с определенной первоначальной пористостью следует учесть, что режим подъема температуры и давления в реакторе может изменить его пористость.

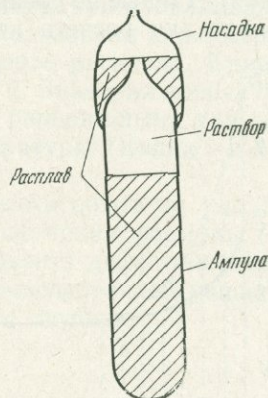


Рис. 1. Схема ампулы с расплавом во время диффузионного опыта

При вводе образца в режим плавления плотность водной фазы в межзерновом пространстве уменьшается примерно в 10 раз. Поэтому режим, вызывающий быстрое удаление воды из ампулы, может привести к взмучиванию и даже к выбросу суспензии из ампулы. Следовательно, режим должен быть достаточно «мягким».

Таким образом, схема опытов следующая. При строго определенных условиях навивки шихты приготавливают две ампулы-близнеца. Одну из них подвергают гидротермальной обработке в качестве «нулевого» образца, необходимого для построения кривой распределения воды в исходном расплаве. Другую ампулу обрабатывают так же, но затем не закалывают, а вводят в режим диффузионного опыта (установление нужной температуры и более высокого давления). Данные по распределению воды в закаленных образцах этих двух ампул служат для расчета коэффициента диффузии.

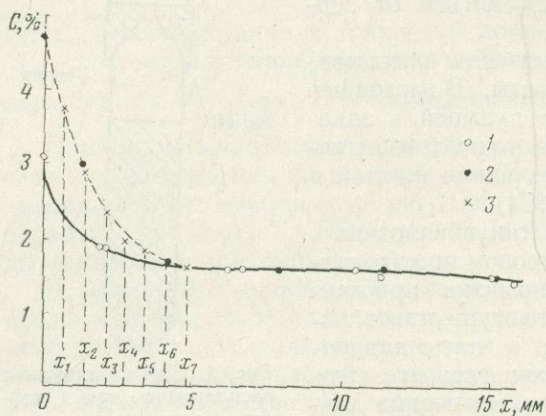


Рис. 2. Распределение концентрации воды в расплаве

- 1 — «нулевой» опыт;
- 2 — «диффузионный» опыт;
- 3 — точки, полученные на машине

Эта методика была уточнена для условий работы с простейшей моделью гранитного расплава — с расплавом альбита. В результате были получены данные по коэффициенту диффузии в водно-альбитовом расплаве. Ниже приводятся некоторые технические детали и конкретные режимы, которые были при этом использованы.

Навеску 1,3 г кристаллического альбитового порошка с размером частиц не более 50 мк во фторопластовой чашечке перемешивали таким же шпателем с дистиллированной водой, которая составляла 43% веса суспензии, в течение 1 мин. В процессе перемешивания следили за тем, чтобы суспензия не захватывала воздушные пузыри. Затем всю суспензию аккуратно, по одной стенке, чтобы не захватывался воздух, вливали в платиновую ампулу. Во избежание расслаивания суспензию в чашке постоянно помешивали. Ампулу в вертикальном положении оставляли на 14 час в воздушно-влажной среде для осаждения. После этого отделившуюся воду удаляли фильтровальной бумагой и ампулу плотно (но не герметично) зажимали. На верхнюю часть ампулы надевали насадку с порошком альбита, после чего насадку также зажимали (см. рис. 1). В работе использовали экзоклавленную установку, описанную М. Б. Эпельбаумом, И. В. Бабашовым и Т. П. Саловой (1973). Режим плавления образца следующий. В течение 25 мин температуру плавно увеличивали до 470° С, давление при помощи прессы поддерживали постоянным — 300 атм. За следующие 35 мин температуру увеличивали до 1080° С, а давление (в режиме автоклава) — до 600 атм. После этого давление снижали до 500 атм (чтобы уменьшить возможный диффузионный поток) и нулевые образцы при 500 атм и 1080° С выдерживали для проплавления в течение 3 час. Затем проводили достаточно резкое охлаждение в изобарических условиях до затвердевания расплава со скоростью 170—200 град/мин. При этом режиме подъема давления и температуры плавление альбита и захват воды начинались примерно при 950° и 570 атм и завершались при 1080° и 600 атм. Нагрев от 950 до 1080° продолжался 6—8 мин, что достаточно для оплавления порошка. Плотность

воды при этих параметрах около $0,095 \text{ г/см}^3$. Межзерновая пустотность осадка кристаллического альбита ($\gamma = 2,61 \text{ г/см}^3$), приготовленного указанным образом, составляет приблизительно 30% объема при упомянутом ранее режиме расплавления. Таким образом, захватывается в среднем около 1,5% воды. На рис. 2 видно, что реально получаемое в опытах содержание воды близко к этому значению.

Образцы «диффузионной» серии предварительно термически обрабатывали при тех же условиях, что и «нулевые». После 3-часовой выдержки при 500 атм и 1080° С образцы в течение 6 час обрабатывали при давлении 1000 атм и температуре 1000° С , после чего проводили закаливание. Извлеченные из ампул образцы («нулевые» и «диффузионные») измеряли и разрезали на пять-шесть дисков, в каждом из которых определяли методом потерь при прокаливании содержание растворенной воды. Полученные данные использовали для построения графиков распределения воды по глубине альбитового расплава. Кривые «нулевого» и «диффузионного» опытов приведены на рис. 2. Значения концентраций воды на открытой поверхности расплава являются равновесными для данных $T - P$ -условий; они заимствованы нами из литературы (Кадик и др., 1971).

Содержание воды в расплаве до начала «диффузионного» опыта не удалось получить постоянным. Это исключало возможность применения формулы (1). Использовать полученные данные для расчета коэффициента диффузии оказалось возможным благодаря применению аналоговой вычислительной машины, на которой моделировалось уравнение диффузионного потока

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где C — концентрация, t — время, x — расстояние, D — коэффициент диффузии.

Для моделирования был выбран метод ДПНВ: дискретное пространство — непрерывное время (Карплюс, 1962), для чего исходное уравнение в частных производных сводилось к системе n уравнений в обыкновенных производных способом конечных разностей (Демидович, Марон, 1970). Эквивалентная система обыкновенных дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{2D}{(\Delta x)^2} \cdot C_i + \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot C_{i-1} + \frac{D}{(\Delta x)^2} \cdot C_{i+1} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (3)$$

где n — число элементов разбиения, x — шаг дискретизации. Соответствующее машинное уравнение:

$$\frac{dU_j}{d\tau} = -(k_{j1} \cdot U_j + k_{j2} \cdot U_{j+1} + k_{j3} \cdot U_{j+2}) \quad (j = 1, 2, \dots, n), \quad (4)$$

где k_{ij} — машинные коэффициенты ($j = 1, 2, 3$), U — моделирующая функция (потенциал), τ — машинное время.

Опуская подробное описание соотношений между отдельными машинными коэффициентами и реальными переменными, окончательное выражение, которое позволило вычислить D , можно записать так:

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2M_t}, \quad (5)$$

где $M_t = t/\tau$ — масштаб времени.

Для постановки системы уравнений (3) на машине необходимо создать начальные и граничные условия, удовлетворяющие условиям опыта. С этой целью на кривой «нулевого» опыта (см. рис. 2) был выбран участок с началом в $x = 0$ и концом в $x = 0,48 \text{ см}$, разбит на семь равных частей с шагом $x = 0,07 \text{ см}$, и в каждой i -й точке были определены величины концентраций (в вес. %), которые и составили начальные условия: $C(x_1, 0) = 2,24$; $C(x_3, 0) = 1,83$; $C(x_5, 0) = 1,63$; $C(x_7, 0) = 1,60$; $C(x_2, 0) = 2,02$; $C(x_4, 0) = 1,68$; $C(x_6, 0) = 1,60$.

Граничные условия мы получили, зная, что концентрация воды в насыщенном расплаве альбита при 1000°C и 1000 атм составляет $4,7\%$ и именно эта концентрация сохраняется на поверхности образца в течение всего опыта, т. е. $C(0, t) = 4,7$. Второе граничное условие — постоянство концентрации в точке x_7 в течение всего опыта: $C(x_7, t) = 1,6$.

Найденные значения концентраций в точках x_i при помощи выбранного масштаба $M_t = C_{\text{max}}/U_{\text{max}}$ переводили в вольты.

Система уравнений (4) позволила создать модель, которая воспроизводила процесс диффузии воды в альбитовый образец. На рис. 3 показано решение

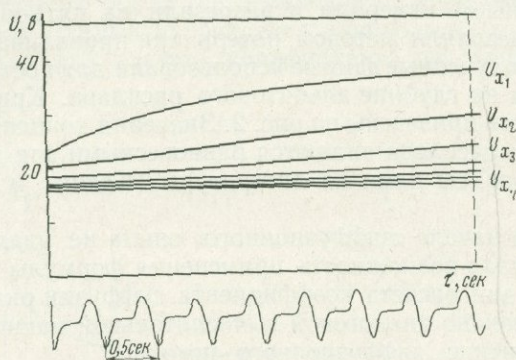


Рис. 3. Оциллограмма, снятая на аналоговой вычислительной машине типа ЛНУ-1; U_{x_i} — напряжение, соответствующее концентрации в точке x_i

системы (4) в виде семейства интегральных кривых, каждая из которых показывает изменение концентрации в выбранной точке. По ним определяли временное сечение и изменение U от x (соответственно C от x), в котором наиболее полно воспроизводилось изменение C от x на диффузионной кривой (см. рис. 2). Оказалось, что выбранное сечение соответствует времени 4 сек . Поэтому масштаб времени составляет $M_t = \frac{t}{\tau} = \frac{6 \times 3600}{4} = 5400$. Зная масштаб времени,

можно по уравнению (5) определить значение коэффициента диффузии в альбитовом расплаве. Для параметров 1000°C и 1000 атм и интервала концентраций воды в альбитовом расплаве $1,6 \div 4,7\%$ среднее значение коэффициента диффузии воды составило $4,5 \cdot 10^{-7}\text{ см}^2/\text{сек}$. В параллельных опытах при таких же условиях пределы разброса значений $D_{\text{H}_2\text{O}}$ составили $2,3 \cdot 10^{-7} - 1,04 \cdot 10^{-6}$. Для температуры 1080°C (при том же давлении) максимальное значение коэффициента диффузии воды в альбитовом расплаве не превышало $1,4 \cdot 10^{-6}\text{ см}^2/\text{сек}$.

Полученные данные согласуются с результатами, приведенными ранее Шоу (Shaw, 1965), и указывают на то, что диффузионный механизм не может играть определяющую роль в переносе воды в магматических расплавах.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения коэффициента диффузии воды в магматических расплавах в условиях высоких давлений и температур. Эксперимент состоит в наплавлении не содержащего водных включений расплава при относительно низком давлении и проведении диффузии в условиях более высокого давления воды. При помощи аналоговой вычислительной машины найдено решение задачи одномерной диффузии в нестационарном потоке при постоянной концентрации на поверхности расплава и неоднородном распределении концентрации по длине диффузионного пространства в начальный момент. Это позволяет, обрабатывая кривые распределения, получать значения коэффициента диффузии.

2. Методика использована для определения коэффициента диффузии воды в водно-альбитовом расплаве, содержащем $1,6 \div 4,7\%$ H_2O , при температуре 1000°C и давлении 1000 атм , $D_{\text{H}_2\text{O}}$ не превышает $1,04 \cdot 10^{-6}\text{ см}^2/\text{сек}$.

Литература

- Демидович Б. П., Марон И. А. Основы вычислительной математики. Изд. 4-е. «Наука», 1970.
- Зайт В. Диффузия в металлах. ИЛ, 1958.
- Кадик А. А., Лебедев Е. В., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. «Наука», 1971.
- Карплус У. Моделирующие устройства для решения задач теории поля. ИЛ, 1962.
- Мусихин В. И., Фомичев Ю. А. Электропроводность оксидных расплавов, содержащих растворенную воду.— В кн. «Физическая химия пирометаллургических расплавов». Вып. 18. Свердловск, 1969.
- Новохацкий И. А., Есин О. А., Чумарев С. К. К методике определения коэффициента диффузии водорода в расплавленных шлаках.— Изв. Высш. учебн. завед., серия черная металлургия, 1961, № 4.
- Эпельбаум М. Б., Бабаиов И. В., Салова Т. П. Поверхностное натяжение кислых магматических расплавов при высоких параметрах.— Геохимия, 1973, № 3.
- Shaw H. R. Absorbition of H_2O by obsidian at high temperature and pressure.— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1965, 525-A.
- Tomlinson J. W. A note of the solubility of water in a molten sodium silicate.— J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, p. 192.
- Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granit in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O$.— Mem. Geol. Soc. Amer., 1958, 74.

Г. П. ЗАРАЙСКИЙ, В. А. ЖАРИКОВ, Ф. М. СТОЯНОВСКАЯ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
БИМЕТАСОМАТИЧЕСКОГО СКАРНООБРАЗОВАНИЯ.
ЧАСТЬ II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЛОВ И КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ
И МАГНИЯ С АЛЮМОСИЛИКАТНЫМИ СРЕДАМИ**

ВВЕДЕНИЕ

В опубликованной ранее первой части работы по экспериментальному исследованию биметасоматического скарнообразования (Зарайский и др., 1974) были освещены методика, условия проведения опытов и изложены результаты экспериментов по изучению биметасоматоза в контакте кварца с окислами и карбонатами кальция и магния. В настоящей работе охарактеризованы эксперименты по изучению биметасоматоза в контакте окислов и карбонатов кальция и магния с полевыми шпатами, искусственными смесями алюмосиликатного состава и с природными изверженными породами. В заключение на основании материала, изложенного в обеих частях, обсуждаются некоторые общие закономерности строения, механизма и условий образования биметасоматических колонок.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ
БИМЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛОВ
И КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ С АЛЮМОСИЛИКАТАМИ**

Методика и условия проведения экспериментов были аналогичны предыдущим сериям (см. часть I). Температура и давление постоянны и составляли соответственно 600°C и 1000 кг/см^2 . Биметасоматическое взаимодействие осуществлялось в присутствии растворов NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 и FeCl_2 . В опытах с алюмосиликатными средами получены 34 колонки, из которых в таблицах и на рисунках показаны 26 (остальные колонки полностью дублируют приведенный материал). Нумерация колонок продолжена (в части II начинается с № 31).

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА КОЛОНОК

Использование алюмосиликатных исходных сред приводит, естественно, к появлению в реакционных зонах алюмосиликатных минералов: калиевого полевого шпата, альбита, плагиоклазов, гранатов (гроссуляр-андрадиты), везувiana, содалита. Кроме того, помимо обычных для всех колонок минералов, таких как брусит, портландит, форстерит, монтичеллит, диопсид, волластонит, кальцит и некоторые другие, в рассматриваемых типах колонок встречены амфиболы, эфесит, шпинель, герцинит, майенит, гидрокаломит, корунд. В опытах с гранодиоритами появляются салиты и геденбергит. Приведем краткую характеристику минералов, специфичных для колонок, образованных по алюмосиликатным средам.

Калиевый полевой шпат сохраняется в некоторых опытах с исходным микроклином и гранодиоритом и, кроме того, возникает в качестве новообразованного минерала по альбиту в присутствии раствора KCl . Реликтовый калиевый полевой шпат сохраняет свойства микроклина, а возникающий по альбиту близок к санидину. При этом форма зерен остается неправильной, унаследованной от исходного альбита. Обычно зерна калиевого полевого шпата замутнены мельчайшими включениями неопределенного состава («пелитизированы»). Светопреломление $N_p = 1,525$, $N_g = 1,519$, угол оптических осей очень небольшой — в коноскопии наблюдается слабо расходящийся крест. Минерал оптически отрицательный. На рентгенограмме нет никаких призна-

ков расщепления пиков отражений 111, 130, 131 и др., что характерно для микроклина.

Альбит остается неизменным в опытах с раствором NaCl и FeCl₂, сохраняется в виде реликтов в присутствии раствора KCl, а также образуется по микроклин в присутствии раствора NaCl. Какого-либо заметного различия между реликтовым и новообразованным альбитом нет. Показатели преломления $N_g = 1,535$, $N_p = 1,525$, угол оптических осей большой, положительный, рентгенограмма не отличается от стандартной.

Плаггиоклаз достаточно широко представлен в экспериментальных колонках. В опытах с растворами NaCl он сохраняется в реакционных зонах, образующихся по гранодиоритам. Состав плаггиоклаза в этом случае не отличается от исходного (25—30% анортитовой молекулы). В экспериментах с алюмосиликатными смесями окислов возникает основной плаггиоклаз — лабрадор: $N_g = 1,568$, $N_p = 1,560$. В то же время если одной из контактирующих сред является щелочной полевой шпат (альбит или микроклин), плаггиоклаз не образуется в опытах ни со смесью CaO + MgO, ни с карбонатами.

Напротив, в присутствии растворов CaCl₂ и MgCl₂ альбит замещается основным плаггиоклазом, имеющим переменный состав по зонам вплоть до чистого анортита. Размеры кристаллов новообразованного плаггиоклаза не превышают $0,005 \times 0,010$ мм, форма таблитчатая, кристаллографически очерченная.

Содалит образуется в присутствии раствора NaCl и только в тех опытах, где алюмосиликатная часть представлена альбитом или микроклином. Характерная особенность состоит в том, что во всех колонках максимальное количество содалита возникает не вблизи открытого отверстия пробирки, где исходный полевой шпат непосредственно граничит с раствором NaCl, а в контакте с кальций-магнезиальной частью навивки. По-видимому, решающее значение для образования содалита имеет десиликация полевого шпата, связанная с миграцией кремнезема в сторону кальций-магнезиальной среды. Процесс иногда доходит до формирования мономинеральной содалитовой зоны вблизи контакта с реакционной частью колонки (см. табл. 2, колонка 34). Содалит не образует псевдоморфоз или мелкозернистых агрегатов по исходным зернам полевых шпатов, а выделяется в виде самостоятельных прозрачных, очень чистых и часто хорошо ограненных столбчатых кристаллов размером $0,02 \times 0,10$ мм. Минерал изотропный, $N \approx 1,480$. Его рентгенограмма, приведенная в табл. 1, очень близка к стандартной.

Везувиан присутствует в двух колонках, полученных в растворе NaCl на контакте альбита с доломитом и со смесью CaCO₃ + MgCO₃. Его кристаллы винно-желтые, прозрачные, хорошо ограненные, имеют размер 0,1—0,2 мм и короткопризматическую форму, образованную комбинацией двух четырехгранных призм. Пирамидальные вершины состоят из большого числа граней. $N \approx 1,730$, двупреломление очень низкое, некоторые кристаллы выглядят изотропными. Везувиан из колонки 42 (см. табл. 2) исследован рентгенометрически в лаборатории физических методов ИЭМ А. В. Чичаговым методом получения лауэграммы и рентгенограммы качения монокристалла. Подтверждена тетрагональная сингония минерала (класс $4/m\bar{m}$) и определены параметры ячейки: $a_0 = 15,30 \pm 0,1$ Å; $c_0 = 11,45 \pm 0,05$ Å; $d = 21,50$ Å.

Гранат возникает лишь в определенных типах экспериментальных колонок. Он никогда не наблюдался в опытах с полевыми шпатами, взятыми в качестве одной из исходных сред. Наиболее обильные и крупные кристаллы граната образуются в тех опытах, где исходная алюмосиликатная часть представлена смесью окислов SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ (или FeO), а в состав раствора кроме NaCl входит CaCl₂. В таких колонках возникают крупные ромбодокаэдрические кристаллы граната размером в среднем 0,5 мм, а максимально 2—3 мм. Черный цвет минерала обусловлен обильными тонкораспыленными включениями магнетита, затрудняющими определение светопреломления. На тех редких участках, где показатель преломления может быть измерен, наблюдались разные его значения — от 1,735 до 1,830, в редких случаях до 1,890 (чистый андрадит). Рентгенограмма соответствует гранату андрадит-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния некоторых синтезированных минералов
в сравнении с эталонными рентгенограммами картотеки ASTM

$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l
Содалит				1,611	6	1,611	60
Опыт 91/2		ASTM, 3-0343		1,507	1	1,507	13
6,326	2	6,3	17	Эфесит			
4,453	1	4,42	3	Опыт 105/1		ASTM, 19-1181	
3,627	10	3,63	100	9,739	5	9,59	65
2,814	2	2,81	5	4,780	3	4,81	16
2,564	2	2,56	13	4,426	1	4,41	10
2,374	3	2,37	17	3,381	1	3,39	<2
2,094	3	2,08	33	3,214	10	3,20	100
1,983	1	1,98	2	3,145	1	3,15	<2
1,892	1	1,88	2	2,918	1	2,91	<2
1,805	1	1,80	2	2,792	2	2,80	<2
1,740	1	1,73	2	2,705	1	2,70	<2
1,620	1	1,61	1	—	—	2,55	2
1,570	1	1,56	10	2,524	3	2,52	20
Гранат				2,407	1	2,41	10
Опыт 102/1-в		ASTM, 3-0826 (гроссуляр)		2,346	1	2,34	4
2,990	5	2,96	8	2,175	1	2,17	4
2,674	10	2,65	10	2,035	1	2,09	6
2,531	*	2,53	2	1,931	2	1,922	25
2,443	4	2,44	6	1,828	2	1,833	2
2,347	2	2,33	5	1,677	1	1,676	4
2,185	1	2,16	6	1,606	1	1,603	6
2,094	*	2,10	2	1,482	1	1,478	16
1,942	1	1,92	7	Шпинель			
Опыт 102/3		ASTM, 10-288		Опыт 109/3		ASTM, 5-0672	
4,266	2	4,263	13	4,685	4	4,67	4
3,016	9	3,015	60	2,863	5	2,858	40
2,694	10	2,696	100	2,436	10	2,436	100
2,574	2	2,571	13	2,335	1	2,333	3
2,460	7	2,462	45	2,020	5	2,021	58
2,358	4	2,365	17	1,651	1	1,649	10
2,196	1	2,202	17	1,556	3	1,555	45
1,957	3	1,956	25	1,429	5	1,429	58
1,907	2	1,907	11	Герцинит			
1,743	1	1,741	9	Опыт 102/2		ASTM, 3-0894	
1,672	4	1,673	25	4,682	1	4,69	20
1,641	1	1,641	3	2,886	6	2,87	60

Таблица 1 (окончание)

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
2,463	10	2,45	100	2,124	5	2,189	40
2,040	2	2,02	80	2,067	2	2,054	9
1,664	2	1,64	16	1,948	7	1,945	30
1,570	4	1,56	40	1,846	1	1,850	7
1,444	5	1,43	80	1,775	1	1,767	5
1,262	1	—	—	1,734	3	1,730	11
1,210	1	1,23	12	1,693	2	1,695	7
Майенит				1,666	5	1,662	30
Опыт 109/3				1,634	2	1,630	9
ASTM, 9-413				1,605	6	1,601	30
4,972	10	4,89	95	1,525	1	1,522	5
—	—	4,24	5	1,502	2	1,498	5
3,827	2	3,79	15	1,482	3	1,475	7
3,214	9	3,204	25	1,397	2	1,393	17
3,006	9	2,998	45	1,359	1	1,356	3
2,680	10	2,680	100	1,343	1	1,340	7
2,558	4	2,556	17	1,311	2	1,307	7
2,440	9	2,447	50	—	—	1,292	5
2,355	4	2,350	9	1,280	1	1,277	5
				1,265	1	1,263	5
				1,234	1	1,236	3

Примечание. Звездочкой отмечены межплоскостные расстояния граната, значения и интенсивность которых частично искажены наложением отражений магнетита.

гроссулярового ряда (см. табл. 1, опыт 102/1-в). Похожую рентгенограмму имеет также гибшит, однако, по данным ИК-спектроскопии, в минерале не обнаруживается даже следов воды. По рентгеновским данным, в соответствии с кривой, полученной экспериментально К. И. Шмуловичем (неопубликованные результаты), преобладает гранат, содержащий 39—53% андрадитовой молекулы, реже встречаются разности, близкие к чистому андрадиту или гроссуляру.

Иного облика гранат образуется в контактах известняка с гранодиоритом. В этом случае оказалось необязательным введение в раствор CaCl_2 , реакционные зоны с гранатом возникают и в присутствии чистого раствора NaCl . Этот гранат образует мелкозернистые скопления, расположенные небольшими гнездами между более крупными призмами волластонита. Кристаллики граната хорошо огранены, имеют густую медово-желтую окраску и выдержанные размеры — 0,010—0,015 мм. Минерал изотропный, обладает светопреломлением 1,890, соответствующим чистой железистой разновидности андрадита. Рентгенограмма не обнаруживает сколько-нибудь существенных отклонений от эталонной (см. табл. 1, опыт 102/4).

Железистый салит и геденбергит всегда присутствуют в реакционных зонах на контактах известняка или доломита с гранодиоритом. Салит, ассоциируя с плагиоклазом, локализуется в эндоскарновой части колонки, а геденбергит образует узкую зону со стороны экзоскарна непосредственно у исходного контакта. Форма кристаллов таблитчатая, столбчатая и игольчатая, размер 0,02—0,05 мм, характерно косое угасание, сравнительно высокое двупреломление, зеленоватая окраска. Светопреломление минерала возрастает с увеличением железистости от $N_g = 1,724$, $N_p = 1,700$ при содержании 30—35% железистой составляющей до $N_g = 1,754$, $N_p = 1,730$ у чистого геденбергита. Как правило, железистость салита в эндоскарновых зонах повышается с при-

ближением к исходному контакту. В этом же направлении возрастает интенсивность окраски — от бледно-зеленоватой до густо-зеленой.

Амфибол развивается по биотиту и роговой обманке гранодиорита в опытах с раствором NaCl и со смешанными растворами, содержащими NaCl. Он выделяется в виде агрегата очень мелких и тонких иголочек, что затрудняет определение оптических свойств. Состав амфибола, по-видимому, переменный, так как светопреломление изменяется в пределах 1,650—1,700. Двупреломление очень низкое, угасание косое, удлинение положительное. Присутствие на рентгенограмме интенсивных отражений 8,50 и 3,14 Å позволяет предположить, что это щелочной амфибол.

Эфесит $\text{Na}_2\text{Al}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ представляет натриевый аналог маргарита. В природе это довольно редкий минерал. В изученных экспериментальных колонках он присутствует часто, развиваясь в приконтактовых зонах по

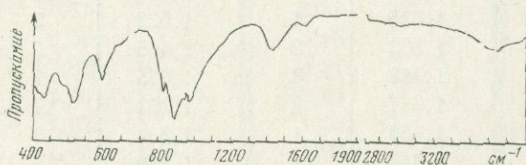


Рис. 1. Инфракрасные спектры эфесита

альбиту в опытах с растворами NaCl и смешанными растворами, основу которых составляет NaCl. В экспериментах с исходным микроклинном или гранодиоритом эфесит не образуется. Индивиды эфесита имеют облик слюдоподобных прозрачных гексагональных чешуек размером $0,02 \times 0,03$ мм при толщине 0,001 мм. Минерал одноосный или с очень небольшим углом оптических осей, отрицательный, с положительным удлинением. Светопреломление, измерявшееся только по N_o , равно 1,650, что существенно выше, чем у стандартного эфесита (1,627), однако порошковая рентгенограмма весьма близка к стандартной, хотя и отличается несколько повышенными значениями межплоскостных расстояний (см. табл. 1). На рис. 1 приведены ИК-спектры эфесита. По положению полос поглощения группы OH^- в области 3430 см^{-1} и H_2O в области 1620 см^{-1} минерал может быть отнесен к слоистым силикатам. Аналогичные максимумы характерны для группы слюд и хлоритов. Уступ у 640 см^{-1} , возможно, вызван присутствием алюминия в обеих координациях, как и у других слоистых силикатов. Полоса 945 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям Al—O, когда Al^{3+} занимает тетраэдрические позиции. Положение остальных полос искажено наложением более интенсивных максимумов монтчеллита, составляющего в пробе около 80% (это, в первую очередь, относится к главной полосе поглощения силикатов).

Шпинель — характерный минерал магнезиальных скарнов — была получена только в одном опыте (см. табл. 2, колонка 31), где смесь $\text{CaO} + \text{MgO}$ контактировала с чистым Al_2O_3 (в присутствии раствора NaCl). Хорошо ограниченные октаэдрические кристаллики бесцветной шпинели имеют очень малый размер в тыловой части зоны ($0,002 \times 0,005$ мм) и несколько укрупняются по направлению к исходному Al_2O_3 . Минерал изотропный, $N = 1,730$, что указывает на небольшую примесь Fe или Cr, источником которых могли быть стальные стенки автоклава. Порошковая рентгенограмма почти в точности совпадает с эталонной для чисто магнезиальной шпинели (см. табл. 1).

Майенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ присутствует совместно со шпинелью в той единственной колонке, где эндоконтактовая часть исходного материала представлена Al_2O_3 . Майенит образует более крупные кристаллы, чем шпинель (до 0,01 мм), бесцветные, изометрические, уплощенные, приближающиеся к таблитчатым. Малый размер затрудняет определение кристаллографических форм, привлекает внимание лишь большое число граней. Минерал изотропный, показатель преломления 1,641—1,643. Алюминат кальция $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ был синтезированной впервые еще в начале века и изучался главным образом в связи с исследованием цементного сырья (Rankin, Wright, 1915). В природе он обнаружен недавно Хенчелом (Hentschel, 1964) вблизи Майена (ФРГ) в известковых ксе-

нолитах среди щелочных базальтов. Интересно, что в этих же ксенолитах присутствует и шпинель. Рентгенограмма майенита, полученного в нашем опыте, аналогична рентгенограмме синтетической фазы, использованной в картотеке ASTM в качестве эталонной (см. табл. 1).

Гидрокалюмит $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обнаружен в ассоциации с майенитом и шпинелью в колонке 31. Очень малый размер и сильная загрязненность примесями не позволяют достоверно определить оптические константы этого минерала. Гидрокалюмит идентифицирован по характерным для него интенсивным рефлексам на рентгенограмме: 8,283; 7,858; 3,927. Женцелом в упомянутых выше ксенолитах также отмечается гидрокалюмит, для которого устанавливается более позднее происхождение. Возможно, и в нашем случае это соединение является закалочной фазой, развивающейся по майениту в результате его гидратации при охлаждении автоклава.

Герцинит FeAl_2O_4 возникает в тех колонках, где используется исходная смесь окислов $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$. Замена в исходном материале закиси железа окисью приводит к появлению вместо герцинита граната. Герцинит выделяется в виде мелких ($< 0,01$ мм) изометрических кристалликов черно-зеленого цвета. Светопреломление около 1,800. Все межплоскостные расстояния этой фазы несколько больше, чем у чистого глиноземистого герцинита, что может быть вызвано некоторой примесью хрома (см. табл. 1).

Корунд присутствует в качестве самостоятельной фазы в тех колонках, где Al_2O_3 в исходной смеси не полностью прореагировал с другими компонентами. Мельчайшие короткопризматические кристаллики корунда (0,002—0,008 мм) выглядят почти изотропными, имеют светопреломление около 1,760.

ОПЫТЫ В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Как и в опытах с кварцем, большая часть экспериментов по исследованию биметасоматических явлений в контактах окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатными средами проведена в присутствии 1,0 М раствора NaCl. Результаты опытов представлены в табл. 2, где отражены также условия экспериментов.

Строение колонок в опытах со смесями окислов

Проведены опыты трех типов, различающиеся исходным составом эндоконтактной части колонки: опыты с Al_2O_3 (колонка 31), опыты с SiO_2 , Al_2O_3 и FeO, взятых в равных мольных количествах (колонка 32), и опыты с SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 также в равных мольных количествах (колонка 33). Исходным материалом экзоконтактной части колонки во всех этих случаях служили CaO и MgO в равных мольных отношениях.

Колонка 31 (рис. 2) развивается только со стороны глинозема, отличается небольшой мощностью и «экзотическим» минеральным составом. Непосредственно у контакта образуется слабо уплотненная зона желтовато-белого цвета, состоящая из шпинели и алюмината кальция — майенита. С удалением от исходного контакта шпинель исчезает, и следующая реакционная зона сложена преимущественно майенитом. Граница между зонами резкая, четко выраженная благодаря светло-серому цвету, стеклоподобному облику и большой прочности майенитовой зоны. Кроме майенита, в этой зоне присутствует гидрокалюмит, который, как мы отмечали, скорее всего образуется как вторичный минерал в процессе закалки. Особенность колонки состоит также и в том, что экзоконтактная оторочка, непосредственно примыкающая к эндоконтактной части колонки, сложена одним бруситом.

На рис. 2 показано строение колонки и изменение химического состава по зонам. Ее характерными чертами являются: нерегулярное содержание по зонам и наибольшая миграционная способность кальция; полное отсутствие миграции глинозема в экзоконтактную часть и некоторое накопление (в результате контракции?) его во внутренней эндоконтактной зоне; ограниченная

Таблица 2

Строение биметасоматических колонок на контакте окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатами в опытах с растворами NaCl ($T = 600^\circ \text{C}$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$)

№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час	Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок
			исходного	после опыта		
31	109/3	1,0 М NaCl	6,5	11,7	264	
32	105/2	1,0 М NaCl	6,5	9,5	337	
33	105/1	1,0 М NaCl	6,5	9,5	337	
34	91/2	1,0 М NaCl	6,5	7,7	288	
35	87/1	1,0 М NaCl	7,5	6,3	264	

Таблица 2 (продолжение)

№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час	Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок
			исходного	после опыта		
36	87/2	1,0 М NaCl	7,5	6,3	264	
37	106/3	1,0 М NaCl	6,5	7,5	810	
38	106/4	1,0 М NaCl	6,5	7,5	810	
39	88/1	1,0 М NaCl	7,5	8,6	264	
40	88/2	1,0 М NaCl	7,5	8,6	264	
41	107/5	1,0 М NaCl	6,5	4,3	810	
42	107/6	1,0 М NaCl	6,5	4,3	810	

Таблица 2 (окончание)

№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час	Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок
			исходного	после опыта		
43	90/1	1,0 М NaCl	7,5	6,0	264	
44	90/2	1,0 М NaCl	7,5	6,0	264	
45	111/3	1,0 М NaCl $P_{CO_2} = 50 \text{ кг/см}^2$	6,5	6,1	330	
46	105/3	1,0 М NaCl	6,5	9,5	337	
47	111/4	1,0 М NaCl $P_{CO_2} = 50 \text{ кг/см}^2$	6,5	6,1	330	

Здесь и далее используются следующие условные обозначения минералов и пород: Аб — альбит; Адр — андрадит; Амф — амфибол; Ант — антофиллит; Брс — брусит; Вез — везувин; Вол — волластонит; Гка — гидрокальцит; Гед — геденберит; Гип — гиперстен; Гр — гранат (андрадит-гроссулярового ряда); Грд — гранодиорит; Грц — герцинит; Дел — делланит; Ди — диопсид; Дол — доломит; Изо — известняк; Ка — кальцит; Кв — кварц; Кпш — калиевый полевой шпат; Кор — корунд; Май — майенит; Мат — магнетит; Мкр — микроклин; Мтч — монтцеллит; Ол — оливин; Пек — пектолит; Пи — пироксен; Пл — плагиоклаз; Птл — портландит; Рст — рустумит; Сал — салит; Сод — содалит; Спр — спуррит; Талк — тальк; Фор — форстерит; Шп — шпинель; Эфс — эфесит; $C_2S_2H_4$ — гидросиликат кальция состава $8CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$. Числовые индексы справа внизу возле условных обозначений гиперстена, оливина и салита означают процентное содержание железистой составляющей в этих минералах, а у плагиоклаза — содержание анортитовой составляющей.

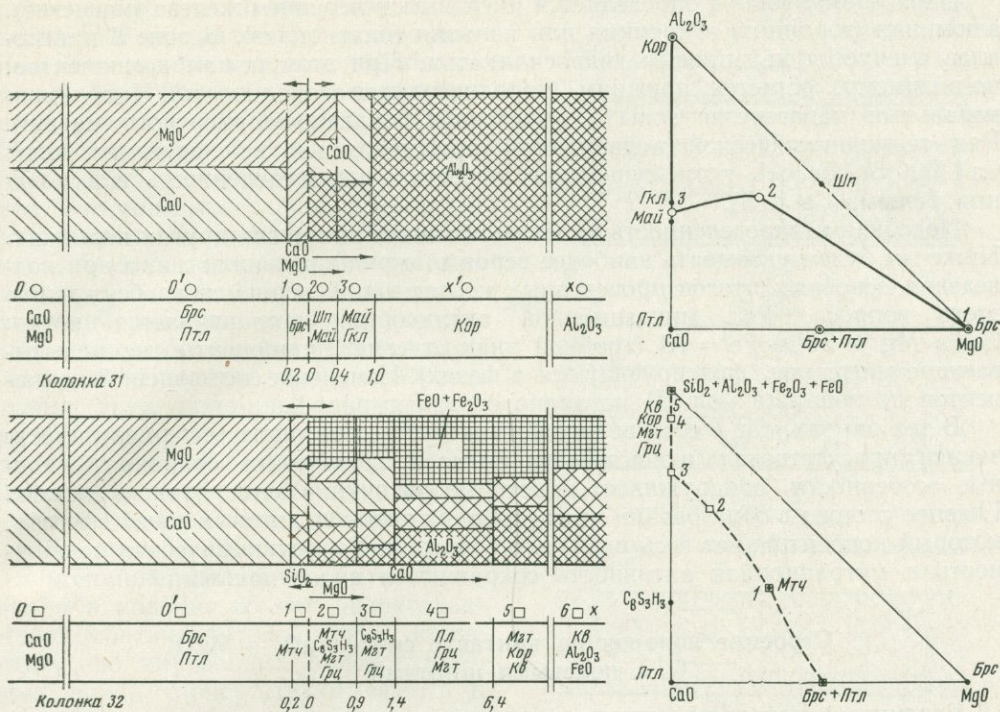


Рис. 2. Строение реакционных колонок на контакте смеси CaO + MgO с окислами Al, Si, Fe

миграционная способность и также контракционное накопление магния в экзоконтакте. Для рассматриваемой колонки четко устанавливается следующий ряд термодинамической подвижности компонентов: \parallel Ca, Mg, Al (здесь так же как и в части I работы, компоненты расположены в порядке уменьшения подвижности). Справа от двойной вертикальной черты показаны компоненты, обнаруживающие инертное поведение хотя бы в одной из зон реакционной колонки. Ряд миграционной активности совпадает в данном случае с рядом термодинамической подвижности: $Ca > Mg \gg Al$. Заметными различиями в миграционной активности обусловлены резко выраженные отклонения от промежуточных усредненных (по CaO, MgO и Al₂O₃) составов, отмечаемые для 1 и 3 зон колонок (особенно ярко это выступает на треугольнике составов; см. рис. 2).

Колонка 32 отражает поведение в условиях опытов почти всех главных породообразующих компонентов, принимающих участие в природном известково-магнезиальном скарнообразовании. В этом опыте экзоконтактовая часть исходного материала была представлена, как и прежде, смесью CaO + MgO, а эндоконтактовая — состояла из взятых в равном мольном отношении окислов кремния, алюминия и железа. Серия реакционных зон в этих условиях развивается преимущественно со стороны эндоконтакта, так же, как в опытах с одним кварцем или с одним глиноземом, но число фаз в зонах увеличивается до трех и четырех (см. табл. 2 и рис. 2). Из трех компонентов эндоконтактового исходного материала после опыта по другую сторону от контакта обнаружен только кремнезем, он входит в состав монтичеллита, слагающего единственную узкую экзоконтактовую зону. Алюминий и железо остаются на месте, причём железо во всех эндоконтактовых зонах образует самостоятельную фазу — магнетит, а также входит в состав герцинита. Алюминий связан в плагиоклазе и в герцините. Кальций и магний проявляют большую способность к миграции, что приводит к появлению в парагенезисах эндоконтактовых зон монтичеллита, гидросиликата кальция и основного плагиоклаза.

Парагенезис зоны 4 определяется инертным поведением железа (магнетит), алюминия (герцинит) и кремния или кальция (плагноклаз). В зоне 3 плагноклаз сменяется кальциевым гидросиликатом. При этом режим компонентов, по-видимому, остается прежним (дополнительная зональность). Четырехминеральный парагенезис зоны 2 обусловлен появлением инертного магния. Ряд термодинамической подвижности представляется в следующем виде: $\text{Ca} \parallel \text{Mg}, \text{Si}, \text{Fe}, \text{Al}$, хотя существует известная неопределенность в выяснении режима Ca и Si .

Подобная неопределенность имеет место также во многих других колонках. Ниже мы будем указывать наиболее вероятные ряды подвижности, а при подведении основных итогов проведенных исследований вернемся к обсуждению этого вопроса. Ряд миграционной активности устанавливается четко: $\text{Ca} \gg \text{Mg} > \text{Si} \gg \text{Fe} = \text{Al}$ (тройной знак отделяет компоненты, не испытывающие миграцию, фиксирующуюся в фазах). Изменение соотношений компонентов по зонам (в мол. %) наглядно отражает рис. 2.

В тех опытах, где в составе эндоконтактного исходного материала вместо закиси присутствовала окись железа (см. табл. 2), колонка, сохраняя основные особенности, обнаруживает некоторые отличия в минеральном составе. Главное состоит в образовании во внутренних эндоконтактных зонах эфесита, который концентрирует весь инертный глинозем. Термодинамическая подвижность и миграционная активность сохраняются аналогичными.

Строение колонок на контакте смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$ с полевыми шпатами

Различие в исходном материале приводит, естественно, к заметным отличиям в строении биметасоматических колонок. Результаты опытов по производству биметасоматической зональности в контакте смеси окислов MgO и CaO с альбитом и микроклином представлены в табл. 2 (колонки 34—40) и на рис. 3. Отличительная особенность всех рассматриваемых колонок заключается в образовании содалита по альбиту и калиевому полевному шпату исходного материала. При этом характерно, что содалит развивается в приконтактной части колонки, в пределах реакционных зон. Несмотря на то, что источником натрия и хлора был раствор, альбит у отверстия пробирки очень слабо замещен содалитом; глубже сохраняется чистый альбит, и лишь еще дальше, с приближением к контакту, появляются содалитовые зоны, что, по-видимому, объясняется десиликацией, связанной с миграцией кремнезема в область экзоконтакта. В колонках 34, 35, 38 имеется зона, состоящая из альбита и содалита. При соблюдении локального равновесия подобная зона не должна появляться, так как в этом случае замещение альбита содалитом должно происходить полностью, а не частично. Присутствие этой переходной зоны, имеющей всегда небольшую мощность, объясняется наличием в исходном порошке довольно крупных зерен альбита (0,25 мм), замещение которых содалитом происходит по периферии, в то время как в центральной части иногда сохраняется реликтовое ядро альбита. Таким образом, мы здесь имеем как бы реликты предыдущей зоны, что подтверждается рентгеновским анализом. Подобные взаимоотношения наблюдаются и в некоторых других колонках. Имея в виду приведенное выше объяснение, мы в дальнейшем не будем на них специально останавливаться.

На рис. 3 показано строение биметасоматической колонки 34, полученной в результате взаимодействия смеси CaO и MgO с альбитом. Химический состав зон этой колонки представлен в двух вариантах: на основании расчета и по данным химического анализа (вверху). Обе диаграммы достаточно близки, если учесть усреднение при объединении нескольких зон в одну пробу для химического анализа. Как и в опытах с кварцем, отмечается встречное ступенчатое уменьшение содержания SiO_2 и MgO и менее выдержанное изменение содержания CaO . Глинозем относительно накапливается в зонах 4 и 5, а с приближением к исходному контакту его содержание несколько уменьшается. Со сто-

роны экзоконтакта нет глиноземсодержащих минералов, однако, по данным химического анализа, небольшое количество глинозема устанавливается не только в зоне 1, но и в зоне 0¹, состоящей из брусита и портландита. Здесь же обнаружен и кремнезем. Это показывает, что алюминий, как и кремний, диффундирует в область эндоконтакта, однако его химический потенциал не достигает значений, необходимых для появления глиноземистых фаз. Особенность колонки 34 состоит также в образовании двух мономинеральных зон: экзоконтактовой монтичеллитовой и эндоконтактовой содалитовой, расположенной (что необычно) внутри эндоконтактовой части колонки.

Колонка 36 отличается отсутствием мономинеральной содалитовой зоны, а в колонке 35 нет экзоконтактовой монтичеллитовой зоны; кроме того, во внутренних эндоконтактовых зонах присутствуют эфесит и спуррит.

В длительных опытах (колонка 38, см. рис. 3) резко проявлено асимметричное развитие колонки со стороны альбита с опережающей диффузией кальция по сравнению с магнием, выражающейся в смене монтичеллитовой зоны зоной гидросиликата кальция $C_8S_3H_3$. Волластонит здесь отсутствует. Со стороны экзоконтакта образуется узкая зона, состоящая из монтичеллита и эфесита. Это единственный опыт, в котором обнаружен Al-содержащий минерал по другую сторону от исходного контакта. Однако, учитывая крайне незначительную мощность зоны (всего 0,1 мм), нельзя исключать возможности ошибки, вызванной трудностью определения местоположения исходного контакта с желаемой точностью. Присутствие кальцита в длительных опытах связано, как мы отмечали, с попаданием некоторого количества графитовой смазки затвора автоклава.

Анализ строения колонок, возникших в контакте альбита со смесью $CaO + MgO$, показывает некоторую неопределенность в установлении режима Ca, Mg и Si в тех колонках, где эти компоненты слагают такие реакционные минералы, как монтичеллит и кальциевые силикаты. Основываясь на закономерностях изменения содержания минералов по зонам, можно предполагать следующий ряд подвижности компонентов: Ca, Mg, Si, Al . Миграционная активность определяется однозначно $Ca \gg Mg \gg Si \gg Al$ (и только в колонке 34 Mg и Si меняются местами).

Более интенсивное биметасоматическое взаимодействие происходит на контакте смеси $CaO + MgO$ с микроклином (колонки 39 и 40; см. табл. 2, рис. 3). В этих опытах образуется колонка, смещенная в сторону экзоконтак-

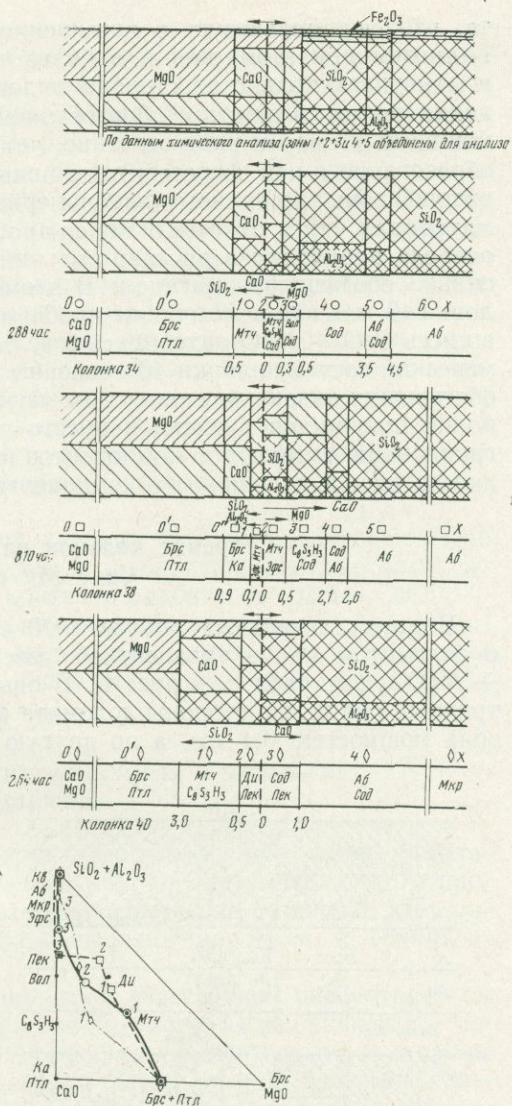


Рис. 3. Строение реакционных колонок на контакте смеси $CaO + MgO$ с альбитом и микроклином

та, что свидетельствует о повышенной миграционной способности кремния. Глинозем при этом, как и в большинстве опытов с альбитом, фиксируется в минералах только со стороны эндоконтакта. Отчетливо проявлена десиликация полевого шпата с образованием содалита. Колонка 39 имеет большую мощность (7 мм) и иное строение, чем в случае контакта с альбитом. Однако образование в ней форстерита, с появлением даже мономинеральной форстеритовой зоны, не является закономерным, так как связано с сильным выносом материала через открытый конец пробирки, при котором, очевидно, в первую очередь переходил в раствор кальций, а оставшаяся часть смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$ сильно обогащалась магнием. В этом отношении более представительна колонка 40, так как в этом опыте пробирка была открыта со стороны микроклина, а смесь $\text{CaO} + \text{MgO}$ находилась в ее дальнем закрытом конце. Строение и химический состав колонки 40 показаны на рис. 3. В ней нет ни форстерита, ни обогащения экзоконтактных зон магнием, но в отличие от «альбитовых» колонок появляется диопсид и вместо волластонита образуется пектолит. Миграционная активность компонентов необычна: $\text{Si} > \text{Ca} \gg \text{Mg} = \text{Al}$. Термодинамическая подвижность компонентов: $\text{Ca} \parallel \text{Mg}, \text{Si}, \text{Al}$.

Строение колонок на контакте карбонатов Ca и Mg с альбитом

В двух длительных опытах (810 час) изучалось взаимодействие альбита с доломитом и с эквивалентной смесью химических реактивов — $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (см. табл. 2 и рис. 4). В опыте с доломитом колонки имеют симметричный облик. Со стороны доломита образуется одна кальцит-форстеритовая зона мощностью 0,4 мм, а по другую сторону от контакта за счет альбита

возникают три зоны суммарной мощностью 0,5 мм. Непосредственно у исходного контакта локализуется крепкая зона желтого цвета с резкими, четкими границами, состоящая из везувиана и геденбергита. По направлению к альбиту геденбергит-везувиановая зона сменяется зоной волластонита и эфесита, обладающих шелковистым блеском и поперечно-волокнистым строением. Плотный агрегат параллельно сросшихся волокон волластонита с зажатыми между ними гексагональными чешуйками эфесита образует четкую поверхность контакта со следующей зоной, сложенной рыхлой массой частично растворенных зерен альбита, пронизанной разбиченными игольчатыми кристалликами волластонита.

Замена доломита смесью химических реактивов $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (в равном мольном отношении) способствует смещению колонки в сторону экзоконтакта и увеличению ее мощности в несколько раз (см. рис. 4, колонка 42). При этом несколько изменяется и состав зон. Со стороны экзоконтакта, кроме кальцит-форстеритовой, появляется монтичеллитовая зона, а по альбиту возникает волластонит в ассоциации с везувианом

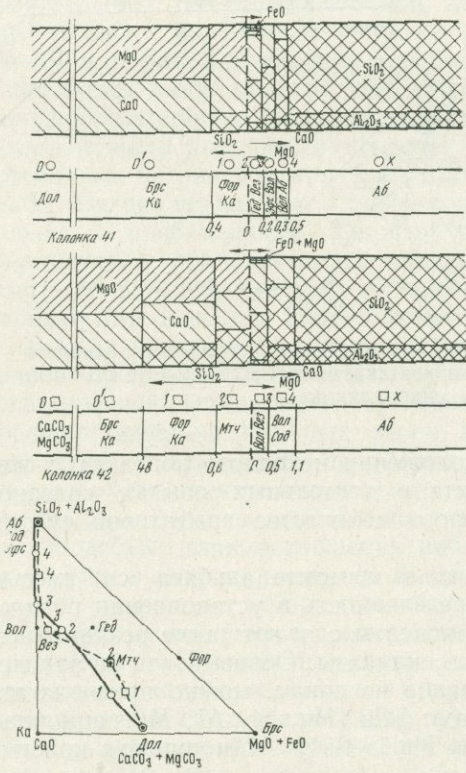


Рис. 4. Строение реакционных колонок на контакте доломита и смеси химических реактивов $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ с альбитом

во внутренней зоне и с содалитом во внешней. Диаграммы химического состава отражают встречное уменьшение содержания кремния и магния (менее закономерное, но все же направленное), изменение содержания кальция и наименьшую подвижность алюминия, отсутствующего в составе фаз экзоконтактных зон. Для опыта с доломитом ряд относительной миграционной активности элементов выглядит так: $Ca > Si > Mg \gg Al$. В случае контакта альбита со смесью карбонатов (химических реактивов) кремний обнаруживает большую миграционную активность, чем кальций. Ряд термодинамической подвижности в обеих колонках одинаков $Mg \parallel Ca, Si, Al$.

Сравнение приведенных данных с колонками, возникающими в контакте карбонатов с кварцем, показывает, что в опытах с альбитом серия реакционных зон имеет меньшую мощность вследствие менее интенсивного развития экзоконтактной части колонки. Вместе с тем мощность эндоконтактных зон, образующихся за счет альбита, возрастает в несколько раз, в результате чего асимметричность колонки уменьшается. В ряду относительной миграционной активности кальций мобильнее магния, в то время как в экспериментах с контактами карбонатов с кварцем миграционная способность этих элементов одинакова.

На треугольнике составов для линий колонок 41 и 42 характерен изгиб влево при переходе от экзоконтактных зон к эндоконтактовым, который несколько более резко выражен в случае контакта альбита со смесью $CaCO_3 + MgCO_3$. В экспериментах с кварцем и карбонатами этот изгиб, обусловленный обогащением эндоконтактных зон кальцием относительно магния, был менее резким и проявлялся в плавном общем отклонении влево всей линии, а не только ее эндоконтактной части.

Строение колонок в контактах известняка и доломита с гранодиоритом

Во всех предыдущих опытах рассматривались упрощенные схемы биметасоматического взаимодействия, отражающие лишь основные черты этого процесса. Наряду с ними были исследованы контакты, наиболее типичные для природного скарнообразования — между карбонатными породами и гранитоидами.

Реакционное взаимодействие гранодиорита с известняком рассмотрено на примере колонок 43, 44 и 45 (см. табл. 2 и рис. 5), которые различаются условиями проведения опытов: в опытах 43 и 44 пробы были открыты со стороны разных сред — известняка (43) и гранодиорита (44), а опыт 45 проведен с введением во флюид CO_2 . В опытах без CO_2 образуется асимметричная колонка, эндоконтактная часть которой имеет большую мощность. Однако собственно «скарновые» зоны локализуются со стороны экзоконтакта. У границы с неизменным кальцитом расположена андрадит-волластонитовая зона, основу которой составляют длиннопризматические кристаллы волластонита.

По направлению к гранодиориту андрадит-волластонитовая зона сменяется геденберgit-волластонитовой, локализующейся непосредственно у исходного контакта. И в этой зоне количественно преобладает волластонит, а мелкие иголки зеленого геденбергита составляют всего около 20%. Наблюдается небольшое количество граната, который, по-видимому, является реликтовым и поэтому не показан в составе зоны на схеме. В колонке 44 геденберgit-волластонитовая экзоконтактная зона отсутствует. Эндоконтактные зоны колонок 43 и 44 имеют большую мощность и по составу относятся к «околоскарновым» породам (Коржинский, 1948). На диаграмме химического состава видно, что по валовому составу эти зоны мало отличаются от исходного гранодиорита, характеризуются лишь некоторым возрастанием содержания кальция и железа. Однако фазовый состав их иной. Зона 3 колонки 43 представляет пироксен-плаггиоклазовую породу. Она зеленого цвета, состоит из зерен плаггиоклаза и призматических кристаллов салита. Плаггиоклаз по составу соответствует олигоклазу, как и в гранодиорите. Следующая зона (4) сложена плаггиокла-

зом, калиевым полевым шпатом и амфиболом. По сравнению с исходным гранодиоритом в ней исчезают кварц (десиликация) и биотит. Колонка 44 отличается более интенсивным привнесом кальция в околоскарновые породы. Калиевый полевой шпат во внешней зоне отсутствует. Амфибол во внутренней зоне реликтовый.

В колонках, образованных под давлением флюида с CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \approx 50 \text{ кг/см}^2$), почти в 2 раза возрастает мощность экзоконтактной части за счет расширения волластонитовой зоны (см. рис. 5). Кристаллы волластонита становятся более крупными ($0,05 \times 0,7 \text{ мм}$). В то же время андрадит в этом опыте не образуется и волластонит ассоциирует с кальцитом. Светлая волластонитовая зона имеет очень резкую границу с геденбергитовой зоной, окрашенной в темно-зеленый цвет и состоящей на 80% из геденбергита. В качестве второй фазы в этой зоне также присутствует кальцит. Кальцит в экзоконтактных реакционных зонах является скорее всего закалочной фазой: об этом свидетельствуют и формы его выделения, и вызванные его появлением нарушения в общем закономерного строения колонок. Образованию закалочного кальцита всегда способствует присутствие CO_2 в растворах.

Эндоконтактная часть колонки 45 имеет меньшую мощность. Вблизи первоначального контакта образуется светло-зеленая зона, сложенная плагиоклазом и салитом, а на расстоянии 1,2 мм еще сохраняются биотит и кварц, хотя и в меньшем количестве, чем в исходном гранодиорите. Как и в предыдущей колонке, биотит и роговая обманка частично замещаются новообразован-

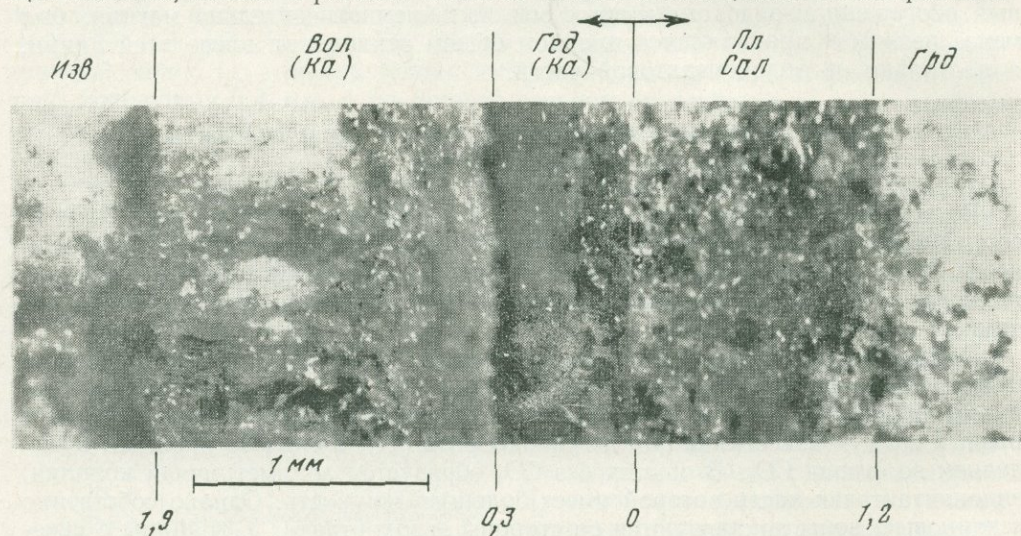


Рис. 5. Фотография под бинокляром колонки 45, полученной в контакте известняка с гранодиоритом в условиях парциального давления $\text{CO}_2 + 50 \text{ кг/см}^2$

ным амфиболом, но здесь все эти изменения проявлены слабее, переход к неизменному гранодиориту постепенный, и поэтому на схеме отдельно не показана самостоятельная амфибол-полевошпатовая зона. На рис. 6, где показано изменение химического состава, видно, что строение колонок в основном определяется встречной миграцией двух главных компонентов контактирующих пород — кальция и кремния. Несколько менее активно перемещается железо, накапливающееся в приконтактных зонах, а алюминий остается на месте, он обнаружен только в составе фаз эндоконтактной части колонки.

Давление углекислоты оказывает определенное влияние на миграционную активность и термодинамический режим компонентов. Сравним ряды миграционной активности:

- а) без CO_2 во флюиде $\text{Ca} > \text{Si} = \text{Fe} \gg \text{Al}$;
- б) в условиях $P_{\text{CO}_2} = 50 \text{ кг/см}^2$ $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Fe} \gg \text{Al}$.

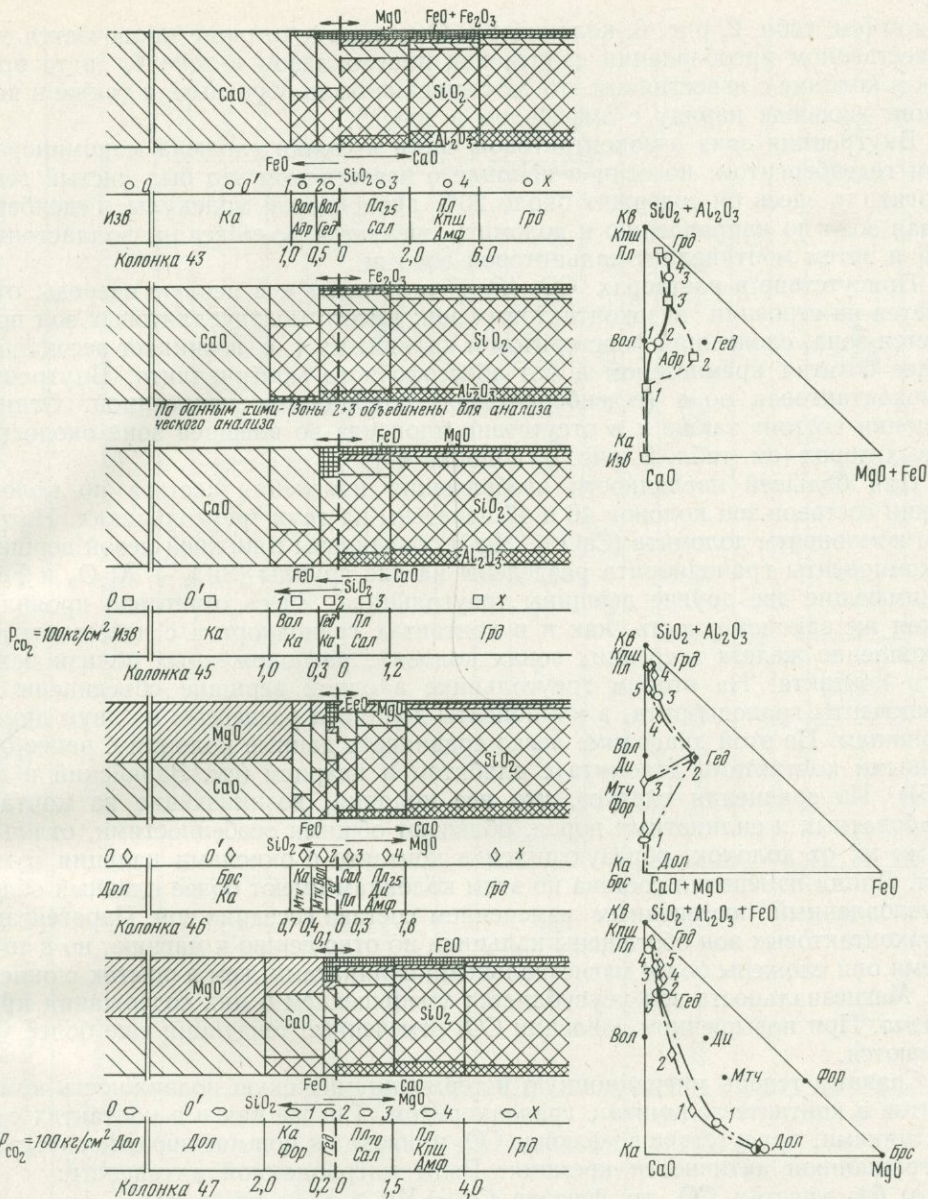


Рис. 6. Строение реакционных колонок на контакте известняка и доломита с гранодиоритом

Присутствие CO_2 в растворе уменьшает миграционную способность кальция и увеличивает — кремния. В соответствии с правилом фаз ($r_{T,P,M} = K_i$) зоны колонки, образованной без участия CO_2 во флюиде, отличаются большим числом (на единицу) инертных компонентов. Присутствие CO_2 увеличивает, таким образом, термодинамическую подвижность компонентов. Однако относительная подвижность Ca и Si неясна, поскольку они слагают реакционные кальциевые силикаты, обнаруживая закономерное противоположно направленное изменение содержания по зонам.

На треугольнике составов положение линий колонок 43 и 45 демонстрирует обогащение железом средних зон, что особенно отчетливо выражено в опыте с CO_2 .

На контакте гранодиорита с доломитом образуется колонка, эндоконтактовая часть которой имеет почти такое же строение, как в опытах с извест-

няком (см. табл. 2, рис. 6, колонка 46). Основное ее отличие заключается в количественном преобладании салита над плагиоклазом в зоне 4, в то время как в колонке с известняком это соотношение было обратным, а также в появлении диопсида наряду с амфиболом в зоне 5.

Внутренняя зона экзоконтактной части колонки сложена мономинеральным геденбергитом; но если в колонке с известняком это был чистый геденбергит, то здесь он содержит около 20% диопсидовой молекулы. Геденбергитовая зона по направлению к доломиту сменяется монтичеллит-волластонитовой и затем монтичеллит-кальцитовой зонами.

Присутствие в растворах CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \approx 50 \text{ кг/см}^2$), в первую очередь, отражается на строении экзоконтактных зон: вместо монтичеллитовых зон появляется зона, сложенная форстеритом и кальцитом, т. е. возникает ассоциация, менее богатая кремнеземом и без абиссофобного монтичеллита. Внутренняя экзоконтактная зона (геденбергитовая) сохраняется неизменной. Отличие колонки состоит также и в отсутствии диопсида во внешней зоне околоскарновых пород (см. табл. 2, рис. 6, колонка 47).

Для большей наглядности изображения изменения состава по колонке линии составов зон колонок 46 и 47 нанесены на двух треугольниках. На первом компоненты доломита ($\text{CaO} + \text{MgO}$) объединены в нижней левой вершине, а компоненты гранодиорита разделены на две группы ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и FeO), занимающие две другие вершины треугольника. Здесь отчетливо проявлена такая же закономерность, как и в контактах гранодиорита с известняком — накопление железа в средних зонах колонки, расположенных вблизи исходного контакта. На втором треугольнике в одной вершине объединены все компоненты гранодиорита, а компоненты доломита разнесены по двум другим вершинам. По этой диаграмме легко сравнивать данные колонки с ранее описанными контактами доломита с альбитом и кварцем (см. Зарайский и др., 1974). Из сравнения следует, что все колонки, возникающие на контакте карбонатных и силикатных пород, обладают общими особенностями, отличающими их от колонок, образующихся в контакте с окислами кальция и магния. Линии изменения состава по этим колонкам имеют более плавный облик, обусловленный постепенным изменением состава соседних зон. Парагенезисы экзоконтактных зон обогащены кальцием по отношению к магнию, но в то же время они сложены более магнезиальными силикатами, чем в опытах с окислами. Магнезиальность зон усугубляется уменьшением в них содержания кремнезема. При повышенном давлении CO_2 отмеченные тенденции еще более усиливаются.

Сравним теперь миграционную и термодинамическую подвижность компонентов в контакте доломита с гранодиоритом. Так же как и в контактах с известняками, присутствие во флюиде CO_2 приводит к повышению относительной миграционной активности кремния. Ряды миграционной активности:

а) без участия CO_2 во флюиде $\text{Ca} = \text{Mg} > \text{Si} > \text{Fe} \gg \text{Al}$;

б) в присутствии CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 50 \text{ кг/см}^2$) $\text{Si} > \text{Ca} = \text{Mg} > \text{Fe} \gg \text{Al}$.

Термодинамическая подвижность компонентов при образовании обеих колонок одинакова: $\text{Fe}, \text{Mg} \parallel \text{Ca}, \text{Si}, \text{Al}$.

ОПЫТЫ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Серия опытов по биметасоматическому взаимодействию окислов и карбонатов Ca и Mg с алюмосиликатами и горными породами проведена в присутствии растворов хлоридов различных металлов. Для этого использовались 1,0 М растворы KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , а также растворы сложного состава, приготовленные на основе NaCl с добавлением CaCl_2 , MgCl_2 и FeCl_2 . Результаты опытов показаны в табл. 3 и на рис. 7 и 8.

В опыте с раствором KCl (см. табл. 3, рис. 7, колонка 48) на контакте $\text{CaO} + \text{MgO}$ с альбитом образуется колонка, близкая по строению к полученной в аналогичном эксперименте с NaCl . Отличия ее состоят в большей мощности, появлении диопсида в эндозоне и интенсивном замещении альбита

Таблица 3

Строение биметасоматических колонок на контакте окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатами в опытах с растворами разного состава ($T = 600^\circ \text{C}$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$)

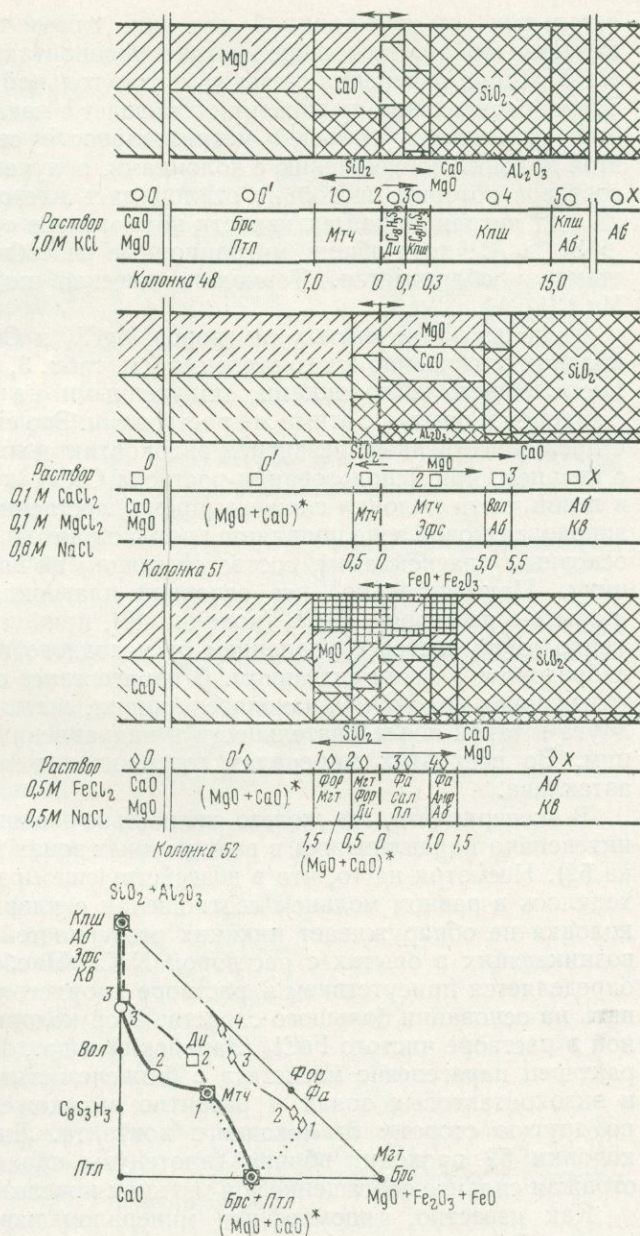
№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час	Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок
			исходного	после опыта		
48	92/2	1,0 М КСl	6,1	6,3	288	
49	101/2	1,0 М MgCl ₂	7,3	Не измерялся	291	
50	96	1,0 М СаСl ₂	8,0	10,0	337	
51	104/2	0,1 М СаСl ₂ 0,1 М MgCl ₂ 0,8 М NaCl	6,5	10,2	339	
52	93	0,5 М FeCl ₂ 0,5 М NaCl	3,5	4,2	288	

Таблица 3 (окончание)

№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час	Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок
			исходного	после опыта		
53	102/2	0,5 М CaCl ₂ } 0,5 М NaCl }	6,5	10,2	356	
54	102/1	0,5 М CaCl ₂ } 0,5 М NaCl }	6,5	10,2	356	
55	102/3	0,5 М CaCl ₂ } 0,5 М NaCl }	6,5	10,2	356	
56	104/3	0,1 М CaCl ₂ } 0,1 М MgCl ₂ } 0,8 М NaCl }	6,5	10,2	338	

Символ (MgO + CaO) означает неопределимую массу, образующуюся на месте исходной смеси оксидов в опытах с растворами CaCl₂ и FeCl₂.

Рис. 7. Строение реакционных колонок на контакте смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$ с альбитом и со смесью $\text{Ab} + \text{Kv}$ в растворах разного состава.



калиевым полевым шпатом (альбит во внешней зоне реликтовый). Кроме того, при образовании этой колонки кремний имеет большую миграционную активность, чем кальций и магний: $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Mg} \gg \text{Al}$. Термодинамическая подвижность компонентов обычна: $\text{Mg}, \text{Ca} \parallel \text{Si}, \text{Al}$.

Добавление к раствору хлористого натрия небольших количеств CaCl_2 и MgCl_2 не изменяло общего облика колонки, характерного для опытов в присутствии растворов чистого NaCl , но отражалось на деталях ее строения (см. рис. 7, колонка 51).

В обоих случаях колонка асимметрично смещена в сторону эндоконтакта, и с двух сторон от исходного контакта возникают монтичеллитовые зоны, сменяющиеся по направлению к исходному альбиту волластонитовыми парагенезисами. Но появление в растворе хлоридов кальция и магния способствует интенсивному разрастанию монтичеллитосодержащей зоны со стороны эндоконтакта, мощность которой в 5 раз превышает суммарную мощность двух

остальных зон реакционной колонки. Кроме того, исчезают гидросиликаты кальция, присутствовавшие иногда в эндоконтактных зонах в опытах с чистым NaCl. Линия изменения составов на треугольной диаграмме рис. 7 для колонки 51 на значительном протяжении совпадает с медианой треугольника, что является отражением большей магнезиальности серии биметасоматических зон этой колонки по сравнению с колонками, полученными в опытах с NaCl, линии составов которых несколько отклонялись влево.

Ряд миграционной активности компонентов остается прежним: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Si} \gg \text{Al}$, хотя общие миграционные способности кальция и магния возрастают и сближаются. Термодинамическая подвижность компонентов: $\text{Ca}, \text{Mg} \parallel \text{Si}, \text{Al}$.

Использование чистых растворов MgCl_2 и CaCl_2 приводит к образованию колонок совершенно иного строения (см. табл. 3, колонки 49 и 50), но имеющих много общего с колонками, полученными на контакте смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$ с кварцем в опытах с этими же растворами. Это сильно асимметричные колонки с преимущественным развитием эндоконтактных зон. Как и в экспериментах с кварцем, при использовании раствора CaCl_2 (колонка 50) реакционные зоны в левой части колонки сложены преимущественно форстеритом, а в передовой эндоконтактной зоне появляется волластонит. Альбит повсеместно замещается основным плагиоклазом, соответствующим по показателю преломления битовниту. Примечательно, что основной плагиоклаз образуется по альбиту и в опыте с раствором MgCl_2 (колонка 49), причем здесь его основность закономерно уменьшается с удалением от исходного контакта: битовнит сменяется лабрадором, а затем андезином. В парагенезисе с плагиоклазом в эндоконтактных зонах колонки 49 находятся оливин, салит и гиперстен, сменяющие друг друга в такой последовательности в направлении от внутренних зон к внешним. Во всех этих минералах содержится железо, извлеченное из стенок автоклава.

В эксперименте, где железо специально вводилось в раствор, оно еще более интенсивно накапливалось в реакционных зонах колонки (см. рис. 7, колонка 52). Несмотря на то, что в воздействующем растворе хлористое железо находилось в равном мольном соотношении с хлористым натрием, полученная колонка не обнаруживает никаких особенностей, характерных для колонок, возникающих в опытах с раствором NaCl. Наоборот, ее строение полностью определяется присутствием в растворе хлористого железа, что можно установить на основании большого сходства этой колонки с колонкой 29, образованной в растворе чистого FeCl_2 (Зарайский и др., 1974). Для этих колонок характерен парагенезис магнетита с безжелезистыми форстеритом и диопсидом в экзоконтактных зонах и развитие высокожелезистых фаялита и салита по другую сторону от исходного контакта. Линия изменения состава зон колонки 52 проходит вблизи гипотенузы парагенетического треугольника, отражая сильное обогащение зон магнием и железом по отношению к кальцию.

Как известно, типоморфным минералом известковых скарнов является гранат. В описанных выше экспериментах наблюдалось только возникновение андрадита в контактах гранодиорита с известняком и во внешних экзоконтактных зонах, где он присутствовал в небольшом количестве совместно с волластонитом. Для образования андрадита необходима достаточно высокая фугитивность кислорода. Так, например, Л. Д. Куршаковой (1970), изучавшей равновесие $\text{Гед} + \text{Вол} = \text{Адр} + \text{Кв}$, показано, что в условиях $T = 600^\circ \text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ поле стабильности андрадита расположено выше $f_{\text{O}_2} = 1,10 \cdot 10^{-18,5} \text{ атм}$. Постоянное возникновение небольшого количества магнетита, покрывающего в виде тонкого налета стенки рабочей камеры автоклава во всех наших экспериментах, проводившихся в автоклавах, футерованных нержавеющей сталью, показывает, что парциальное давление (фугитивность) кислорода в опытах в основном соответствовало кислородному буферу $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, т. е. составляло около $1,10 \cdot 10^{-24,5} \text{ атм}$.

Для образования колонок, содержащих гранат в большом количестве, были поставлены опыты в условиях более высокой фугитивности кислорода. С этой

целью на дно автоклава в серебряном тигле помещали 5 г Fe_2O_3 . Использовали смешанный раствор с концентрацией 0,5 М $NaCl + 0,5$ М $CaCl_2$. В этих условиях получены колонки 53, 54 и 55 (см. табл. 3 и рис. 8). После опыта весь порошок Fe_2O_3 превращался в черный мелкозернистый агрегат октаэдрических зерен магнетита. Однако, как можно видеть из схем строения колонок, это не препятствовало появлению андрадита.

Исходными веществами для колонок 53 и 54 служили химические реактивы. В обоих опытах в верхней половине пробирки помещали окись кальция, а в нижней — смесь кремния, алюминия и железа. Строение колонок в определенной степени зависит от того, в какой форме — закисной или окисной — находилось железо в исходной смеси. Все реакционные зоны развиваются только со стороны эндоконтакта. В эксперименте со смесью, содержащей закисное железо (колонка 53), вблизи контакта образуется зона магнетита и граната. Магнетит представлен черной тонкозернистой массой, а гранат выделяется в виде более крупных, хорошо ограненных кристаллов черного цвета, содержащих обильные пылевидные включения магнетита. Вблизи тыловой границы зоны гранат имеет однородный состав и, по рентгеновским данным, соответствует среднему члену ряда андрадит — гроссуляр с содержанием 51% андрадитовой молекулы. В передовой части зоны 1 состав граната невыдержанный, меняющийся от № 45—50 до почти чистого гроссуляра, хотя последнего совсем мало. Магнетит-гранатовая зона распространяется всего лишь на 3 мм от контакта, а дальше вплоть до конца пробирки присутствует ассоциация плагиоклаз + герцинит + магнетит. Плагиоклаз очень основной, почти чистый анортит, образует многочисленные мелкие таблитчатые кристаллики, нередко сдвойникованные. Герцинит выделяется в форме мельчайших (0,001—0,003 мм) изотропных зерен с высоким показателем преломления (идентифицируется рентгеновским методом).

Замена закисного железа окисным (колонка 54) способствует обильному развитию граната. Мощность магнетит-гранатовой зоны возрастает до 20 мм, а прекрасно образованные ромбододекаэдрические кристаллы черного граната в передовой части зоны достигают 2—3 мм. В иммерсионных жидкостях видно, что гранат прозрачен, а черный цвет ему придают распыленные включения магнетита. Иногда наблюдается постепенное изменение показателя преломления в контурах одного зерна, правда, в незначительных пределах. По изме-

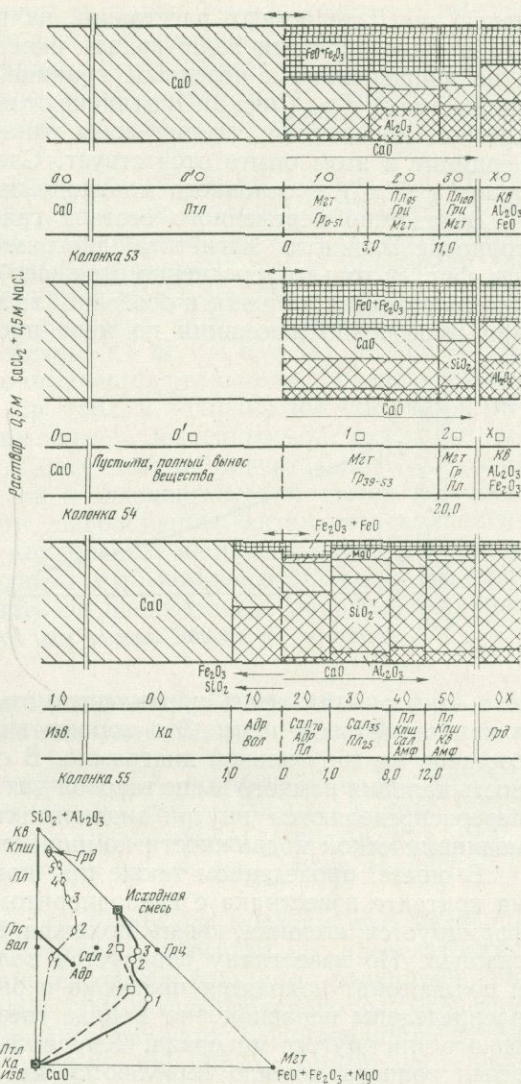


Рис. 8. Строение реакционных колонок на контакте CaO со смесью $Kв + Al_2O_3 + FeO$ и на контакте карбонатов с гранодиоритом в растворах разного состава

нению межплоскостных расстояний на рентгенограммах четко фиксируется, что в тыловой части зоны гранат имеет наибольшую железистость — Gr_{53} , а по направлению к передовой границе зоны его железистость закономерно снижается до Gr_{39} (рис. 9). В отличие от колонки 53 здесь гранат в каждом конкретном поперечном сечении зоны имеет однородный определенный состав. Герцинит в этом опыте отсутствует. Следующая зона состоит из магнетита, граната (Gr_{46}) и основного плагиоклаза.

Вследствие переменного состава граната и трудности учета количества тонкораспыленного магнетита диаграмма изменения химического состава (см. фиг. 8) только усредненно отражает общую тенденцию процесса: увеличение содержания кальция и особенно железа и уменьшение содержания кремния и особенно алюминия по мере продвижения к исходному контакту.

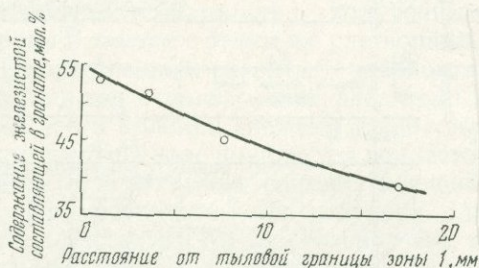


Рис. 9. Изменение состава граната на протяжении зоны 1 колонки 54 (по рентгенометрическим данным)

И в этих опытах четко проявляется отмечавшееся выше накопление железа в приконтактной части. Это хорошо видно по положению линий изменения составов на треугольной диаграмме. В обеих колонках миграционная активность кальция намного выше таковой для кремния и алюминия, которые только перераспределяются внутри эндоконтактных зон: $Ca \gg Si > Al$. Ряд термодинамической подвижности компонентов: $Ca \parallel Si, Fe, Al$.

В опыте, проведенном также при повышенном окислительном потенциале на контакте известняка с гранодиоритом (см. табл. 3 и рис. 8, колонка 55), формируется колонка, очень похожая на колонки природных известковых скарнов. По известняку образуется волластонит-андрадитовая зона. Гранат и волластонит находятся примерно в равном количественном соотношении и распределены неравномерно в виде гнезд с преимущественным содержанием одного или другого минерала. Неправильные скопления желтых изометричных зерен граната хорошо выделяются на фоне белой массы тонкоиглочатого волластонита. Внешняя граница зоны очень резкая, известняк не содержит даже одиночных кристалликов волластонита или граната. По другую сторону от серебряного сита, расположенного на месте первоначального контакта известняка с гранодиоритом, находится гранат-пироксеновая зона с небольшим количеством реликтового плагиоклаза. Это более крепкая зона темно-зеленого цвета, сложенная в основном салитом с высоким содержанием геденбергитовой молекулы ($Ng = 1,740$, $Np = 1,715$, что отвечает 67 мол. % геденбергита). Гранат здесь более мелкозернистый, не образует отдельных кристалликов, а слагает сплошной агрегат. Светопреломление главной массы его такое же, как и в предыдущей зоне: $N = 1,850$. Далее расположены более светлая плагиоклаз-салитовая зона довольно значительной мощности (7 мм против 1 мм гранат-пироксеновой зоны), зона десилицированного граната (в которой по сравнению с исходной породой нет кварца и биотита, но появляется пироксен) и слабо измененный гранодиорит с амфиболом, замещающим биотит. С удалением от контакта в моноклинном пироксене закономерно уменьшается содержание железа, и он постепенно изменяется от ферросалита до диопсида.

Диаграмма химического состава показывает, что строение колонки определяется главным образом миграцией кальция из известняка в гранодиорит, а кремния (и железа) — в обратном направлении. Алюминий и магний несколько перераспределяются в эндоконтактных зонах, но не обнаруживаются

в составе минералов по другую сторону от контакта. На парагенетическом треугольнике линия колонки 55 отражает довольно плавное повышение содержания кремнезема и уменьшение содержания кальция во всех реакционных зонах по направлению к гранодиориту. Ясно выраженный изгиб линии вправо в средней ее части фиксирует накопление железа во внутренних приконтактных зонах.

Миграционная активность компонентов остается такой же, как и в аналогичном опыте в присутствии раствора NaCl (см. колонку 43): $Ca \gg Si = Fe \gg Al$. Ряд термодинамической подвижности несколько необычный, поскольку в четырехминеральной зоне околоскарновых пород появляется дополнительный инертный компонент (по-видимому, K): Na, Mg, Fe || K, Ca, Si, Al.

Колонка, возникшая на контакте доломита и гранодиорита в присутствии раствора, в который были добавлены 0,1 М CaCl₂ и 0,1 М MgCl₂ (см. табл. 3, колонка 56), по строению мало отличается от колонки, образовавшейся в присутствии чистого раствора NaCl (ср. табл. 2, колонка 46). Отличия в минеральном составе касаются только внешней экзоконтактной части, где появляется кальцит-форстеритовая зона. Более заметно значительное (в 3 раза) увеличение мощности в экзоконтактной и эндоконтактной частях колонки. Существенно возрастает, таким образом, миграционная активность компонентов, хотя относительная мобильность компонентов не изменяется: $Mg = Ca > Si \gg Al$. Термодинамическая подвижность компонентов также не претерпевает изменений, если не учитывать не вполне ясное положение калия: Mg, (K) || Ca, Si, Al.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ БИМЕТАСОМАТИЧЕСКИХ КОЛОНК

Подведем главные итоги экспериментальных исследований контактово-реакционного биметасоматического взаимодействия окислов и карбонатов кальция и магния с кварцем, алюмосиликатными минералами, смесями и горными породами, изложенных в обеих частях работы (см. также Зарайский и др., 1974).

1. Прежде всего следует отметить, что получено многократное экспериментальное подтверждение и разностороннее обоснование представления о биметасоматозе как о процессе взаимодействия и взаимного реакционно-метасоматического замещения двух твердых химически неравновесных сред при посредстве гидротермальных растворов. Биметасоматоз осуществляется путем замещения исходных неравновесных сред реакционными минералами, возникающими в зоне встречной диффузии компонентов сред вследствие изменения активностей диффундирующих компонентов. Стандартные опыты в присутствии растворов NaCl отражают крайний, идеальный тип биметасоматоза, когда компоненты раствора не входят в состав реакционных минералов и раствор выполняет только роль среды, в которой достаточно интенсивно происходит диффузия компонентов, слагающих исходные химически неравновесные породы. Наряду с этим для биметасоматоза типичны и такие соотношения, при которых компоненты раствора входят в состав реакционных минералов (опыты в присутствии растворов MgCl₂, FeCl₂ и т. д.). Очевидно также, что процесс можно считать биметасоматическим до тех пор, пока встречная диффузия компонентов исходных сред остается главным фактором, определяющим строение реакционных зон. Многочисленные данные по химическому и минеральному составу экспериментальных колонок, приведенные в работе (см. табл. 3 и 6, рис. 7, 10—13, 16 из части I и табл. 2, 3 рис. 2—8 из части II), показывают, что биметасоматические зоны всегда сложены реакционными минералами и валовый состав реакционных зон закономерно изменяется по колонке в соответствии с направлением диффузии и активностью диффундирующих компонентов. Эти данные настолько очевидны, что не требуют дополнительного рассмотрения и анализа. Экспериментально осуществленный биметасоматоз относится к простому случаю диффузионного метасоматоза, когда

с самого начала возникают все зоны метасоматической колонки, и с течением времени колонка пропорционально разрастается без изменения строения. Сделанное заключение базируется на многократных наблюдениях строения колонок в опытах различной продолжительности. Как только становится микроскопически различимым (т. е. при мощности в доли миллиметра) строение колонки, видна зародышевая индивидуализация всех реакционных зон; по мере увеличения продолжительности опытов зоны четко обособляются и в дальнейшем пропорционально разрастаются. Можно сравнить, например, колонки 5 и 7, колонки 17 и 18 (часть I, табл. 3), колонки 34, 35 и 38 (часть II, табл. 2), отвечающие опытам различной продолжительности в сходных

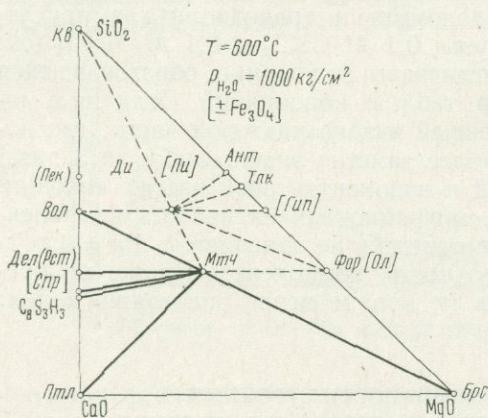


Рис. 10. Парагенезисы реакционных зон экспериментальных колонок, полученных в контактах окислов Са и Mg с кварцем без введения CO_2 в раствор

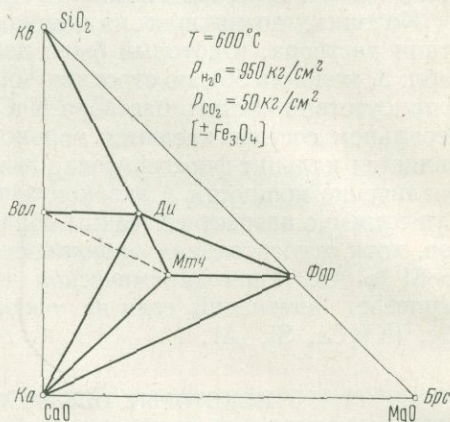


Рис. 11. Парагенезисы реакционных зон, образующихся в контактах кварца с карбонатами Са и Mg или с их окислами в присутствии CO_2 в растворе

условиях. Соответствующие колонки имеют практически тождественное строение. Некоторые отличия связаны с вторичными причинами (появление вторичных кальцита и делланта, появление спуррита вместо $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ в результате окисления графита в длительных опытах и др.).

2. Экспериментальные биметасоматические колонки характеризуются всеми признаками, свидетельствующими об образовании их в условиях локального равновесия или весьма близких к ним. Об этом свидетельствуют многие признаки: резкие и отчетливые границы между зонами (см., например, рис. 5), единообразный минеральный состав в передней и тыловой частях каждой зоны, однозначная, определяемая правилом фаз зависимость между числом компонентов и фаз, независимость состава зон от времени опытов, закономерное изменение состава минералов — твердых растворов в пределах колонок (см. рис. 9) и др. Отмечаемая тенденция хорошо подтверждается исключениями: всякий раз, когда в колонках фиксируются отклонения от равновесия, отчетливо видна связь этих явлений с кинетическими факторами (незамещенными реликтами в центре зерен и др.).

О равновесных соотношениях свидетельствует однозначная зависимость фазового состава колонок от температуры, давления, масс инертных компонентов и активностей вполне подвижных компонентов.

3. Равновесные парагенетические ассоциации представлены на диаграммах состав — парагенезис (см. рис. 10—14), отражающих зависимость фазовых равновесий от соотношения масс виртуальных компонентов для изучения экспериментальных колонок, подразделенных соответственно условиям проведения опытов. Диаграмма рис. 10 демонстрирует парагенезисы простейших модельных опытов. Сплошными коннодами показаны парагенезисы реакционных зон в контакте смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$ с кварцем. Пунктиром обозначены

парагенезисы, наблюдаемые (и возможные) в других типах опытов, в том числе и с растворами различного состава. В квадратных скобках помещены символы минералов, появляющихся дополнительно в этих опытах; в круглых скобках — символы вторичных минералов, спорадически появляющихся в некоторых опытах. Рассматриваемая диаграмма полностью характеризует парагенезисы реакционных зон соответствующего типа опытов (часть I, колонки 1—15 и 24—30). Отметим, что число фаз в каждой из зон, естественно, зависит от режима виртуальных компонентов и в соответствии с правилом фаз равно числу инертных компонентов: из $n = K_i + K_m + 2 - r$ для изотермо-изобарической системы с вполне подвижными компонентами, где $K_m + 2$ произвольны, но определены, следует $n = K_i - r$.

Диаграмма рис. 11 характеризует парагенезисы реакционных зон (часть I, колонки 16—23), возникших в присутствии растворов с CO_2 , введенной специально или заимствованной из исходных карбонатов. В последнем случае давление CO_2 было переменным, но оно явно не превышало 50 кг/см^2 . Мы представили парагенезисы на одной диаграмме, поскольку они сходны в опытах с заданным и переменным давлением CO_2 . Пунктиром на диаграмме показан парагенезис $\text{Мтч} + \text{Вол}$, встреченный в одной из колонок. Нетрудно видеть из уравнения реакции: $\text{Мтч} + \text{Вол} + \text{CO}_2 = \text{Ди} + \text{Ка}$, что парагенезис монтичеллита с волластонитом отвечает условиям меньшего давления CO_2 . Типичен этот парагенезис, как мы видели (см. рис. 10), и для колонок без участия CO_2 .

На рис. 12 представлены парагенезисы реакционных зон, возникших в контакте окислов Са и Mg с алюмосиликатными минералами и смесями без CO_2 в растворе (колонки 31—40 и 48—52). Хотя реакционные зоны образуются в условиях инертного поведения одного-двух, редко трех компонентов, на диаграмме представлены парагенезисы в зависимости от всех четырех главных скарнообразующих окислов: СаО, MgO, Al_2O_3 и SiO_2 . Такая диаграмма позволяет шире охарактеризовать наблюдаемые и возможные парагенетические соотношения. Однако в экспериментальных колонках, в соответствии с правилом фаз ($r_{T,P,n}^{(\max)} = K_i$), число фаз в зонах на 1—3 меньше, чем показано на рис. 12. Как и на предыдущих диаграммах, в квадратных скобках помещены символы минералов, появляющихся в отдельных, особых по условиям проведения опытах; в круглых скобках — символы вторичных минералов. Для удобства восприятия пространственной диаграммы конноды, проходящие внутри тетраэдра, показаны пунктиром. Определяющими (и наиболее распространенными) для характеризуемой серии опытов являются парагенезисы $\text{Мтч} + \text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3 + \text{Сод} + \text{Эфс}$ и $\text{Мтч} + \text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3 + \text{Вол} + \text{Сод}$, слагающие внутренние (околоконтактные) реакционные зоны. Чтобы не перегружать диаграмму, не показаны некоторые парагенезисы (например, $\text{Гр} + \text{Ди}$, $\text{Пл} + \text{Ди}$), редкие для этой серии опытов, но вполне совместимые с отображенными парагенетическими зависимостями. Требуют обсуждения только два парагенезиса: $\text{Пл} + \text{Кор}$ и $\text{Пл} + \text{Фор}$, которые исключаются представленными на диаграмме парагенезисами $\text{Сод} + \text{Эфс}$ и $\text{Сод} + \text{Ди} + \text{Мтч}$. Из уравнений реакции: $\text{Пл} + \text{Кор} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightarrow \text{Сод} + \text{Эфс}$; $\text{Пл} + \text{Фор} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightarrow \text{Сод} + \text{Ди} + \text{Мтч}$ нетрудно видеть, что устойчивость этих парагенезисов опреде-

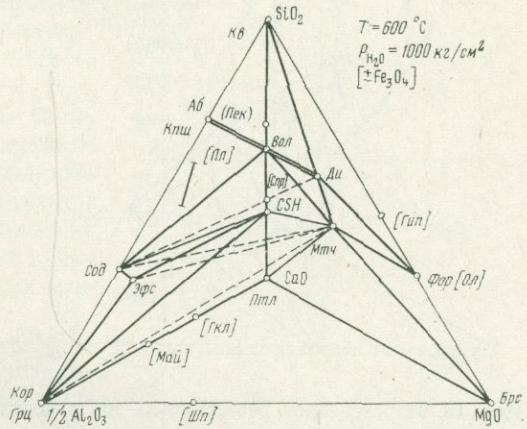


Рис. 12. Парагенезисы реакционных зон в контактах окислов Са и Mg с альбитом, микроклином, алюмосиликатными смесями в опытах без CO_2

ляется активностью (концентрацией) натрия в растворах. Действительно, парагенезисы *Пл + Фор* и *Пл + Кор* появляются в опытах, где NaCl отсутствовал в растворе либо (парагенезис *Пл + Кор*) в самых внешних, удаленных от раствора эндоконтактных частях колонки.

На рис. 13 и 14 представлены диаграммы состав — парагенезис экспериментальных колонок, образованных в контактах карбонатов с гранодиоритами и альбитом, в том числе и в опытах с растворами, содержащими дополнительно углекислоту ($P_{CO_2} \approx 50 \text{ кг/см}^2$). В качестве координатных вершин выбраны CaO, MgO, SiO₂ и Al₂O₃ (см. рис. 11) и для сопоставлений, как обычно принято

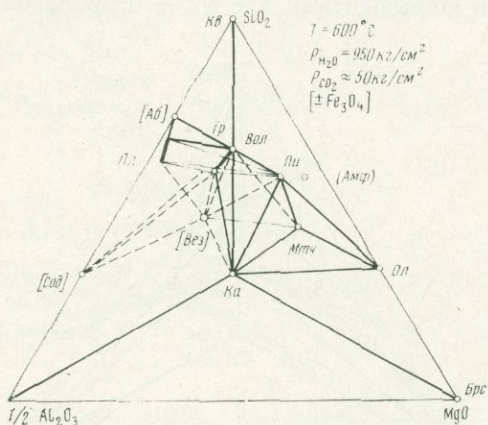


Рис. 13. Парагенезисы реакционных зон в контактах карбонатов Ca [и Mg с гранодиоритом

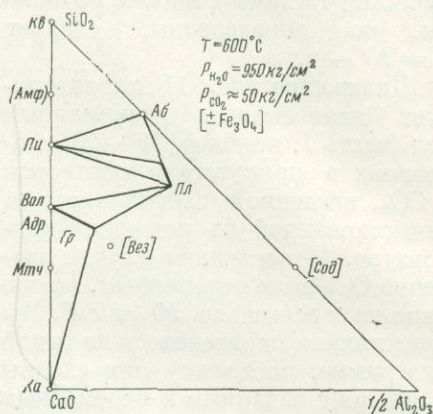


Рис. 14. Парагенезисы реакционных зон в контактах карбонатов Ca и Mg с гранодиоритом в зависимости от соотношения главных скарнообразующих компонентов CaO, SiO₂, Al₂O₃

для парагенетических диаграмм скарнов, —CaO, SiO₂, Al₂O₃ (см. рис. 12). На последнюю диаграмму не нанесены парагенезисы с форстеритом, слагающие внешнюю экзоконтактную зону в аподоломитовых колонках, однако эта диаграмма точнее, в соответствии с правилом фаз, отражает парагенезисы зон, позволяя выявить взаимоисключающие ассоциации. Определяющим эту серию опытов служит парагенезис *Пл + Пи + Гр*, тождественный типоморфному парагенезису природных известковых скарнов нормальной щелочности. Этот парагенезис, а также совместимые с ним парагенезисы внешних экзоскарновых зон (с *Ка*, *Мтч*) показаны на диаграммах сплошными линиями. Пунктиром на диаграммах обозначены парагенезисы, несовместимые с главным, типоморфным (*Пи + Гр + Пл + Ка*). Это *Мтч + Вол*, *Сод + Вол*, *Аб + Вол*, *Вез + Пи* и некоторые другие. Однако некоторые наблюдаемые (*Вез + Вол*) и предполагаемые (*Вез + Гр*, *Вез + Мтч*) парагенезисы везувиана, хотя они и показаны пунктиром ввиду их специфичности, вполне совместимы с парагенезисом *Пл + Гр + Пи*. Появление парагенезиса *Мтч + Вол* связано, как мы отмечали, с меньшим давлением CO₂. Парагенезисы *Аб + Вол*, *Сод + Вол* вместо исключавшего их *Пл + Гр + Пи* появляются вследствие повышенной активности натрия в растворах (это хорошо видно и по условиям опытов: эти парагенезисы возникают в присутствии раствора NaCl при замещении исходного альбита). Особое положение занимает парагенезис *Вез + Пи*, наблюдаемый в одной из зон апоальбитовой части колонки 41. При вполне подвижном поведении магния парагенезис *Вез + Пи* исключается ассоциацией железистый гранат + плагиоклаз, и появление его в колонке, по-видимому, связано с неблагоприятными условиями для появления граната (недостаток железа) в этом опыте.

Подводя итоги характеристике парагенетических соотношений фаз в экспериментальных колонках, отметим следующее. Рассматриваемые парагене-

зисы четко подразделяются на две фациальные группы в зависимости от давления углекислоты. Присутствие углекислоты в растворах приводит к исчезновению из парагенезисов порландита, гидросиликатов и алюминатов кальция, пектолита, к появлению и затем, по мере повышения P_{CO_2} , к исчезновению спуррита, к смене парагенезиса *Вол + Мтч* на *Ди + Ка*. Однако в целом давление CO_2 оставалось небольшим (до 50 кг/см^2), чем определяется присутствие во всех опытах монтичеллита. При давлениях $P_{CO_2} > 50\text{--}60 \text{ кг/см}^2$ ($T = 600^\circ \text{C}$) монтичеллит становится неустойчивым, замещаясь ассоциацией диопсид + форстерит + кальцит. В пределах каждой из фациальных групп по режиму CO_2 можно выделить парагенезисы, различающиеся по активности щелочных металлов. Для условий более высокой активности калия и натрия характерны парагенезисы *Кши + Вол*, *Аб + Вол*, *Соф + Вол* вместо парагенезиса *Пи + Пл*, отражающего условия пониженной (нормальной) активности щелочей. Естественно, что фаши щелочности «овеществляются» только при наличии благоприятной среды. Наконец, присутствие (и концентрация) в растворах железа приводит к появлению в парагенезисах железистых силикатов.

Обратим внимание на то, что отмеченные особенности парагенезисов удивительно точно отвечают фаціальным разновидностям природных скарнов (Жариков, 1968), среди которых четко выделяются фаши глубинности (давления CO_2), фаши щелочности и фаши железистости.

4. Отмечая влияние P_{CO_2} , активности калия и натрия, активности железа как факторов, определяющих парагенезисы реакционных зон, следует вместе с тем указать на конвергенцию биметасоматических образований, обнаруженную в некоторых пределах при экспериментальных исследованиях. Конвергенция биметасоматитов, выражающаяся в образовании сходных реакционных колонок в присутствии различных по составу растворов, проявлена по отношению к анионной части раствора. Так, в присутствии растворов $NaCl$, NaF , Na_2CO_3 возникали колонки, строение которых было в известной мере сходным, но значительно отличалось от строения колонок, полученных с использованием растворов $CaCl_2$, $MgCl_2$ и $FeCl_2$. Особенно широк спектр конвергенции для простейших модельных опытов биметасоматоза в контакте окислов Ca и Mg с кварцем. Важно подчеркнуть при этом одну особенность, выявленную экспериментально: при одинаковом строении конвергентных колонок мощности отдельных зон или частей колонок различны для разных растворов и могут, таким образом, выступать как косвенная характеристика состава раствора. Конвергентность метасоматитов, обнаруженная только при экспериментальных исследованиях (Жариков, Зарайский, 1973), несомненно, имеет первостепенное значение для понимания условий протекания природных метасоматических процессов.

5. Экспериментальные исследования позволили количественно оценить скорости формирования диффузионных биметасоматических колонок и охарактеризовать влияние различных факторов на скорости их разрастания.

На рис. 15 в виде графиков $x - t$, где x — расстояние от исходного контакта, а t — время, показаны результаты специальных опытов различной

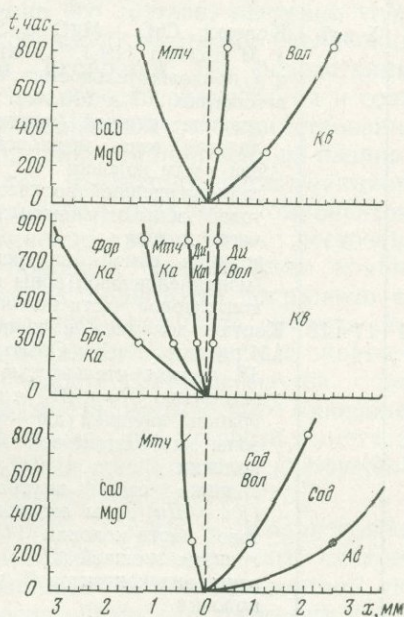


Рис. 15. Изменение во времени скорости продвижения границ реакционных зон некоторых экспериментальных биметасоматических колонок

Таблица 4

Скорости разрастания диффузионных биметасоматических зон по экспериментальным данным (для всех колонок $T_c = 600^\circ$, $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$)

№ пп	№ колонки	Условия опыта и характеристика границ зон	Скорость по экспериментальным данным, $\text{см}^2/\text{сек}$	Скорость с поправкой на проницаемость, $\text{см}^2/\text{год}^{1/2}$	Расстояние (в см) от исходного контакта за время		
					10^3 лет	10^4 лет	10^5 лет
1	5 и 7	Контакт $\text{CaO} + \text{MgO}$ с SiO_2 , 1 М раствор NaCl . Опыты 5 и 7 продолжительностью соответственно 267 и 810 час граница внешней (монтчеллитовой) зоны экзоконтактной части колонки	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	2,4	7,5	23,8
			$9,0 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	5,3	17,0	52,7
			$3,0 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,9	2,8	8,8
2	17 и 18	Контакт доломита с кварцем, 1 М раствор NaCl . Опыты 17 и 18 продолжительностью соответственно 270 и 810 час граница внешней ($\text{Ka} + \text{Фор}$) зоны экзоконтактной части колонки	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	6,3	20,0	63,0
			$3,4 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,0	3,2	10,3
			$7,0 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,5	1,5	4,8
3	36 и 38	Контакт $\text{CaO} + \text{MgO}$ с альбитом, 1 М раствор NaCl . Опыты 36 и 39 продолжительностью соответственно 264 и 810 час граница внешней (монтчеллитовой) зоны экзоконтактной части колонки	$4,8 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1,2	3,8	12,1
			$3,6 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	10,5	33,0	105,0
			$6,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	4,4	14,1	44,0
		граница внешней (содалитовой) зоны эндоконтактной части колонки					
		граница средней ($\text{Вол} + \text{Сод}$) зоны эндоконтактной части колонки					

длительности (см. часть I, табл. 3, колонки 5 и 7, 17 и 18; часть II, табл. 2, колонки 36 и 38). Рассматриваемые кривые вполне удовлетворительно аппроксимируются простейшей диффузионной зависимостью типа уравнений $x = k\sqrt{t}$, или $x^2 = 2\omega t$. Исходя из этих кривых, нами подсчитаны усредненные значения скорости (ω) продвижения границ различных зон диффузионных биметасоматических колонок. Результаты представлены в табл. 4. Там же приведены значения скоростей продвижения зон (u) с поправками на меньшую пористость природных сред и вычисленные, исходя из исправленных значений скоростей, расстояния, на которые можно ожидать перемещения границ за длительные промежутки времени: 10^3 , 10^4 и 10^5 лет при постоянстве ω и соответственно U^{dif} . Сопоставляя пористость природных (0,5—5%) и экспериментальных (40—45% в исходных материалах) сред, естественно принять скорости продвижения зон в природных условиях в 20 раз меньшими. Кроме того, если экспериментальные скорости представлены в размерности коэффициента

диффузии в $см^2/сек$, то исправленные скорости выражены в $см/год^{1/2}$, что одно и то же, но последние имеют более наглядный физический смысл. Таким образом, в согласии с $w = x^2/2t$ при пересчетах принято $u = \sqrt{w \cdot \lambda}$, где λ — число секунд в году, и $x = u \sqrt{2t}$, где t — число лет. Оценивая приведенные цифры, можно заметить, что скорости продвижения диффузионных границ значительно меньше, чем скорости диффузии в свободном объеме раствора, но вместе с тем вполне значимы в геологических масштабах времени. Следует учесть, что в табл. 4 представлены примеры наименее интенсивного биметасоматоза в присутствии практически полностью (за исключением содалитовой зоны) индифферентных растворов. Из приведенного выше материала можно видеть, что увеличение концентрации раствора, усложнение его состава, введение углекислоты, изменение кислотности приводят в общем к заметному увеличению мощностей колонок вследствие увеличения скоростей их разрастания. Об этом можно судить и по данным табл. 4, где скорости разрастания и соответствующие мощности содалитовой зоны, образованной при заимствовании натрия из раствора, заметно выше. Кроме того, принятая поправка на разницу в пористости в 20 раз явно завышена. Дело в том, что возникающие реакционные зоны, через которые затем происходит встречная диффузия компонентов, имеют довольно плотное сложение и, несомненно, обладают существенно меньшей пористостью, чем первоначальный порошок. Однако из-за крайне незначительной мощности этих зон измерение их пористости сопряжено со значительными трудностями, в связи с чем при пересчетах была принята степень пористости исходного материала. Таким образом, приведенные скорости следует рассматривать как нижние пределы скоростей биметасоматоза. Соответственно десятки тысяч лет — обычное время биметасоматического минералообразования в природных условиях. Отметим также, что скорости биметасоматоза оказываются, в свою очередь, наименьшими среди других диффузионных метасоматических процессов (Жариков, Зарайский, 1973).

6. Экспериментальные исследования позволили выявить и охарактеризовать ряд новых аспектов динамики метасоматизма. Прежде всего следует выделить зависимость термодинамической подвижности и миграционной активности компонентов, а следовательно, и строения биметасоматических колонок от различных факторов. Примечательно, что кроме влияния явных, ожидаемых факторов, таких как содержание в исходной породе, концентрация в растворе, выявилось неожиданное воздействие косвенных факторов, например кислотности растворов, валовой концентрации раствора, давления углекислоты и др. Рассмотрим сначала миграционную активность компонентов.

Понятие «миграционная активность компонента», используемое нами, обозначает способность компонента к перемещению, которая фиксируется по расстоянию от исходного контакта до передовой границы самой внешней зоны привноса компонента. Мы будем различать абсолютную и относительную миграционную активность. Абсолютная активность отнесена к единице времени и характеризует скорость миграции. Для диффузионных процессов ей удобно придать размерность коэффициента диффузии ($см^2/сек$) и количественно характеризовать как скорость передвижения обозначенной границы. Относительная миграционная способность представляет сравнительную характеристику в ряду различных компонентов.

Миграционная активность только в известной мере отражает способность компонентов к перемещению (в нашем случае — к диффузии), поскольку граница зоны привноса фиксируется в общем случае как фронт реакции замещения одной фазы или ассоциации другой. Протекание реакции замещения зависит от многих факторов и прежде всего от величины активности привнесенного компонента, необходимой для протекания данной реакции замещения с конечной скоростью, от величин активностей замещаемых (выносимых) компонентов, наконец, от кинетического порога реакции. Следует тем не менее подчеркнуть, что рассматриваемая миграционная активность полностью сопоставима с оценками миграционной способности компонентов в природных

процессах, поскольку такие оценки также основываются на реакциях замещения, фиксирующих эти компоненты в минералах.

Экспериментальный биметасоматоз осуществлялся нами в условиях, когда для выявления искомого закономерностей изменяли: а) состав реагирующих сред; б) соотношение масс исходных компонентов; в) состав растворов; г) концентрацию растворов; д) кислотность растворов; е) давление углекислоты. Большинство перечисленных факторов в различной степени и дифференциально воздействовали на миграционную активность компонентов. Для характеристики этих соотношений вычислим по экспериментальным данным величины скорости продвижения внешней границы зоны привноса компонента (ω) для различных условий. Величины, рассчитанные по данным опытов одной продолжительности, конечно, приближительны, но для нашей цели вполне достаточны.

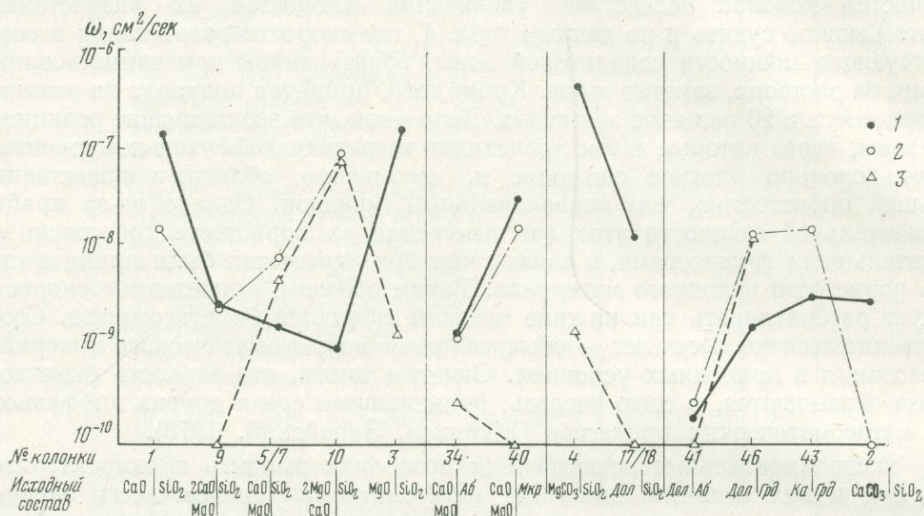


Рис. 16. Характеристика миграционной активности компонентов в зависимости от состава исходных пород

1 — кремний; 2 — кальций; 3 — магний

На рис. 16 показана зависимость ω для Ca, Mg и Si от состава исходных пород. Можно видеть, что эта зависимость и существенна и многообразна.

А. При изменении соотношений CaO, MgO наибольшая миграционная активность Ca и Mg, а наименьшая — Si, устанавливается для отношения CaO : MgO = 1 : 2. Напротив, при чистых CaO и MgO ω_{Si} выше ω_{Ca} и ω_{Mg} соответственно.

Б. Замена исходных окислов (кроме чистого CaO) карбонатами повышает миграционную активность кремния и понижает миграционную активность Ca и Mg.

В. Замена кварца алюмосиликатными средами ощутимо сказывается на миграционной активности кремния только в случае исходных сред без свободного кварца.

Г. Соотношения миграционной активности Ca, Mg и Si изменяются в зависимости от исходного состава эндоконтактной среды: $\omega_{Si} > \omega_{Ca}$, ω_{Mg} при контакте карбонатов с чистым SiO₂ и, напротив, $\omega_{Si} < \omega_{Ca}$, ω_{Mg} при контакте с гранодиоритами.

Отмеченные зависимости достаточно удовлетворительно объясняются с позиций дифференциальной растворимости и различных концентраций компонентов, необходимых для осуществления определенных реакций замещения.

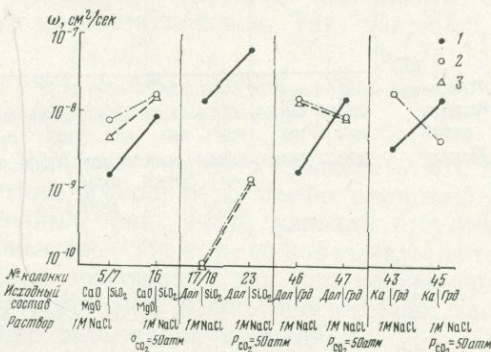
Не менее заметно и более интересно влияние на миграционную активность состава и концентрации раствора. На рис. 17 сопоставлены величины ω для Ca, Mg и Si в опытах без участия CO₂ и под давлением CO₂. Во всех случаях

увеличение P_{CO_2} заметно повышает миграционную активность кремния. Влияние P_{CO_2} на ω_{Ca} и ω_{Mg} не столь однозначно. В тех опытах, где одной из граничащих сред был кварц, миграционная активность кальция и магния существенно ниже при контакте с доломитом, чем при контакте со смесью окислов Ca и Mg. Однако введение CO_2 в раствор ($P_{CO_2} = 50 \text{ атм}$) увеличивает ω_{Ca} и ω_{Mg} . При замене кварца гранодиоритом, наоборот, повышение давления CO_2 во флюиде снижает миграционную активность этих элементов. Во всех случаях отчетливо устанавливается, что возрастание P_{CO_2} в исследованных пределах приводит к сближению миграционной активности кальция и магния.

На рис. 18 отражена зависимость миграционной активности компонентов от концентрации, pH и состава растворов для стандартных опытов в контакте смеси $CaO + MgO$ с SiO_2 . Из диаграммы очевидно, существенное влияние всех

Рис. 17. Характеристика миграционной активности компонентов в зависимости от давления CO_2

- 1 — кремний;
- 2 — кальций;
- 3 — магний



отмеченных факторов. Увеличение концентрации и pH присутствующего «индифферентного» раствора повышает миграционную активность всех компонентов, причем в концентрированных и наиболее щелочных растворах миграционная активность кремния выше, чем у магния. Влияние состава растворов еще более заметно и многообразно. Отметим некоторые существенные особенности. В растворах KCl, Na_2CO_3 и NaF миграционная активность кремния соответственно, на 1—2 порядка выше, чем в растворах NaCl. Напротив, ω_{Ca} и ω_{Mg} в растворах NaF и KCl меньше, чем в растворах NaCl. Любопытно, что в растворах KCl (по сравнению с растворами NaCl) ряд миграционной активности меняется почти на обратный. Во всех растворах хлоридов ω_{Si} больше, чем в растворе NaCl, во многих случаях (кроме растворов KCl и $CaCl_2$) возрастают ω_{Ca} и ω_{Mg} . Особенно высока миграционная активность магния и кальция в растворах $MgCl_2$, где она заметно выше ω_{Si} . В растворах $CaCl_2$ устанавливаются обратные соотношения: $\omega_{Si} \gg \omega_{Ca} > \omega_{Mg}$, причем последние меньше, чем в растворах NaCl.

На рис. 19 показаны зависимости миграционной активности Si, Ca и Mg от состава раствора для контактов окислов и карбонатов Ca и Mg с алюмосиликатными средами. Как можно видеть из диаграммы, эти зависимости весьма существенны. Среди них привлекает внимание заметное возрастание миграционной активности Mg и Ca, а во многих случаях и Si в сложных по составу растворах. Как и в рассмотренных выше примерах, в растворах KCl повышается ω_{Si} и понижаются ω_{Ca} и ω_{Mg} . Наряду с этим миграционная активность компонентов в растворах $CaCl_2$ на контакте с алюмосиликатными средами существенно отличается от таковой на контакте окислов Mg, Ca с SiO_2 .

Имеющийся экспериментальный материал по зависимости миграционной активности от различных факторов предоставляет возможность для более глубокого анализа причин рассматриваемых явлений. Однако в настоящей работе мы ограничимся приведенной выше феноменологической характеристикой, обобщив ее в два существенных вывода.

Различия в миграционной активности Si и Ca, Mg приводят к тому, что биметасоматические колонки в общем случае имеют асимметричное строение, т. е. мощности сопряженных экзо- и эндоконтактных зон различны. Асимме-

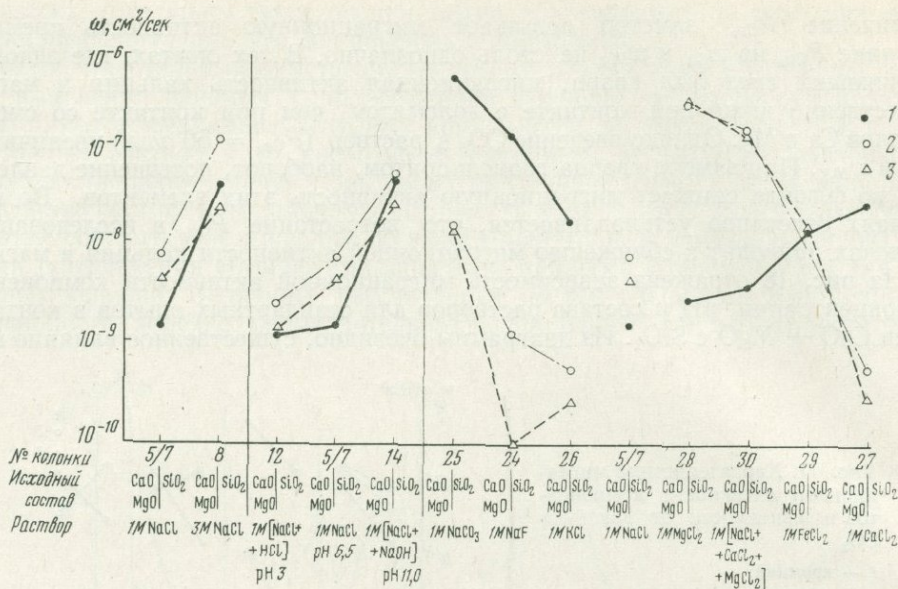


Рис. 18. Характеристика миграционной активности компонентов в зависимости от концентрации, pH и состава растворов

1 — кремний;
 2 — кальций;
 3 — магний

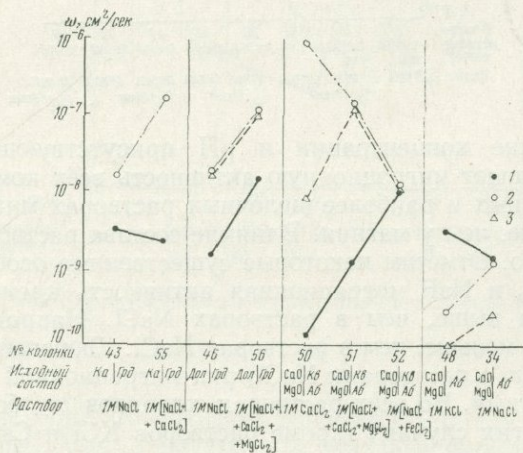


Рис. 19. Характеристика миграционной активности компонентов в зависимости от состава растворов

1 — кремний;
 2 — кальций;
 3 — магний

тричность в общем случае не исключает возможности возникновения симметричных колонок в частном случае, когда миграционные активности компонентов совпадают (например, колонки 9, 14, 34, 52).

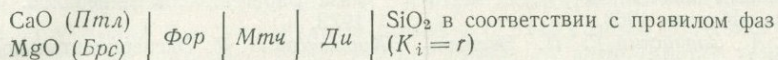
Зависимость миграционной активности компонентов, а следовательно, строения колонки, мощностей соответствующих зон от различных факторов (как прямых, так и косвенных, таких как, например, P_{CO_2} , pH и концентрация раствора) может быть использована для решения важнейшей для геологин обратной задачи: выявления физико-химических характеристик среды минералообразования по наблюдаемому строению метасоматических колонок.

7. Изменение состава реагирующих сред, изменение состава, концентрации, pH раствора, отражающиеся в различной миграционной активности компонентов, приводят в конечном итоге к изменению термодинамической подвижности компонентов.

Под термодинамической подвижностью компонента мы, следуя строгому определению Д. С. Коржинского (1973), понимаем характеристику его термодинамического режима при формировании данной зоны или колонки. В целом термодинамическая подвижность компонентов устанавливается в соответствии с правилом фаз $r_{T,P,\mu} = K_i$ (где $r_{T,P,\mu}$ — число фаз в изотермо-изобарической

системе с вполне подвижными компонентами, K_i — число инертных компонентов) с учетом закономерности изменения содержаний компонентов по зонам колонки. Ряд подвижности компонентов характеризует относительную способность компонента к изменению термодинамической подвижности. Например, в ряду: Ca, Mg || Si, Al кальций и магний вполне подвижные компоненты, кремний и алюминий инертны хотя бы в одной из реакционных зон, причем алюминий — более инертный компонент, т. е. обнаруживает инертное поведение в большем числе зон, нежели кремний.

Выше при описании экспериментальных колонок были приведены ряды подвижности компонентов, характеризующие их режим при образовании соответствующих колонок. Отмечалась трудность однозначного определения режима компонентов во многих случаях в связи с тем, что биметасоматические колонки сложены реакционными минералами, содержание компонентов в которых взаимосвязанно изменяется в пределах колонок. Так, например, для колонки



число инертных компонентов равно 1. Можно уверенно определить, что кальций не является инертным компонентом, поскольку изменение содержания его нерегулярно, в некоторых реакционных зонах (Фор) кальций отсутствует. Что же касается двух других компонентов — Mg и Si, то определить, который из них инертный, не представляется возможным, так как закономерному уменьшению содержания магния от форстерита к диопсиду отвечает закономерное противоположное возрастание содержания кремния.

Вследствие этого принципиального затруднения, целесообразно подытожить только самые явные и общие особенности термодинамического режима компонентов при экспериментальном биметасоматозе.

При биметасоматозе в пределах внутренних реакционных зон всегда уменьшается число инертных компонентов по сравнению с внешними зонами и исходными породами. Это приводит к уменьшению числа минералов во внутренних зонах вплоть до возникновения мономинеральных зон.

Примером отклонения от этого общего правила служат колонки с резко различной миграционной активностью магния и кальция. В этих случаях в средней, эндоконтактной части колонки может возникнуть зона, в которой увеличивается число минералов вследствие привноса магния и замещения кальциевого силиката на магнезиальный силикат и другой кальциевый силикат.

Во всех случаях, когда в состав исходного материала входит глинозем, алюминий обнаруживает инертное поведение, фиксируясь в соответствующих фазах, сохраняющихся во всех эндоконтактных зонах.

В опытах с исходными карбонатами и в присутствии CO_2 в растворах устанавливаются следующие ряды подвижности компонентов: Mg || Ca, Si, Al — для контактов с алюмосиликатными средами; Mg || Ca, Si — для контактов с кварцем.

Во многих опытах с исходными окислами Ca и Mg кальций оказывается более подвижным компонентом, чем магний. В зависимости от состава исходных сред и условий опыта установлены следующие ряды подвижности: Ca || Mg, Si, Al, Ca, Mg || Si, Al — для контактов с алюмосиликатными фазами; Ca || Mg, Si — для контакта с SiO_2 .

В тех опытах, где в исходном материале содержится железо, оно в присутствии растворов NaCl обнаруживает инертное поведение.

В сложных по составу растворах магний и кальций ведут себя как вполне подвижные компоненты.

Проведенные экспериментальные исследования биметасоматического минералообразования в контакте окислов и карбонатов Ca и Mg с силикатными и алюмосиликатными средами, результаты которых изложены в предлагаемой

и опубликованной ранее (Зарайский и др., 1974) статьях, способствовали углублению наших представлений о биметасоматическом взаимодействии. Исследования принесли не только важную количественную информацию о факторах и динамике биметасоматоза, но и вскрыли ряд новых сторон явления. Конечно, опыты проводились на модельных системах и полученные данные недостаточны для полной характеристики физико-химических условий природного биметасоматического скарнообразования. Однако исследование модельных систем представляет тот неизбежный и необходимый этап, который позволил, в частности, не только выявить возможность, целесообразность и направления более сложных экспериментальных моделей, но и вселяет надежду на успех в их осуществлении.

Литература

- Жариков В. А. Скарновые месторождения. — В кн. «Генезис эндогенных рудных месторождений». «Недра», 1968.
- Жариков В. А., Зарайский Г. П. Экспериментальные исследования метасоматизма: состояние, перспективы. — Геол. и разведка месторожд., 1973, № 4.
- Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М. Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Ч. I. Взаимодействие окислов и карбонатов Ca и Mg с кварцем. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1974.
- Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия рудных месторожд., 1948, вып. 68, № 10.
- Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. «Наука», 1973.
- Куришаква Л. Д. Экспериментальное изучение реакции геденбергит + волластонит = андрадит + кварц. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. II. «Наука», 1970.
- Hentschel G. Mayenit, $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $12 \text{ CaO} (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellenberges. — Neues Jahrb. Miner. Monatsheft, 1964, № 1.
- Rankin C. A., Wright F. E. The ternary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. — Amer. J. Sci., 4-th ser., 1915, 39, № 1.

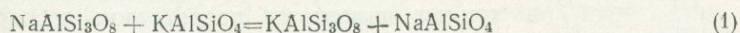
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СООТВЕТСТВИЯ В СИСТЕМЕ НЕФЕЛИН — ЩЕЛОЧНОЙ ПОЛЕВОЙ ШПАТ

ВВЕДЕНИЕ

Нефелин-полевошпатовый парагенезис всегда служил главнейшим ключом к расшифровке термодинамических условий формирования нефелиновых сиенитов, мариуполитов, фонолитов, лейцитовых фонолитов и других щелочных пород. Составы сосуществующих *Ne* и *Fsp*¹ сопряженно изменяются в зависимости от условий кристаллизации пород и структурного состояния этих минералов. Так, по данным Тилли (Tilley, 1954), в эффузивных породах всегда преобладают парагенезисы натровых нефелинов с кали-натровыми полевыми шпатами; в аналогичных парагенезисах интрузивных (плутонических) пород встречаются несколько более калиевые полевые шпаты. Такие соотношения Тилли объяснял различной степенью упорядочения минералов в вулканических и плутонических породах.

Связывая степень упорядочения с изменением температуры, можно было бы ожидать (на основе «эффекта Тилли»), что с ростом последней происходит перераспределение калия из нефелина в полевоый шпат, а натрия — из второго в первый. В действительности соотношения составов равновесных *Ne* и *Fsp* оказались более сложными, в чем легко убедиться при анализе имеющихся в литературе экспериментальных данных (Перчук, 1970; Debron, 1965; Hamilton, 1961; Fudaly, 1963; Welman, 1970; Delbove, 1971; Iiyama, 1965; Orville, 1963). Гамильтон (Hamilton, 1961) впервые доказал экспериментально, что при постоянных температуре (700° С) и давлении (1050 бар) состав нефелина изменяется незначительно при резко варьирующем составе щелочного полевого шпата.

Предшествующие экспериментальные исследования не определили направленность перераспределения щелочей между *Ne* и *Fsp*, и фазовое соответствие этих твердых растворов не было определено однозначно. Вместе с тем теоретический анализ и термодинамические расчеты (Перчук, 1968; 1970, 1971₂; Perchuk, Ryabchikov, 1968) показали, что для интрузивных парагенезисов при повышении температуры предпочтительным является эффект перераспределения *K* из *Fsp* в *Ne*. На этом эффекте, хотя и незначительном, основывался теоретический вариант нефелин-полевошпатового термометра. При этом были отмечены экстремальные соотношения составов *Ne* и *Fsp* в натровой области и смена здесь знака температурного коэффициента (Перчук, 1968). Иными словами, в натровой области составов сосуществующих *Ne* и *Fsp* с возрастанием температуры обменное равновесие:



имеет тенденцию к смещению вправо, т. е. калий перераспределяется с ростом температуры из нефелина в полевоый шпат.

¹ Здесь и далее приняты следующие условные сокращения: *Ne* — нефелин; Ne_{ss}^h — неупорядоченный твердый раствор нефелина (β -фаза); Ne_{ss}^1 — упорядоченный твердый раствор нефелина (α -фаза); *Fsp* — щелочной полевоый шпат; Fsp_{ss}^h — неупорядоченный твердый раствор; Fsp_{ss}^1 — упорядоченный твердый раствор; *Ab*^h — высокий альбит; *Ab*¹ — низкий альбит; *Or* — ортоклаз; *Mi* — микроклин; *San* — санидин; *Ks* — кальсилит; *aq* — водный раствор хлоридов или карбонатов щелочей; (*K*, *Na*) *Cl*^m — расплав хлоридов щелочей; *Qz* — кварц.

Было также установлено, что на распределение (и перераспределение) натрия и калия между равновесными нефелином и щелочным полевым шпатом оказывают влияние степень упорядочения фаз и давление. Последний эффект оказался незначительным (Perchuk, Ryabchikov, 1968), так что число переменных параметров равновесия (1) сводится к двум: температура и степень упорядочения. Влияние этих двух параметров на реакцию (1) послужило предметом многолетних экспериментальных исследований, результаты которых и приводятся в этой статье.

Оказалось, что распределение щелочей между Ne и Fsp различно для высокотемпературной ($T > 900^\circ C$) и низкотемпературной ($T < 900^\circ C$) областей. Это послужило основанием для вывода двух диаграмм фазового соответствия: для вулканических и плутонических пород. Вместе с тем подтвердилось предположение о слабой разрешающей способности нефелин-полевошпатового термометра, что вытекает из близости кристаллохимии Ne и Fsp (оба они относятся к подклассу каркасных силикатов) и из небольшой разницы в категориях их симметрии (Перчук, 1971₁). В общем случае экспериментальный вариант нефелин-полевошпатового термометра оказался похожим на своего теоретического предшественника (Перчук, 1968). Однако его разрешающая способность несколько снизилась в низкотемпературной области ($T < 800^\circ C$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И АППАРАТУРА

Специфика равновесия Ne и Fsp (наличие в обоих твердых растворах областей распада, небольшой энтропийный эффект обменной реакции, полиморфизм и др.) потребовала специальных методических разработок как при постановке высокотемпературных опытов, так и по диагностике состава фаз. Некоторые из них изложены ранее в ряде публикаций (Зырянов, 1969, 1972; Зырянов, Хаджи, 1968; Зырянов, Дорогокупец, 1973). Здесь мы приведем полное описание некоторых методов эксперимента и его аппаратного оформления.

Метод транспортных реакций. Перекристаллизация шихты на затравку гидротермальным раствором в условиях градиента температуры позволяет получать значительное количество вещества для анализа, а также исследовать распределение щелочей между фазами при относительно низких температурах ($400-500^\circ C$).

Эксперименты проводили в автоклавах объемом 75 мл, изготовленных из сплава IX18H9T, с самоуплотняющимися затворами (рис. 1). В трубчатые печи сопротивления помещали по три автоклава с двумя регулируемыми обмотками. Температуру регулировали по схеме включено — выключено с помощью потенциометра ЭПВ-2-11А в сочетании с магнитным усилителем марки УМП-323255А. Точность регулирования $\pm 3^\circ C$. Регулирующие термопары вводили в кварцевых чехлах непосредственно в спирали нагревателей. Температуру регистрировали двумя хромель-алюминиевыми термопарами, максимально приближенными к точкам измерения посредством засверливания корпуса и обтюратора автоклава. В качестве регистрирующих приборов использовали самопишущие многоточечные потенциометры типа ЭПП-09 и КСП-4, позволяющие измерять температуру с точностью $\pm 1^\circ C$. Давление в опытах опреде-

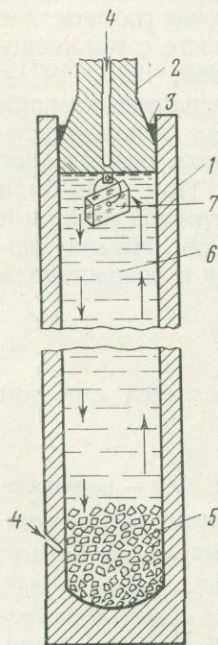


Рис. 1. Схема автоклава для изучения распределения компонентов между раствором и растущим кристаллом в условиях градиента температуры

1 — корпус автоклава; 2 — обтюратор; 3 — медное уплотняющее кольцо; 4 — отверстия для ввода термопар; 5 — шихта; 6 — водно-солевой раствор (флюид); 7 — затравка

ляли по коэффициенту заполнения автоклавов и поддерживали в пределах $1000 \pm 50 \text{ кг/см}^2$.

Методом перекристаллизации в условиях градиента температуры изучены две системы: 1) щелочной полевоы шпат — водный раствор карбонатов калия и натрия; 2) нефелин — водный раствор карбонатов калия и натрия при $T = 400\text{—}500^\circ \text{C}$ и давлении $1000 \pm 50 \text{ кг/см}^2$.

Использование карбонатных растворов обусловлено коррозионной стойкостью применяемых сосудов высокого давления. Исходными материалами в опытах служили природные минералы альбит, микроклин и нефелин, химические составы которых и кристаллохимические формулы приведены ниже. Из монокристаллов этих минералов вырезали затравки в виде прямоугольных параллелепипедов размером $5 \times 15 \times 20 \text{ мм}$. Их подвешивали в верхней точке автоклава к выступу обтюратора. Шихту приготавливали из тех же минералов, раздробленных в виде зерен размером $1\text{—}2 \text{ мм}$ и в количестве 10 г помещали на дно автоклава. Для увеличения скорости растворения шихты природные минералы переплавляли в стекло в алуновдвых тиглях при температуре $\sim 1800^\circ \text{C}$. В экспериментах использовали растворы соды и поташа, приготовленные из реактивов марки ч.д.а., одномолярной концентрации по сумме щелочей. При изучении распределения компонентов в натровой области системы нефелин — водный раствор карбонатов щелочей концентрацию последнего пришлось снизить до $0,25 \text{ M}$, так как в более концентрированных растворах происходила кристаллизация канкринита или совместная кристаллизация нефелина и канкринита.

Весьма существенную роль в экспериментах играла величина градиента температуры. Если для кристаллизации щелочного полевого шпата наиболее благоприятен $\Delta T = 50^\circ \text{C}$, то перекристаллизация нефелина осуществлялась при ΔT не более 20°C . При увеличении температурного градиента рост нефелина на затравку прекращался, а в шихте появлялись хорошо ограниченные кристаллы нефелина и канкринита.

В результате проведенных экспериментов в условиях градиента температуры впервые изучено распределение калия и натрия между щелочным полевым шпатом — нефелином и водным раствором карбонатов щелочей при $T = 400^\circ \text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$. Экспериментальное изучение распределения компонентов при этих параметрах в условиях равновесия весьма затруднительно вследствие очень низких скоростей обменных реакций. Поэтому ни в одной из известных экспериментальных работ, посвященных этому вопросу (Orville, 1963; Iiyama, 1965; Debron, 1965), не приводится изотерма распределения 400° . Наши опыты показали полную аналогичность изотерм распределения компонентов между щелочным полевым шпатом и водным раствором карбонатов щелочей, полученных при $T = 500^\circ \text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ в условиях равновесия и градиента температуры, что позволяет использовать данные опыта в условиях стационарного потока для вывода диаграмм фазового соответствия. На основании детального изучения структурного состояния щелочных полевы шпатов, полученных методом перекристаллизации шихты на затравку при $T = 400\text{—}500^\circ \text{C}$, была установлена принадлежность их к серии ортоклаз — промежуточный альбит. Таким образом, описанный метод позволил впервые получить в гидротермальных условиях щелочные полевые шпаты ортоклазовой серии. Практическим приложением проведенных опытов можно считать установление возможности монокристалльного синтеза нефелина и щелочного полевого шпата во всем диапазоне составов их твердых растворов.

Ампульный («классический») метод исследования минеральных равновесий в гидротермальных условиях был применен для изучения фазового соответствия нефелина и серий щелочного полевого шпата: санидин — высокий альбит, ортоклаз — промежуточный альбит и микроклин — низкий альбит. Эксперименты проводили в платиновых ампулах диаметром 7 и 5 мм . Заваренные ампулы помещали в реакторы, изготовленные из жаропрочных сплавов марки ЭИ-437Б, ЭП-220, ЭП-109, позволяющих проводить опыты при давлении воды, равном общему давлению $1000\text{—}2000 \text{ кг/см}^2$, и температуре до 800°C . В ка-

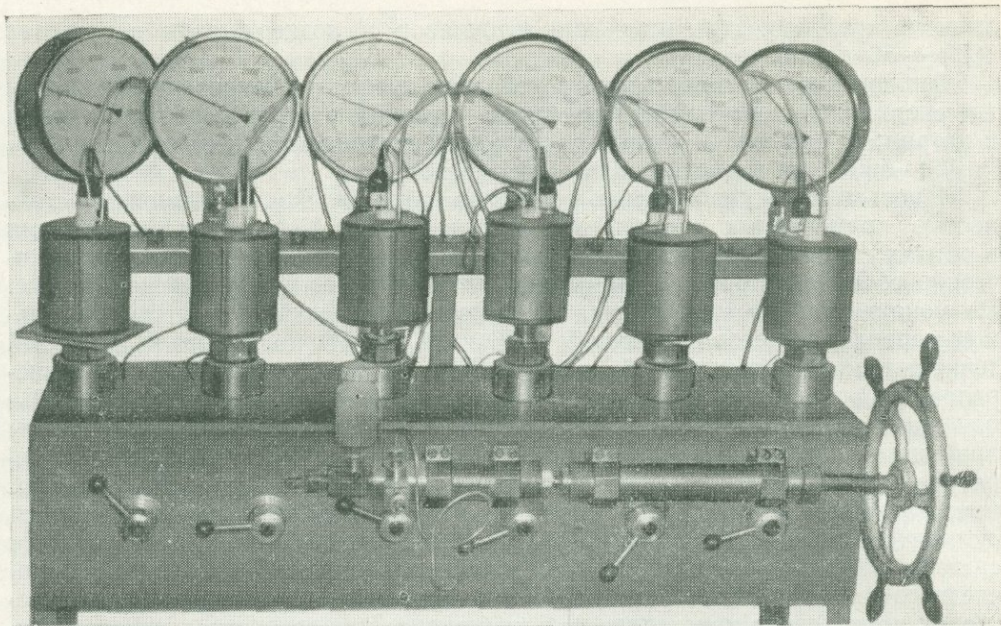


Рис. 2. Общий вид 6-точечной гидротермальной установки с «холодными» затворами для исследования минеральных равновесий (максимальные параметры $T = 800^{\circ}\text{C}$, $P \approx 2000 \text{ кг/см}^2$)

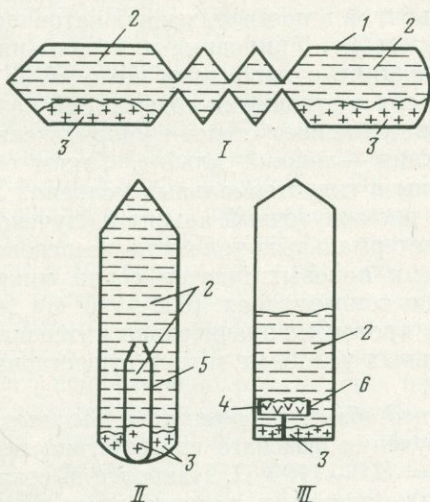
честве источников температуры и давления использовали 6-точечные установки, созданные в ИЭМ АН СССР в результате модернизации установок Таттла — Сыромятникова (рис. 2). Давление воды в установке создается ручным гидравлическим прессом и может регулироваться в течение опыта независимо в любом реакторе. Давление измеряли манометрами типа СВ, постоянно соединенными с каждым реактором. Уплотнение реакторов находится в «холодной зоне», без дополнительного охлаждения водой и происходит за счет разной конусности основания и узла реактора. Разводку давления от пресса к реакторам и манометрам осуществляли через систему капиллярных труб ($4 \times 1,6 \text{ мм}$) и пружинных вентилей конструкции ИЭМ АН СССР, позволяющих регулировать давления до 2500 кг/м^2 . Ампулы помещали в безградиентную зону реакторов длиной 40—50 мм. Нагрев реакторов производили печами сопротивления с двумя последовательно соединенными обмотками мощностью 0,410 и 0,780 квт. Температуру регулировали, как и в опытах с перепадом температуры, при помощи 6-точечного пульта управления, состоящего из комбинаций потенциометров типа ЭПВ2-11А с хромель-алюмелевыми термопарами и магнитных усилителей типа УМ1П. Регистрацию проводили при помощи печатающего автоматического потенциометра типа КСП-4 гр. ПП-1 в сочетании с платино-платинородиевыми термопарами. Точность регулирования температуры $\pm 3^{\circ}\text{C}$. В качестве исходных веществ в экспериментах использовали стехиометрические смеси альбита, калиевого полевого шпата, нефелина и кальсилита, приготовленные методом соосаждения из растворов; полевошпатовые стекла, полученные переплавлением смеси природных альбита и микроклина при $T = 1800^{\circ}\text{C}$ с мольной долей калия $X_K = K/(K + Na)$, равной 0,03, 0,16, 0,25, 0,41, 0,51, 0,78; нефелиновое стекло, полученное тем же методом с $X_K = 0,21$; природные минералы альбит, микроклин и нефелин, составы которых приведены ниже, и кальсилит, полученный из нефелина при помощи ионного обмена с расплавом KCl при 900°C в течение 48 час, с $X_K = 0,94$.

Экспериментально изучали распределение компонентов между кристаллизующимися из смесей минералами и сосуществующими с ними водно-солевыми растворами карбонатов и хлоридов щелочей. Соотношение веса смеси и раствора выдерживали равным 1 : 10, причем вес шихты обычно не превышал

25 мг. В опытах с растворами карбонатов калия и натрия максимально допустимая концентрация по сумме щелочей не должна превышать 0,25 М. В более концентрированных растворах при $T = 400-600^\circ \text{C}$ вместо нефелина и щелочного полевого шпата или в ассоциации с ними кристаллизуется канкринит, содержащий до 5% K_2O . Появление канкринита затрудняет определение составов полевых шпатов и нефелина рентгеновским методом, а использование разбавленных растворов снижает скорости реакций обмена. Поэтому большая

Рис. 3. Схема пережатой ампулы (I) и совмещенных платиновых (II) или кварцевых (III) ампул для исследования минералов переменного состава

I — корпус внешней ампулы (платина, кварцевое стекло); 2 — водно-солевой раствор (флюид) или солевой расплав (III); 3 — навеска шихты одного минерала, различного по составу во внешней и внутренней ампулах (II); 4 — навеска шихты второго минерала, приводимого в равновесие с первым (3); 5 — корпус внутренней ампулы; 6 — открытый кварцевый тигелек



часть экспериментов проведена с использованием 1 М растворов хлоридов щелочей.

Для исследования равновесий минералов переменного состава с раствором и между сосуществующими твердыми фазами нами был предложен и экспериментально проверен метод пережатых ампул. Суть метода заключается в помещении навесок шихты различного состава (одного минерала) в противоположных концах ампулы и осуществлении обменных реакций между ними и раствором до полного выравнивания составов фаз путем диффузии компонентов через раствор. На рис. 3, I показана схема пережатой ампулы с навесками шихты и раствором. В ней за счет трехкратного передавливания затруднено механическое смешивание навесок, что легко контролируется взвешиванием последних до опыта и после него. Этим методом изучены все приведенные в работе равновесия минералов при $T = 500-600^\circ \text{C}$ и давлении флюида 1000 кг/см^2 . Зная время установления равновесия отдельных минералов (например, нефелина и полевого шпата) с раствором, можно непосредственно изучать равновесное распределение компонентов между ними, помещая их в противоположные концы ампулы. При работе с пережатыми ампулами удобно использовать установки с горизонтально расположенными реакторами. В этом случае вещество равномерно распределяется в изолированных частях ампул и имеет большую поверхность соприкосновения с флюидом. При использовании вертикальных реакторов метод несколько модифицируется. Во внешнюю ампулу с навеской шихты помещают открытую ампулу меньшего диаметра с навеской шихты другого минерала. Во избежание перемешивания навесок отверстие внутренней ампулы сминают, однако оно легко проницаемо для флюида (см. рис. 3, II). После заполнения раствором внешнюю ампулу заваривают и помещают в вертикальный реактор или автоклав. Одним из условий этого варианта является использование ампул большого диаметра и работа с минимально возможными навесками шихты. Эти требования вызваны необходимостью создания на дне ампул тонкого слоя вещества, реагирующего с раствором. При использовании ампул небольшого сечения и больших навесок шихты реакция шихты с раствором протекает очень медленно, а нижние части могут совсем не прореагировать.

Применение различных водно-солевых растворов и шихты в виде рентгеноаморфных смесей, стекол и природных минералов позволило изучить ампульным методом распределение калия и натрия между нефелином и щелочными полевыми шпатами различного структурного состояния. Из рентгеноаморфных смесей при взаимодействии с карбонатными и хлоридными растворами всегда кристаллизовались щелочные полевые шпаты серии санидин — высокий альбит. Стекла, полученные переплавлением природных минералов, в растворах хлоридов щелочей образуют щелочные полевые шпаты серии санидин — высокий альбит, а в растворах карбонатов щелочей — серии ортоклаз — промежуточный альбит. Природные минералы низкий альбит и микроклин при обменных реакциях с хлоридами щелочей за время, необходимое для достижения равновесия в отношении содержаний калия и натрия при $T = 500^\circ \text{C}$, существенно не изменяют степени упорядоченности и могут быть отнесены к серии микроклин — низкий альбит. Таким образом, ампульным методом впервые получены в гидротермальных условиях щелочные полевые шпаты серии ортоклаз — промежуточный альбит и изучено фазовое соответствие их с нефелином. В гидротермальных условиях исследовано фазовое соответствие нефелина и щелочных полевых шпатов серии микроклин — низкий альбит. При более высоких температурах ($600\text{--}700^\circ \text{C}$) явления разупорядочения щелочных шпатов протекают значительно интенсивнее. При этих температурах в гидротермальных условиях может существовать только серия санидин — высокий альбит.

Метод обменных реакций с расплавами хлоридов щелочей был использован для изучения фазового соответствия нефелина и щелочного полевого шпата при $T = 800\text{--}1100^\circ \text{C}$. Наиболее высокая температура, при которой экспериментально изучалось распределение щелочей между щелочным полевым шпатом и водно-солевым раствором, была 800°C при $P = 1000 \text{ атм}$ (Iiyama, 1966). В этих условиях для составов $Or_{18}\text{--}Or_{51}$ наблюдались явления плавления. По-видимому, в природных высокотемпературных парагенезисах, встречающихся в эффузивных аналогах нефелиновых сиенитов, имеют место более низкие давления флюида, а в условиях высоких давлений, характерных для нефелиновых гнейсов, парциальное давление воды значительно ниже общего давления. Поэтому данные по распределению щелочей между нефелином и щелочным полевым шпатом, экстраполированные в область температур $800\text{--}1000^\circ \text{C}$ при давлении флюида 1000 атм , вряд ли могут быть использованы при оценке температур природных парагенезисов.

В рассматриваемой системе область солидуса ограничена существованием эвтектики нефелин — альбит при $T = 1068^\circ \text{C}$ в сухой системе (Greig, Barth, 1938) или $T = 835 \pm 5^\circ \text{C}$ при давлении воды 1000 атм (Edgar, 1964). Плавление природных нефелиновых сиенитов, детально изученное Мильхольном (Millhollen, 1971), начинается при 740°C , в чистой воде и при 855°C в случае равных содержаний воды и углекислоты во флюиде и общем давлении 1000 атм . Снижение давления вызывает резкое возрастание температуры плавления, превышающей 1000°C при общем давлении $100\text{--}150 \text{ атм}$ и мольной доле воды во флюиде, изменяющейся в пределах $0,5\text{--}1$.

Изучение газовой-жидких включений в нефелине (Базарова, 1969) показывает наличие в них незначительного количества углекислоты, влияние которой на температуру плавления, по-видимому, компенсируется присутствием хлора и фтора. Значения температур гомогенизации первичных газовой-жидких включений в нефелине из нефелин-полевошпатовых парагенезисов интрузивных пород, определенные Т. Ю. Базаровой (1969), хорошо согласуются с экспериментальными данными Мильхоллена (Millhollen, 1971) по плавлению нефелинового сиенита, когда мольная доля воды во флюиде приближается к 1.

Приведенные данные определяют выбор условий, в первую очередь давления, при котором целесообразно экспериментальное изучение распределения компонентов в системе нефелин — щелочной полевой шпат в области субсолидуса.

Эксперименты в гидротермальных условиях при температурах 900—1100° С связаны со значительными техническими трудностями, обусловленными главным образом прочностными характеристиками сплавов, из которых изготовлены реакторы. Максимальное давление воды, равное общему давлению, при температуре 1000° С не вызывающее плавления в системе нефелин — щелочной шпат, может быть оценено в 100—150 атм.

Исследование распределения компонентов в обменных реакциях при отсутствии воды позволяет оценить влияние температуры на распределение с учетом структурного состояния сосуществующих фаз, поскольку в равновесии с расплавами безводных солей при $T = 800\text{—}1000^\circ\text{C}$ могут находиться как метастабильные низкотемпературные упорядоченные формы минералов, так и стабильные неупорядоченные высокотемпературные формы.

С этой целью было проведено экспериментальное изучение распределения калия и натрия между нефелином и щелочным полевым шпатом в условиях равновесия с безводными расплавами хлоридов щелочей при $T = 800\text{—}1100^\circ\text{C}$. Использование расплавленных солей значительно упрощает технику эксперимента. Обменные реакции в расплавах не сопровождаются изменениями кремний-алюминиевой упорядоченности в минералах, но протекают заметно медленнее по сравнению с реакциями в растворах. Это определило выбор температурных условий проведения экспериментов. Достижение равновесия между минералом и расплавом при температурах ниже 800° С практически неосуществимо. В этой работе расплавы солей впервые использованы для изучения распределения компонентов между сосуществующими фазами. Известны случаи применения расплавов для получения серии низкий альбит — микроклин методом ионного обмена (Orville, 1967), а также для изучения пределов сольвуса этой же серии минералов (Bachinski, Müller, 1971). Главной причиной сравнительно ограниченного использования расплавов солей при изучении ионообменных равновесий является трудность отмывки минералов после опыта вследствие проникновения расплава в микротрещины. Только наличие надежных физических методов определения составов сосуществующих фаз позволяет применять расплавленные соли при изучении минеральных равновесий.

Низкотемпературные (природные) и высокотемпературные (приготовленные искусственно) минералы использовали в двух сериях опытов, проводимых по следующей методике. Навеску щелочного полевого шпата, измельченного до размера 1—10 мк (50 мг), помещали на дно внешней кварцевой ампулы (высота 60 мм, диаметр 12 мм), затем в открытый кварцевый тигель (высота 3 мм, диаметр 5 мм), приваренный к стенке ампулы на расстоянии 3 мм от дна, загружали равное по весу количество нефелина (см. рис. 3, III). После этого внешнюю ампулу заполняли смесью 10 г солей, изменяющихся по составу от NaCl до KCl. Подготовленные таким образом ампулы помещали в печь и выдерживали при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 10—12 час для полного удаления воды, а затем заваривали. Эксперименты проводили в силитовых печах марки КО-14 с автоматическим регулированием температуры по схеме включено — выключено. Для уменьшения колебаний температуры ампулы помещали в большой алундовый тигель с окисью алюминия, а оставшееся рабочее пространство печи заполняли огнеупорным кирпичом. Температуру измеряли прибором ПП-63 с платино-платинородиевой термопарой. Точность регулирования температуры $\pm 5^\circ\text{C}$. Продолжительность экспериментов определялась сериями кинетических опытов. После окончания экспериментов ампулы закаливали в проточной воде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВОВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ

После закалки содержание калия и натрия в растворе или расплаве солей определяли методом фотометрии пламени на приборе «Цейс-4» с точностью $\pm 10\%$ для обеих щелочей и с максимальной чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л для натрия и $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л для калия.

Составы щелочных полевых шпатов и нефелинов определяли рентгенометрически с введением внутренних стандартов. Выбор соответствующей кривой для определения состава щелочных полевых шпатов проводился на основании предварительного изучения их структурного состояния.

С этой целью был использован метод трех пиков Райта (Wright, Stewart, 1968). Съемку образцов проводили на установке ДРОН-1 при Cu -излучении без фильтра (условия съемки: напряжение 36 кВ, ток 18 мА, $\text{КС} = 40$, скорость сканирования $1/2$ град/мин, скорость движения бумаги 1200 мм/час) в диапазоне углов $2\theta = 26-32$ и $38-52^\circ$ при интенсивности соответственно 1000 и 500 имп/сек. Положение отражений 060 и $\bar{2}04$ щелочных полевых шпатов при работе с графиком Райта (Wright, Stewart, 1968) определяли относительно рефлекса 220 NaCl марки ос. ч. с величиной $2\theta_{\text{Cu}} = 45,48^\circ$, используемого в качестве внутреннего стандарта. Структурное состояние изучаемых полевых шпатов оценивали также по величине $\Delta 2\theta$ ($\bar{2}04-060$), измеряемой непосредственно между центрами этих рефлексов на высоте $2/3$ от основания и изменяющейся в пределах $8,642-8,742^\circ$ для серии микроклин — низкий альбит; $9,029-9,095^\circ$ — для серии ортоклаз — промежуточный альбит и $9,211-9,299^\circ$ — для серии санидин — высокий альбит.

Как отмечалось выше, в результате проведенных экспериментов получены щелочные полевые шпаты, относящиеся по структурному состоянию ко всем трем перечисленным сериям. Их составы определяли рентгеновским методом по положению рефлекса $\bar{2}01$ относительно рефлекса (101) KBrO_3 марки х.ч., используемого в качестве внутреннего стандарта. Угловое положение рефлекса 101 KBrO_3 , равное $2\theta_{\text{Cu}} = 20,21^\circ$, в свою очередь, было прокалибровано по кремнию со значением параметра элементарной ячейки $a_0 = 5,4317$. Измерения проводили на той же установке при условиях, описанных выше, но со скоростью сканирования $1/4$ град/сек. Составы щелочных полевых шпатов, относящиеся к сериям санидин — высокий альбит и микроклин — низкий альбит, устанавливали с помощью графиков состав — свойства, предложенных для этих серий Орвилем (Orville, 1963, 1967). Определение составов щелочных полевых шпатов серии ортоклаз — промежуточный альбит с помощью названных выше кривых оказалось невозможным, разница значений, полученных рентгеновским и химическим методами, составляла от 4 до 9,5 мол. % *Or*. В связи с этим была предпринята попытка вывода кривой состав — свойства для определения содержания щелочей в полевых шпатах ортоклазовой серии по отражению $\bar{2}01$. Шестнадцать щелочных полевых шпатов серии ортоклаз — промежуточный альбит, изменяющихся по составу от *Or*₂ до *Or*₉₉, получены методом гидротермальной перекристаллизации на затравке (Зырянов, Хаджи, 1968) при $T = 400-500^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ кг/см² в 1 М растворах $(\text{K}, \text{Na})_2\text{CO}_3$. В качестве шихты использовались стекла, полученные переплавлением природных альбита и микроклина при $T = 1800^\circ\text{C}$ следующих составов:

Стекло	Σ Мол. %	Стекло	Мол. %
№ 1	3,1	№ 4	40,9
№ 2	16,3	№ 5	51,1
№ 3	29,9	№ 6	73,3

Все полевые шпаты гомогенизировали методом сухого нагревания в печи при $T = 1050^\circ\text{C}$. Достижение полного смешивания калиевой и натриевой фаз полевых шпатов, относящихся к области распада твердого раствора, оценивали по совмещению пиков $\bar{2}01$ *Or* и 201 *Ab* в один острый пик и обычно осуществлялось в течение 49 час. После гомогенизации полевые шпаты анализировали на содержание щелочей методом фотометрии пламени по описанной выше методике. По структурному состоянию, оцененному по величине $\Delta 2\theta$ ($\bar{2}04-060$), щелочные полевые шпаты отвечали ортоклазовой серии ($9,04-9,09^\circ$) или обнаруживали очень незначительное отклонение (до $9,15^\circ$) в сторону серии санидин — высокий альбит. После определения структурного состояния

Таблица 1

Составы и значения отражений $2\theta_{Cu}$ ($\bar{201}$) щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии

№ опыта	Or, мол. %	$2\theta_{Cu}$ ($\bar{201}$)	№ опыта	Or, мол. %	$2\theta_{Cu}$ ($\bar{201}$)
22	2,2	22,000	50	50,4	21,375
1	4,1	21,981	253	82,6	21,100
276	12,4	21,963	10	82,9	21,036
16	17,9	21,837	252-3	83,6	21,060
26	24,9	21,737	252-Ф	86,0	21,026
37	37,5	21,575	97	89,2	21,025
94	37,8	21,606	23	93,2	20,946
268	56,7	21,465	18	99,3	20,940

установлены положения рефлекса $\bar{201}$ относительно внутреннего стандарта $KBrO_3$ по описанной выше методике. Средние значения из четырех измерений 2θ для каждого образца и соответствующие им содержания ортоклазовой молекулы, полученные методом пламенной фотометрии, приведены в табл. 1.

Координаты точек (содержание Or, мол. % — угол 2θ) обчислены методом наименьших квадратов на ЭВМ «Наири С». По значениям корней двух уравнений прямых построен график состав — свойства, приведенный на рис. 4. Для контроля на полученную кривую нанесены значения составов и соответствующих им рефлексов $\bar{201}$ щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии P50-56KF (Wright, Stewart, 1968). Отклонения точек от предложенного графика не превышали 2 мол. % Or, т. е. пределов точности метода (см. рис. 4).

Предложенная кривая состав — свойства для ортоклазовой серии значительно отклоняется от аналогичных кривых для серий санидин — высокий альбит и микроклин — низкий альбит (рис. 5). Наибольшие различия положения кривых наблюдаются в калиевой области, в натровой они значительно меньше,

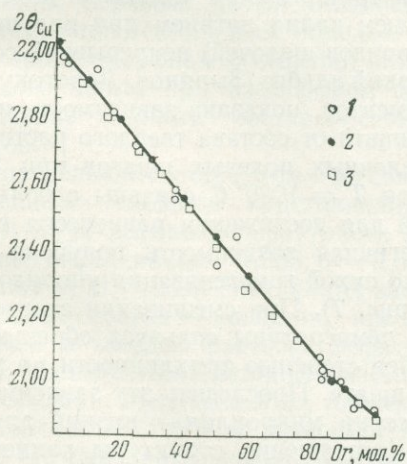


Рис. 4. Кривая состав — свойства для ортоклазовой серии щелочных полевых шпатов

1 — экспериментальные точки; 2 — точки, полученные после обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов; 3 — ортоклазовая серия P50-56KF (Wright, Stewart, 1968)

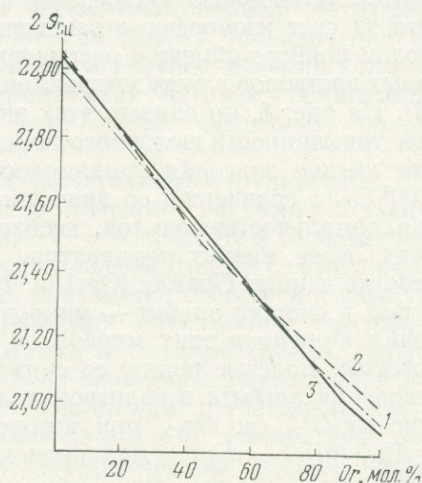


Рис. 5. Кривые состав — свойства для серии щелочных полевых шпатов различного структурного состояния

1 — ортоклаз — промежуточный альбит (настоящая работа); 2 — санидин — высокий альбит (Orville, 1967); 3 — микроклин — низкий альбит (Orville, 1967)

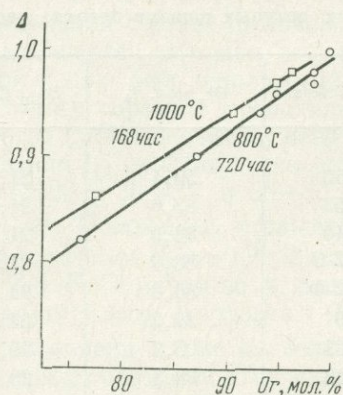


Рис. 6. Уменьшение степени триклинности калиевого полевого шпата в результате изоморфного замещения калия натрием при ионном обмене с расплавом NaCl^m

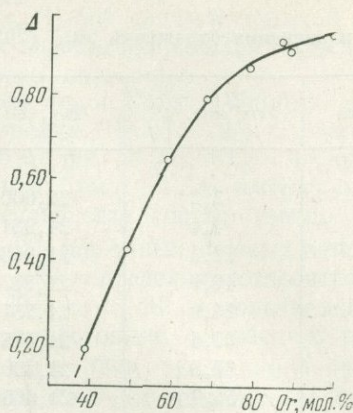


Рис. 7. Разупорядочение калиевого полевого шпата при сухой гомогенизации в результате замещения калия натрием

а в пределах составов Or_{15} — Or_{50} практически отсутствуют. Таким образом, при одинаковых положениях рефлекса $\bar{2}01$ щелочные полевые шпаты, относящиеся к ортоклазовой и микроклиновой сериям, будут отличаться на 6—9 мол. % Or в области составов Or_{60} — Or_{100} . Приведенные данные свидетельствуют о необходимости учета структурного состояния щелочных полевых шпатов при определении их составов по отражению $\bar{2}01$.

Различие положения градуировочных кривых состав — свойства для серий щелочных полевых шпатов связано с изменением структурного состояния последних при гомогенизации вследствие замещения натрия калием в альбите и калия натрием в калиевом полевоом шпате. В результате проведенных экспериментов установлено уменьшение степени триклинности калиевого полевого шпата за счет изоморфного замещения в нем калия натрием при получении (методом ионного обмена с расплавами хлоридов щелочей) непрерывной серии твердых растворов в ряду микроклин — низкий альбит (Зырянов, Дорогокупец, 1973). На рис. 6, по данным этих экспериментов, показана зависимость изменения триклинности щелочного полевого шпата от состава твердого раствора. Более низкие значения триклинности щелочных полевых шпатов при $T = 800^\circ\text{C}$ по сравнению со значениями при $T = 1000^\circ\text{C}$ связаны с большей продолжительностью опытов, необходимой для достижения равновесия в условиях более низких температур. Аналогичная зависимость получена при обработке данных Орвила (Orville, 1967) по сухой гомогенизации упорядоченных фаз в системе альбит — микроклин (рис. 7). При смешивании соответствующих количеств этих минералов выше температуры сольвуса образуются гомогенные полевые шпаты со снижающейся степенью триклинности по мере растворения альбита в калиевом полевоом шпате. Проследить эту зависимость можно от Or_{100} до Or_{37} , при котором в серии микроклин — низкий альбит $\Delta = 12,5$ ($d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}1}$) = 0 и происходит превращение структуры калиевого полевого шпата в структуру альбита. Это вызывает сближение кривых состав — свойства для структурно различных серий щелочных полевых шпатов в области средних составов (см. рис. 5).

Противоположное действие оказывает замещение натрия калием. Эксперименты по ионному обмену щелочей между низким альбитом и расплавом $(\text{K}, \text{Na}) \text{Cl}^m$ позволили установить возрастание $\Delta 2\theta_{131-\bar{1}\bar{3}1}$ в результате изоморфного замещения натрия калием (рис. 8). По данным наших экспериментов по перекристаллизации щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии и по

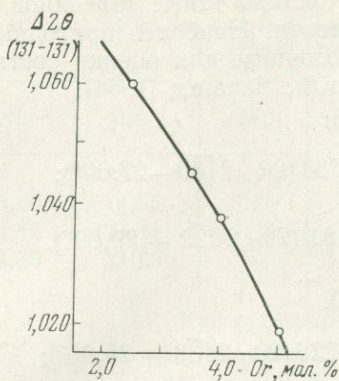


Рис. 8. Возрастание степени упорядоченности низкого альбита при изоморфном замещении натрия калием в результате ионного обмена с расплавом КСl

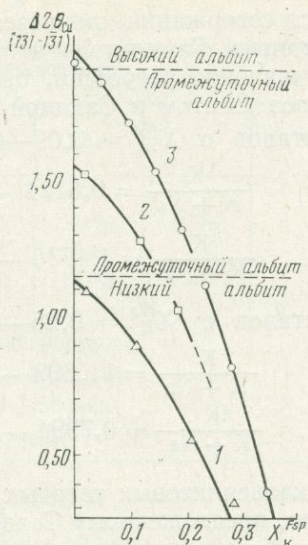


Рис. 9. Возрастание степени упорядоченности низкого (1), промежуточного (2) и высокого (3) альбита при изоморфном замещении натрия калием

данным Орвила (Orville, 1967) для серии микроклин — низкий альбит и санидин — высокий альбит построены кривые, отражающие зависимость изменения упорядоченности альбита от содержания в нем калия (рис. 9). При растворении в высоком альбите 23,5, а в промежуточном 14,0 мол. % калиевого полевого шпата они достигают степени упорядоченности низкого альбита ($\Delta 2\theta_{131-131} = 1,15^\circ$). Пересечение продолжения кривых на приведенном рисунке объясняет пересечение соответствующих кривых на приведенном рисунке — свойства для серий щелочных полевых шпатов (см. рис. 5).

Таким образом, двумя независимыми экспериментальными методами — гомогенизацией и ионным обменом — установлен эффект упорядочения альбита при изоморфном замещении натрия калием и разупорядочения калиевого полевого шпата при изоморфном замещении калия натрием, объясняющий положение кривых состав — свойства для серий щелочных полевых шпатов.

Определение состава нефелина связано со значительными трудностями, обусловленными сложной кристаллохимией его твердого раствора. Различия в структуре высокотемпературного ($a = 9,971$; $c = 8,962 \text{ \AA}$) и низкотемпературного нефелина ($a = 9,986$; $c = 8,330 \text{ \AA}$) установлены Донней с сотрудниками (Donnay et al., 1959). Эти данные заставили критически отнестись к известной диаграмме состав — свойства, предложенной для определения содержания щелочей в твердом растворе нефелина Смитом и Сахамой (Smith, Sahama, 1954), пренебрегших влиянием избытка SiO_2 на параметры элементарной ячейки нефелина. Исследования, проведенные Гамильтоном и Маккензи (Hamilton, Mackenzie, 1960) по зависимости параметров a и c от температуры, показали, что они претерпевают небольшие, но существенные изменения, которые тем больше, чем выше содержание калия в твердом растворе. Продолжая эти исследования, Гамильтон (Hamilton, 1961) установил, что с повышением температуры и содержания натрия в нефелине возрастает содержание кремния.

Во всех экспериментах использовали нефелин из пегматитов нефелиновых сиенитов Октябрьского массива с низким содержанием кремнезема, равным 44,3% (см. табл. 2). При обменных реакциях с расплавами хлоридов щелочей и с водно-солевыми растворами в образующихся нефелинах варьирует содержание щелочей при постоянном, а в случае гидротермальных экспериментов —

снижающемся содержании кремнезема. Составы таких нефелинов нельзя определять по кривым Гамильтона и Маккензи. Наиболее пригодными для них оказались уравнения регрессии, предложенные для оценки составов природных нефелинов Смитом и Сахамой (Smith, Sahama, 1954).

Для составов с $X_K^{Ne} = 0,09-0,25$:

$$\frac{K}{K+Na} = 0,6124 - 1,763(2\theta_{Cu}21\bar{3}0 - 27,00^\circ);$$

$$\frac{K}{K+Na} = 1,1735 - 1,481(2\theta_{Cu}20\bar{2}2 - 29,00^\circ).$$

Для составов с $X_K^{Ne} = 0,25-0,60$:

$$\frac{K}{K+Na} = 11,802 - 0,7726(2\theta_{Cu}21\bar{3}0 - 26,00^\circ);$$

$$\frac{K}{K+Na} = 0,7994 - 0,8813(2\theta_{Cu}20\bar{2}2 - 29,00^\circ).$$

Составы кальсилитовых твердых растворов определялись во всех случаях по уравнению, предложенному Сахамой с сотрудниками (Sahama et al., 1956):

$$X_K^{Ks} = 1 - 2,273(\Delta - 6,264),$$

где $\Delta = 2\theta_{Cu}(10\bar{1}2-10\bar{1}1)$.

Определение положения рефлексов нефелина 2130 и 2022 проводили на установке ДРОН-1 (медное излучение без фильтра) при условиях, приведенных выше для определения составов щелочных полевых шпатов. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний ($a_0 = 5,4317 \text{ \AA}$), имеющий стабильный пик 111 со значением $2\theta_{Cu} = 28,465^\circ$. Величину $\Delta = 2\theta_{Cu}(10\bar{1}2-10\bar{1}1)$ определяли на дифрактограммах непосредственным измерением расстояния между пиками. Единственным отличием в съемке этого интервала углов была скорость сканирования, равная $1/2 \text{ град/мин}$.

Содержание щелочей в природных нефелинах, даже при достаточном количестве материала, определяли рентгеновским методом и оценивали по диаграмме Гамильтона и Маккензи (Hamilton, Mackenzie, 1960) в случае парагенезисов со щелочным полевым шпатом. Предпочтение рентгеновского метода пламенной фотометрии было обусловлено получением завышенных содержаний калия в нефелинах из щелочных пегматитов. Причиной этого явления оказались тончайшие прорастания калиевого полевого шпата в нефелине, не поддающиеся выделению при отборке мономинеральных фракций.

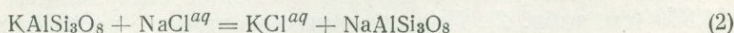
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Равновесия минералов с водными растворами изучали при 400 и 500°С с упорядоченными и неупорядоченными фазами, как по обычной ампульной методике, так и методом транспортных реакций. При этом исследовали изотермическое распределение щелочей (K и Na) между минералами и водными растворами разного анионного состава. Наиболее полно, с методической точки зрения, изучено фазовое соответствие при $T = 500^\circ \text{ C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$.

$T = 500^\circ \text{ C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$, упорядоченные фазы в равновесии с водными растворами хлоридов щелочей. В качестве исходных веществ использовали микроклин из пегматитов Карелии, альбит из редкометалльных пегматитов Калбы и нефелин из мариуполитов Октябрьского массива на Украине (табл. 2).

Параметры элементарной ячейки этого нефелина: $a = 9,996$, $c = 8,388 \text{ \AA}$.

Соотношение K/Na в растворе в каждом опыте задавалось так, чтобы можно было изменить состав минерала за счет обменной реакции типа:



или

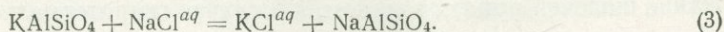


Таблица 2

Химические составы природных нефелина и щелочных полевых шпатов и данные по степени их упорядочения

Минерал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Δ	²⁰ 131—131, °
<i>Mi</i>	65,30	18,55	0,36	12,10	2,22	0,95	—
<i>Ab</i>	67,12	20,11	0,38	0,57	10,80	—	1,09
<i>Ne</i>	44,33	33,20	—	6,46	15,89	—	—

Кристаллохимические формулы:

Mi: K_{0,71}Na_{0,20}Ca_{0,02}Al_{1,01}Si_{3,01}O₈;

Ab: Na_{0,92}K_{0,08}Ca_{0,02}Al_{1,04}Si_{2,97}O₈;

Ne: Na_{0,74}K_{0,20}Al_{0,94}Si_{1,06}O₄.

Таблица 3

Результаты гидротермальных экспериментов по равновесиям твердых растворов *Ne* и упорядоченного *Fsp* с водными растворами хлоридов щелочей при 500° С и 1000 кг/см²

№ опыта	К : (K + Na)			№ опыта	К : (K + Na)		
	<i>aq</i>	<i>Fsp</i> ¹	<i>Ne</i>		<i>aq</i>	<i>Fsp</i> ¹	<i>Ne</i>
390/1	0,040	0,000	0,040—0,085	390/6	0,585	0,970	0,225—0,260
390/2	0,100	0,000	0,110—0,130	390/7	0,610	0,960	0,220—0,260
390/3	0,195	0,025	0,150—0,175	390/8	0,685	0,985	0,275
390/4	0,240	0,875	0,150—0,180	390/9	0,720	0,975	0,290
390/5	0,375	0,945	0,200—0,223	390/11	0,815	1,000	0,975

Результаты этих экспериментов представлены на диаграмме *I* (рис. 10) и в табл. 3. Во всех десяти опытах равновесные соотношения фаз контролировали по выравниванию состава минералов, находящихся в совмещенных ампулах с общим водным раствором.

На диаграмме *I* (см. рис. 10) видно, что в натровой части мольная доля калия в нефелине выше, чем в щелочном полевоом шпате, т. е. при $X_{KCl}^{aq} = 0,95$ коэффициент распределения равен:

$$K_D = \left(\frac{X_{KAlSiO_4}}{1 - X_{KAlSiO_4}} \right)^{Ne} \cdot \left(\frac{1 - X_{KAlSiO_4}}{X_{KAlSiO_4}} \right)^{Fsp} \geq 1.$$

В калиевой области ($X_{KCl}^{aq} > 0,25$) наблюдаются обратные соотношения. Пунктиром на диаграмме обозначены области распада твердых растворов *Ne* и *Fsp*: например, при $X_{KCl}^{aq} = 0,225$ в равновесии находятся альбит ($X_K^{Fsp} = 0,05$), микроклин ($X_K^{Fsp} = 0,75$) и нефелин состава Na_{0,83}K_{0,17}AlSiO₄. А при $X_K^{Fsp} = 0,725$ и $X^{Fsp} = 0,97$ возможно равновесное сосуществование нефелина с 0,25 кальсилитового компонента и почти чистого кальсилита K_{0,94}Na_{0,06}AlSiO₄. Интересно, что на диаграмме *I* (см. рис. 10) отсутствует или очень узка область существования нефелина с постоянным составом, названного ранее (Перчук, 1968) бюргеритом. Здесь он намечается при составе водного раствора X_{KCl}^{aq} от 0,15 до 0,30. К аналогичному выводу пришел Велман (Welman, 1970), изучивший распределение калия и натрия между *Ne*_{ss} и водным раствором хлоридов щелочей при давлении 1000 бар в интервале температур 500—700° С. Наши данные находятся в полном соответствии с результатами

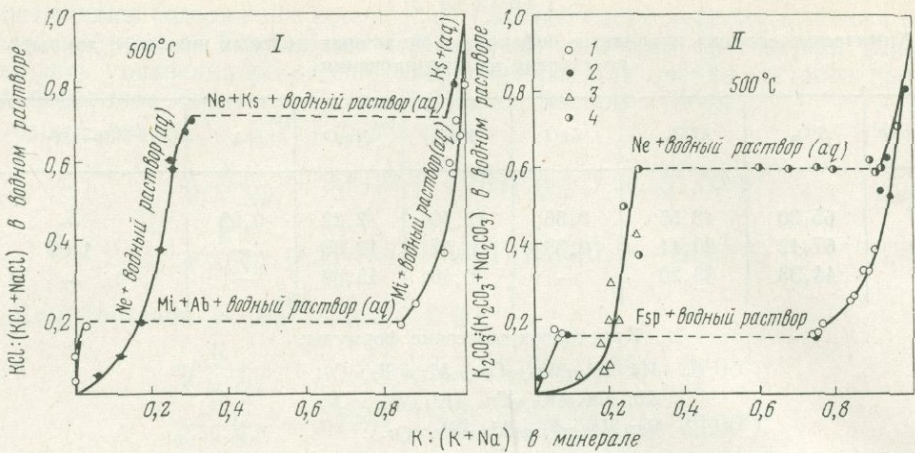


Рис. 10. Фазовое соответствие минералов и водных растворов при $T = 500^\circ\text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ в системах $Fsp^I + Ne_{ss} + (K, Na)Cl^{aq}$ (I); $Fsp^II + Ne_{ss} + (K, Na)_2CO_3^{aq}$ (II)
 1 — равновесие Fsp с раствором; 2 — опыты по перекристаллизации Fsp ($\Delta T = 50^\circ\text{C}$); 3 — равновесие Ne с раствором; 4 — опыты по перекристаллизации Ne ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$)

экспериментов Велмана: изотермы $500, 600$ и 700°C практически совпадают. На рис. 11 видно, что при 500°C точки наших экспериментов совпадают с точками Велмана; практически там же расположены точки Деброн (Debron, 1965), хотя составы нефелинов определялись ею химическим методом. Это свидетельствует о достаточно высокой надежности зависимости рентгеновских параметров от состава.

Еще одна особенность диаграммы I (см. рис. 10) — расширенная в сторону альбита область распада твердого раствора Fsp . Это обусловлено высокой степенью упорядочения исходного микроклина, что приводит к нерастворимости в альбите калиевого минала $KAlSi_3O_8$. При этом, напротив, возрастает растворимость альбита в микроклине, что смещает в натровую область калиевую часть кривой распада упорядоченного Fsp . Такие соотношения уже были установлены экспериментально в других лабораториях (Челищев, 1969; Абрамов, 1973).

$T = 500^\circ\text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$, неупорядоченные фазы в равновесии с водными растворами карбонатов щелочей. Распределение калия и натрия изучали как по обычной ампульной методике, так и методом транспортных реакций, т. е. путем кристаллизации минерала на затравку в стационарном потоке водного раствора карбонатов щелочей, создаваемого градиентом температуры. Между зоной растворения природного минерала и зоной перекристаллизации этот градиент составлял 20°C для Ne_{ss} и 50°C для твердого

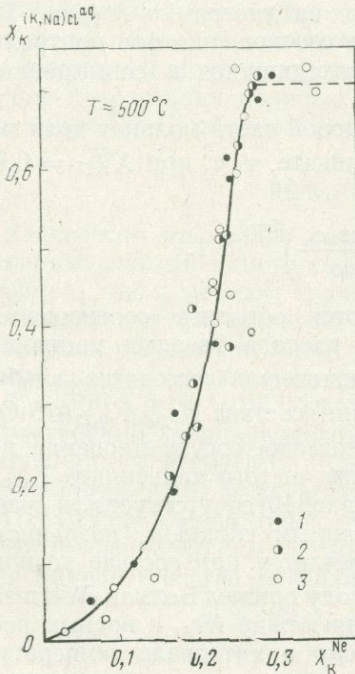


Рис. 11. Сопоставление распределения К и Na между твердыми растворами Ne и водными растворами при $T = 500^\circ\text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ по данным различных исследователей

1 — настоящая работа; 2 — данные Велмана (Welman, 1970); 3 — данные Деброн (Debron, 1965)

Таблица 4

Результаты гидротермальных экспериментов по равновесиям нефелинов и неупорядоченных щелочных полевых шпатов с водными растворами карбонатов щелочей при 500° С и 1000 кг/см²

№ опыта	К : (К + Na)		№ опыта	К : (К + Na)	
	<i>Fsp</i>	<i>aq</i>		<i>aq</i>	<i>Ne</i>
22	0,02	0,05 *	161	0,060	0,12—0,14 **
271/1	0,03	0,15	162	0,070	0,16—0,20
271/2	0,07	0,15	163	0,080	0,19—0,22
271/3	0,08	0,16	195	0,165	0,18—0,20
296/1	0,06	0,17	164	0,200	0,19—0,24
271/4	0,77	0,16	197	0,300	0,20—0,22
	0,09		224	0,370	0,27
	0,75		201	0,430	0,27—0,28
94	0,08	0,15	225	0,500	0,230
	0,76		90	0,600	0,270
271/5	0,78	0,19	76	0,600	0,590
271a/12	0,85	0,25	183	0,595	0,670
271/11	0,86	0,27	89	0,600	0,690
186	0,87	0,28	24	0,565	0,700
37	0,92	0,38	38	0,621	0,890
271/9	0,95	0,53	134	0,595	0,905
23	0,93	0,49	166	0,600	0,920
40	0,95	0,63	167	0,717	0,964
18	0,99	0,80			

* Курсивом выделены результаты экспериментов, выполненных методом транспортных реакций в условиях градиента температуры: для $Ne_{ss} \Delta T = 20^\circ \text{C}$, а для $Fsp \Delta T = 50^\circ \text{C}$ (между зоной кристаллизации и растворения).

** Здесь и далее указаны пределы X_{K}^{Ne} , определяемые по двум рентгеновским отражениям от плоскостей 2022 и 2130.

раствора щелочного полевого шпата. Результаты представлены в табл. 4 и на диаграмме II (см. рис. 10). При сопоставлении с диаграммой I на этом же рисунке обнаруживаются следующие отличительные особенности.

Во-первых, распад твердых растворов происходит при более натровых составах флюида. При $X_{K}^{aq} = 0,16$ сосуществуют $Na_{0,925}K_{0,075}AlSi_3O_8 + Na_{0,24}K_{0,76}AlSi_3O_8 + Na_{0,805}K_{0,195}AlSiO_4$, а при $X_{K}^{aq} = 0,6$ распадается нефелиновый раствор: $Na_{0,73}K_{0,27}AlSiO_4 + Na_{0,08}K_{0,92}AlSiO_4 + Na_{0,045}K_{0,955}AlSi_3O_8$. Во-вторых, область распада щелочного полевого шпата, как видно из этих данных, сузилась (разупорядочение привело к улучшению растворимости санидина в альбите). Составы нефелина на кривой распада его твердого раствора почти не изменились, хотя он был отожжен перед опытами при 1200° С в течение 6 час. В-третьих, выяснилось, что метод транспортных реакций приводит к тем же результатам, что и равновесная кристаллизация из стекол и гелей. Этот вывод позволил изучить распределение щелочей между фазами в градиентных автоклавах при температуре в зоне кристаллизации 400° С.

$T = 400^\circ \text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$, равновесие минералов с водными растворами карбонатов щелочей. При этих параметрах равновесия достичь не удалось. Поэтому был применен метод перекристаллизации минералов на затравке. Опыты проводили изолированно для щелочного полевого шпата и нефелина, но с одномолярными растворами карбонатов щелочей. Результаты представлены в табл. 5 и на рис. 12. Интересно, что область распада твердого раствора

Таблица 5

Результаты экспериментов по перекристаллизации *Ne* и неупорядоченного *Fsp* в водных растворах карбонатов щелочей при 400° С и 100 кг/см²

№ опыта	К : (К + Na)		№ опыта	К : (К + Na)	
	раствор	минерал		раствор	минерал
<i>Or + aq</i> ($\Delta T = 50^\circ \text{C}$)					
236	0,065	0,030	234	0,117	0,780
283	0,070	0,060	230	0,118	0,075
230	0,100	0,075	291	0,125	0,860
		0,775			0,880
<i>Ne + aq</i> ($\Delta T = 20^\circ \text{C}$)					
157	0,040	0,070	160	0,540	0,270
375	0,100	0,145	191	0,570	0,250
412	0,180	0,210	—	—	—
158	0,315	0,260	357	0,660	0,400
190	0,400	0,240	356	0,675	0,650
172	0,415	0,250	170	0,680	0,730
159	0,450	0,275	192	0,675	0,770
189	0,480	0,230	181	0,715	0,965

Ne практически такая же, как и при 500° С, но распад зафиксирован при $X_K^{aq} = 0,575$, т. е. при менее калиевом составе водного раствора. Аналогичные закономерности намечаются и для области распада щелочного полевого шпата. Однако уже при составе водного раствора $X_K^{aq} \approx 0,15$ появляется почти чистый санидин. Такие соотношения лишь однажды получены в опытах с применением ампульной методики: $X_{KAlSiO_4}^{Ne} = 0,20$; $X_{KAlSi_3O_8}^{Fsp} = 0,98$ и $X_K^{aq} = 0,175$.

Попытки достижения равновесных соотношений минералов с карбонатными водными растворами при 600 и 700° С ($P = 1000 \text{ кг/см}^2$) не привели к успеху. Не оправдал себя и метод транспортных реакций при этих параметрах. В дальнейшем опыты намечено провести в хлоридных водных растворах.

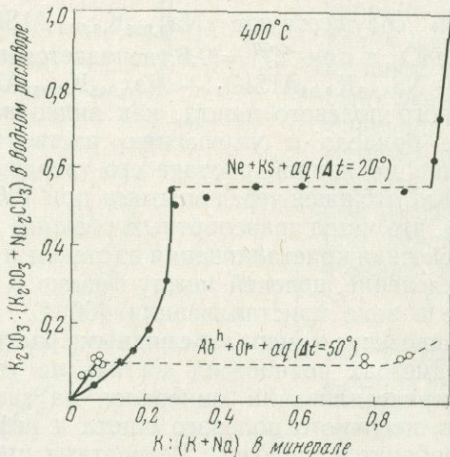


Рис. 12. Фазовое соответствие твердых растворов *Ne*, *Fsp* и водного раствора карбонатов щелочей в условиях градиента температуры при $T = 400^\circ \text{C}$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$

РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛОВ С РАСПЛАВАМИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧЕЙ ПРИ ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Известно, что в процессе ионного обмена природных минералов с расплавами или водными растворами хлоридов щелочей кристаллическая структура не претерпевает никаких изменений. Так, если в равновесие с расплавом хлоридов щелочей приведена упорядоченная фаза, например низкий микроклин, то после опыта степень упорядочения каркаса его структуры не изменится. Эта эмпирическая закономерность позволяет экспериментально изучить распределение калия и натрия между расплавами хлоридов и минералами разной степени упорядочения в высокотемпературной области (800—1000° С).

Равновесия упорядоченных минералов с расплавами. Природные микроклин и нефелин, химические составы которых приведены выше, вступали в обменные реакции с расплавами и далее выдерживались вплоть до равновесного состояния при температурах 800, 900 и 1000° С. Изотермическое распределение изучали практически во всем диапазоне изменения мольной доли калия в системе. Изменения эти осуществлялись как за счет состава солевого расплава, так и вследствие использования исходных минералов с различной мольной долей калия.

В табл. 6, 7 и на диаграммах (рис. 13) отражены результаты экспериментов при 800 и 1000° С и давлении насыщенного пара расплавленного хлорида щелочей. На диаграмме I видно, что при 800° С у щелочного полевого шпата сохраняется область распада, где составы сосуществующих фаз выражены

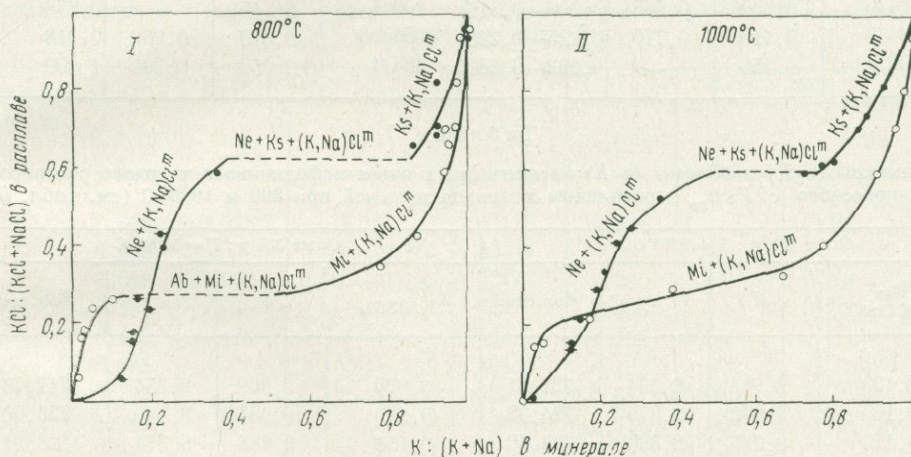


Рис. 13. Фазовое соответствие упорядоченных твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата и расплавов хлоридов щелочей при $T = 800^\circ$ (I) и $T = 1000^\circ$ С (II) и давлении насыщенного пара расплава $(K, Na)Cl^m$

Рис. 14. Распределение K и Na между упорядоченными твердыми растворами нефелина и щелочного полевого шпата при $T = 900^\circ$ С и давлении насыщенного пара равновесных расплавов $(K, Na)Cl^m$

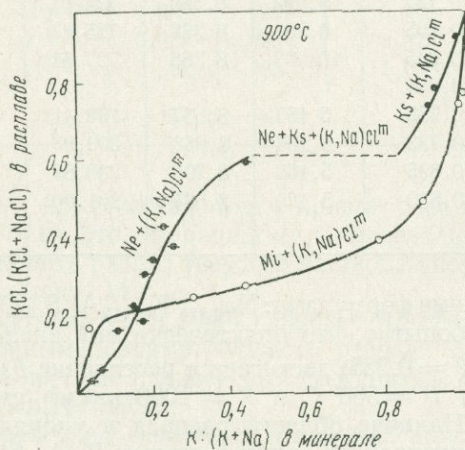


Таблица 6

Результаты экспериментов по равновесиям упорядоченных щелочных полевых шпатов, нефелинов и расплавленных хлоридов щелочей при давлении насыщенного пара (K, Na) Cl

№ опыта	K : (K + Na)			№ опыта	K : (K + Na)		
	(K, Na)Cl	<i>Fsp</i>	<i>Ne</i>		(K, Na)Cl	<i>Fsp</i>	<i>Ne</i>
$T = 800^\circ \text{C}$							
385/1	0,060	0,025	0,096—0,131	385/8	0,590	0,940	0,362—0,365
385/2	0,160	0,025	0,142—0,159	394/20	0,660	0,950	0,860
385/3	0,180	0,030	0,145—0,151	385/9	0,700	0,940	0,920
394/7	0,235	0,050	0,165—0,208	394/22	0,708	0,955	0,920
385/5	0,265	0,100	0,145—0,172	385/10	0,820	0,970	0,920
394/8	0,396	—	0,223—0,227	385/11	0,940	0,980	1,000
385/7	0,430	0,865	0,207—0,226	385/12	0,960	1,000	0,987
$T = 1000^\circ \text{C}$							
384/1	0,010	0,000	0,015—0,024	400/2	0,527	—	0,342—0,345
384/2	0,140	0,030	0,115—0,132	384/8	0,590	0,910	0,718
384/3	0,148	0,050	0,115—0,135	396/12	0,613	—	0,759
384/4	0,214	0,170	0,127—0,162	396/13	0,621	—	0,797
384/5	0,290	0,380	0,168—0,202	384/9	0,710	0,950	0,854
384/6	0,330	0,665	0,200—0,216	400/4	0,745	—	0,873
384/7	0,410	0,770	0,225—0,235	384/10	0,810	0,960	0,918
400/1	0,450	—	0,262—0,280	384/1	0,950	0,990	1,000

Таблица 7

Параметры (в Å) и объемы (в Å) элементарных ячеек нефелинового твердого раствора, равновесного с *Fsp_{ss}* и расплавом хлоридов щелочей при 800 и 1000° C (см. табл. 6)

Опыт 385/у : $T = 800^\circ \text{C}$				Опыт 384/у : $T = 1000^\circ \text{C}$			
$X_{\text{KAlSiO}_4}^{Ne_{ss}}$	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i> эл. яч.	$X_{\text{KAlSiO}_4}^{Ne}$	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i> эл. яч.
0,123	9,983	8,374	722,81	0,026	9,960	8,354	717,73
0,169	9,992	8,379	724,38	0,139	9,987	8,370	723,00
0,173	9,985	8,380	723,56	0,138	9,985	8,374	723,11
0,175	9,989	8,383	724,35	0,150	9,990	9,379	724,17
0,187	9,992	9,380	724,61	0,207	9,998	8,380	725,36
0,205	9,994	8,388	725,62	0,210	9,998	8,386	725,97
0,235	10,007	8,388	727,51	0,232	10,003	8,389	726,95
0,364	—	—	—	0,554	5,132	8,571	195,52
0,782	5,157	8,657	199,41	0,714	5,156	8,620	198,48
0,782	5,163	8,663	200,03	0,789	5,167	8,663	200,26
0,895	5,163	8,703	200,89	0,895	5,169	8,659	200,38
0,850	5,170	8,684	201,00	0,950	5,153	8,700	200,100

такими формулами: $\text{Na}_{0,925} \text{K}_{0,075} \text{Al Si}_3 \text{O}_8 + \text{Na}_{0,37} \text{K}_{0,63} \text{Al Si}_3 \text{O}_8 + \text{K}_{0,26} \text{Na}_{0,74} \text{Cl}$. Любопытно, что практически при аналогичном соотношении калия и натрия ($X_{\text{K}}^{aq} = 0,255$) достигается расслоение *Fsp* в водном растворе хлоридов щелочей при $T = 500^\circ \text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ (см. рис. 10).

Наличие области распада в упорядоченных полевых шпатах при 800°C зафиксировано также в опытах В. А. Абрамова (1973), Бачинского и Мюллера

Таблица 8

Результаты экспериментов по равновесиям упорядоченных щелочных полевых шпатов и нефелинов в расплавах хлоридов щелочей при 900° С и давлении насыщенного пара

№ опыта	K : (K + Na)			№ опыта	K : (K + Na)		
	(K, Na)Cl	<i>F_{sp}</i>	<i>N_e</i>		(K, Na)Cl	<i>F_{sp}</i>	<i>N_e</i>
404/1	0,036	—	0,046—0,040	421/7	0,387	—	0,230—0,255
421/1	0,065	—	0,032—0,108	422/4	0,393	0,775	—
421/2	0,164	—	0,082—0,134	421/8	0,437	—	0,210—0,240
422/1	0,171	0,035	—	422/5	0,497	0,890	—
421/3	0,197	—	0,155—0,189	404/4	0,600	—	0,430
422/2	0,250	0,300	—	404/5	0,750	—	0,900
421/4	0,227	—	0,129—0,174	422/6	0,752	0,975	—
422/3	0,272	0,435	—	422/7	0,786	0,985	—
421/5	0,312	—	0,157—0,200	421/9	0,795	—	0,920
44/6	0,346	—	0,190—0,210	404/7	0,929	—	0,970

Таблица 9

Результаты экспериментов по равновесиям неупорядоченных твердых растворов щелочного полевого шпата и нефелина с расплавами хлоридов щелочей при 900° С и давлении насыщенного пара

№ опыта	K : (K + Na)			№ опыта	K : (K + Na)		
	(K, Na)Cl	<i>F_{sp}</i>	<i>N_e</i>		(K, Na)Cl	<i>F_{sp}</i>	<i>N_e</i>
404/1	0,036	0,025 *	0,025	421/6	0,345	—	0,190—0,210
421/1	0,065	—	0,030—0,100	423/6	0,354	0,750	—
404/2	0,098	0,050	0,085—0,125	421/7	0,380	—	0,230—0,255
423/1	0,136	0,060 **	—	421/8	0,435	—	0,200—0,230
423/2	0,153	0,110	—	423/7	0,468	0,865	—
421/2	0,165	—	0,105—0,135	404/4	0,632	0,930	0,430
421/3	0,195	—	0,175—0,200	423/8	0,677	0,960	—
423/3	0,213	0,225	—	404/5	0,746	0,950	0,900
421/4	0,225	—	0,155—0,195	423/9	0,755	0,880	—
423/4	0,240	0,350	—	421/9	0,795	—	0,920
404/3	0,260	0,390	—	404/6	0,862	0,990	0,945
423/5	0,304	0,640	—	404/7	0,929	0,995	0,975
421/5	0,305	—	0,135—0,195	404/8	0,998	0,985 ***	1,000

* Δ₂₉ (131—131) = 2,12°.** Δ₂₉ (204—060) = 9,21°.*** Δ = 12,5 (d₁₃₁—d₁₃₁) = 0.

(Bachinski, Müller, 1971). По их данным, критическая точка кривой расслоения достигается при температуре ~ 870° С. Это, по-видимому, справедливо, так как при 900° С нам не удалось установить распад твердого раствора упорядоченного щелочного полевого шпата (рис. 14).

Сложной оказалась конфигурация изотерм 800 и 1000° равновесий нефелинового твердого раствора с расплавленными солями. Область распада *N_e_{ss}* нам не удалось четко зафиксировать, и составы равновесных фаз сняты с известной кривой расслоения (Tuttle, Smith, 1958).

В табл. 8 приведены данные по равновесиям нефелинов и полевых шпатов с хлоридными расплавами при 900° С. Хотя было поставлено достаточное ко-

личество опытов, тем не менее область распада Ne_{ss} установить не удалось, она взята по данным Смита и Таттла (Smith, Tuttle, 1957) (см. рис. 14). Серия кинетических опытов была поставлена в области составов F_{sp} с $X_{KAlSi_3O_8}^{F_{sp}} = 0,7 - 0,8$. Оказалось, что равновесие полностью устанавливается за 144 час, причем реакция протекает со слабым сдвигом в сторону обогащения твердого раствора нефелина кальсилитовым компонентом. Это сопровождается полной смесистостью в системе $Ab-Or$.

Равновесия неупорядоченных минералов с расплавами хлоридов щелочей изучались при 900, 1000 и 1100° С. Результаты экспериментов при 900° С приведены в табл. 9 и на диаграмме рис. 15.

Предварительно разупорядоченный щелочной полевой шпат (санидин) был приведен в равновесие с расплавами хлоридов с переменной мольной долей в них KCl. Степень упорядочения исходного природного микроклина составляла $\Delta = 0,95$, после гидротермальной обработки (перекристаллизации полученного из него стекла) степень упорядочения стала нулевой; такой же она оставалась и после опытов с равновесными хлоридными расплавами.

Смит и Таттл (Smith, Tuttle, 1957), а также Донней с сотрудниками (Donpaу et al., 1959) показали, что нефелин может находиться в двух формах — низкотемпературной ($a = 9,986$, $c = 8,330 \pm 0,005$ Å, $c : a = 0,8342$) и высокотемпературной ($a = 9,971$, $c = 8,362$ Å, $c : a = 0,8386$). Вторую форму Смит и Таттл (Smith, Tuttle, 1957) даже считали ромбической и определили параметр $b = 17,6$ Å. Этот β -нефелин образуется при кристаллизации из синтетического нефелинового стекла под давлением воды 1000 бар при температуре 1000° С с последующим быстрым охлаждением (закалкой). Этот нефелин мы называем неупорядоченным.

Получали неупорядоченный нефелин следующим образом. Природный нефелин из Октябрьского массива (см. табл. 2) в течение 48 час отжигали при

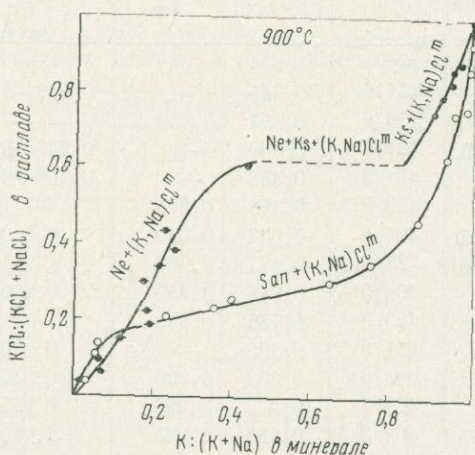


Рис. 15. Фазовое соответствие неупорядоченных нефелина и щелочного полевого шпата и расплавов (K, Na) Cl при $T = 900^\circ \text{C}$ и давлении насыщенного пара

$T = 1200^\circ \text{C}$ в силлитовой печи, а затем столько же времени обрабатывали под давлением воды при $P = 500 \text{ кг/см}^2$ и $T = 800^\circ \text{C}$. Оказалось, что при отжиге Ne перешел в высокотемпературную модификацию, а при гидротермальной обработке практически не изменил структурного состояния:

	a , Å	c , Å
Исходный природный нефелин (Ne^l)	9,996	8,388
После отжига при 1200° С (Ne^h)	9,980	8,367
После гидротермальной обработки (Ne^h)	9,976	8,368

Совершенно аналогичные параметры получаются при кристаллизации нефелина из стекла в гидротермальных условиях при быстрой закалке (методика Смита и Таттла). Такие нефелины мы использовали при исследовании фазового

Таблица 10

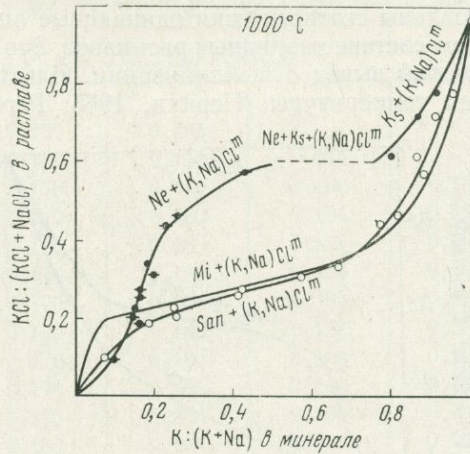
Результаты экспериментов по равновесиям неупорядоченных щелочных полевых шпатов и нефелинов и расплавленных хлоридов щелочей при давлении насыщенного пара (K, Na)Cl^m и температуре 1000° С

№ опыта	K : (K + Na)			№ опыта	K : (K + Na)		
	(K, Na)Cl	F _{sp}	Ne		(K, Na)Cl	F _{sp}	Ne
396/1	0,401	—	0,080—0,106	396/9	0,442	0,770	0,209—0,233
396/2	0,192	0,145	0,150—0,169	396/10	0,465	0,810	0,230—0,283
396/3	0,217	0,250	0,145—0,152	396/12	0,613	0,860	0,410—0,440
396/4	0,233	0,250	0,145—0,150	396/13	0,621	0,856	0,797
396/5	0,263	0,405	0,145—0,174	396/14	0,718	0,905	0,855
396/6	0,272	0,415	0,145—0,175	400/3	0,775	0,950	0,907
396/7	0,315	0,570	0,186—0,203	400/4	0,970	1,000	—
396/8	0,345	0,655	0,170—0,180				

соответствия в системе $Ne_{ss}^h - Fsp_{ss}^h - (K, Na)Cl^m$ при $T = 900^\circ C$ и давлении насыщенного пара (см. табл. 9, рис. 15).

Результаты экспериментов по обменным равновесиям Ne_{ss}^h и Fsp_{ss}^h с хлоридными расплавами при $1000^\circ C$ приведены в табл. 10 и на диаграмме (рис. 16). Их интересно рассмотреть в сравнении с изотермами распределения щелочей между упорядоченными минералами и расплавленными солями. Эти изотермы показаны пунктиром на той же диаграмме (см. рис. 16). Очевидно,

Рис. 16. Фазовое соответствие твердых растворов неупорядоченных нефелина, щелочного шпата и расплавов хлоридов щелочей при давлении насыщенного пара и $T = 1000^\circ C$. Для сравнения показана изотерма для упорядоченных полевых шпатов



что наиболее заметные различия выявились в изотермических распределениях щелочей между полевошпатовыми твердыми растворами и соевым расплавом. Влияние структурного состояния нефелина на положение изотерм распределения столь незначительно, что практически они совпадали для высоких и низких нефелинов соответственно при $T = 800$ и $1000^\circ C$. Детальные рентгеноструктурные исследования используемых высоких и низких нефелинов показали, что и те, и другие несмотря на некоторые различия в параметрах элементарной ячейки имеют гексагональную сингонию.

В настоящей работе при $T > 400^\circ C$ нам не удалось однозначно установить бюргерит (Перчук, 1968), т. е. нефелин стабильного состава, отношение K/Na в котором не изменяется в достаточно большой области вариации калиевоности водных растворов или расплавов. Однако с ростом температуры все меньше образцов Ne_{ss} имели близкие составы, и постепенно изотермы на диа-

Таблица 11

Результаты экспериментов по равновесиям твердых растворов неупорядоченного щелочного полевого шпата и нефелина с расплавами хлоридов щелочей при 1100° С и давлении насыщенного пара

№ опыта	K(K + Na)		№ опыта	K(K + Na)	
	(K, Na)Cl ^m	Ne		(K, Na)Cl	F _{sp} ^h
407/2	0,021	0,010	406/1	0,010	0,025
425/1 А	0,060	0,040—0,070	406/2	0,050	0,070
425/1	0,075	0,060—0,067	406/3	0,105	0,100
425/2 А	0,100	0,059—0,078	406/4	0,265	0,390
407/4	0,140	0,080—0,118	424/1 А	0,285	0,455
		0,036—0,080	424/3	0,395	0,640
425/4 А	0,385	0,152—0,185	424/4	0,440	0,700
407/8	0,420	0,189	407/9	0,495	0,705
425/5 А	0,430	0,225—0,239	406/6	0,535	0,830
425/4	0,450	0,179—0,188	407/11	0,630	0,855
425/6 А	0,580	0,625	406/7	0,690	0,890
425/7 А	0,820	0,900	407/13	0,805	0,900
425/8 А	0,855	0,920	406/8	0,865	0,930
407/16	0,990	0,995			

грамме фазового соответствия выколаживались. Можно уверенно утверждать, что при 1000° С бюргерита не существует, так как ни в одном из опытов не установлены статистически одинаковые либо близкие составы Ne_{ss} при варьирующем составе хлоридных расплавов. Это подтверждает сделанный ранее теоретический вывод о выклинивании области стабильности бюргерита с повышением температуры (Перчук, 1968; Perchuk, Ryabchikov, 1968).

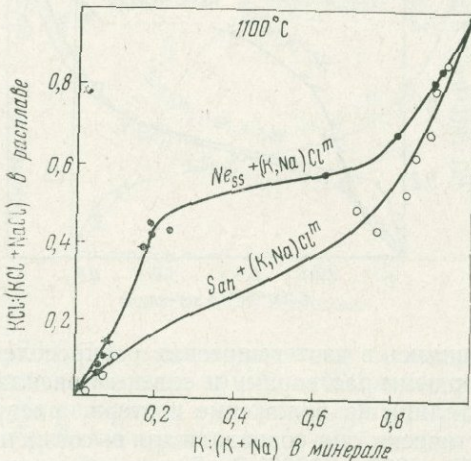


Рис. 17. Фазовое соответствие твердых растворов неупорядоченных нефелина, щелочного полевого шпата и расплавов хлоридов щелочей при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ и давлении насыщенного пара

Максимальная температура, при которой изучалось распределение натрия и калия между щелочным полевым шпатом, нефелином и соевым расплавом, была 1100° С. Это значение является предельным, так как при незначительном дальнейшем повышении начинается плавление натровых щелочных полевых шпатов (1118° С). Проведение экспериментов при этой температуре отличается значительными техническими трудностями из-за нестойкости кварцевых ампул. В течение времени, необходимого для достижения равновесия (140 час), оставались герметичными только ампулы из трижды переплавлен-

ного кварцевого стекла. Результаты экспериментов приведены в табл. 11 и на рис. 17. Характер взаимного расположения изотерм аналогичен полученному при $T = 1000^\circ \text{C}$, однако эффект влияния температуры на распределение щелочей между минералами заметно возрастает, особенно в натровой области.

ВЫВОД ДИАГРАММ ФАЗОВОГО СООТВЕТСТВИЯ НЕФЕЛИНОВ И ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Исследование газовой-жидких включений в нефелинах и щелочных полевых шпатах интрузивных пород показало (Базарова, 1969), что они гомогенизируются при температурах не более 900°C . В то же время подавляющая масса оценок температур кристаллизации вулканических нефелин-полевошпатовых пород лежит в пределах $850-1200^\circ \text{C}$. В первых преобладают упорядоченные серии твердых растворов Ne и Fsp , во вторых — полностью разупорядоченные. Поэтому целесообразно вывести диаграммы фазового соответствия для этих двух различных по условиям кристаллизации пород.

Если из уравнения (3) вычесть (2), то получим уравнение (1), термодинамические параметры которого при прочих равных условиях будут определяться структурой упорядоченностью кристаллических фаз. Аналогичное обменное равновесие можно получить из реакций обмена щелочами между минералами и хлоридными расплавами. Это значит, что диаграммы фазового соответствия нефелина и щелочного полевого шпата можно вывести непосредственно из рассмотренных выше диаграмм.

Таблица 12

Мольные доли равновесных Ne и Fsp при разных значениях температуры в интервале $400-900^\circ \text{C}$

$X_{KAlSi_3O_8}^{Fsp}$ *	400°C	500	600	700	800	900°C
	мольная доля $KAlSiO_4$ в твердом растворе Ne_{ss}					
0,025	0,145	0,160	0,158	0,165	—	—
0,050	0,145	0,160	0,170	0,175	0,174	—
0,075	0,145	0,160	0,170	0,180	0,180	0,183
0,100	0,145	0,160	0,170	0,180	0,184	0,187
0,200	0,145	0,160	0,170	0,180	0,193	0,200
0,300	0,145	0,160	0,170	0,180	0,193	0,209
0,400	0,145	0,160	0,170	0,180	0,193	0,214
0,500	0,145	0,160	0,170	0,180	0,193	0,217
0,600	0,145	0,160	0,170	0,180	0,195	0,223
0,700	0,145	0,160	0,170	0,185	0,200	0,231
0,750	0,145	0,160	0,170	0,188	0,204	0,237
0,80	0,145	0,160	0,180	0,194	0,211	0,245
0,85	0,145	0,166	0,190	0,203	0,221	0,258
0,90	0,149	0,188	0,207	0,223	0,250	0,300
0,91	0,152	0,193	0,212	0,229	0,260	—
0,92	0,154	0,198	0,218	0,237	0,270	—
0,93	0,158	0,205	0,225	0,249	0,290	—
0,94	0,162	0,212	0,245	0,262	—	—
0,95	0,167	0,219	0,245	0,285	—	—
0,96	0,173	0,227	0,262	—	—	—
0,97	0,180	0,235	0,285	—	—	—
0,98	0,193	0,250	—	—	—	—

* Валевой состав с учетом пертитов.

Упорядоченные минералы приводили в равновесие с растворами и расплавами при температурах 500, 800, 900 и 1000° С. Незначительное различие в распределении щелочей между Ne_{ss} и Fsp_{ss} при 500° С для упорядоченных и неупорядоченных твердых растворов позволяет предположить, что с понижением температуры снижается влияние фактора внутрикристаллического упорядочения на распределение калия и натрия между минералами (N_{ss} и Fsp_{ss}). Поэтому изотерму 400° С в рассматриваемой системе можно вывести для равновесий упорядоченных серий твердых растворов непосредственно из диаграммы на рис. 12.

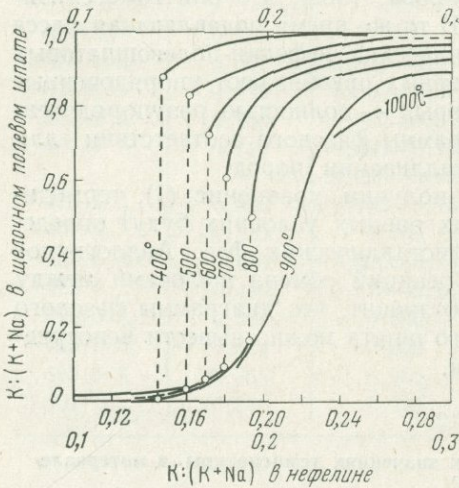


Рис. 18. Предварительная диаграмма фазового соответствия нефелина и щелочного полевого шпата (нефелин-полевошпатовый термометр для интрузивных пород)

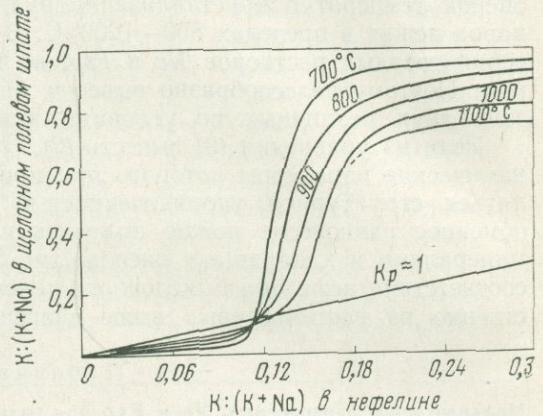


Рис. 19. Предварительная диаграмма фазового соответствия твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата (нефелин-полевошпатовый термометр для субвулканических и эффузивных пород)

При одинаковом составе водного раствора или расплавленного хлорида с диаграмм рис. 10—17 снимали значения равновесных фаз и вносили в табл. 12. Изотермы 600 и 700° С получены интерполяцией $\ln K_D$ в зависимости от обратной температуры в интервале 400—900° С, в первом приближении эта зависимость может быть принята линейной. По данным табл. 12 построена диаграмма (рис. 18) фазового соответствия твердых растворов Ne и Fsp , которую можно использовать для оценки температуры равновесий минералов в интрузивных щелочных породах, содержащих нефелин и калиевый полевошпат. Диаграмма построена лишь до состава $X_{KAlSi_3O_8}^{Ne} = 0,3$, т. е. для области наиболее распространенных в интрузивных породах сосуществующих Ne и Fsp . Ее точность определяется точностью рентгеновской оценки мольных долей калиевых минералов в этих фазах. При $X_{KAlSi_3O_8}^{Fsp} > 0,85$ точность диаграммы зависит главным образом от точности определения состава Fsp : дисперсия не превышает $0,04 \pm 2\%$; относительная точность диаграммы здесь не более $\pm 100^\circ \text{C}$. При $X_{KAlSi_3O_8}^{Fsp} < 0,85$ температурные оценки целиком связаны с точностью определения состава нефелина. Следовательно, оптимальная точность выведенного минералогического термометра $\pm 100^\circ \text{C}$.

По результатам экспериментов, проведенных при $T = 900, 1000$ и 1100°C с разупорядоченными фазами и солевыми расплавами, выведена аналогичная диаграмма фазового соответствия, которая может быть использована в качестве минералогического термометра для эффузивных и субвулканических пород (рис. 19). В области указанных температур для неупорядоченных фаз минералов значительно возрастает влияние температуры на распределение щелочей между сосуществующими минералами. Точность этой диаграммы

Таблица 13

Температуры минеральных равновесий нефелина и щелочного полевого шпата в природных парагенезисах

Массив или комплекс	Число анализов	T, °C	Порода
Интрузивные массивы			
Вишневогорский, Южный Урал	3	400	Пегматиты
Босуксайский, Южный Урал	5	560	»
Ильменогорский, Южный Урал	6	760	Миаскиты
	6	440	Пегматиты
Сыннырский, Северное Прибайкалье	2	685	Дитроиты
Оз. Каминак, Канада	2	640	Нефелиновые сиениты
Октябрьский, УССР	3	800	Мариуполиты
	2	700	Пегматиты
Хибинский, Кольский п-ов	2	785	Фояиты
	1	700	Ювиты
	2	690	Рисчориты
	3	630	Пегматиты
	2	565	Хибиниты
Дежневский, Чукотка	5	795	Нефелиновые сиениты
	2	545	Пегматиты
Северная Норвегия	9	740	Нефелиновые сиениты
	7	520	Пегматиты
Туркестано-Алай, Средняя Азия	3	860	Нефелиновые сиениты
	1	580	Пегматиты
Андра-Прадеш-Орисса, Индия	5	880	Нефелиновые сиениты
Субвулканические и экструзивные образования			
Фогельсберг, ФРГ	1	1000	Лейцит-нефелиновые до-лериты

$\pm 25^\circ \text{C}$. На ней, как и в предыдущем случае (см. рис. 18), методом интерполяции нанесены изотермы 950 и 1050°C .

С помощью приведенных диаграмм были оценены температуры минеральных равновесий нефелина и щелочного полевого шпата по данным химических определений в них калия и натрия, взятым из справочника «Сосуществующие минералы» (Перчук, 1971₂). Результаты определения температур минеральных равновесий в нефелиновых сиенитах и сопутствующих пегматитах из различных регионов приведены в табл. 13. Максимальная температура 850°C , определенная в нефелиновых сиенитах массива Андра-Прадеш-Орисса (Индия), может интерпретироваться в соответствии с данными Мильхольна (Millhollen, 1971). Близкие значения температур, отмечаемые в массивах Туркестано-Алая (860°), также, по-видимому, соответствуют условиям кристаллизации неизменных нефелиновых сиенитов. Температуры, изменяющиеся в пределах $650\text{--}800^\circ \text{C}$ в щелочных массивах Чукотки, Кольского п-ова, Украины и Канады, могут характеризовать кристаллизацию нефелин-сиенитовых расплавов с мольной долей воды во флюиде, приближающейся к единице при общем давлении порядка 1000 кг/см^2 . Близкие значения температур в массивах Северного Прибайкалья и Урала, вероятно, обусловлены проявлением в них постмагматических процессов. В пегматитах, связанных почти со всеми перечисленными массивами, отмечаются значительно более низкие температуры нефелин-полевошпатовых равновесий по сравнению с вмещающими их интрузивами, что может быть объяснено повышенным содержанием минерализаторов, в первую очередь фтора, а также интенсифицированным проявлением метасоматических процессов, протекающих при соответствующих температурах.

Имеющиеся в нашем распоряжении крайне ограниченные данные по составам минералов в субвулканических и экструзивных образованиях позволили с помощью второй диаграммы (см. рис. 19) оценить температуры равновесий лишь в долеритах Фогельсберга (1000°C), что хорошо согласуется с геологическими данными.

Литература

- Абрамов В. А. Исследование фазовых превращений щелочных полевых шпатов. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1973.
- Базарова Т. Ю. Термодинамические условия формирования некоторых нефелиносодержащих пород. «Наука», 1969.
- Зырянов В. Н. Распределение натрия и калия при монокристалльном синтезе нефелина и щелочного полевого шпата в 1 М водных растворах соды и поташа.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. I. «Наука», 1969.
- Зырянов В. Н. Распределение калия и натрия между упорядоченными и неупорядоченными щелочными полевыми шпатами и водно-солевыми растворами.— В кн. «Доклады I Международного геохимического конгресса. Кн. I, т. 3. Метаморфизм и метасоматоз», 1972.
- Зырянов В. Н. Определение составов щелочных полевых шпатов по отражению 201.— Записки Всес. мин. об-ва, 1974, № 5.
- Зырянов В. Н., Дорогокупец П. И. Равновесия твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при $T = 800-1000^{\circ}\text{C}$ в расплавах хлоридов щелочей.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.
- Зырянов В. Н., Хаджи В. Е. Гидротермальный синтез монокристаллов щелочного полевого шпата.— В кн. «Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий». «Наука», 1968.
- Кононова В. А., Органова Н. И., Ломейко Е. И. О составе и температуре кристаллизации нефелина из пород ийолитово-мельтейгитовой серии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 7.
- Перчук Л. Л. Фазовое соответствие в системе нефелин — щелочной полевой шпат — водный раствор.— В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». «Наука», 1968.
- Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. «Наука», 1970.
- Перчук Л. Л. Минеральные равновесия и проблемы термо- и барометрии.— Записки Всес. мин. об-ва, 1971, 100, вып. 1.
- Перчук Л. Л. Сосуществующие минералы. «Недра», 1971.
- Перчук Л. Л., Андрианова З. С. Термодинамика равновесия щелочного полевого шпата (K, Na)AlSi₃O₈ с водным раствором (KNa)·Cl при 500—800°С и давлении 2000—1000 бар.— В кн. «Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий». «Наука», 1968.
- Челищев Н. Ф. О ионообменных свойствах щелочных полевых шпатов.— Геохимия, 1969, № 7.
- Bachinski Sh. W., Müller G. Experimental determinations of the microcline-low albite solvus.— J. Petrol., 1971, 12, № 2.
- Debron G. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcaline et alcalinoterreux dans les feldspathoïdes.— Bull. Soc. Frans. Min. Crist., 1965, 88, № 1.
- Delbove F. Equilibre d'échange d'ions entre feldspaths alcalins et halogénures soli-potasiques fonds. Application au calcul des propriétés thermodynamiques de la série des feldspathe alcalins.— Bull. Soc. Frans. Min. Crist., 1971, 94.
- Dollase W. A., Peacor D. R. Si — Al ordering in nephelines.— Contrib. Miner. Petrol., 1971, 30, № 2.
- Donnay G., Schairer J. F., Donnay J. D. H. Nepheline solid solutions.— Miner. Mag., 1959, 32, № 245.
- Edgar A. D. Phase equilibrium relations in the system CaMgSi₂O₆ — NaAlSiO₄ — NaAlSi₃O₈ — H₂O et 1000 kg/cm² water vapor pressure.— Amer. Miner., 1964, 49, № 2.
- Fudaly R. F. Experimental studies bearing on the origin of pseudoleucite and associated problems of alkalic rock systems.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1963, 74.
- Greig J. W., Barth T. F. W. The system Na₂O·Al₂O₃·6 SiO₂ (albite).— Amer. J. Sci., 1938, 35, № 5.
- Hamilton D. L. Nephelines as crystallization temperature indicators.— J. Geol., 1961, 69, № 3.
- Hamilton D. L., MacKenzie W. S. Nepheline solid solution in the system NaAlSiO₄ — KAlSiO₃ — SiO₂.— J. Petrol., 1960, № 1.
- Iiyama J. T. Influence des anions sur les équilibres d'échange d'ions Na — K dans les feldspaths alcalins à 600°С sous une pression de 1000 bars.— Bull. Soc. Frans. Min. Crist., 1965, 88.
- Iiyama J. T. Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose — albite — anorthite à l'aide des réactions d'échange d'ions Na — K au contact d'une solution hydrothermale.— Bull. Soc. Frans. Min. Crist., 1966, 89, № 4.
- Millhollen G. L. Melting of nepheline syenite with H₂O and H₂O + CO₂ and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting.— Amer. J. Sci., 1971, 270, № 3.
- Orville Ph. M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phase.— Amer. J. Sci., 1963, 261, № 3.
- Orville Ph. M. Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series.— Amer. Miner., 1967, 52, № 1—2.
- Perchuk L. L., Ryabchikov J. D. Mineral equilibria in the system nepheline-alkali feldspar-phagioclase and their petrological significance.— J. Petrol., 1968, 9, № 1.

- Robie A. R., Waldbaum R. D.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— *Bull. Geol. Surv. Amer.*, 1968, № 1259.
- Sahama Th. G.* Order-disorder in natural nepheline solid solutions.— *J. Petrol.*, 1962, 3, № 1.
- Sahama Th. G., Neuvonen K. J., Hytönen K.* Determination of the composition of kalsilites by an X-ray method.— *Miner. Mag.*, 1956, 31, № 234.
- Smith J. V., Sahama Th. G.* Determinations of the compositions of natural nephelines by an X-ray method.— *Miner. Mag.*, 1954, 30.
- Smith J. V., Tuttle O. F.* The nepheline-kalsilite system. I. X-ray data for the crystalline phases.— *Amer. J. Sci.*, 1957, 255.
- Thompson G. A., Waldbaum D. R.* Mixing properties of sanidine crystalline solutions. I. Calculations based on two-phase data.— *Amer. Miner.*, 1969, 54.
- Tilley C. E.* Nepheline-alkali feldspar parageneses.— *Am. J. Sci.*, 1954, 252, № 2.
- Tuttle O. F., Smith J. V.* The nepheline-kalsilite system. II. Phase relations.— *Amer. J. Sci.*, 1958, 256.
- Welman T. R.* The stability of sodalite in a synthetic syenite plus aqueous chloride fluid system.— *J. Petrol.*, 1970, 11, № 1.
- Wright Th. L., Stewart D. B.* Determination of composition and structural state from refined unit cell parameters and 2V.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, № 1—2.
- Yund R. A., McAllister R. H., Savin S. M.* An experimental study of nepheline-kalsilite exsolution.— *J. Petrol.*, 1972, 13, № 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ | С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ, МОДЕЛИРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ И МЕТАСОМАТОЗЕ

ВВЕДЕНИЕ

Метаморфический и метасоматический процессы, как и другие природные процессы, протекают в открытых системах с притоком-выносом вещества. В них, кроме температуры и общего давления, внешними условиями задаются также и химические потенциалы некоторых компонентов. Поскольку при метаморфизме и метасоматозе внешние условия изменяются во времени несопоставимо медленнее, чем протекают реакции между поровым раствором и породой, то в этих системах достигается состояние локального равновесия, и к их анализу вполне приложимы зависимости равновесной термодинамики.

Как известно, физико-химические модели открытых метаморфических и метасоматических систем разработаны и обоснованы с петрологических и физико-химических позиций Д. С. Коржинским (1949, 1953, 1956, 1957, 1969, 1973 и др.); он назвал их системами с вполне подвижными компонентами (ОС с ВПК). Различия в режиме компонентов в рассматриваемых системах (инертные и вполне подвижные компоненты) связаны с их дифференциальной подвижностью в условиях восходящих флюидов, взаимодействующих с вмещающими породами, и определяются явлениями растворимости.

Экспериментальное моделирование ОС с ВПК не может быть выполнено путем постановки классических экспериментов в закрытых системах, так как в них химические потенциалы компонентов являются величинами, зависящими от масс этих компонентов.

Прямое экспериментальное моделирование ОС и ВПК должно включать разработку таких приемов и устройств, которые позволяют независимо регулировать в системе температуру, давление, значения химических потенциалов вполне подвижных компонентов; а также делают возможным обмен вполне подвижными компонентами между этой системой и внешней средой.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Прежде чем излагать особенности методов экспериментального изучения ОС с ВПК, кратко остановимся на некоторых вопросах термодинамики этих систем, которые необходимо учитывать при постановке моделирующих экспериментов:

1. Экспериментально можно моделировать пока ОС с ВПК, для которых критерием равновесия является минимум изотермо-изобарического потенциала, хотя в природе широко распространены также метасоматиты, которые образовались в условиях постоянства объема системы (критерием равновесия является минимум изотермо-изохорического потенциала).

2. Экспериментальное моделирование природных метаморфических и метасоматических ОС с ВПК должно учитывать: а) условия, когда давление на флюид (P_{fl}) равно давлению на твердые фазы (P_s): $P_{fl} = P_s$; б) условия, когда давление на флюид ниже, чем давление на твердые фазы: $P_{fl} < P_s$. В нашем сообщении рассматривается только первое условие.

3. В выражении полного химического потенциала для летучих компонентов:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i = \mu_i^0 + \mu_i' \quad (1)$$

и для нелетучих компонентов:

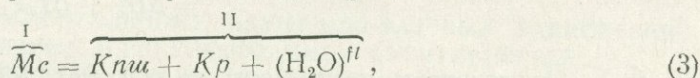
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + \mu_i' \quad (2)$$

независимо от температуры (T) и давления (P) экспериментально можно задавать только второй член ($\mu_i = RT \ln f_i$ или $\mu_i' = RT \ln a_i$, который А. А. Маракушевым (1972) назван относительным химическим потенциалом компонента i , путем независимого изменения фугитивности (f_i) или активности (a_i) компонента i в системе. Другие индексы в уравнениях (1) и (2) обозначают: R — универсальная газовая постоянная; μ_i^0 — стандартное значение химического потенциала компонента при заданной температуре и давлении 1 атм. Здесь и ниже, как принято, под фугитивностью компонента понимается «эффективное» его давление в газовой фазе. Для смеси идеальных газов это — парциальное давление P_i . Под активностью понимается «эффективная» концентрация компонента в растворе. Для газа: $a_i = f_i/f_i^0$, где $f_i^0 = 1$, поэтому $a_i = f_i$.

4. Значения относительных химических потенциалов компонентов при $P_{fl} = P_s$ экспериментатор может достаточно просто задавать в таких системах, которые включают фазы переменного состава. Для метасоматических и метаморфических систем это флюидная фаза (газ), или водный раствор, или минералы переменного состава (твердые растворы).

Для успешного экспериментального моделирования ОС с ВПК должно быть предварительно проведено всестороннее термодинамическое изучение выбранной модели (режим компонентов, критерии равновесия, топологические исследования, термодинамические расчеты). Выбранная модель должна быть представительной для природных условий метаморфизма и метасоматоза.

Эффект смещения равновесий по температуре и давлению при переходе от условий закрытой системы к условиям ОС с ВПК можно четко проследить на примере моновариантных равновесий с минералами постоянного состава. Для этого рассмотрим равновесие реакции дегидратации мусковита:



где Mc — мусковит, Knu — калиевый полевой шпат, Kp — корунд; fl — флюидная фаза. В случае закрытой системы при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{fl} = P_s$ изменение термодинамического потенциала Гиббса для реакции (3) выразится так: $\Delta G = G^{\text{II}} - G^{\text{I}}$. В дифференциальной форме:

$$dG^{\text{II}} = [-S_{\text{Knu}} dT + V_{\text{Knu}} dP_s + \mu_{\text{Knu}} dn_{\text{Knu}}] + \\ + [-S_{\text{Kp}} dT + V_{\text{Kp}} dP_s + \mu_{\text{Kp}} dn_{\text{Kp}}] + \\ + [-S_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} dT + V_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} dP^{fl} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} dn_{\text{H}_2\text{O}}^{fl}]; \quad (4)$$

$$dG^{\text{I}} = -S_{\text{Mc}} dT + V_{\text{Mc}} dP_s + \mu_{\text{Mc}} dn_{\text{Mc}} \quad (5)$$

При равновесии $dG^{\text{II}} - dG^{\text{I}} = 0$. Вычитая уравнение (5) из уравнения (4), получим уравнение смещенного равновесия для реакции (3) в условиях закрытой системы:

$$-\Delta S dT + \Delta V_s dP_s + V_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} dP^{fl} = 0. \quad (6)$$

Из уравнения (6) вытекает, что моновариантная кривая в координатах T — P имеет положительный наклон:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta(V_s + V^{fl})}{\Delta S} = \frac{\Delta V}{\Delta S} > 0. \quad (7)$$

В случае ОС с ВПК, где H_2O является вполне подвижным компонентом, при $P_{\text{H}_2\text{O}} \ll P_{fl} = P_s$ изменение термодинамического потенциала Коржинского равно: $\Delta G_m = G_m^{\text{II}} - G_m^{\text{I}}$. В данном случае флюид является внешней средой по

отношению к системе, поэтому:

$$dG_m^I = [-S_{Knu} dT + V_{Knu} dP_s + \mu_{Knu} dn_{Knu}] + \\ + [-S_{Kp} dT + V_{Kp} dP_s + \mu_{Kp} dn_{Kp}]; \quad (8)$$

$$dG_m^I = [-S_{Mc} dT + V_{Mc} dP_s + \mu_{Mc} dn_{Mc}] - n_{H_2O} d\mu_{H_2O}. \quad (9)$$

В открытой системе при вычитании уравнения (8) из уравнения (9), с учетом того, что $\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + RT \ln f_{H_2O}^{BPK}$ и $d\mu_{H_2O} = RT d \ln f_{H_2O}^{BPK}$, получим:

$$-\Delta S dT + \Delta V_s dP_s + n_{H_2O} RT d \ln f_{H_2O}^{BPK} = 0. \quad (10)$$

При $f_{H_2O}^{BPK} = \text{const}$ моновариантная кривая будет иметь отрицательный наклон:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V_s}{\Delta S} < 0. \quad (11)$$

Сравнение выражений (7) и (11) указывает на существенные различия в положении $T - P$ кривой равновесия дегидратации мусковита в условиях закрытой системы и системы, в которой значение f_{H_2O} задается внешней средой. Поэтому нельзя согласиться с И. А. Островским (1973), считающим, что «присутствие или отсутствие вполне подвижных компонентов не влияет на величину изобарного потенциала системы и его дифференциала».

Далее рассмотрим конкретный пример связи фугитивности воды (f_{H_2O}) со свободной энергией реакции (3) в условиях закрытой системы и ОС с ВПК (H_2O — вполне подвижный компонент) — при заданных значениях T и P_s . В закрытой системе изменение термодинамического потенциала Гиббса для реакции (3) равно:

$$\Delta G_{T, P} = (\mu_{Knu}^0 + V_{Knu} P_s) + (\mu_{Kp}^0 + V_{Kp} P_s) + \\ + (\mu_{H_2O}^0 + RT \ln f_{H_2O}^*)^{fl} - (\mu_{Mc}^0 + V_{Mc} P_s) = \\ = \Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s + RT \ln f_{H_2O}^0, \quad (12)$$

где $f_{H_2O}^*$ — фугитивность чистой воды во флюиде $\left(RT \ln f^* = \int_0^{P_s} V_{H_2O} \cdot dP^{fl} \right)$;

ΔG_T^0 — стандартная свободная энергия реакции.

В ОС с ВПК, где, кроме T и P_s , должно быть задано значение f_{H_2O} , изменение термодинамического потенциала Коржинского для этой же реакции равно:

$$\Delta G_{T, P, \mu_{H_2O}} = [(\mu_{Knu}^0 + V_{Knu} P_s) + (\mu_{Kp}^0 + V_{Kp} P_s)] - \\ - [(\mu_{Mc}^0 + V_{Mc} P_s) - (\mu_{H_2O}^0 + RT \ln f_{H_2O}^{BPK})] = \Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s + RT \ln f_{H_2O}^{BPK}, \quad (13)$$

где $f_{H_2O}^{BPK}$ — фугитивность воды, которая задается экспериментатором ($f_{H_2O}^{BPK} < f_{H_2O}^*$). После вычитания уравнения (12) из уравнения (13) получаем:

$$\Delta G_{T, P, \mu_{H_2O}} - \Delta G_{T, P} = \Delta G_m - \Delta G = RT \ln f_{H_2O}^{BPK} - RT \ln f_{H_2O}^*. \quad (14)$$

Соотношение (14) выражает зависимость значений летучести воды — как инертного (избыточного), так и вполне подвижного компонента от ΔG_m и ΔG при заданных значениях T и P_s . Если при заданных значениях T и $f_{H_2O}^{BPK}$ общее давление P_s подобрано таким образом, что эти три интенсивных параметра определяют положение моновариантного равновесия реакции (3) в условиях ОС с ВПК ($\Delta G_{T, P, \mu_{H_2O}} = 0$), то согласно уравнению (14) относительный химический потенциал воды может быть представлен как:

$$\mu_{H_2O} = RT \ln f_{H_2O}^{BPK} = RT \ln f_{H_2O}^* - \Delta G_{T, P}.$$

Отсюда для ОС с ВПК легко выводится зависимость между $f_{H_2O}^{BPK}$ и стандартной

свободной энергией реакции (3):

$$\ln f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВПК}} = \frac{-(\Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s)}{RT} \quad (15)$$

Из уравнения (14) также следует, что при заданных значениях T и P_s моновариантному равновесию в ОС с ВПК должно отвечать дивариантное равновесие в закрытой системе ($\Delta G_{T,P} \neq 0$, так как $f_{\text{H}_2\text{O}}^* > f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВПК}}$). Чтобы в последней перейти к моновариантному равновесию при той же температуре, необходимо изменить общее давление в системе до P_s^1 , которое согласно уравнению (12) при $\Delta G_{T,P} = 0$ может быть определено из следующего соотношения:

$$\ln f_{\text{H}_2\text{O}}^* = \frac{-(\Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s^1)}{RT} \quad (16)$$

Сопоставляя выражения (15) и (16), находим, что $P_s^1 < P_s$, так как значения ΔG_T^0 , T постоянны, а $f_{\text{H}_2\text{O}}^* > f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВПК}}$.

Кроме того, соотношения (13) и (16) показывают, что фугитивность воды в реакции (3) рассчитывается с использованием одной и той же формулы, как в случае закрытой системы, где $f_{\text{H}_2\text{O}}^*$ есть функция T и P_s^1 , так и в случае ОС с ВПК, где $f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВПК}}$ является независимым параметром.

Таким образом, приведенные выше соотношения (4) — (16) еще раз показывают, что минеральные равновесия в ОС с ВПК никак не могут быть сведены к равновесиям в закрытых системах. Этот вывод можно подтвердить на примере других типов реакций в метаморфических и метасоматических системах (реакции карбонатизации, сопряженные реакции гидратации-карбонатизации, реакции «гидролиза», реакции окисления-восстановления), которые мы рассмотрим при выяснении особенностей экспериментального моделирования ОС с ВПК.

ОБЗОР РАБОТ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ С РЕГУЛИРОВАНИЕМ ФУГИТИВНОСТЕЙ (АКТИВНОСТЕЙ) ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Приведем сводку всех известных нам экспериментальных работ, в которых фазовые равновесия исследовались при независимом регулировании температуры, общего давления и фугитивностей (активностей) отдельных компонентов в системах. Подобные эксперименты достаточно хорошо известны в технике и экспериментальной минералогии, хотя режим компонентов в них специально не рассматривается.

В химии, технологии и металлургии уже более двух десятилетий проводятся исследования реакций окисления многих элементов и их соединений с регулированием фугитивности (парциального давления) кислорода при высоких температурах и атмосферном давлении, в которых происходит обмен кислорода между исследуемой системой и внешней средой, т. е. в условиях ОС с ВПК. К ним относится изучение реакций окисления Fe, Ni, Co, Mn, Cr, V, Ti при $f_{\text{O}_2} = \text{const}$ для создания нержавеющей сталей, специальных сплавов, керамики и ферритов; реакций окисления Cu, Pb, Bi, Sn, которые принимают участие в важных металлургических процессах, требующих низких парциальных давлений кислорода; очистки Mo, W и Ta в условиях очень высоких температур и дозируемых фугитивностей кислорода и др. Для этого создана лабораторная и промышленная аппаратура с устройствами, позволяющими контролировать f_{O_2} (дозирование газовых смесей $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, пропускаемых сквозь исследуемые системы и др.). Разработаны методы расчета f_{O_2} и равновесий. Исчерпывающие сводки по этому разделу приведены Даркеном и Гарри (Darken, Gurry, 1945, 1946, 1953; Darken, 1948); Муаном (Muall, 1958) и с учетом исследований последних лет — Нафцигером и сотрудниками (Nafziger et al., 1971).

В металлургии и химии широкое распространение в последние годы получили исследования окислительных реакций в газах при высоких температурах и давлениях 1 атм с применением твердых электролитов, регулирующих f_{O_2} в системах. Датчики f_{O_2} , предложенные Куккола и Вагнером (Kuikkola, Wagner, 1957), представляют собой твердые растворы ZrO_2-CaO , $ZrO_2-Y_2O_3$, $ThO_2-Y_2O_3$, $ThO_2-La_2O_3$, ThO_2-CaO . Они могут быть успешно применены в геохимических исследованиях. Принцип их работы показан на рис. 1. На базе твердых электролитов разрабатываются также буферные устройства для регулирования фугитивности серы, водорода, фтора, хлора и углекислого газа при давлении 1 атм. обстоятельная сводка по этой проблеме приведена Сато (Sato, 1971).

На основании накопленного опыта по регулированию f_{O_2} при изучении фазовых равновесий в железистых системах при давлении 1 атм Г. П. Эйгстер

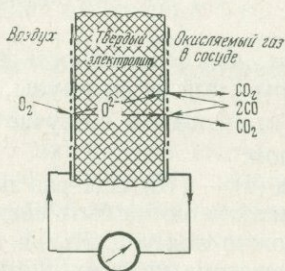


Рис. 1. Принцип работы кислородного датчика в виде твердого электролита. При замкнутом проводнике кислород будет двигаться из левой части в правую через твердый электролит в ионизированной форме (электроны движутся в обратном направлении через внешнюю цепь). При разомкнутой цепи э.д.с. пропорциональна логарифму отношения летучесть кислорода на воздухе и в сосуде

разработал и применил в 1957 г. новую экспериментальную методику строгого регулирования фугитивности кислорода для геохимических исследований минеральных равновесий при высоких температурах и давлениях в магнетитно-железистых силикатных системах с водой (Eugster, 1957; Эйгстер, 1961). Им было предложено устройство в виде двойной ампулы из благородных металлов, которое сейчас хорошо известно. Сущность методики заключается в том, что во внешнюю, золотую капсулу помещают водородный (кислородный) буфер, а во внутреннюю платиновую капсулу — исследуемую систему. Буфер работает в режиме моновариантной реакции, в которой металл переменной валентности взаимодействует с водой, типа $Me + H_2O = MeO + H_2$. При заданных T и P фугитивность водорода $f_{H_2} = const$. Последняя однозначно связана с f_{O_2} . Платиновая капсула легко проницаема для водорода. Поэтому в последней устанавливается такое же парциальное давление водорода (кислорода), как и во внешней капсуле (ампуле) f_{H_2} с буферной смесью. Таким образом, опыты проводятся с регулированием трех интенсивных параметров: T , $P_{общ}$ и f_{O_2} (P_{O_2}). Приспособления, позволяющие регулировать значения фугитивности кислорода в опытах, Г. П. Эйгстер впервые назвал кислородными буферами. Эта методика успешно использована многими исследователями при изучении реакций (в области субсолидуса) с железистыми амфиболами, слюдами, хлоритами, рудными минералами, гранатами, пироксенами и др. (Ernst, 1962, 1966; Eugster 1957; Eugster, Wones, 1962; French, Rosenberg, 1965; French, Eugster, 1965; French, 1971; Gilbert, 1966; Huebner, 1967; 1969; Huebner, Eugster, 1969; Huebner, Sato, 1970; Lindsley, 1962, 1963; Lindsley, Munoz, 1969; Shaw, 1963, 1967; Wones, Eugster, 1965; Wones, Gilbert, 1969; Куршакова, 1970, 1971). Шоу (Shaw, 1967) предложил метод непрерывного регулирования P_{O_2} в газовой бомбе, где помещено исследуемое вещество в герметической платиновой ампуле, с помощью подачи водорода в бомбу непосредственно из баллона. Эта методика еще не получила распространения.

Экспериментальные методики регулирования относительных химических потенциалов других компонентов весьма немногочисленны. Гринвуд (Greenwood, 1961) при исследовании реакции дегидратации анальцита с разложением на альбит, нефелин и H_2O использовал в опытах газовые водно-аргоновые смеси, в которых регулировалась мольная доля воды. В этих сме-

ся аргон играл роль инертной среды, передающей гидростатическое давление, и понижал фугитивность воды при заданных T и P против ее фугитивности как чистого газа H_2O . Барнес и Эрнст (Barnes, Ernst, 1963), исследуя реакцию брусит-периклаз + H_2O , понижали f_{H_2O} путем введения NaOH (до 33 вес.%) в реактор с водой, где щелочь не принимала участия в реакции.

При изучении сопряженных реакций карбонатизации и гидратации Винклер (Winkler, 1965), Гринвуд (Greenwood, 1967), Метц (Metz, 1967), Иоханес (Johannes, 1969) и другие исследователи применяли дозирование воды и углекислоты в ампуле с помощью разложения в водной среде твердых карбонатов (кальцита, магнезита) или щавелевой кислоты при действии на последнюю перекисью водорода. В этих методиках основное затруднение заключается в том, что дозирование углекислоты во флюиде $H_2O + CO_2$ осуществлялось недостаточно точно. Кроме того, не выдерживались значения фугитивностей H_2O и CO_2 на постоянном уровне в ходе опыта.

Для изучения реакций чистой гидратации или карбонатизации, а также сопряженных реакций гидратации и карбонатизации в последнее время нами была предложена новая, более точная методика. Она заключается в том, что в золотую или серебряную ампулу, кроме твердой навески, вводят строго дозированные количества H_2O и CO_2 путем их намораживания, после чего ампула герметизируется, причем массы H_2O и CO_2 во флюиде существенно преобладают над теми их массами, которые поглощаются или выделяются в ходе реакции (отношение 100 : 1). Тонкое дозирование мольных долей H_2O и CO_2 во флюиде позволяет регулировать f_{H_2O} и f_{CO_2} при заданных значениях T и P на прецизионном уровне (Иванов, Гуревич, 1973; Иванов и др., 1973). Кроме того, для исследования реакций гидратации-дегидратации нами была впервые предпринята попытка разработать буферную систему, позволяющую моделировать равновесие этих реакций в условиях $P_{fl} < P_s$ (Иванов, 1970; Иванов, Митирев, 1971; Жариков и др. 1972). Более детально принцип работы такой системы будет рассмотрен ниже.

Очень незначительное число работ посвящено исследованию равновесий с регулированием активностей нелетучих компонентов. К ним относятся исследования ионного обмена в полевых шпатах, выполненные Виаром и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1956), Орвилем (Orville, 1963), В. Н. Зыряновым (1969, 1972) и Н. Ф. Челищевым (1969), а также работы по изучению равновесий гидролиза в алюмосиликатной системе (Hemley, 1959, 1960, 1961, 1969; Hemley, Jones, 1964; Burnham, Shade, 1966). В последнее время в ИЭМ АН СССР проведено систематическое изучение равновесий гидролиза в системе $KCl-HCl-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ с привлечением топологических исследований и более строгих буферных устройств (Иванов и др., 1969; Иванов, 1970; Жариков и др., 1972).

Анализ работ с регулированием активностей нелетучих компонентов показывает, что в опытах Виара, Орвиля, Зырянова и Челищева строго исследовалось только распределение KCl и $NaCl$ между раствором и твердыми фазами. Режим компонентов специально не изучался. В опытах Хемли и Бернема задавалось отношение концентраций KCl/HCl в исходном растворе, но режим компонентов в опытах не исследовался. В наших экспериментах при изучении ОС и ВПК особое внимание обращали на регулирование активностей ионов калия и водорода в растворе и поддержание их на заданном уровне в ходе опыта. Для этого была усовершенствована методика Хемли по регулированию отношения KCl/HCl в растворе: был применен метод «большой ампулы». Кроме того, в наших экспериментах был применен «диффузионный» реактор, в котором роль «полупроницаемой мембраны» играла зона резкого температурного перепада между реактором и буфером.

Наконец, отметим работу Муноца и Эйгстера (Munoz, Eugster, 1969). В своих опытах они использовали комбинированный буфер для фиксации летучестей кислорода и фтора при изучении реакций типа реакции разложения кальцита на флюорит и графит с выделением-поглощением H_2O , HF и O_2 . Первая попытка классификации буферных устройств (по «капсульной» мето-

дике) приведена Хюбнером (Huebner, 1971). Однако он рассмотрел только технические особенности этих устройств.

В заключение литературного обзора напомним, что в последние годы выполнено значительное число исследований равновесий солидуса и ликвидуса (с регулированием f_{O_2} , f_{H_2O} и f_{CO_2}) в связи с плавлением базальтов, гранитов и других пород и минералов при высоких и сверхвысоких давлениях. К наиболее важным относятся работы Бетчера и Уайли (Boettcher, Wyllie, 1967, 1968, 1969); Грина (Green, 1972); Хилла и Бетчера (Hill, Boettcher, 1970_{1,2}); Холловея и Бернема (Holloway, Burnham, 1972); Н.И. Хитарова, А.Б. Слуцкого, В.А. Пучина, Н.И. Ревина и И.А. Солдатова (1971); Куширо и др. (Kushiro et al., 1968); Ламберта и Уайли (Lambert, Wyllie, 1970); Татхилла (Tuthill, 1969); Мильхоллена (Millhollen, 1971); Уайли (Wyllie, 1971_{1,2}); Робертсона и Уайли (Robertson, Wyllie, 1971); Мерилла и Уайли (Merrill, Wyllie, 1972); Стерна и Уайли (Stern, Wyllie, 1972) и др.

Отметим также, что в ряде этих работ, связанных с растворимостью H_2O и CO_2 в расплавах, строгое регулирование фугитивностей указанных компонентов не предполагалось (например, опыты с «недостатком» воды), поэтому в них условия ОС с ВПК не были реализованы.

Как видно из обзора работ, уже накоплен достаточно обширный материал по экспериментальному изучению фазовых равновесий в открытых системах с независимым заданием фугитивностей (активностей) некоторых компонентов. Разработанные Д.С. Коржинским фундаментальные положения о равновесиях в ОС с ВПК находят прямое экспериментальное подтверждение. Однако в указанных выше сводках Даркена и Гарри, Муана, Нафцигера, Ульмера и Уормана, Сато и Хюбнера режим компонентов в системах не обсуждается. В нашей работе делается первая попытка критически оценить применявшиеся методики и рассмотреть необходимые и достаточные условия экспериментального моделирования ОС с ВПК.

ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ УСТАНОВОК ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С БУФЕРНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ

Рассмотрим главные особенности экспериментального моделирования открытых петрологических и геохимических систем с вполне подвижными компонентами (метаморфических и метасоматических систем). При разработке методик прямого экспериментального моделирования ОС с ВПК¹ за основу должны быть приняты следующие принципы.

1. Дать строгое термодинамическое обоснование конкретной модели ОС с ВПК с выделением всех независимых параметров, которые задаются экспериментально.

2. Разработать и применять такие технические устройства в установках высокого давления, которые позволяют физически полностью воспроизвести принятую модель.

3. Определить зависимость перехода от концентраций (мольных долей) компонентов, которые задаются экспериментально, к фугитивностям или активностям этих компонентов в системе, что позволяет делать прогнозные расчеты на основании экспериментальных данных.

Что касается общего термодинамического обоснования ОС с ВПК, то для этого, как уже отмечалось, необходимо и достаточно выдержать два условия (Д.С. Коржинский). Во-первых, в исследуемой гетерогенной системе одна часть независимых компонентов должна задаваться их массами (инертные компоненты, в отношении которых система является закрытой); другая часть компонентов должна задаваться их химическими потенциалами (вполне подвижные компоненты, в отношении которых система является открытой). Во-вторых,

¹ Прямое экспериментальное моделирование ОС с ВПК здесь противопоставляется расчетному на основании экспериментальных данных по фазовым равновесиям в закрытых системах.

исследуемая система должна иметь возможность обмениваться массами вполне подвижных компонентов с внешней средой.

Как известно, безупречное термодинамическое обоснование ОС с ВПК в теории Д. С. Коржинского не требует специального рассмотрения механизма того, как именно можно поставить систему в такие условия. Это видно и на примере равновесия реакции гидратации-дегидратации в условиях закрытой системы и ОС с ВПК. Однако такая проблема возникает при прямом экспериментальном моделировании этих систем.

При экспериментальном моделировании фазовых равновесий в ОС с ВПК необходимы буферные устройства (буферы). Их можно подразделить на «фиксированные» буферы («fixed buffers») и «скользящие» буферы («sliding scale buffers») (Barton, Skinner, 1967). Практически все эксперименты в ОС с ВПК проводятся по ампульной методике с применением фиксированных буферов. Возможность использования скользящих буферов доказана только в принципе (Shaw, 1967, Иванов, 1970; Жариков, Иванов, 1972), это сопряжено с большими техническими трудностями, вызванными, в первую очередь, загрязнением исследуемых систем.

Остановимся на принципиальном подходе к экспериментальному воплощению ОС с ВПК и на анализе уже существующих методик. В общем виде главная задача сводится: а) к выбору и реализации такой сложной закрытой системы, которая должна включать в качестве двух подсистем — исследуемую минеральную систему и внешнюю среду (буферную систему); б) к созданию условий, при которых исследуемая минеральная система должна находиться в безградиентной зоне по температуре и давлению; в) к отграничению исследуемой минеральной системы от буферной системы таким образом, чтобы они могли обмениваться между собой только вполне подвижными компонентами; г) к осуществлению в сложной системе стационарного режима, чтобы химические потенциалы этих вполне подвижных компонентов могли задаваться с помощью буферной системы (подсистемы); д) к реализации такой буферной системы, которая должна обладать достаточной буферной емкостью для проведения эксперимента.

Все эти требования могут быть выполнены, если общая сложная закрытая система будет поставлена в нужные стационарные условия посредством осуществления в ней таких процессов, как термодиффузия, осмос, термоосмос, термоэлектрические явления и др. (перепады температуры, давления химических потенциалов компонентов). Подобные явления позволяют подойти к регулированию «материальных потоков» между подсистемами в пределах общей закрытой системы. Термодинамика этих явлений с исчерпывающей полнотой разработана Льюисом и Рендалом (Lewis, Randall, 1961).

К сожалению, широкое использование указанных выше механизмов для экспериментального воспроизведения ОС с ВПК лимитируется необходимостью применения универсальных «скользящих» буферных устройств, которые еще фактически отсутствуют. Применяемые в настоящее время «фиксированные» буферы имеют ограниченную разрешающую способность. Однако если имеется достаточный набор таких буферов, то можно с успехом моделировать ОС с ВПК, как это было сделано, например, для реакций окисления-восстановления при заданной фугитивности кислорода.

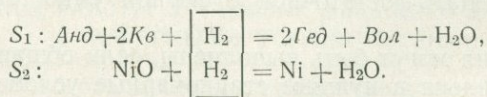
Рассмотрим в общем виде экспериментальное воплощение ОС с ВПК с применением методик с фиксированными буферами. По этим методикам выбранную сложную систему предварительно помещают в тонкостенную ампулу из драгоценного металла и герметизируют в ней, что защищает систему от загрязнений. Ампулу вводят в реактор высокого давления. Гидростатическое давление (P_s) осуществляют и регулируют с помощью сжатия в реакторе чистой воды или инертного газа. Тонкостенная ампула легко деформируется и поэтому без искажений передает давление на заключенную в ней систему. Температуру регулируют путем внешнего или внутреннего нагрева реактора.

Поскольку в применяющихся ампульных методиках общая сложная система находится в условиях изотермического поля, то главная задача сводится

к разработке приемов, позволяющих разделить эту систему на две подсистемы — исследуемую минеральную систему и буферную так, чтобы у них только один компонент (или часть) являлся общим. В конечном счете это сводится к реализации в ампуле двух параллельных реакций — исследуемой и буферной с указанным режимом компонентов. Стационарные условия достигаются тем, что буферная реакция (система) в течение всего опыта находится в режиме моновариантного равновесия. При заданных T и P_s буферная система фиксирует значение фугитивности (активности) общего компонента, которым она может обмениваться с исследуемой реакцией (системой). Поэтому исследуемая реакция протекает при фиксированном химическом потенциале этого компонента (или нескольких компонентов). Таким образом, исследуемая система обладает всеми признаками ОС с ВПК. Имея набор фиксированных буферов и наблюдая смещение исследуемой реакции в ту или иную сторону при каждом из заданных буферов («внешняя среда»), экспериментатор может установить положение линии реакции с двух сторон.

Попытаемся суммировать особенности всех известных методов с фиксированным буфером (рис. 2).

I. Ампульный метод Эйгстера с фиксированным кислородным буфером, который наиболее широко известен в практике геохимического эксперимента (см. рис. 2, I). Исследуемая система S_1 (твердая навеска) с водным флюидом F_1 отделена от буферной системы S_2 с флюидом F_2 платиновой «полупроницаемой мембраной». Общий компонент для S_1 и S_2 — водород, который проникает сквозь перегородку. Буферная система представлена моновариантной ассоциацией твердых фаз, которая поддерживает μ'_{H_2} в ходе опыта (при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$) на заданном уровне. Потенциал водорода в системе S_2 (внешняя среда) равен потенциалу его в исследуемой системе. Емкость буфера определяется массой S_2 . В качестве примера приведем исследование реакции разложения геденбергита (Ged) и волластонита (Vol) на андрадит (And) и кварц (Kv) в зависимости от T , P и f_{H_2} (f_{O_2}) в присутствии никель-бунзенитового буфера:



Здесь в пределах общей закрытой системы $S_1 + S_2$, благодаря присутствию платиновой мембраны, реакции S_1 и S_2 имеют только один общий вполне подвижный компонент — водород (обведен рамкой), потенциал которого фиксируется реакцией S_2 («внешняя среда»). Системы S_1 и S_2 могут свободно обмениваться между собой водородом, так как он проходит сквозь платину. Фугитивность кислорода рассчитывается по фугитивности водорода в системе $S_1 + S_2$. Эта методика необходима, если во флюиде хорошо растворим не только водород, но и другие компоненты исследуемой системы (инертность последних задается платиновой мембраной).

II. Ампульный метод с фиксированным твердым буфером и общим флюидом (см. рис. 2, II). Точно такой же принцип, что и в методе I, но отсутствует «полупроницаемая мембрана»: $F_1 = F_2$. Опытным путем установлено, что методика Эйгстера может быть с успехом применена и без мембраны, если в исследуемой реакции другие компоненты, кроме ВПК, не переходят в раствор (флюид). Метод может быть применен для любого типа реакций, в которых растворимостью инертных компонентов можно пренебречь или ее можно учесть. В данном случае $\mu_{ВПК}$ во флюиде поддерживается системой S_2 (твердая навеска). Обмен веществом ВПК между S_1 и S_2 осуществляется через флюид.

III. Ампульный метод с фиксированным газовым буфером (см. рис. 2, III). Применим для регулирования μ' только летучих компонентов. Исследуемая система находится в контакте с газовой смесью, которая включает два компонента: ВПК и буферный газ ($G_{буф}$), не реагирующий с системой S . Регулирование $\mu_{ВПК}$ проводится изменением мольной доли ВПК во флюиде ($F = X_{ВПК} +$

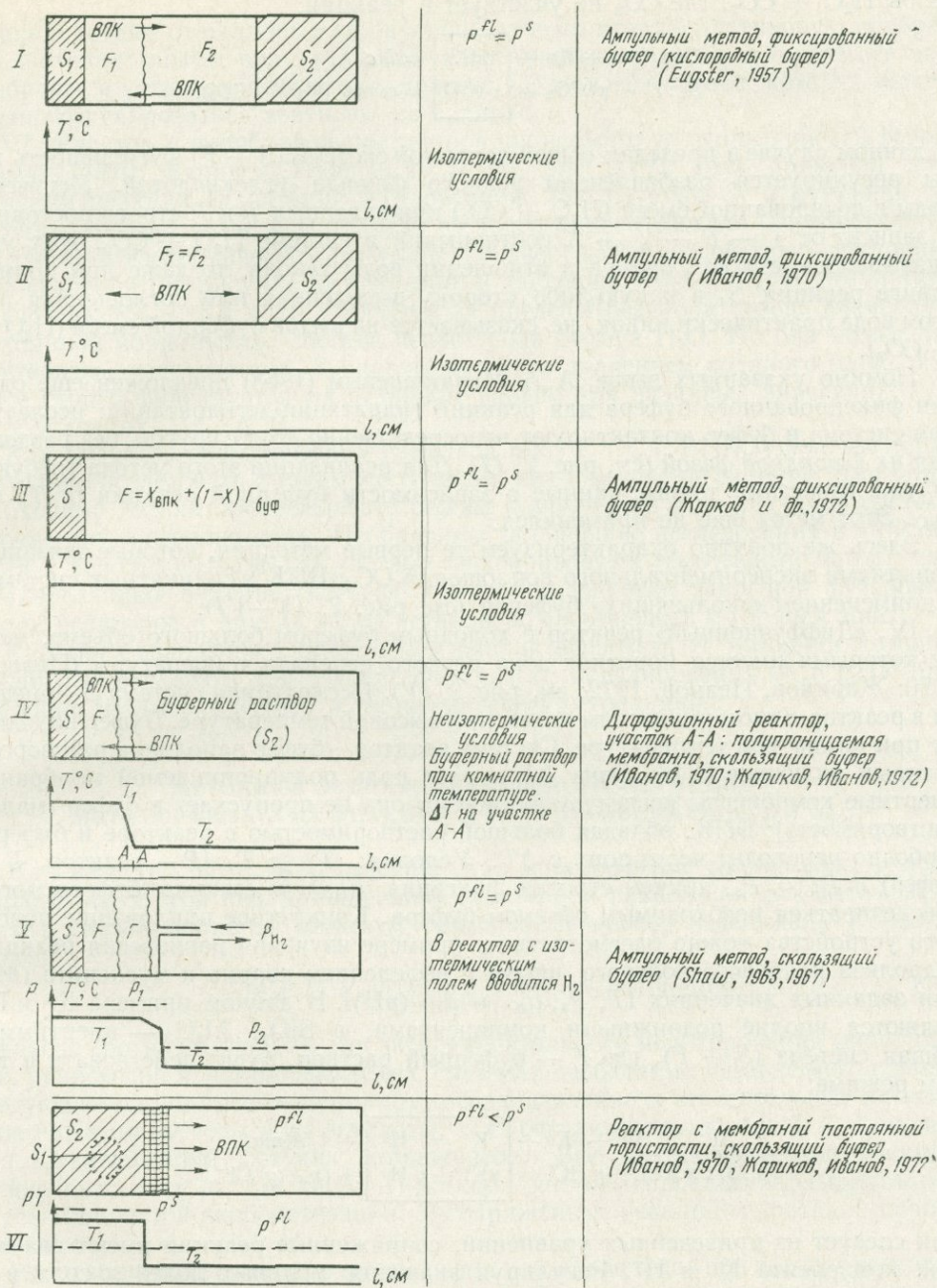
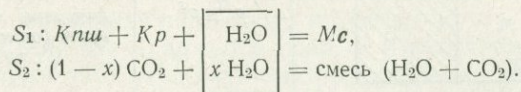


Рис. 2. Схематическое изображение принципов работы установок высокого давления с буферными устройствами. Пояснения в тексте

$+ (1 - x) \Gamma_{буф}$). Фиксация $\mu_{ВПК}$ и емкость буфера определяются соотношением между массой $X_{ВПК}$ во флюиде и его массой, которая может быть поглощена или выделена системой S (отношение второй к первой должно отвечать 1 : 100). Растворимость других компонентов исследуемой системы (реакции) S во флюиде мала, и ею можно пренебречь или ее учесть. Для примера приведем реакцию дегидратации мусковита ($Mс$) с образованием калиевого полевого шпата ($Kпш$), корунда ($Kр$) и свободной воды (H_2O) в зависимости от T , P и f_{H_2O} . В качестве буферной системы можно использовать смесь

газов $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, где CO_2 не участвует в реакции:

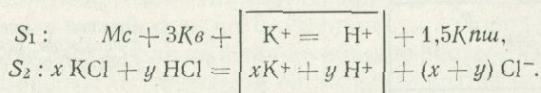


В данном случае в пределах общей закрытой системы ($S + F$) фугитивность воды регулируется разбавлением водного флюида углекислотой. Легучесть воды в дозированной смеси ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) при заданных T и P строго постоянна и зависит от $T - P - V - X$ соотношений в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Как уже указывалось, емкость буфера в отношении воды такова, то даже при полном сдвиге реакции S_1 в какую-либо сторону выделенная или поглощенная при этом вода практически никак не сказывается на $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ в буферной смеси ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

Помимо указанных выше, А. А. Маракушевым (1968) предложен еще один тип фиксированного буфера для реакций гидратации-дегидратации: исследуемая система и буфер контактируют непосредственно друг с другом, без разделения их флюидной фазой (см. рис. 2, II). Для реализации этого метода требуются уже известные точные данные о зависимости буферной реакции от T , P_s , $f_{\text{H}_2\text{O}}$. Этот метод еще не применялся.

Здесь же попутно охарактеризуем те первые методики, которые связаны с попытками экспериментального воплощения ОС с ВПК в силикатных системах с применением «скользящих» буферов (см. рис. 2, IV—VI).

IV. «Диффузионный» реактор с холодным буфером большого объема, между которыми имеется короткая зона резкого перепада температуры (Иванов, 1970; Жариков, Иванов, 1972; см. рис. 2, IV). Исследуемая система S помещена в реактор с изотермическим полем при высокой температуре. Буфер находится при комнатной температуре. Система реактор—буфер заполнена раствором, который включает ВПК. Зона ΔT играет роль полупроницаемой мембраны; инертные компоненты исследуемой системы она не пропускает в буфер (малая растворимость); ВПК, обладая большой растворимостью в реакторе и буфере, свободно переходит через зону с ΔT . Условия: $T_{\text{р}} > T_{\text{б}}$ (р — реактор, б — буфер) и $P_{\text{р}} = P_{\text{с}}$, причем строгая фиксация $\mu_{\text{ВПК}}$ и емкость буфера могут обеспечиваться необходимым объемом буфера. Конкретное приложение подобного устройства можно рассмотреть на примере изучения равновесия реакции гидролиза калиевого полевого шпата с выделением кварца и мусковита ($M\text{с}$) при заданных значениях $[T, P_s, a_{\text{K}^+}$ и a_{H^+} (рН)]. В данном примере K^+ и H^+ являются вполне подвижными компонентами, а SiO_2 , Al_2O_3 — инертными. Общая система ($S + F$), где F — буферный раствор, будет действовать в таком режиме:



Как следует из приведенных уравнений, сопряженные реакции имеют два общих компонента K^+ и H^+ . Регулируя значения молярных долей x соли и y кислоты в буферной системе S_2 , мы можем сдвигать равновесие реакции S_1 . Зона резкого перепада температуры между реактором и буфером не позволяет инертным компонентам SiO_2 и Al_2O_3 переходить в буфер, так как они обладают очень низкой растворимостью в галоидных растворах при комнатной температуре. В то же время системы S_1 и S_2 могут свободно обмениваться KCl , HCl , K^+ и H^+ , так как эти компоненты хорошо растворимы в пределах общей системы ($S + F$). Равновесные соотношения между последними в любой части общей системы контролируются термодиффузией.

V. Ампульный метод со скользящим кислородным буфером, специально разработанный Шоу (Shaw, 1963) для регулирования фугитивности кислорода (см. рис. 2, V). Исследуемая система с водным флюидом F находится в газовой бомбе F' (аргон, азот) и отделена от стенок реактора платиновой мембраной.

Водород подают от баллона в газовую бомбу через вторую платиновую мембрану. Условия опыта: поле реактора изотермическое, водород проходит две мембраны, и устанавливается один уровень f_{H_2} во всей системе, которая может плавно регулироваться вентилем на баллоне.

VI. Реактор с «мембраной постоянной пористости» со скользящим буфером (Иванов, 1970; Жариков, Иванов, 1972, см. рис. 2, VI). Был применен для изучения реакции гидратации-дегидратации. Исследуемая S_1 и буферная S_2 системы, которые разделены фольгой из драгоценного металла (негерметично), находятся в изотермическом реакторе и подвергаются воздействию всестороннего давления (на рисунке не показано) и давлению $P_{H_2O} < P_s$. В результате из системы ($S_1 + S_2$) вода удаляется за пределы реактора сквозь «мембрану постоянной пористости». Система играет роль буфера H_2O . Но она может отсутствовать, если система S_1 поддерживается давлением водяного пара, которое строго фиксируется на заданном уровне при заданных значениях T и P_s в условиях $P_{H_2O} < P_s$.

Как видно из схематических графиков рис. 2, ОС с ВПК можно экспериментально исследовать с таким же успехом, как и закрытые системы. Для этого необходимо только строго задавать режим компонентов в исследуемой системе и точно его контролировать. Необходимы дальнейшие исследования в этой области с использованием как частных фиксированных (ампульный метод), так и «скользящих» буферов, которые требуют разработки защитной футеровки стенок реакторов и других узлов установок, работающих в горячей зоне.

Учитывая изложенное, попытаемся охарактеризовать те методики, которые можно рекомендовать для экспериментального моделирования ОС с ВПК при изучении метаморфических и метасоматических реакций.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С РЕГУЛИРОВАНИЕМ μ_{H_2O} И μ_{CO_2}

Как известно (Д. С. Коржинский), при метаморфизме только вода и углекислота ведут себя вполне подвижно. Критерием равновесия для метаморфических систем является минимум термодинамического потенциала Коржинского:

$$G_m = f(T, P, \mu_{H_2O}, \mu_{CO_2}, m_i, \dots, m_e) = \min. \quad (17)$$

Согласно соотношению (17), для экспериментального моделирования минеральных равновесий в метаморфических системах необходимо независимо задавать следующие параметры: температуру, общее давление и относительные химические потенциалы воды и углекислоты, т. е. регулировать, кроме T и P , значения фугитивностей летучих компонентов. Все метаморфические реакции можно разделить на три типа: 1) реакции чистой гидратации-дегидратации; 2) реакции чистой карбонатизации; 3) сопряженные реакции гидратации-карбонатизации.

Из охарактеризованных в предыдущем разделе методов при экспериментальном исследовании минеральных равновесий в метаморфических системах могут быть с успехом применены: ампульный метод с фиксированным газовым буфером (метод III) и ампульный метод с фиксированным твердым буфером и общим флюидом (метод II). Первый из них разработан специально для регулирования фугитивностей только летучих компонентов. Рассмотрим далее технические детали применения этих буферов при изучении указанных выше трех типов метаморфических реакций.

1. Реакции чистой гидратации. Для задания f_{H_2O} в реакциях гидратации-дегидратации применим предложенный нами буфер III (Иванов, Гуревич, 1973; Иванов и др., 1973), который заключается в следующем (см. рис. 2, III и рис. 3). В золотую или серебряную ампулу (диаметр 5 мм, длина 50 мм, толщина стенки 0,2 мм) помещают: исследуемую систему (20—30 мг) и отмеренное количество дистиллированной воды (X_{H_2O}). Содержимое ампулы

замораживают в жидком азоте. После этого в ампулу намораживают жидкую углекислоту в количестве, превышающем заданное $(1 - x)_{\text{CO}_2}$. Затем ампулу перекрывают специальным зажимом, но не герметизируют и помещают на весы. Углекислота медленно испаряется, и при достижении заданного веса ампулу быстро герметизируют. Снаряженную ампулу (см. рис. 3) помещают в реактор, который затем вводят в режим опыта. По этой методике нами изучено равновесие реакции дегидратации мусковита с разложением его на калиевый полевой шпат, корунд и воду. В этой реакции отсутствуют твердые карбонаты, поэтому углекислоту использовали в качестве газового буфера. Как видно из рис. 3, в этой методике отсутствует полупроницаемая мембрана, разграничивающая исследуемую (твердая навеска) и буферную (флюид $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)

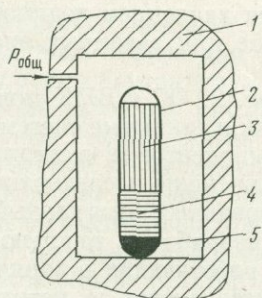


Рис. 3. Устройство с фиксированным газовым буфером по методу III (см. рис. 2), охлажденное в жидком азоте

1 — тело реактора; 2 — золотая (серебряная) ампула; 3 — замороженная углекислота (буфер); 4 — вода; 5 — исследуемая навеска

системы. Без нее здесь можно обойтись, так как растворимость компонентов K_2O , Al_2O_3 и SiO_2 во флюиде невелика и в первом приближении ею можно пренебречь. Специальные опыты показали, что эти компоненты, растворенные во флюиде, понижают равновесие реакции (при $P = 1$ кбар) по температуре не более чем на 10° , что приближается к точности опытов. Необходимую буферную емкость флюида выдерживают таким образом, что выделяемая и поглощаемая вода в ходе указанной выше реакции составляет менее 0,01 от воды в буферной системе. В условиях большого избытка H_2O во флюиде при заданных значениях T и P относительный химический потенциал воды в ходе опыта остается постоянным ($f_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$).

Результаты изучения равновесия реакции $\text{Mc} = \text{Kms} + \text{Kp} + \text{H}_2\text{O}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - x)_{\text{CO}_2} = 0,5$ в интервале давлений 1—5 кбар представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, понижение $f_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе приводит к смещению равновесия реакции по температуре в среднем на 50° . В свою очередь, результаты экспериментов (см. рис. 4) позволяют рассчитать $f_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ на моновариантной кривой выше 1 кбар, где эти данные полностью отсутствуют. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Расчеты проводили

Таблица 1

Значения $f_{\text{H}_2\text{O}}$ на моновариантной кривой (см. рис. 4), рассчитанные по уравнению (18)

$P_{\text{общ}}, \text{ бар}$	$T, ^\circ\text{C}$	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	
		при $X_{\text{H}_2\text{O}}=1$ (чистая вода)	при $X_{\text{H}_2\text{O}}=0,5$ в смеси ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)
1000	540	550	290
2000	580	1020	575
3000	610	1640	940
4000	635	2460	1400
5000	650	3480	1810

по уточненному уравнению (15):

$$\ln f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВПК}} = \frac{-(\Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s^I)}{RT} = \lg f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ВПК}} = \frac{\Delta V_s (P_s^{\text{II}} - P_s^I) + (G_{P_s^{\text{II}}}^{\text{II}} - G_{P_{\text{O}}}^{\text{I}})_{\text{H}_2\text{O}}}{4,576 \cdot T}, \quad (18)$$

где ΔV_s — изменение объема твердых фаз в реакции; P_s^{II} и P_s^I — значения общего давления при одной температуре соответственно на кривой $T - P$ равновесия реакции в чистой воде и на экспериментальной кривой (во флюиде $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$); $(G_{P_s^{\text{II}}}^{\text{II}} - G_{P_{\text{O}}}^{\text{I}})_{\text{H}_2\text{O}}$ — свободная энергия Гиббса для чистой воды при переходе от 1 до P_2 бар. Вывод формулы (18) приведен в работе И. П. Иванова и др. (1973).

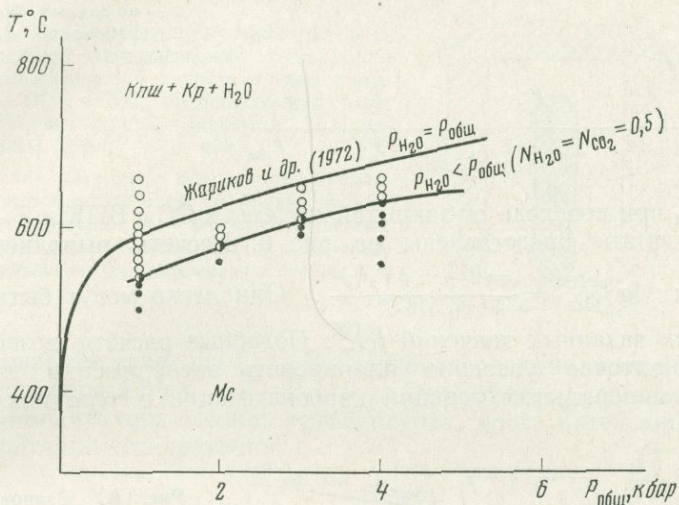


Рис. 4. Равновесие реакции $\text{Mc} = \text{Кпш} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$. В качестве буферного газа использована углекислота

С другой стороны, для проверки собственных экспериментов (см. рис. 4) мы рассчитали равновесие реакции $\text{Mc} = \text{Кпш} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$ (с участием флюидной фазы $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) при $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ в интервале давлений до 1400 бар. Существуют литературные данные по фугитивности воды в системе $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. До 500 бар были использованы данные Гринвуда (Greenwood, 1957₁) по сжимаемости системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, для интервала 400—1400 бар — данные Б. Н. Рыженко и С. Д. Малинина (1971).

Результаты представлены на диаграмме рис. 5. Из этой диаграммы следует, что наши данные хорошо согласуются с данными Гринвуда и несколько хуже — с данными Б. Н. Рыженко и С. Д. Малинина (в области давлений ниже 1000 бар). Как видно из представленных графиков, опыты по минеральным равновесиям в ОС с ВПК могут быть также использованы для предварительного изучения $T - P - V - X$ соотношений во флюидных системах при высоких температурах и давлениях, где прямые эксперименты (по сжимаемости флюидов) весьма трудоемки.

2. Реакции чистой карбонатизации. Рассмотренная методика с флюидом $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (см. рис. 3) может быть с успехом применена для изучения реакций чистой карбонатизации, в которых не образуются гидратированные твердые фазы. В качестве примера приведем экспериментально изученную К. И. Шмуловичем (1973) кривую равновесия реакции: доломит (Дол)-кальцит (Ка) + периклаз (Пе) + CO_2 в закрытой системе. Если принять в качестве буферной смеси флюид $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и с помощью $X_{\text{H}_2\text{O}}$ фугитивность углекислоты в ампуле поддерживать постоянной (см. рис. 3), например равной 210 бар, то можно рассчитать смещение равновесия реакции $\text{Дол} = \text{Ка} +$

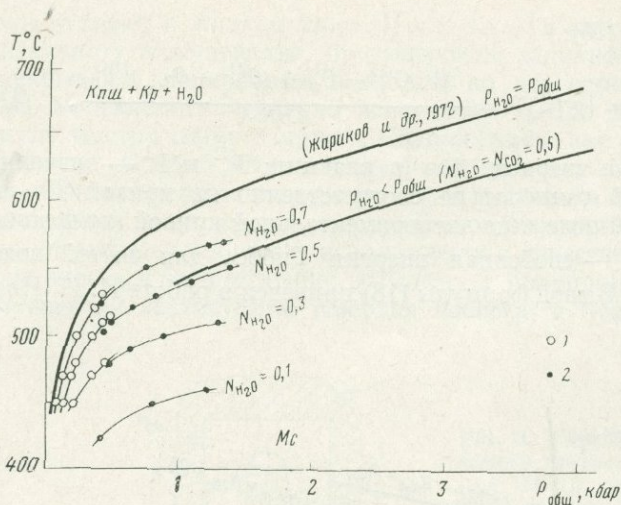


Рис. 5. Сопоставление наших экспериментальных данных с расчетными

1 — кривые равновесия реакции $Mc = Kпш + Kр + H_2O$, рассчитанные для разной мольной доли H_2O во флюиде $H_2O + CO_2$ по данным Гринвуда (Greenwood, 1967); 2 — по данным Б. Н. Рыженко и С. Д. Малинина (1971)

+ $Pe + CO_2$ при переходе от закрытой системы к ОС с ВПК в $T - P$ координатах. Результаты представлены на рис. 6. Расчеты выполнены по уравнению (15):

$$\lg f_{CO_2}^{ВПК} = \frac{-(G_T^0 + \Delta V_s P_s)}{4,576 \cdot T}$$

Они легко могут быть выполнены и для других заданных значений $f_{CO_2}^{ВПК}$. Подобные расчеты позволяют исследователю достаточно уверенно планировать эксперименты при изучении конкретных минеральных реакций карбонатизации в условиях ОС с ВПК.

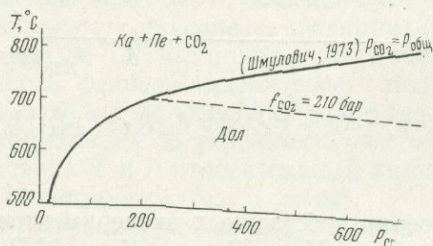


Рис. 6. Равновесие реакции $Дол = Ka + Pe + CO_2$ при $P_{CO_2} = P_{общ}$ (сплошная кривая) и при $f_{CO_2} = 210$ бар (пунктирная линия)

3. Сопряженные реакции гидратации-карбонатизации. Эта же методика может быть использована и при изучении сопряженных реакций гидратации-карбонатизации, но для реализации условий ОС с ВПК флюид ($H_2O + CO_2$) должен разбавляться третьим буферным газом, который не принимает участия в реакциях типа $A + H_2O = B + CO_2$. Такая экспериментальная методика еще не осуществлена на практике. Здесь главная трудность заключается во введении в ампулу третьего (буферного) газа. С нашей точки зрения, для экспериментов будет иметь значение метод, показанный на рис. 2, III, при котором вода, углекислота и буферный «инертный» газ вводят намораживанием в ампулу с исследуемой системой (рис. 7).

Для дальнейшей разработки техники с фиксированными буферами, как уже отмечалось, может быть применен принцип регулирования f_{H_2O} в реакциях гидратации-дегидратации с твердофазовым буфером, предложенный А. А. Маракушевым (1968). Технологическая схема показана на рис. 8. В ампулу, предохраняющую систему от стенок реактора, закладывают: 1) буферную моновариантную ассоциацию твердых фаз, которые реагируют по реакциям: $A + B = C + D + H_2O$; 2) исследуемую систему, которая имеет с буферной системой только один общий компонент (воду). Ампулу герметизируют, в результате в ампуле отсекается закрытая система с заданным количеством воды (в гидратированных фазах), общее давление задается как обычно. При заданных T и P_s буферная реакция, имеющая большую емкость, устанавливает в ам-

Рис. 7. Устройство с фиксированным твердым буфером и общим флюидом по методу II (см. рис. 2)

1 — тело реактора; 2 — золотая (серебряная) ампула; 3 — перегородка; 4 — буферная система; 5 — исследуемая система S. Вода и углекислота намораживаются в свободную полость ампулы

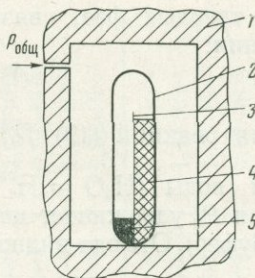
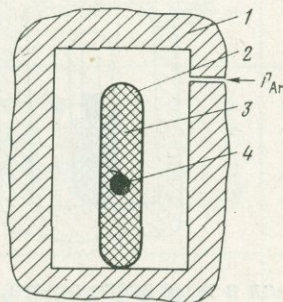


Рис. 8. Схема буферного устройства (фиксированный твердофазовый буфер) для изучения реакции гидратации-дегидратации — ОС с ВПК, представленная нами по принципу, предложенному А. А. Маракушевым (1968)

1 — тело реактора; 2 — золотая ампула; 3 — твердофазовый буфер в режиме моновариантной реакции; 4 — исследуемая система, обернутая фольгой из платины (не герметично) или равномерно распределенная в буфере



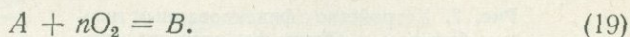
пуле фиксированное значение $f_{\text{H}_2\text{O}}$. Исследуемая реакция протекает при трех фиксированных параметрах — T , P и $f_{\text{H}_2\text{O}}$. Эта методика, по-видимому, целесообразно применить при высоких температурах, когда интенсивно протекают реакции гидратации-дегидратации.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ С РЕГУЛИРОВАНИЕМ $\mu_{\text{O}_2}(\mu_{\text{H}_2})$

Рассмотрим проблему экспериментального исследования реакций окисления-восстановления с регулированием фугитивности кислорода в системе. Эти равновесия могут быть как метасоматическими, так и магматическими. Кроме того, режим водорода (кислорода) имеет весьма важное значение при исследовании проблем верхней мантии. Это, в первую очередь, касается всех реакций с участием железа, которое в зависимости от f_{O_2} может находиться в закислой и в окисной форме. Как уже указывалось, методика экспериментального изучения подобных реакций освоена наиболее полно.

Рассмотрим методику Эйгстера с фиксированным кислородным буфером, а также кратко остановимся на методике Шоу со скользящим буфером. Схема ампульного метода Эйгстера показана на рис. 2, 1. Технологическая схема устройства представлена на рис. 9. В реактор (1) помещают двойную ампулу с исследуемой и буферной системами. Во внешнюю золотую тонкостенную ампулу (2) (диаметр 5—7 мм, длина 40—50 мм, толщина стенки 0,2 мм) помещают буферную систему (5) с водой и исследуемую систему с водой (4) в малой платиновой ампуле или ампуле из серебро-палладиевого сплава (3) (диаметр 3—4 мм, длина 20—30 мм, толщина стенки 0,1—0,2 мм). Обе ампулы герметизируют. Задача внешней ампулы — изолировать обе системы от влияния стенок реактора, а внутренней ампулы — изолировать исследуемую систему от буферной и выполнять роль полупроницаемой мембраны для ВПК. Гидростатическое давление в реакторе может задаваться или водяным паром, или инертным газом. Поскольку ампулы тонкостенные и могут свободно деформироваться, то в них давление строго соответствует давлению в реакторе. Температурное поле в ампулах также строго отвечает температурному полю в реакторе. Последнее должно быть безградиентным. Буферная система представляет

собой пару твердых фаз, связанную моновариантной реакцией окисления-восстановления:



При этом для реакции (19) $f_{O_2}^{0.5} = \frac{f_{H_2O} \cdot K}{f_{H_2}}$, где K — константа термической диссоциации воды ($H_2O = H_2^{г\text{аз}} + 0,5O_2^{г\text{аз}}$). Реакция (19) в ходе опыта при заданных T и P_s удерживает на постоянном уровне f_{O_2} («фиксированный кислородный» буфер). Отсюда видно, что моновариантная пара фаз A и B должна

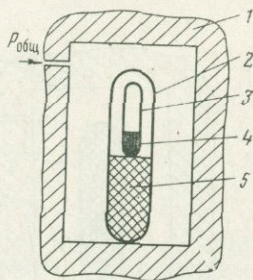


Рис. 9. Устройство с фиксированным кислородным буфером по Эйгстеру (метод I, см. рис. 2)

1 — тело реактора; 2 — золотая ампула; 3 — платиновая ампула; 4 — исследуемая система S_1 ; 5 — буферная система S_2

сохраняться в ходе всего опыта, т. е. буферная реакция (19) не должна пройти до конца. Исходя из этого требования, выбирается масса фаз A и B для каждого конкретного случая. Для регулирования f_{O_2} в широких пределах должен иметься набор таких буферов.

В исследуемой навеске, имеющей малую массу по сравнению с буфером, реакция полностью определяется тремя параметрами: T , P и f_{O_2} в системе, так как платиновая ампула проницаема для водорода.

Ниже приведены рассчитанные нами табл. 2 и графики (рис. 10, I — IV) в координатах $f_{O_2} - T$ для буферных реакций, которые используются при изучении реакции с контролем f_{O_2} . Значения летучести кислорода рассчитаны для температурного интервала 298—1300° K (через 200°) при давлениях 1, 1000, 5000 и 10 000 бар по термохимическим константам веществ, заимствованным из работы Роби и Волдбаума (Robie, Waldbaum, 1968). Расчетная формула такая же, как и в соотношениях (12) — (16). Для стандартных условий свободная энергия реакции (19) равна:

$$\Delta G_T^0 = \mu_B - \mu_A - n\mu_{O_2}^0.$$

Общее выражение свободной энергии этой реакции таково:

$$\Delta G_m = (\mu_B + V_B P_s) - (\mu_A + V_A P_s) - (n\mu_{O_2}^0 + nRT \ln f_{O_2}^{БПК}).$$

Вычитая из второго выражения первое, получим:

$$\Delta G_m - \Delta G_T^0 = \Delta V_s P_s - nRT \ln f_{O_2}^{БПК}.$$

В положении равновесия $\Delta G_m = 0$.

Отсюда:

$$nRT \ln f_{O_2}^{БПК} = \Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s = n \cdot 4,576T \lg f_{O_2}^{БПК},$$

$$\lg f_{O_2}^{БПК} = \frac{\Delta G_T^0 + \Delta V_s P_s}{n \cdot 4,576 \cdot T (^{\circ}K)}. \quad (20)$$

Хюбнер приводит эмпирические уравнения для буферных кривых ($\ln f_{O_2} - P, T, ^{\circ}K$), которые практически очень незначительно отличаются от рассчитанных нами. Данные Хюбнера приведены в табл. 3. Номера реакций в табл. 2 и 3 совпадают.

Мы не приводим здесь примеры экспериментального изучения минеральных равновесий с использованием фиксированных кислородных буферов, поскольку уже опубликовано много таких работ (см. обзор литературы).

Таблица 2

Значения f_{O_2} для буферных реакций, рассчитанные по соотношению (20)

№ пп	Буферные реакции	Давление, бар	Температура, °К					
			298	500	700	900	1100	1300
1	$Ni + 0,5 O_2 = NiO$	1	$6,76 \cdot 10^{-75}$	$5,02 \cdot 10^{-41}$	$7,08 \cdot 10^{-27}$	$4,79 \cdot 10^{-19}$	$4,37 \cdot 10^{-14}$	$1,15 \cdot 10^{-10}$
		1000	$9,55 \cdot 10^{-75}$	$5,25 \cdot 10^{-41}$	$8,32 \cdot 10^{-27}$	$5,37 \cdot 10^{-19}$	$4,79 \cdot 10^{-14}$	$1,26 \cdot 10^{-10}$
		5000	$3,98 \cdot 10^{-74}$	$1,45 \cdot 10^{-40}$	$1,51 \cdot 10^{-26}$	$8,51 \cdot 10^{-19}$	$7,08 \cdot 10^{-14}$	$1,74 \cdot 10^{-10}$
		10 000	$1,35 \cdot 10^{-72}$	$1,18 \cdot 10^{-39}$	$6,76 \cdot 10^{-26}$	$2,75 \cdot 10^{-18}$	$1,82 \cdot 10^{-13}$	$3,89 \cdot 10^{-10}$
2	$Fe + 0,5 O_2 = FeO$	1	$7,08 \cdot 10^{-89}$	$1,82 \cdot 10^{-50}$	$2,19 \cdot 10^{-34}$	$1,78 \cdot 10^{-25}$	$8,51 \cdot 10^{-20}$	$7,59 \cdot 10^{-15}$
		1000	$1,05 \cdot 10^{-88}$	$2,29 \cdot 10^{-50}$	$2,63 \cdot 10^{-34}$	$1,99 \cdot 10^{-25}$	$9,55 \cdot 10^{-20}$	$8,32 \cdot 10^{-15}$
		5000	$5,13 \cdot 10^{-88}$	$5,89 \cdot 10^{-50}$	$5,13 \cdot 10^{-34}$	$3,39 \cdot 10^{-25}$	$1,45 \cdot 10^{-19}$	$1,20 \cdot 10^{-15}$
		10 000	$3,71 \cdot 10^{-87}$	$1,29 \cdot 10^{-49}$	$1,17 \cdot 10^{-33}$	$6,61 \cdot 10^{-25}$	$2,45 \cdot 10^{-19}$	$1,86 \cdot 10^{-15}$
3	$3 Fe + 3 O_2 = Fe_3O_4$	1	$8,51 \cdot 10^{-90}$	$2,51 \cdot 10^{-50}$	$8,71 \cdot 10^{-34}$	$1,07 \cdot 10^{-24}$	$6,03 \cdot 10^{-19}$	$5,89 \cdot 10^{-15}$
		1000	$1,17 \cdot 10^{-89}$	$3,31 \cdot 10^{-50}$	$1,06 \cdot 10^{-33}$	$1,23 \cdot 10^{-24}$	$6,76 \cdot 10^{-19}$	$6,61 \cdot 10^{-15}$
		5000	$7,59 \cdot 10^{-89}$	$1,02 \cdot 10^{-49}$	$2,34 \cdot 10^{-33}$	$2,29 \cdot 10^{-24}$	$1,12 \cdot 10^{-18}$	$1,02 \cdot 10^{-14}$
		10 000	$7,94 \cdot 10^{-88}$	$4,07 \cdot 10^{-49}$	$6,31 \cdot 10^{-33}$	$5,01 \cdot 10^{-24}$	$2,14 \cdot 10^{-18}$	$1,74 \cdot 10^{-14}$
4	$3 FeO + 0,5 O_2 = Fe_3O_4$	1	$8,13 \cdot 10^{-93}$	$6,31 \cdot 10^{-50}$	$5,25 \cdot 10^{-32}$	$2,29 \cdot 10^{-22}$	$2,09 \cdot 10^{-16}$	$2,75 \cdot 10^{-12}$
		1000	$1,62 \cdot 10^{-92}$	$1,07 \cdot 10^{-49}$	$7,08 \cdot 10^{-32}$	$6,63 \cdot 10^{-22}$	$2,51 \cdot 10^{-16}$	$3,24 \cdot 10^{-12}$
		5000	$2,62 \cdot 10^{-91}$	$4,79 \cdot 10^{-49}$	$2,24 \cdot 10^{-31}$	$7,08 \cdot 10^{-22}$	$5,37 \cdot 10^{-16}$	$6,03 \cdot 10^{-12}$
		10 000	$7,59 \cdot 10^{-90}$	$2,69 \cdot 10^{-47}$	$9,77 \cdot 10^{-31}$	$2,24 \cdot 10^{-21}$	$1,35 \cdot 10^{-15}$	$1,32 \cdot 10^{-11}$
5	$2 Fe_3O_4 + 0,5 O_2 = 3 Fe_2O_3$	1	$1,18 \cdot 10^{-69}$	$8,51 \cdot 10^{-33}$	$1,82 \cdot 10^{-21}$	$2,75 \cdot 10^{-13}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$
		1000	$1,38 \cdot 10^{-69}$	$9,33 \cdot 10^{-33}$	$1,91 \cdot 10^{-21}$	$2,88 \cdot 10^{-13}$	$4,47 \cdot 10^{-8}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$
		5000	$2,51 \cdot 10^{-69}$	$1,32 \cdot 10^{-35}$	$2,46 \cdot 10^{-21}$	$3,55 \cdot 10^{-13}$	$5,25 \cdot 10^{-8}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$
		10 000	$5,25 \cdot 10^{-69}$	$2,04 \cdot 10^{-35}$	$3,39 \cdot 10^{-21}$	$4,47 \cdot 10^{-13}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$
6	$2 Fe + SiO_2 + O_2 = Fe_2SiO_4$	1	$2,09 \cdot 10^{-92}$	$3,31 \cdot 10^{-52}$	$2,40 \cdot 10^{-35}$	$5,50 \cdot 10^{-26}$	$5,50 \cdot 10^{-20}$	$7,94 \cdot 10^{-16}$
		1000	$3,02 \cdot 10^{-92}$	$4,07 \cdot 10^{-52}$	$2,82 \cdot 10^{-35}$	$6,31 \cdot 10^{-26}$	$6,03 \cdot 10^{-20}$	$8,51 \cdot 10^{-16}$
		5000	$1,41 \cdot 10^{-91}$	$1,02 \cdot 10^{-51}$	$5,50 \cdot 10^{-35}$	$1,05 \cdot 10^{-25}$	$9,12 \cdot 10^{-20}$	$1,15 \cdot 10^{-15}$
		10 000	$9,55 \cdot 10^{-91}$	$3,24 \cdot 10^{-51}$	$1,23 \cdot 10^{-31}$	$1,99 \cdot 10^{-25}$	$1,55 \cdot 10^{-19}$	$1,91 \cdot 10^{-15}$

Таблица 2 (окончание)

№ пп	Буферные реакции	Давление, бар	Температура, °К					
			298	500	700	900	1100	1300
7	$3 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2$	1	$3,24 \cdot 10^{-82}$	$1,10 \cdot 10^{-84}$	$3,98 \cdot 10^{-29}$	$7,41 \cdot 10^{-21}$	$7,94 \cdot 10^{-16}$	$2,51 \cdot 10^{-12}$
		1000	$6,61 \cdot 10^{-82}$	$1,66 \cdot 10^{-84}$	$5,50 \cdot 10^{-29}$	$9,33 \cdot 10^{-21}$	$9,77 \cdot 10^{-16}$	$2,95 \cdot 10^{-12}$
		5000	$1,20 \cdot 10^{-80}$	$9,33 \cdot 10^{-84}$	$1,86 \cdot 10^{-28}$	$2,46 \cdot 10^{-20}$	$2,14 \cdot 10^{-15}$	$5,75 \cdot 10^{-12}$
		10000	$4,37 \cdot 10^{-79}$	$7,94 \cdot 10^{-83}$	$8,71 \cdot 10^{-28}$	$8,43 \cdot 10^{-20}$	$5,62 \cdot 10^{-15}$	$1,29 \cdot 10^{-11}$
8	$3 \text{MnO} + 0,5 \text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4$	1	$2,04 \cdot 10^{-68}$	$1,10 \cdot 10^{-35}$	$6,76 \cdot 10^{-22}$	$2,75 \cdot 10^{-14}$	$1,82 \cdot 10^{-9}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$
		1000	$3,63 \cdot 10^{-68}$	$1,55 \cdot 10^{-35}$	$8,71 \cdot 10^{-22}$	$3,39 \cdot 10^{-14}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$4,47 \cdot 10^{-6}$
		5000	$3,89 \cdot 10^{-67}$	$6,31 \cdot 10^{-35}$	$2,34 \cdot 10^{-21}$	$7,41 \cdot 10^{-14}$	$4,07 \cdot 10^{-9}$	$7,76 \cdot 10^{-6}$
		10000	$7,24 \cdot 10^{-66}$	$3,36 \cdot 10^{-34}$	$8,32 \cdot 10^{-21}$	$1,95 \cdot 10^{-13}$	$9,12 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$
9	$2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + 0,5 \text{O}_2 = 3 \text{Mn}_2\text{O}_3$	1	$1,23 \cdot 10^{-26}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$	$7,08 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$9,77 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-1}$
		1000	$1,26 \cdot 10^{-26}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$	$7,08 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$	$9,75 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-1}$
		5000	$1,38 \cdot 10^{-26}$	$1,07 \cdot 10^{-12}$	$7,24 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$9,95 \cdot 10^{-2}$	$2,60 \cdot 10^{-1}$
		10000	$1,51 \cdot 10^{-26}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$	$7,59 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$9,91 \cdot 10^{-1}$	$2,67 \cdot 10^{-1}$
10	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{O}_2 = 2 \text{MnO}_2$	1	$3,47 \cdot 10^{-19}$	$3,14 \cdot 10^{-7}$	$3,17 \cdot 10^{-2}$	$8,56 \cdot 10^{-2}$		
		1000	$3,98 \cdot 10^{-19}$	$3,47 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$		
		5000	$7,24 \cdot 10^{-19}$	$4,90 \cdot 10^{-7}$	$4,73 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$		
11	$2\text{Cu} + 0,5 \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	1	$4,32 \cdot 10^{-52}$	$3,08 \cdot 10^{-28}$	$2,65 \cdot 10^{-18}$	$8,05 \cdot 10^{-13}$	$2,28 \cdot 10^{-9}$	
		1000	$9,08 \cdot 10^{-52}$	$4,78 \cdot 10^{-28}$	$3,63 \cdot 10^{-18}$	$1,03 \cdot 10^{-12}$	$2,79 \cdot 10^{-9}$	
		5000	$1,77 \cdot 10^{-50}$	$2,81 \cdot 10^{-27}$	$1,29 \cdot 10^{-17}$	$2,75 \cdot 10^{-12}$	$6,22 \cdot 10^{-9}$	
		10000	$7,28 \cdot 10^{-49}$	$2,58 \cdot 10^{-26}$	$6,27 \cdot 10^{-17}$	$9,42 \cdot 10^{-12}$	$1,70 \cdot 10^{-9}$	
12	$\text{Mn} + 0,5 \text{O}_2 = \text{MnO}$	1	$6,49 \cdot 10^{-128}$	$2,06 \cdot 10^{-73}$	$1,74 \cdot 10^{-50}$	$9,33 \cdot 10^{-38}$	$1,26 \cdot 10^{-29}$	$5,53 \cdot 10^{-24}$
		1000	$1,04 \cdot 10^{-127}$	$2,72 \cdot 10^{-73}$	$2,13 \cdot 10^{-50}$	$1,10 \cdot 10^{-37}$	$1,44 \cdot 10^{-29}$	$6,17 \cdot 10^{-24}$
		5000	$6,92 \cdot 10^{-127}$	$8,41 \cdot 10^{-73}$	$4,79 \cdot 10^{-50}$	$2,05 \cdot 10^{-37}$	$2,40 \cdot 10^{-29}$	$9,55 \cdot 10^{-24}$
		10000	$7,33 \cdot 10^{-126}$	$3,47 \cdot 10^{-72}$	$1,30 \cdot 10^{-49}$	$4,49 \cdot 10^{-37}$	$4,55 \cdot 10^{-29}$	$1,64 \cdot 10^{-23}$
13	$\text{Cu} + 0,5 \text{O}_2 = \text{CuO}$	1	$1,86 \cdot 10^{-45}$	$1,58 \cdot 10^{-23}$	$2,24 \cdot 10^{-14}$	$2,34 \cdot 10^{-9}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$	
		1000	$2,82 \cdot 10^{-45}$	$2,02 \cdot 10^{-23}$	$2,67 \cdot 10^{-14}$	$2,72 \cdot 10^{-9}$	$3,71 \cdot 10^{-6}$	
		5000	$1,46 \cdot 10^{-44}$	$5,41 \cdot 10^{-23}$	$6,38 \cdot 10^{-14}$	$4,69 \cdot 10^{-9}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$	
		10000	$1,15 \cdot 10^{-43}$	$1,84 \cdot 10^{-22}$	$1,29 \cdot 10^{-13}$	$9,27 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	
14	$\text{Ba} + 0,5 \text{O}_2 = \text{BaO}$	1	$2,58 \cdot 10^{-194}$	$5,37 \cdot 10^{-112}$	$2,26 \cdot 10^{-77}$	$3,55 \cdot 10^{-58}$	$6,95 \cdot 10^{-46}$	$2,40 \cdot 10^{-37}$
		1000	$9,31 \cdot 10^{-195}$	$2,93 \cdot 10^{-112}$	$1,47 \cdot 10^{-77}$	$2,53 \cdot 10^{-58}$	$5,27 \cdot 10^{-46}$	$1,90 \cdot 10^{-37}$
		5000	$1,58 \cdot 10^{-186}$	$2,60 \cdot 10^{-113}$	$2,59 \cdot 10^{-78}$	$6,59 \cdot 10^{-59}$	$1,75 \cdot 10^{-46}$	$7,50 \cdot 10^{-38}$
		10000	$9,91 \cdot 10^{-199}$	$1,26 \cdot 10^{-114}$	$3,12 \cdot 10^{-79}$	$1,23 \cdot 10^{-59}$	$4,43 \cdot 10^{-47}$	$2,34 \cdot 10^{-38}$

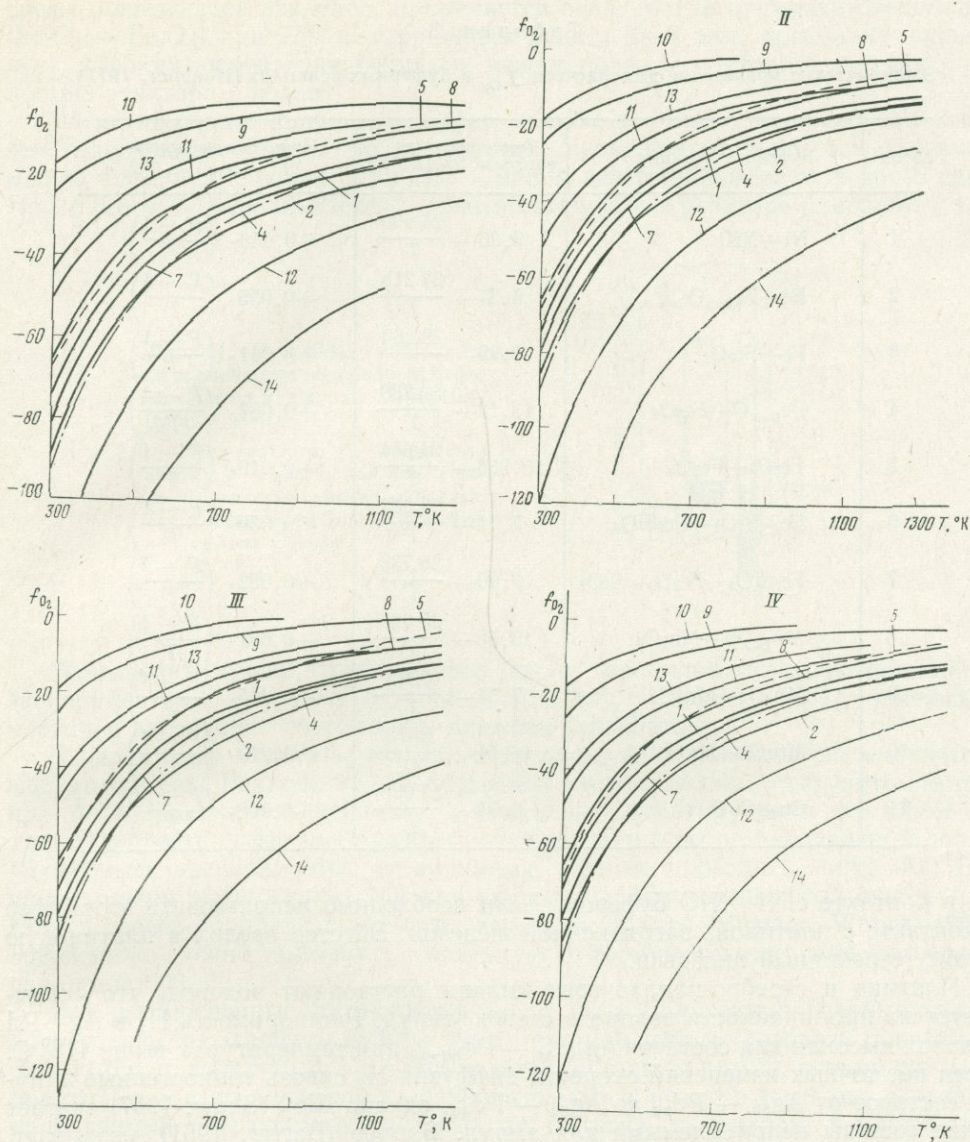


Рис. 10. Буферные реакции в координатах f_{O_2} — T реакций окисления-восстановления (номера реакций см. в табл. 2)

I — $P = 1$ бар; II — $P = 1000$ бар; III — $P = 5000$ бар; IV — $P = 10000$ бар

Ампульная методика Эйгстера уже достаточно хорошо апробирована в опытах. Поэтому имеются конкретные данные относительно поведения материала ампул в опытах, ограничений в применении этих материалов и стабильности их работы в ходе опыта. Так, серебро-палладиевые ампулы (Ag_xPd_{1-x}) образуют сплавы с никелем. Поэтому применение Ni—NiO буфера с серебропалладиевыми ампулами противопоказано. Некоторые сернистые газы разрушают эти ампулы. При использовании платиновых и золотых ампул следует иметь в виду, что железо растворяется в платине и золоте, особенно при низких значениях f_{O_2} . Этот фактор настолько серьезен, что можно внести существенную ошибку в результаты опыта. Серебро-палладиевые сплавы (в опытах применяются сплавы от $Ag_{80} — Pd_{40}$ до $Ag_{80} — Pd_{20}$) также растворяют железо, но слабее, чем платина и золото. Эти сплавы, насыщенные железом, непригод-

Таблица 3

Эмпирические уравнения для расчета f_{O_2} в буферных реакциях (Huebner, 1971)

№ пп	Буферная реакция	Температурная зависимость (T , °К)	Поправка на давление ($P_{атм}$; T , °К)
1	Ni—NiO	$9,36 - \frac{24\,930}{T}$	$+0,046 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
2	Fe—Fe _{1-x} O	$6,57 - \frac{27\,215}{T}$	$+0,055 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
3	Fe—Fe ₃ O ₄	$8,99 - \frac{29\,260}{T}$	$+0,061 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
4	Fe _{1-x} O—Fe ₃ O ₄	$13,12 - \frac{32\,730}{T}$	$+0,083 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
5	Fe ₃ O ₄ —Fe ₂ O ₃	$13,966 - \frac{24\,634}{T}$	$+0,019 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
6	Fe—SiO ₂ —Fe ₂ SiO ₄	$7,51 - \frac{29\,382}{T}$	$+0,050 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
7	Fe ₂ SiO ₄ —Fe ₃ O ₄ —SiO ₂	$9,00 - \frac{25\,738}{T}$	$+0,092 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
8	Mn _{1-x} O—Mn ₃ O ₄	$13,38 - \frac{25\,680}{T}$	$+0,081 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
9	Mn ₃ O ₄ —Mn ₂ O ₃	$7,34 - \frac{9265}{T}$	$+0,005 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
10	Mn ₂ O ₃ —MnO ₂	$11,14 - \frac{8810}{T}$	$+0,019 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$
11	Cu—CuO	$6,34 - \frac{17\,093}{T}$	$+0,098 \cdot \left(\frac{P-1}{T}\right)$

ны в контакте с Ni—NiO буфером. Если необходимо использовать этот буфер в контакте с платиной, загрязненной железом, Эйгстер вводил в платиновую трубку серебряный вкладыш.

Платина и серебро-палладиевые сплавы растворяют водород, что сказывается на проницаемости водорода стенок ампул. Растворимость H₂ в Ag—Pd сплавах высокая для составов Ag₂₀₋₄₀—Pd₈₀₋₆₀ при температурах выше 418° С. Хотя нет точных измерений скорости диффузии H₂ сквозь тонкостенные ампулы составов от Ag₈₀—Pd₂₀ до Ag₆₀—Pd₄₀, однако Шоу (Shaw, 1967) считает такие составы неприемлемыми для ампул. Баррер (Barrer, 1951) указывает, что выше 1000° С платина является лучшим материалом для диффузии H₂. При температурах ниже 1000° С палладий предпочтительнее. Шоу указывает, что при 700° С сплав Ag₇₀—Pd₃₀ дает лучшие результаты, чем платина. Однако пока еще отсутствуют систематические исследования в отношении диффузии водорода сквозь стенки платиновых и Ag—Pd ампул.

В отношении режима работы конкретных буферов имеются следующие сведения. Железо-вюститовый буфер (Fe—Fe_{1-x}O), заключенный в золотую ампулу, при 600—700° С может работать только несколько часов в реакторах на основе железа и никеля, так как водород сквозь золото уходит в полость реактора раньше, чем все железо окислителя до вюстита. Поэтому образуется магнетит или расходуется вся вода в буферной ампуле. Для продления жизни этого буфера (а также вюстит-магнетитового и фаялит-магнетит-кварцевого буферов) Гамильтон и др. (Hamilton et al., 1964) вводили в полость реактора водородно-аргоновые смеси. Поэтому очень важно исследовать фазовый состав буфера после опыта и наличие остаточной воды в буферной ампуле.

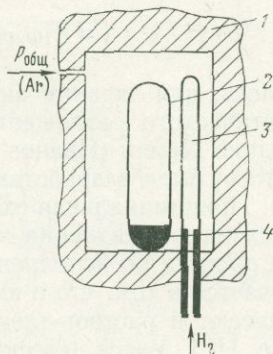
Никель-бунзенитовый буфер (Ni—NiO) работает длительное время, поскольку f_{O_2} близка к той, которую дают стенки реактора, когда в качестве

среды, передающей давление, применяется вода. Магнетит-гематитовый буфер ($\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$) при 750°C удерживает режим 2—3 дня, поскольку существует высокий перепад значений f_{H_2} между полостью буферной ампулы и полостью реактора с водой.

Магнетит-фаялит-кварцевый буфер несколько более восстановительный, чем окружающая среда. Но он работает непродолжительно, так как имеет малую буферную емкость. При 700°C время действия буфера от 4 до 15 дней. После этого f_{O_2} выравнивается в золотой ампуле и в реакторе (с водой).

Рис. 11. Буферные устройства со скользящим водородным буфером (метод V, см. рис. 2) по Шоу (Shaw, 1967)

1 — тело реактора; 2 — платиновая ампула; 3 — платиновая или серебро-палладиевая ампула, заполненная порошком Al_2O_3 ; 4 — исследуемая система с водой



Манганозит-гаусманитовый буфер мало приемлем в гидротермальных экспериментах с диффузией H_2 сквозь платину (Ниевнер, 1971), поскольку марганец загрязняет поверхность платины (ингибитор).

В целом надо отметить, что кинетика буферных процессов систематически еще не изучена. Равновесие в исследуемой системе должно наступить быстрее при более высоких значениях f_{O_2} , поскольку лимитирующим фактором является скорость диффузии H_2 сквозь платину или серебро-палладиевый сплав. «Буферные» эксперименты, по-видимому, нельзя проводить ниже 400°C с приемлемыми выдержками, так как скорость диффузии водорода сквозь платину и серебро-палладиевые смеси резко замедляется (Eugster, Wones, 1962). Эффективно можно применять указанную буферную технику при температурах выше 600°C .

Все рассмотренные соотношения могут быть получены экспериментально по методике скользящего буфера Шоу, принцип работы которого показан на рис. 11 (см. также рис. 2, V). Здесь золотая ампула не нужна, потому что водород вводится с использованием явления осмоса в реактор высокого давления, наполненный инертным газом (аргон) от баллона, и приходит в платиновую ампулу с исследуемой системой, где его парциальное давление равно P_{H_2} в баллоне. Эта методика практически еще не использовалась, если не считать поисковых экспериментов Шоу. С нашей точки зрения, она имеет большие перспективы, так как наряду с изучением реакций позволяет исследовать зависимость между f_{H_2} и P_{H_2} в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ при высоких температурах и давлениях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С РЕГУЛИРОВАНИЕМ μ_{K^+} И μ_{H^+}

В начале статьи указывалось, что мы можем пока экспериментально исследовать системы, в которых фактором равновесия является общее давление. Методы изучения реакций, когда фактором равновесия является объем системы, еще не разработаны.

Проблема экспериментального моделирования метасоматических реакций в условиях ОС с ВПК значительно сложнее проблемы изучения метаморфических реакций. Кроме регулирования относительных химических потенциалов

H_2O и CO_2 , здесь необходимо регулировать μ' нелетучих компонентов — щелочей, щелочных земель, железа, кремнекислоты, глинозема и других компонентов. Естественно, такая сложная задача может решаться на практике только постепенно — от простых реакций к более сложным.

С учетом сказанного выше рассмотрим буферные устройства, которые позволяют экспериментально исследовать метасоматические реакции гидролиза в алюмосиликатной системе $\text{KCl}-\text{HCl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Для них критерием равновесия является минимум термодинамического потенциала Коржинского:

$$G_m = f(T, P_s, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{K}^+}, \mu_{\text{H}^+}, m_1, \dots, m_e) = \min. \quad (21)$$

Как указывалось, для задания активностей ионов калия и водорода в реакциях гидролитического разложения минералов была усовершенствована ампульная методика Хемли (Иванов и др., 1969; Иванов, 1970; Жариков и др., 1972); кроме того, была разработана новая методика (Иванов, 1970; Жариков, Иванов, 1972). Принципиальная схема новой методики показана на рис. 2, III. Она отвечает схеме для изучения метаморфических реакций. Технологическая схема, весьма простая по исполнению, представлена на рис. 12. Сущность методики заключается в том, что в ампулу помещают исследуемую систему в виде твердой навески и раствор-электролит с заданным в нем отношением соли KCl к кислоте HCl . Масса навески равна 20—30 мг, масса раствора порядка 1000 мг и более. Детали метода мы здесь не приводим, так как они были опубликованы ранее. Резкое преобладание раствора над навеской позволяет при заданных T и P поддерживать активности KCl и HCl на постоянном уровне в процессе опыта, независимо от поглощения или выделения K^+ и H^+ в ходе реакции типа: $A + B + \text{K}^+ = C + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$.

Результаты изучения реакций гидролиза в открытой системе $\text{KCl}-\text{HCl}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $P_{\text{общ}} = 1000$ бар представлены на рис. 13 в виде уточненной диаграммы с координатами: $T - \lg \text{KCl}/\text{HCl}$. На диаграмме показаны поля стабильности калиевого полевого шпата (реакция: $\text{Kпш} \rightleftharpoons \text{Кв} + \text{Сер}$); мусковита (реакции: $\text{Мс} \rightleftharpoons \text{Кпш} + \text{Кр}$; $\text{Мс} \rightleftharpoons \text{Кпш} + \text{Анд}$; $\text{Мс} \rightleftharpoons \text{Кв} + \text{Анд}$; $\text{Мс} \rightleftharpoons \text{Пф} + \text{Анд}$; $\text{Сер} \rightleftharpoons \text{Пф} + \text{Дс}$ и $\text{Сер} \rightleftharpoons \text{Кл}$, где Анд — андалузит, Сер — серицит, Пф — пиррофиллит, Кл — каолинит); андалузита (реакции: $\text{Анд} \rightleftharpoons \text{Мс} + \text{Кр}$; $\text{Анд} \rightleftharpoons \text{Мс} + \text{Дс}$; $\text{Анд} \rightleftharpoons \text{Пф} + \text{Дс}$; где Дс —

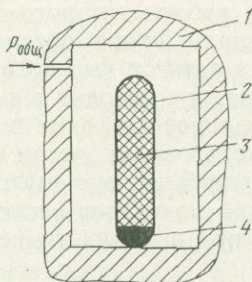


Рис. 12. Устройство с фиксированным буферным раствором, разновидность метода III (см. рис. 2 — метод «большой ампулы»)

1 — тело реактора; 2 — золотая ампула большого объема (диаметр 7—8 мм, длина 40—50 мм, толщина стенки 0,2 мм); 3 — раствор-электролит с заданным отношением KCl/HCl (1000 мг и более); 4 — исследуемая система (навеска 20 мг)

диаспора); пиррофиллита (реакции: $\text{Пф} \rightleftharpoons \text{Кв} + \text{Анд}$; $\text{Пф} \rightleftharpoons \text{Кв} + \text{Мс}$ и $\text{Пф} \rightleftharpoons \text{Кв}_1 + \text{Кл}$) и каолинита (реакции: $\text{Кл} \rightleftharpoons \text{Пф} + \text{Дс}$ и $\text{Кл} \rightleftharpoons \text{Сер}$). Реакции показаны в сокращенном виде. Диаграмма рис. 13 характеризует в первом приближении физико-химические условия образования вторичных кварцитов, грейзенов, кварц-серицитовых и полевошпатовых метасоматитов и аргиллизированных пород при околожильном метасоматическом изменении алюмосиликатных пород.

Как было показано ранее, можно перейти от отношения концентраций KCl и HCl в растворе при повышенных T и P к отношению активностей ионов калия и водорода в этом растворе с учетом константы диссоциации и гидролиза

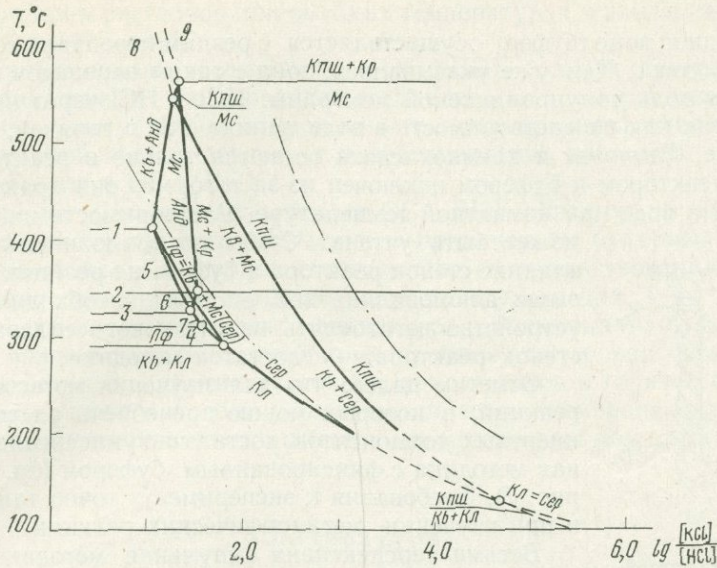


Рис. 13. Диаграмма равновесий гидролиза в системе $KCl - HCl - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ при $P_{общ} = 1000$ бар. Реакции с символами минералов исследованы экспериментально методом «большой ампулы». Остальные реакции изучены ранее (Жариков и др., 1972)

1 — $Pф \rightleftharpoons Кв + Анд$; 2 — $Дс \rightleftharpoons Кр$; 3 — $Pф + Дс \rightleftharpoons Анд$; 4 — $Кл \rightleftharpoons Pф + Дс$; 5 — $Pф + Анд \rightleftharpoons Мс$; 6 — $Сер + Дс \rightleftharpoons Анд$; 7 — $Pф + Дс \rightleftharpoons Сер$; 8 — $Кв + Анд \rightleftharpoons Кпш$; 9 — $Анд \rightleftharpoons Кпш + Кр$. Штрих-пунктирные кривые — границы полей стабильности $Кпш$ и $Мс$ по Хемли (Hemley, 1968)

соли KCl и константы диссоциации HCl . Более детально рассмотреть этот вопрос здесь мы не имеем возможности.

Эти же реакции (см. рис. 13) можно исследовать по новой методике со скользящим буфером, принципиальная схема которого приведена на рис. 2, IV, а технологическая схема — на рис. 14. В данном случае исследуемую навеску помещают в реактор с изотермическим полем. Реактор гидравлически соединен с холодным буфером большого объема, причем переход от горячей зоны (реак-

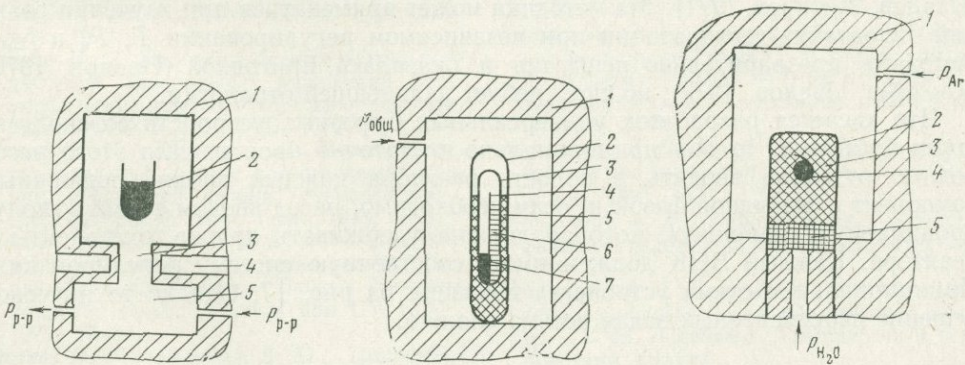


Рис. 14. Диффузионный реактор с холодным буфером (метод IV, см. рис. 2)

1 — тело реактора; 2 — исследуемая навеска в открытом тигле; 3 — полупроницаемая мембрана ($c \Delta T$); 4 — холодильник; 5 — буферный раствор большого объема при комнатной температуре

Рис. 15. Буферное устройство с комбинированным буфером

1 — тело реактора; 2 — золотая ампула; 3 — платиновая ампула; 4 — перегородка; 5 — кислородный буфер; 6 — второй твердофазовый буфер; 7 — исследуемая система

Рис. 16. Буферное устройство для изучения реакций при $P_{fl} < P_s$ (Иванов, Митриев, 1971)

1 — тело реактора; 2 — ампула из драгоценного металла; 3 — твердфазовый буфер; 4 — исследуемая система; 5 — мембрана постоянной пористости

тор) к холодной зоне (буфер) осуществляется с резким перепадом температуры при $P_{\text{общ}} = \text{const}$. Как уже указывалось, зона с таким перепадом температуры (ΔT) играет роль полупроницаемой мембраны: КСl и HCl через нее свободно проходят, так как их растворимость в воде велика как в горячей, так и в холодной зоне. Глинозем и кремнекислота остаются только в реакторе. Обмен их между реактором и буфером исключен из-за того, что они практически нерастворимы в воде при комнатной температуре. Растворимость их в реакторе

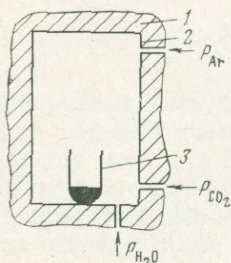


Рис. 17. Схема устройства со скользящим буфером

1 — тело реактора; 2 — футеровка стенок реактора и выводов из него; 3 — тигель с исследуемой системой

может быть учтена. Чтобы по возможности исключить влияние стенок реактора и буфера на реакции указанной выше алюмосиликатной системы, необходимо все это устройство изготовлять из титанового сплава. Влияние стенок реактора — недостаток методики.

Отметим далее, что для изучения метасоматических реакций, в которых можно пренебречь растворимостью инертных компонентов, достаточно универсальна ампульная методика с фиксированным буфером (см. рис. 2, II, рис. 7). Требования к эксперименту точно такие же, как и при изучении метаморфических реакций.

Весьма перспективна ампульная методика с комбинированными буферами типа описанной Муноцем и Эйгстером (Munoz, Eugster, 1969), схема которой показана на рис. 15. Это усовершенствованная двухампульная методика, в которой, кроме кислородного буфера (во внешней ампуле), присутствует внутренний твердофазовый буфер, отгороженный от исследуемой системы перегородкой или завернутый в фольгу из драгоценного металла. Устройство позволяет задавать фугитивность кислорода (внешний буфер) и фугитивность нелетучего компонента (внутренний буфер).

Подобная методика с двойным буфером может быть применена для изучения ряда метасоматических реакций, а также равновесий в магнезиально-железистых системах с минералами переменного состава при фиксированных значениях f_{O_2} (смещенные и обменные равновесия).

В заключение приведем технологическую схему буферного устройства для изучения реакций при $P_{\text{fl}} < P_s$ (см. рис. 2, VI), которая показана на рис. 16 (Иванов, Митирев, 1971). Эта методика может применяться при изучении реакций гидратации-дегидратации при независимом регулировании T , P_s и $f_{\text{H}_2\text{O}}$. Методика предварительно испытана и оказалась пригодной (Иванов, 1970; Жариков, Иванов, 1972), но еще требует дальнейшей отработки.

Что касается разработок универсальных буферных устройств со скользящими буферами, то они принципиально достаточно просты. Для этого необходимо отдельно вводить в полость реактора каждый вполне подвижный компонент с флюидной фазой и, если необходимо, перед вводом ставить «полупроницаемую мембрану», которая должна удерживать другие компоненты в реакторе. Каждый ВПК должен иметь собственную систему регулирования. Принципиальная схема устройства показана на рис. 17. Однако техническое решение перечисленных задач весьма сложно.

ВЫВОДЫ

1. В настоящее время в экспериментальной петрологии и геохимии при исследовании метаморфических, метасоматических и гидротермальных процессов (область субсолидуса) первостепенное значение приобретает моделирование ОС с ВПК, так как только эти системы наиболее полно представляют указанные процессы.

2. Экспериментальное моделирование ОС с ВПК позволяет получить количественные характеристики не только для исследуемых реакций, но и для

флюидных систем и растворов при высоких температурах и давлениях, которые изучены еще крайне слабо.

3. Экспериментальные исследования в ОС с ВПК должны строго сочетаться с термодинамическими исследованиями. Равновесия реакций должны быть предварительно рассчитаны и исследованы с точки зрения факторов равновесия. Только такой подход позволяет целенаправленно проводить моделирующие эксперименты в ОС с ВПК.

4. Экспериментальное моделирование ОС с ВПК обязательно предполагает наличие буферных устройств. Методики с применением буферных устройств пока не универсальны и требуют постоянного совершенствования. В статье обосновывается применение наиболее рациональных из них.

5. Для создания универсальных методик со «скользящими» буферными устройствами важное значение приобретает проблема футеровки стенок реакторов и узлов, деталей и других устройств, находящихся в горячей зоне в процессе опыта, а также разработка «полупроницаемых мембран», позволяющих регулировать химические потенциалы вполне подвижных компонентов.

Литература

- Жариков В. А., Иванов И. П. Экспериментальное и теоретическое изучение минеральных равновесий в системах с вполне подвижными компонентами.— *Геохимия*, 1972, № 1.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.— *Наука*, 1972.
- Зырянов В. Н. Распределение натрия и калия при монокристалльном синтезе нефелина и щелочного полевого шпата в 1 М водных растворах поташа.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. I. «Наука», 1969.
- Зырянов В. Н. Распределение калия и натрия между упорядоченными и неупорядоченными щелочными полевыми шпатами и водно-солевыми растворами.— В кн. «Доклады I Международного геохимического конгресса. Кн. I, т. II. Метаморфизм и метасоматоз», 1972.
- Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. Изд-во ФИХФ АН СССР, 1970.
- Иванов И. П., Гуревич Л. П. Новые экспериментальные данные для уточнения границ цеолитовой фации метаморфизма.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1973, № 3.
- Иванов И. П., Митирев П. А. Устройство для исследования равновесия реакций гидратации-дегидратации.— *Бюлл. Комитета по делам изобр. и отк. при СМ СССР*, 1971, № 30.
- Иванов И. П., Потехин В. Ю., Дмитренко Л. Т., Белобородов С. М. Экспериментальное изучение $T - P$ равновесия реакции: мусковит = калиевый полевой шпат + корунд + H_2O при $P_{H_2O} < P_{общ}$.— *Геохимия*, 1973, № 9.
- Иванов И. П., Жариков В. А., Глаголева М. А., Федькин В. В., Гусынин В. Ф. Зависимость минеральных равновесий в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ от температуры и концентрации KCl и HCl в растворе.— В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. I. «Наука», 1969.
- Коржинский Д. С. Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1949, № 2.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Коржинский Д. С. Вывод термодинамических потенциалов систем с вполне подвижными компонентами.— *Докл. АН СССР*, 1956, 106, № 2.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. «Наука», 1969.
- Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. «Наука», 1973.
- Куришкова Л. Д. Экспериментальное изучение реакции геденберит + волластонит = андрадит + кварц.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. II. «Наука», 1970.
- Куришкова Л. Д. Поле устойчивости геденберита на диаграмме $\lg P_{O_2} - T$.— *Геохимия*, 1971, № 5.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. «Наука», 1968.
- Маракушев А. А. Диаграммы химических потенциалов щелочей на количественной основе.— В кн. «Проблемы минералогии и петрологии». «Наука», 1972.
- Островский И. А. О некоторых вопросах учения Д. С. Коржинского об открытых системах в геологии.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1973, № 8.
- Рыженко Б. Н., Маминин С. Д. К вопросу о выполнении «правила летучести» в системах $CO_2 - H_2O$; $CO_2 - CH_4$; $CO_2 - N_2$ и $CO_2 - H_2$.— *Геохимия*, 1971, № 8.
- Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б., Пугин В. А., Ревин Н. И., Солдатов И. А. Высокоглиноземистый базальт, механизм его плавления и кристаллизации на боль-

- ших и малых глубинах.— Геохимия, 1971, № 9.
- Челищев Н. Ф. О ионообменных свойствах щелочных полевых шпатов.— Геохимия, 1969, № 7.
- Шмидович К. И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ и некоторые ее приложения к проблемам контактового метаморфизма.— В кн. «Фазовые равновесия и процессы минералообразования». «Наука», 1973.
- Эйгстер Г. П. Новые экспериментальные исследования стабильности и фазовых соотношений водных силикатов железа.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
- Barnes H. L., Ernst W. Ideality and ionisation in hydrothermal fluids. The system $\text{MgO} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$.— Amer. J. Sci., 1963, 261, № 1.
- Barrer R. M. Diffusion in and through solids. Cambridge. Univ. press., 1951.
- Barton P. B., Skinner B. I. Sulfide mineral stabilities in geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, 1967.
- Boettcher A. L., Wyllie P. J. Hydrothermal melting curves in silicate-water systems at pressures at greater than 10 kilobars.— Nature, 1967, 216, № 503.
- Boettcher A. L., Wyllie P. J. Melting of granite with excess water to 30 kilobars pressure.— J. Geol., 1968, 76, № 2.
- Boettcher A. L., Wyllie P. J. Phase relationships in the systems $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ to 35 kilobars pressure.— Amer. J. Sci., 1969, 267, № 8.
- Burnham C. W., Shade I. W. Hydrolysis equilibria in the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— Program 1966 ann. meetings. Geol. Soc. Amer., 1966.
- Darken L. S. Melting points of iron oxides on silica; phase equilibria in the system $\text{Fe} - \text{Si} - \text{O}$ as a function of gas composition and temperature.— J. Amer. Chem. Cos., 1948, 70.
- Darken L. S., Gurry R. W. The system iron-oxygen. 1. The wustite field and related equilibria.— J. Chem. Cos., 1945, 67, p. 1398—1412.
- Darken L. S., Gurry R. W. The system iron-oxygen. 2. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases.— J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, p. 798—816.
- Darken L. S., Gurry R. W. Physical chemistry of metals. New York, McGraw-Hill, 1953.
- Ernst W. G. Synthesis, stability relations and occurrence of riebeckite and riebeckite-arfvedsonite solid solutions.— J. Geol., 1962, 70, № 6.
- Ernst W. G. Synthesis and stability relations of ferrotremolite.— Amer. J. Sci., 1966, 264, № 1.
- Eugster H. P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures.— J. Chem. Phys., 1957, 26, № 7.
- Eugster H. P., Wones D. R. Stability relations of the ferruginous biotite — annite.— J. Petrol., 1962, 3, № 1.
- French B. M. Stability relations of siderite (FeCO_3) in the system $\text{Fe} - \text{C} - \text{O}$.— Amer. J. Sci., 1971, 271, № 1.
- French B. M., Eugster H. P. Experimental control of oxygen fugacities by graphite-gas equilibrium.— J. Geol. Res., 1965, 70, № 6.
- French B. M., Rosenberg P. Siderite (FeCO_3): Thermal decomposition in equilibrium with graphite.— Science, 1965, 147, № 3663.
- Gilbert M. C. Synthesis and stability relations of the hornblende: ferropargasite.— Amer. J. Sci., 1966, 264, № 9.
- Green T. H. Crystallization of calc-alkaline andesite under controlled high-pressure hydrous condition.— Contr. Min. Petrol., 1972, 34, № 2.
- Greenwood H. J. Water pressure and total pressure in metamorphic rocks: system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O} - \text{argon}$.— Geol. Soc. Amer. Bull., 1960, 71, № 12.
- Greenwood H. J. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O} - \text{argon}$. Total pressure and water pressure in metamorphism.— J. Geoph. Res., 1961, 66, № 11.
- Greenwood H. J. The compressibility of gaseous mixtures of carbon dioxide and water between 0 and 500 bars pressure and 450° centigrade.— Amer. J. Sci. (Schairer vol.), 1967, 267-A, № 3.
- Greenwood H. J. Wollastonite: stability in $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada.— Amer. Miner., 1967, 52, № 11—12.
- Hamilton D. Z., Burnham C. W., Osborn E. F. The solubility of water and effect of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas.— J. Petrol., 1964, 5, № 1.
- Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— Amer. J. Sci., 1959, 257, № 2.
- Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in system $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— Amer. J. Sci., 1960, 258, № 2.
- Hemley J. J. Alteration studies in the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— Econ. Geol., 1961, 56, № 7.
- Hemley J. J. Some stability relations of alunite.— Econ. Geol., 1969, 64, № 6.
- Hemley J. J., Jones W. R. Chemical aspect of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism.— Econ. Geol., 1964, 59, № 4.
- Hill R. E. T., Boettcher A. L. Water in the earth's mantle: melting curves of basalt-water and basalt-water-carbon dioxide.— Science, 1970, 167, № 2.
- Hill R. E. T., Boettcher A. L. Melting relationships in basalt — $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ to 30 kilobars (Abs.).— Amer. Geoph. Union Trans., 1970, 51, № 1.
- Holloway J. R., Burnham C. W. Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure.— J. Petrol., 1972, 13, № 1.
- Huebner J. S. Stability relations of minerals in the system $\text{Mn} - \text{Si} - \text{C} - \text{O}$.— Ph. D. thesis, Hopkins Univ., 1967.
- Huebner J. S. The stability of rhodochrosite in the system manganese — carbon — oxygen.— Amer. Miner., 1969, 54, № 3.
- Huebner J. S. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. Research

- techniques for high pressure and high temperature. Berlin, Springer Verlag, 1971.
- Huebner J. S., Eugster H. P. Rhodochrosite decarbonatation in the system $MnO - SiO_2 - CO_2$ (Abs.).— Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1969, 121, № 1.
- Huebner J. S., Sato M. The oxygen fugacity-temperature relationship of manganese and nickel oxide buffers.— Amer. Miner., 1970, 55, № 5—6.
- Johannes W. An experimental investigation of the system $MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2$.— Amer. J. Sci., 1969, 267, № 8.
- Kiukkola K., Wagner C. Measurements of galvanic cells involving solid electrolytes.— J. Elektrochem. Soc., 1957, 104, № 3.
- Kushiro J., Syono V., Akimoto S. Melting of a peridotite nodule at high pressures and water pressures.— J. Geoph. Res., 1968, 73, № 18.
- Lambert J. B., Wyllie P. J. Melting in the deep crust and upper mantle and the nature of the low velocity layer.— Phys. Earth Planet. Inter., 1970, 3, 316—322.
- Lambert J. B., Wyllie P. J. Low-velocity zone of the earth's mantle: incipient melting caused by water.— Science, 1970, 169, № 3947.
- Lewis G. N., Randall M. Thermodynamics. New York, 1961.
- Lindsley D. H. Investigation in the system $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$.— Ann. Rep. Dir. Geoph. Lab. Carnegie Inst., Year Book 61, 1962.
- Lindsley D. H. Fe—Ti oxides in rocks as thermometers and oxygen barometers: equilibrium relations of coexisting pairs of Fe—Ti oxides.— Ann. Rep. Dir. Geoph. Lab. Carnegie Inst., Year Book 62, 1963.
- Lindsley D. H., Munoz J. Z. Subsolidus relations along the join hedenbergite—ferrosilite.— Amer. J. Sci. (Schairer vol.), 1969, 269-A, № 4.
- Merrill R. B., Wyllie P. J. Hydrous upper mantle: water-excess and water-deficient melting relations of hornblende eclogite (Abs.).— Trans. Amer. Geoph. Union., 1972, 53, № 4.
- Metz P. Experimentelle bildung von forsterit und calcit aus tremolit und dolomit.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, 31, № 9.
- Millhollen G. Z. Melting of nepheline syenite with H_2O and $H_2O + CO_2$, and effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting.— Amer. J. Sci., 1971, 270, № 3.
- Muan A. Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states.— Amer. J. Sci., 1958, 256, № 3.
- Munoz J. L., Eugster H. P. Experimental control of fluorine reactions in hydrothermal systems.— Amer. Miner., 1969, 54, № 3.
- Nafziger R. X., Ulmer G. S., Woermann E. Gaseous buffering for the control of oxygen fugacity at one atmosphere.— In: Research techniques for high pressure and high temperature. Berlin, Springer Verlag, 1971.
- Orville P. M. Alcalic ion exchange between vapor and feldspar phases.— Amer. J. Sci., 1963, 261, № 3.
- Robertson J. K., Wyllie P. J. Rock-water systems with special reference to the water-deficient region.— Amer. J. Sci., 1971, 271, № 3.
- Robie R. A., Waldbaum D. K. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1968, № 1259.
- Sato M. Electrochemical measurements and control of oxygen fugacity and other gaseous fugacities with solid electrolyte systems.— In: Research techniques for high pressure and high temperature. Berlin, Springer Verlag, 1971.
- Shaw H. R. Hydrogen-water vapor mixtures: control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis.— Science, 1963, 139, № 3663.
- Shaw H. R. Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments.— In: Researches in geochemistry. New York, John Wiley and Sons, 1967.
- Stern C. R., Wyllie P. J. Experimental magma generation in subduction zones: water-excess and water-deficient melting relations of granite to 35 kbars.— Amer. Geoph. Union. Trans., 1972, 53, № 4.
- Tythill R. L. Effect of varying f_{O_2} on the hydrothermal melting and phase relations of basalt.— Amer. Geoph. Union. Trans., 1969, 50, № 4.
- Winkler H. G. F. Petrogenesis of metamorphic rocks. Berlin, Springer Verlag, 1965.
- Wones D. R., Eugster H. P. Stability of biotite: experiment, theory and application.— Amer. Miner., 1965, 50, № 7—8.
- Wones D. R., Gilbert M. C. The fayalite-magnetite-quartz assemblage between 600° and 800° C.— Amer. J. Sci., 1969, 267-A, № 5.
- Wyart J., Sabatier G. Mobilite des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspaths.— Bull. Soc. Franc. Miner., 1956, 79, № 5.
- Wyllie P. J. The role of water in magma generation and initiation of diapiric uprise in the mantle.— J. Geoph. Res., 1971, 76, № 5.
- Wyllie P. J. Experimental limits for conditions for melting in the Earth's crust and upper mantle. The structure and physical properties of the Earth's crust.— Amer. Geol. Union Trans., 1971, 52, № 4.

И. П. ИВАНОВ, П. А. МИТИРЕВ

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТАНОВКА С РАЗНЫМ ДАВЛЕНИЕМ НА ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ И ВОДЯНОЙ ПАР

Природные метаморфические реакции гидратации-дегидратации протекают в условиях, когда давление водяного пара не равно общему давлению в системе. Петрологические исследования показывают, что при метаморфизме природные растворы (флюиды) имеют сложный состав и парциальное давление воды в них может существенно изменяться. Поэтому экспериментальные значения температур разложения водных фаз завышены по сравнению с природными (Коржинский, 1940, 1960; Томпсон, 1963; Жариков, 1965; Маракушев, 1965, 1968; Agrell, 1965; Соболев и др.; 1968; Добрецов, 1966; Перчук, 1967 и др.).

Известны работы, в которых предприняты попытки экспериментально моделировать равновесия гидратации с разным давлением на воду и твердые фазы. Гринвуд (Greenwood, 1960, 1961) в обычных гидротермальных установках использовал водно-аргоновые газовые смеси с разным содержанием воды. В этих экспериментах аргон играл роль инертной среды, передающей гидростатическое давление, и понижал парциальное давление воды. Барнес и Эрнст (Barnes, Ernst, 1963) исследовали реакцию гидратации периклаза под давлением флюида $H_2O + NaOH$, в котором концентрация $NaOH$ достигала 33 вес%. Щелочь в этих опытах понижала парциальное давление воды, не участвуя в реакции. Две серии опытов по сопряженным равновесиям гидратации и карбонизации с участием флюида $H_2O + CO_2$ провел Винклер (Winkler, 1965). Во всех случаях наблюдалось смещение вниз моновариантных кривых равновесия по температуре. Так, по данным Гринвуда, в реакции: $2An = Ab + He + H_2O$ при общем давлении $P_{общ} = 2000 \text{ бар}$ и давлении водяного пара $P_{H_2O} = 1375 \text{ бар}$ температура равновесия понижается приблизительно на $75^\circ C$. По данным Барнеса и Эрнста, добавление к воде 18,4 мол. % $NaOH$ понижает температуру брусит-периклазового равновесия на $65^\circ C$ (при $P_{общ} = 2000 \text{ бар}$). Винклер указывает, что при изменении мольной доли CO_2 с 0,25 до 1,0 в смеси $H_2O + CO_2$ равновесие тальк + кальцит + $CO_2 = \text{доломит} + \text{кварц} + H_2O$ смещается по температуре вниз приблизительно на $100^\circ C$ (при $P_{общ} = 2000 \text{ бар}$).

В рассмотренных экспериментах парциальное давление воды регулировалось изменением ее мольной доли во флюиде. Однако все эти эксперименты имеют существенные методические недостатки, которые сильно влияют на результаты исследований: в опытах с аргоном при общем давлении выше 500 бар аргон вместе с водой входит в состав минералов и изменяет их термодинамические свойства; кроме того, отсутствуют данные для выражения парциального давления воды в смесях через ее мольную долю и др. Замена аргона другими компонентами (CO_2 , $NaOH$) в опытах по гидратации может быть осуществлена только в частных случаях, когда эти компоненты не участвуют в реакциях.

Мы предложили установку, работающую на принципиально иной основе (см. рис. 1). Независимое регулирование давления на твердые фазы ($P_{общ}$) и давления паров воды (P_{H_2O}) в ней осуществляется с помощью специального твердофазового буфера, который способен фиксировать в системе строго определенные значения P_{H_2O} при заданных значениях T и $P_{общ}$. Этот буфер (1), внутрь которого помещают исследуемую навеску (2), обернутую в золотую фольгу (3), составляется из минералов — участников заранее изу-

ченной моновариантной реакции гидратации-дегидратации. Необходимые соотношения параметров P_{H_2O} , $P_{общ}$ и T для буферной смеси легко определить путем несложных термодинамических расчетов. Чтобы давление паров воды было стабильным с самого начала опыта и обеспечивался минимальный расход минералов — участников моновариантной реакции, буфер поддерживался точно таким же давлением пара (P_{H_2O}), которое он фиксирует в системе.

Набор буферов и вариации значений T и $P_{общ}$ дают возможность подобрать необходимый интервал фиксированных значений P_{H_2O} , который интересует экспериментатора.

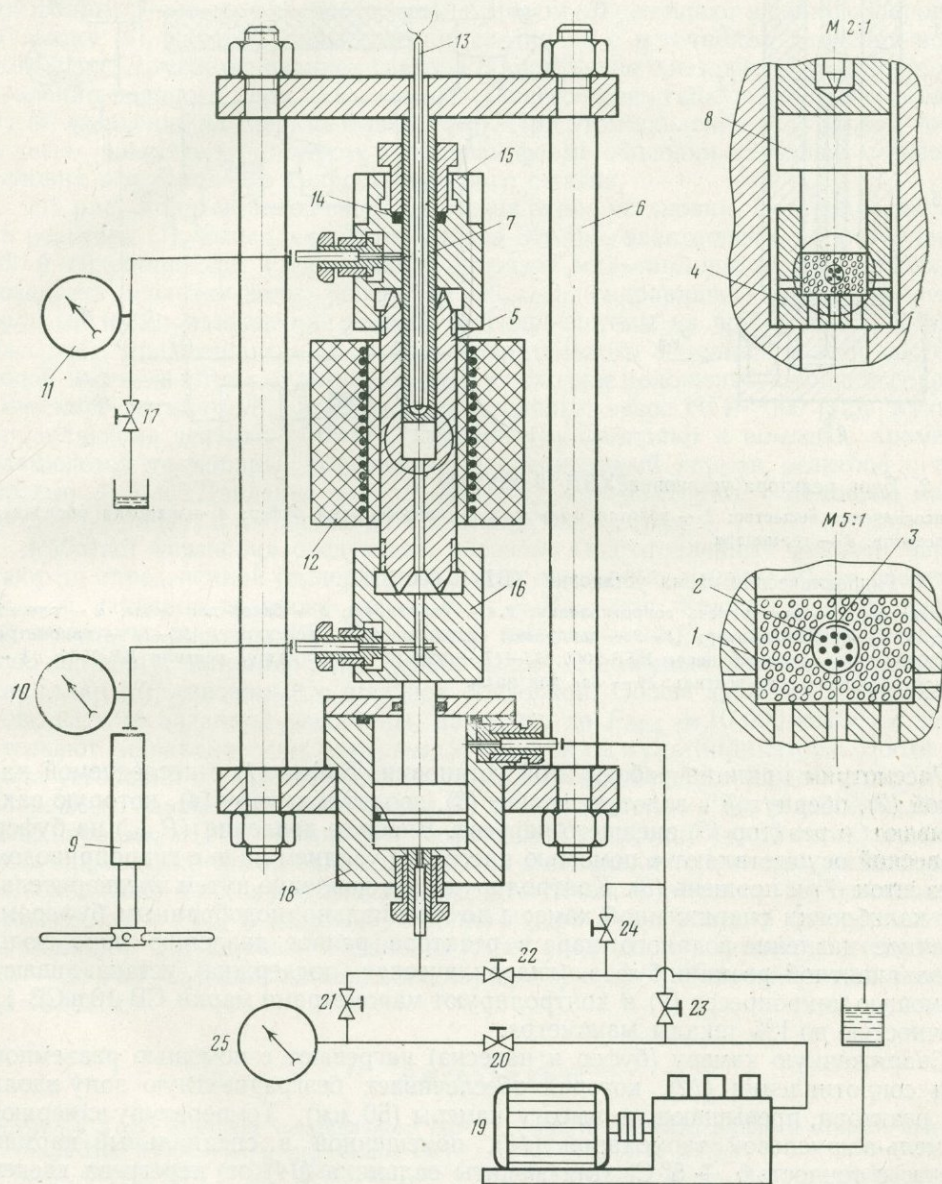


Рис. 1. Гидротермальная установка с разным давлением на твердые фазы и водяной пар (первый вариант)

1 — твердофазовый буфер; 2 — исследуемое вещество; 3 — золотая фольга; 4 — камера; 5 — реактор; 6 — пресс; 7 — шток; 8 — поршень; 9 — микропресс; 10—11 — манометры СВ-2500; 12 — электропечь сопротивления; 13 — термопара; 14 — сальник; 15 — головка; 16 — пята; 17 — дроссель; 18 — цилиндр пресса; 19 — масляный насос НГР-2000; 20 — 24 — вентили; 25 — манометр

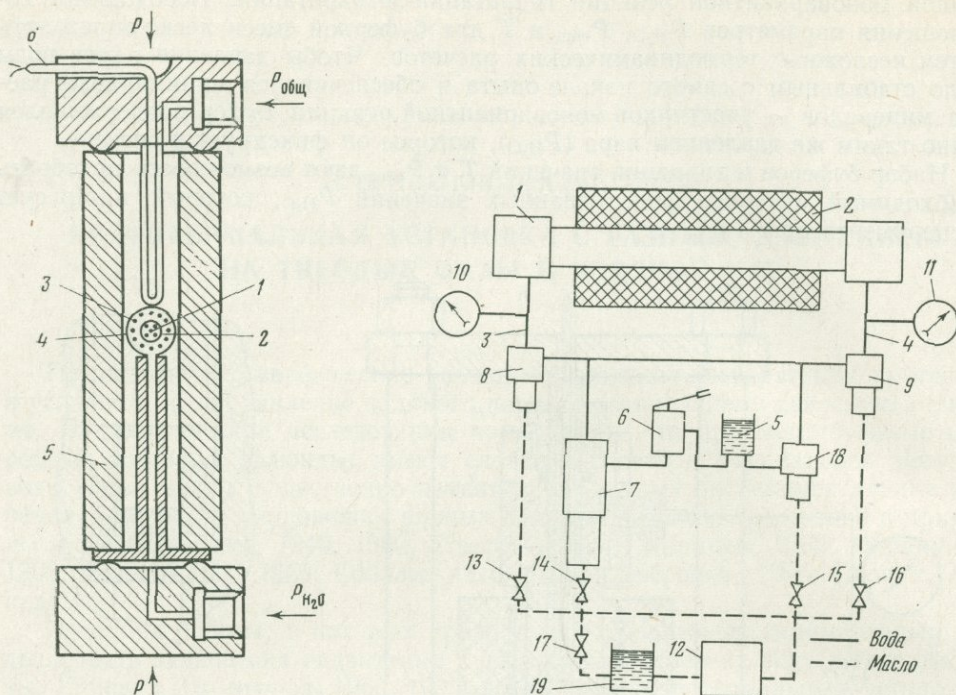


Рис. 2. Блок реактора установки УВД-10 000/5000

1 — исследуемое вещество; 2 — золотая фольга; 3 — твердофазовый буфер; 4 — шаровая оболочка; 5 — реактор; 6 — термомпара

Рис. 3. Гидравлическая схема установки УВД-10 000/5000

1 — реактор; 2 — электропечь сопротивления; 3, 4 — капилляры; 5 — бак для воды; 6 — ручной насос; 7 — мультипликатор; 8—9 — запорные гидравлические вентили; 10—11 — манометры СВ-16000; 12 — масляный насос НГР-2000; 13—17 — ручные управляющие вентили ВВ-2500; 18 — сливной гидравлический вентиль; 19 — бак для масла

Рассмотрим принцип работы этой установки. Буфер (1) с исследуемой навеской (2), обернутой в золотую фольгу (3), вводят в камеру (4), которую закладывают в реактор (5) внешнего нагрева. Внешнее давление ($P_{\text{общ}}$) на буфер с навеской осуществляют с помощью пресса (6) усилием 50 т с гидроприводом через шток (7) и поршень (8). Контролируют это давление путем предварительной калибровки снаряженной камеры по специально подобранным буферам. Заданное давление водяного пара в реакторе, равное давлению пара воды моновариантной реакции буфера (гидравлическая поддержка), устанавливают с помощью микропресса (9) и контролируют манометрами марки СВ-10 и СВ-11 с точностью до 1% шкалы манометра.

Снаряженную камеру (буфер и навеска) нагревают с помощью разъемной печи сопротивления (12), которая обеспечивает безградиентную зону вдоль оси реактора, превышающую высоту камеры (50 мм). Температуру измеряют хромель-алюмелевой термопарой (13), помещенной в специальный карман штока, с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$. Для защиты сальника (14) от перегрева введен холодильник. Для обтюрации реактора служат головка (15) и пята (16). Головка реактора через капилляр связана с дросселем (17), позволяющим сбрасывать давление воды. Гидропривод включает цилиндр пресса (18), масляный насос НГР-2000 (19), систему вентилялей (20—24) и манометр (25). Установка имеет следующие параметры: а) для реактора и камеры из сплава ЭИ-437Б $T = 700^\circ \text{C}$, $P_{\text{общ}} = 5 \text{ кбар}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1-5 \text{ кбар}$; б) для реактора и камеры из сплава ЭИ-857 $T = 600^\circ \text{C}$, $P_{\text{общ}} = 8-10 \text{ кбар}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2-7 \text{ кбар}$.

Однако эксплуатация этой установки выявила ряд конструктивных недостатков. Во-первых, невозможно точно измерить общее давление на твердые фазы, так как в данном устройстве оно может быть определено только расчетным путем по усилению пресса; при этом появляется погрешность из-за трения в уплотнении штока реактора. Во-вторых, при создании давления на твердые фазы при помощи штока в твердом буфере и заключенном в нем исследуемом веществе появляется градиент давления.

Чтобы устранить эти недостатки, авторами была разработана другая конструктивная схема установки (рис. 2). Исследуемое вещество (1) в золотой фольге (2) вместе с твердофазовым буфером (3) помещают в гибкую шаровую оболочку (4), которая герметически соединена с источником давления водяного пара. Другое основание реактора (5) соединено с независимым источником давления водяного пара или газа, создающего через гибкую шаровую оболочку (4) давление на твердые фазы ($P_{\text{общ}}$). При этом давление $P_{\text{общ}}$ можно точно и легко измерить манометром, а шаровая форма оболочки позволяет создавать условия всестороннего гидростатического сжатия.

На рис. 3 представлена гидравлическая схема установки. Установка состоит из реактора (1), выполненного из сплава ЭИ-455, электропечи, сопротивления (2) и гидропривода. Гидропривод включает мультипликатор (7), способный создавать давление воды, равное 10 000 атм, гидравлические запорные вентили (8) и (9), отсекающие реактор от гидросистемы на время опыта, ручной насос (6), предназначенный для предварительного заполнения всей системы водой и отвода штока мультипликатора в исходное положение, сливной гидравлический вентиль (18), механический масляный насос НГР-2000 (12), ручные управляющие вентили (13—17). Температуру измеряют с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в специальный карман реактора с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$. Давление воды $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ контролируют с помощью манометров (10) и (11) с точностью до 1% шкалы манометра.

Работает установка следующим образом. Подготовленный реактор нагревают до определенной температуры. Затем синхронно создают общее давление $P_{\text{общ}}$ и давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ при помощи ручного насоса (6) и мультипликатора (7). После того как значение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ приобретает заданную величину, например $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5000 \text{ кг/см}^2$, с помощью вентиля (8) отсекают капилляр (3), связанный с шаровой оболочкой. Общее давление продолжают повышать до заданной величины, например до $P_{\text{общ}} = 10\,000 \text{ кг/см}^2$, а затем отсекают гидравлическим вентилем (9) реактор от мультипликатора. После вывода установки в заданный режим на исследуемое вещество действуют три независимых параметра: температура T , общее давление $P_{\text{общ}}$ и давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}$. При достижении необходимой выдержки (до 30 суток) электропечь снимают и реактор охлаждают водой для закалки исследуемого вещества. Одновременно с помощью гидравлического сливного вентиля (18) снимают общее давление $P_{\text{общ}}$ и давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Реактор отсоединяют от капилляров и разбирают. Установка имеет следующие параметры: температура — до 700°C ; давление водяного пара — от 1 до 7 кбар; общее давление — до 10 кбар.

Л и т е р а т у р а]

Добрецов Н. Л. Значение парциального давления H_2O и CO_2 в метаморфических системах. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 6.

Жариков В. А. Физико-химическая петрология скарновых месторождений. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1965.

Иванов И. П. Проблема экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. «Наука», 1970.

Иванов И. П., Митирев П. А. Автское свидетельство № 316969. — Бюллетень Ко-

митета по делам изобр. и открыт. при СМ СССР, 1971, № 30.

Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 12.

Коржинский Д. С. Минеральные парагенезисы системы $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ и режим воды и углекислоты при метаморфизме. — Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1960, № 14.

- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. «Наука», 1965.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. «Наука», 1968.
- Перчук Л. Л.* Равновесия породобразующих минералов. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1967.
- Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Хлестов В. В.* Режим H_2O и CO_2 при прогрессивном региональном метаморфизме.— Докл. АН СССР, 1966, **166**, № 2.
- Томпсон Дж. Б.* Термодинамические основы теории минеральных фаций.— В кн. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ, 1963.
- Agrell S. O.* Polythermal metamorphism of limestones at Kiichoan, Ardnamurchan.— Miner. Mag. (Tilley vol.), 1965, **34**.
- Barnes H. L., Ernst W. G.* Ideality and ionisation in hydrothermal fluids. The system $MgO - H_2O - NaOH$.— Amer. J. Sci., 1963, **261**, № 2.
- Greenwood H. J.* Water pressure and total pressure in metamorphic rocks: system $NaAlSi_3O_8 - H_2O - argon$.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, **71**, № 12, pt. 2.
- Greenwood H. J.* The system $NaAlSi_3O_8 - H_2O - argon$. Total pressure and water pressure in metamorphism.— J. Geophys. Res., 1961, **66**, № 11.
- Winkler H. G. F.* Petrogenesis of metamorphic rocks. Berlin, Springer Verlag, 1965.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЙ ПРИРОДНОГО АКСИНИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Аксинит, сопровождающий известковые скарны, образуется, как и эпидот, в постскарновую стадию на месте алюмосиликатных пород. Аксинитовая минерализация обычно приурочена к контакту известковых скарнов с окружающими песчаниками и сланцами, а также развивается вдоль отдельных прослоев сланцев в скарнах, приводя к образованию мономинеральных аксинитовых залежей мощностью иногда до 10 м. В самих скарнах аксинит занимает промежутки между минералами скарнов или метасоматически развивается на их месте. Наиболее широко развит аксинит в связи с известково-железистыми скарнами, преимущественно андрадит-геденбергитовыми, с наложенной боросиликатной (данбурит-датолитовой) минерализацией. Аксинит по времени возникновения может быть отнесен к концу скарновой и началу боросиликатной стадии минералообразования. Нередко зерна аксинита переполнены кристалликами более раннего клиноцоизита или пистацита, а также геденбергита и граната и, в свою очередь, секутся жилками датолита. Довольно распространена устойчивая ассоциация аксинита с геденбергитом и андрадитом; при этом геденбергит, как правило, частично разложен при совершенно свежем андрадите. В жильных алюмосиликатных породах, в частности в минерализованных эпидотом и аксинитом диабазовых дайках, в зернах аксинита встречаются реликты основного плагиоклаза (Владимиров, 1958; Куршакова, 1961; Куршакова, Тихомирова, 1973).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения стабильности природного аксинита в различных условиях температуры и давления кислорода. Для экспериментов использован аксинит из боросиликатного месторождения Восточного Памира, которое представляет собой зону скарнированных пермо-триасовых кремнисто-известковых толщ в поле позднеюрских-раннемеловых даек гранитоидного состава. Скарновые тела залегают между безрудными глинистыми сланцами, алевролитами и филлитами нижней перми и верхнего триаса и сложены гранат-пироксен-данбуритовыми, датолитизированными гранат-данбуритовыми, гранат-пироксен-аксинитовыми, гранатовыми, аксинитовыми и другими разновидностями скарнов. Встречаются прослои мономинеральных аксинитовых скарнов с размером фиолетово-серых зерен аксинита в среднем около 3 мм. Образец мономинерального аксинита (№ 93А), который использовался в экспериментах, взят из крупнозернистого аксинитового гнезда среди плотных гранат-пироксеновых скарнов. Цвет аксинита сиренево-серый, зерна прозрачные, блеск стеклянный, на гранях интенсивная штриховка. Показатели преломления: $N_g = 1,686$; $N_m = 1,679$; $N_p = 1,676$. Для экспериментальной работы аксинит тщательно отобран под бинокляром и промыт, и подготовленная проба отдана на химический и рентгеновский анализы. Химический состав его следующий:

SiO ₂	42,08	TiO ₂	0,15	Al ₂ O ₃	17,80	FeO	5,86
MnO	4,23	MgO	1,52	CaO	19,95	Na ₂ O	0,06
K ₂ O	0,01	SnO	0,02	B ₂ O ₃	6,50	H ₂ O	1,63

Сумма 99,81

Анализ выполнен в химической лаборатории ИЭМ АН СССР. Аналитики В. И. Тихомирова, Л. Е. Семина.

Таблица 1

Рентгенограммы проб исходного природного аксинита (обр. 93А) и после- опытных проб, состоящих из реликтового аксинита и новообразованных продуктов

Обр. 93А			Оп. 919			Оп. 926		
d/n, Å	I	фаза	d/n, Å	I	фаза	d/n, Å	I	фаза
3,99	4	Акс	4,02	16 ^v	Ан	4,03	17	Ан
3,86	3	Акс	3,75	10	Ан	3,77	6	Ан
3,81	11	Акс	3,60	13	Ан	3,67	13	Акс
3,46	42	Акс	3,42	7	Акс	3,61	10	Ан
3,28	15	Акс	3,35	10	Кв	3,45	31	Акс
3,15	100	Акс	3,18	100	Ан + Акс + Сас	3,34	54	Кв
3,08	7	Акс	3,11	19	Ан	3,25	22	Акс + Ан
3,01	10	Акс	3,00	45	Гед	3,18	29	Ан
2,99	19	Акс	2,975	32	Мп-Вол	3,15	100	Акс + Ан
2,97	8	Акс	2,90	24	Гед, Мп-Вол	3,08	9	Акс
2,93	3	Акс	2,82	8	Ан	2,99	28	Акс + Анд
2,89	10	Акс	2,80	8	Акс	2,96	40	Акс + Род
2,87	6	Акс	2,74	6	Ан	2,93	14	Акс + Ан
2,83	8	Акс	2,65	7	Ан	2,89	14	Акс
2,80	49	Акс	2,58	10	Гед	2,80	61	Акс + Род
2,65	6	Акс	2,53	27	Гед + Ан	2,74	8	Род + Ан
2,56	15	Акс	2,50	13	Ан	2,655	42	Ан + Анд
2,44	6	Акс	2,32	4	Гед	2,57	12	Анд
2,41	6	Акс	2,23	6	Гед	2,55	14	Акс + Анд
2,36	8	Акс	2,14	14	Ан + Гед	2,53	13	Ан
2,26	7	Акс	2,09	5	Ан	2,42	14	Акс + Род
2,19	12	Акс	2,02	10	Ан + Гед	2,20	9	Анд
2,16	8	Акс	1,83	7	Ан	2,18	22	Акс + Анд
2,12	5	Акс	1,79	6	Ан	2,16	19	Акс + Ан
2,06	5	Акс	1,77	10	Ан + Гед	2,05	8	Акс
2,01	10	Акс	1,71	6	Ан	2,01	11	Акс
1,99	15	Акс	1,63	5	Гед	1,98	11	Акс
1,95	6	Акс	—	—	—	1,95	8	Акс + Анд
1,78	4	Акс	—	—	—	1,92	8	Акс + Анд
1,72	4	Акс	—	—	—	1,71	9	Ан
1,66	4	Акс	—	—	—	1,68	9	Анд
1,65	5	Акс	—	—	—	1,65	13	Акс + Анд
1,63	8	Акс	—	—	—	1,63	10	Акс
1,62	10	Акс	—	—	—	1,59	15	Акс + Анд
1,59	3	Акс	—	—	—	—	—	—
1,57	5	Акс	—	—	—	—	—	—

Памирский аксинит сравнительно маломарганцовистый (Куршакова, 1967), с марганцовистостью $m = \text{Mn} \cdot 100\% / (\text{Mn} + \text{Fe} + \text{Mg}) = 33,6$. Кроме того, в его составе необходимо отметить присутствие олова, которое, возможно, изоморфно входит в группу двух валентных катионов аксинита. Результаты рентгеновского анализа исходной навески приведены в табл. 1. Опыты проводили в двойных ампулах с кислородными буферами по уже описанной и использованной методике (Eugster, 1957; Куршакова, 1970). Она позволяет поддерживать давление кислорода в экспериментальной среде постоянным в течение всего опыта, так как устанавливается равновесие в газовой смеси $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. Однако в сильно восстановительных условиях высокое парциальное давление водорода ведет к интенсивной диссоциации воды и быстрому окислению буферной смеси. Так, при 600°C для буферной смеси $\text{MnO} - \text{Mn}$ парциальное давление водорода в 10 000 раз превышает парциальное давление

H_2O (Маракушев, Генкин, 1972); при этом вода, разлагаясь, является сильным окислителем. Для сохранения состава буферной смеси в процессе опыта необходимо закладывать в ампулу воду и буферную смесь в строго определенном рассчитанном количественном соотношении (Куршакова, Аветисян, 1974), т. е., как правило, уменьшать количество воды за счет буферной смеси. В окислительных условиях, особенно с медными буферами $Cu-Cu_2O$, Cu_2O-CuO , когда парциальное давление кислорода довольно высоко, водород, образующийся при разложении воды, быстро восстанавливает буферную смесь. Здесь также приходится ограничивать количество воды, рассчитывая ее не только на давление, но и на определенный вес буферной смеси. Вес буферной смеси поэтому был различным в каждом опыте (от 0,2 до 1,5 г) в зависимости от объема ампулы и окислительно-восстановительных свойств буферной смеси. Опыты проводили следующим образом. 100—200 мг тонко измельченного аксинита и определенное количество 0,8-моляльного раствора H_3BO_3 в запаянной платиновой ампуле помещали вместе с буферной смесью и водой в золотую ампулу. Несколько таких запаянных золотых ампул с различными буферными смесями помещали в один автоклав на всю его высоту и добавляли рассчитанное количество дистиллированной воды, соответствующее коэффициенту заполнения для данных температуры и давления. Автоклавы из теплостойких сталей марок ЭИ-437Б и ЭИ-929 емкостью 50—70 см³ с двумя присоединенными регистрирующими хромель-алюмелевыми термопарами ставили в вертикальную электрическую печь с автоматически регулирующейся температурой на двух спиральных обмотках. Точность регистрирования температуры на самописце ЭПП-09 не ниже $\pm 5^\circ C$, обычно $\pm 2^\circ C$. В качестве буферных использованы смеси¹: $CuO-Cu_2O$, Cu_2O-Cu , Mn_3O_4-MnO , $Fe_2O_3-Fe_3O_4$, $NiO-Ni$, $Mt + Kв - Фа$, Fe_3O_4-FeO , Fe_3O_4-Fe , $Фа - Fe + Kв$, $MnO-Mn$ и SiO_2-Si , составленные из химически чистых порошковых реактивов в различных соотношениях. Так, медные буферы, например Cu_2O-Cu , брали в отношении 9 : 1 или 4 : 1 вследствие их интенсивного восстановления, а смеси $MnO-Mn$ и SiO_2-Si — в соотношении 1 : 4 или 1 : 9, чтобы сохранить качественный состав буферной смеси в процессе опыта. Несмотря на это и на ограниченное количество воды, буферные смеси нередко изменяли свой состав, и мы не достигали намеченного давления кислорода в исходной навеске. В отдельных опытах буферной смесью служила смесь синтетических геденбергита, андрадита, кварца и магнетита или геденбергита, волластонита, кварца и андрадита, соответствующая изученным ранее моновариантным равновесиям $9 Гед + 2O_2 = 9Кв + 3Анд + Мт$ (Куршакова, 1971₂) и $Гед + Вол + O_2 = Анд + Кв$ (Куршакова, 1970). Опыты проводили в интервале температур 300—750° С при общем давлении 1000 атм, равном давлению водного флюида. Исходную навеску природного аксинита заливали 0,8-моляльным раствором H_3BO_3 , в среде которого и протекал эксперимент по разложению аксинита. Продолжительность опытов колебалась в значительных пределах; от 3 до 1464 час. Условия и результаты опытов приведены в табл. 2 и на графике $lg P_{O_2} - T$ (рис. 1). Анализируя результаты экспериментальных данных, мы делаем вывод, что аксинит в окислительно-восстановительных условиях, создаваемых буферными смесями $Фа - Fe + Kв$, $FeO - Fe$, $Fe_3O_4 - Fe$, $Fe_3O_4 - FeO$, $Mt + Kв - Фа$, $NiO - Ni$ и $Анд + Кв - Гед + Вол$, устойчив в интервале температур 300—510° С. Выше этой температуры аксинит взятого состава разлагается на ассоциацию анортит + геденбергит + мангановолластонит + H_3BO_3 . На треугольной диаграмме составов в отношении к виртуальным инертным компонентам $Al - Fe - (Ca, Mn)$ (рис. 2) можно представить возможные парагенетические ассоциации аксинита и реакции между минералами. Аксинит крайне железистого состава на этой диаграмме расположен между анортитом и геденбергитом.

¹ Здесь и далее приняты следующие условные обозначения: *Акс* — аксинит; *Ан* — анортит; *Анд* — андрадит; *Вол* — волластонит; *Гем* — гематит; *Гед* — геденбергит; *Дж* — джимбоит; *Кв* — кварц; *Вол* — волластонит; *Мп-Вол* — марганцовистый волластонит (бустамит); *Род* — волластонит высокой марганцовистости и родонит; *Мт* — магнетит; *Сас* — сассолин; *Фа* — фаялит.

Таблица 2

Результаты опытов с природным аксинитом и синтетическими смесями в 0,8-моляльном растворе H_3BO_3 в изобарических условиях ($P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$)

№ опыта	Исходная навеска	Буферная смесь	T, °C	Продолжительность, час	Продукты опытов
934	Аксинит природный	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	750	32	Анд, Ан, Род, Кв, Сас
933	То же	$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$	750	32	Анд, Ан, Род, Кв, Сас
935	» »	$\text{NiO}-\text{Ni}$	750	32	Ан, Гед, Род, Кв, Сас
936	» »	$\text{FeO}-\text{Fe}$	750	32	Ан, Гед, Род, Кв, Сас
937	» »	SiO_2-Si	750	32	Ан, Гед, Род, Кв, Сас
883	» »	$\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$	730	173	Ан, Анд, Гед, Род, Кв, Акс
882	» »	$\text{NiO}-\text{Ni}$	730	173	Ан, Гед, Род, Кв, Сас
884	» »	$\text{FeO}-\text{Fe}$	730	173	Ан, Гед, Род, Кв, Сас
779	» »	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	700	480	Акс, Кв, Ан, Анд, Род
926	» »	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	700	264	Анд, Акс, Ан, Кв, Род
781	» »	$\text{NiO}-\text{Ni}$	700	480	Ан, Гед, Акс, Кв, Род
782	» »	$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}$	700	480	Ан, Гед, Акс, Кв, Род
919	» »	$\text{FeO}-\text{Fe}$	700	190	Ан, Гед, Кв, Мп-Вол, Акс, Сас
783	» »	$\text{Фа}-\text{Fe}-\text{Кв}$	700	480	Ан, Гед, Кв, Мп-Вол, Акс, Сас
895	» »	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	650	197	Ан, Кв, Акс, Анд, Сас, Род
879	» »	$\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$	650	125	Акс, Ан, Анд, Род
878	» »	$\text{NiO}-\text{Ni}$	650	125	Акс, Кв, Ан, Гед, Мп-Вол
880	» »	$\text{FeO}-\text{Fe}$	650	125	Акс, Кв, Ан, Гед, Мп-Вол
927	» »	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	620	198	Акс, Кв, Ан, Анд, Род
929	» »	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	620	198	Анд, Ан, Акс, Кв, Род, Сас
920	» »	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	620	314	Акс, Кв, Ан, Анд, Род
930	Ан, Гед, Род, Сас	$\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$	620	314	Ан, Гед, Род, Анд
932	Аксинит природный	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$	620	314	Акс, Ан, Сас, Кв, Анд, Род
928	Ан, Гед, Род, Акс	$\text{NiO}-\text{Ni}$	620	314	Ан, Гед, Кв, Мп-Вол, Кв, Акс
931	Ан, Гед, Род, Акс	$\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{FeO}$	620	312	Ан, Гед, Кв, Мп-Вол, Кв, Акс
785	Аксинит природный	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	600	312	Акс, Кв, Ан, Анд, Род
979	То же	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	600	323	Акс, Кв, Анд, Ан, Род
786	» »	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	600	312	Акс, Кв, Ан, Анд, Род, Сас
787	» »	$\text{NiO}-\text{Ni}$	600	312	Акс, Кв, Ан, Гед, Мп-Вол, Сас
914	Акс, Кв, Ан, Анд, Сас	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$	580	192	Акс, Кв, Анд, Ан, Сас, Род
913	Акс, Ан, Гед, Сас	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	580	192	Акс, Ан, Род, Анд, Кв, Сас
918	Аксинит природный	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$	580	192	Акс, Кв, Род, Ан, Анд, Сас
915	То же	$\text{NiO}-\text{Ni}$	580	192	Акс, Кв, Мп-Вол, Гед, Ан, Сас
959	Ан, Акс, Кв, Род, Анд, Сас	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	570	283	Акс, Ан, Кв, Анд, Род, Сас
955	Ан, Гед, Акс, Род, Сас	$\text{NiO}-\text{Ni}$	570	283	Гед, Ан, Мп-Вол, Кв, Сас
957	Аксинит природный	$\text{NiO}-\text{Ni}$	570	283	Акс, Гед, Ан, Мп-Вол, Кв, Сас
956	Ан, Гед, Род, Акс, Сас	$\text{FeO}-\text{Fe}$	570	283	Ан, Гед, Мп-Вол, Кв, Акс, Сас
958	Аксинит природный	$\text{FeO}-\text{Fe}$	570	283	Акс, Кв, Гед, Ан, Мп-Вол, Сас
968	Ан, Акс, Кв, Род, Анд, Сас	$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$	560	283	Акс, Анд, Род, Ан, Кв, Сас
966	Ан, Гед, Акс, Род, Сас	$\text{Фа}-\text{Fe}-\text{Кв}$	560	283	Ан, Гед, Мп-Вол, Акс, Сас
908	Аксинит природный	$\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$	550	458	Акс, Анд, Ан, Кв, Род, Сас
912	То же	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$	550	458	Акс, Кв, сл. Анд, Ан
909	» »	$\text{NiO}-\text{Ni}$	550	458	Акс, Кв, Ан, Гед, Вол, Сас
910	Акс, Ан, Кв, Гед, Вол, Сас	$4\text{Mn}-\text{MnO}$	550	458	Акс, Кв, Ан, Анд, Род, Сас
911	Аксинит природный	SiO_2-Si	550	458	Гед, Кв, Ан, Вол, Акс, Сас

Таблица 2 (продолжение)

№ опыта	Исходная навеска	Буферная смесь	T, °C	Продолжительность, час	Продукты опытов
877	Аксинит природный	В автоклаве	540	1843	Акс, Ан, Кв, Гед, Вол, Сас
1008	То же	CuO—Cu ₂ O	540	600	Акс, Кв, Ан, сл, Анд, Род, Сас
1011	» »	Гед—Анд+ +Кв+Мт	540	600	Акс, Ан, Гед, Вол, Сас
1012	» »	Мт+Кв—Фа	540	600	Акс, Ан, Гед, Вол, Сас
1013	» »	Fe ₃ O ₄ —Fe	540	600	Акс, Ан, Гед, Вол, Сас
995	Акс+Анд+Ан+Род+ +Кв+Сас	CuO—Cu ₂ O	530	671	Акс, Кв, Анд, Ан, Род, Сас
993	Аксинит природный	Cu ₂ O—4Cu	530	671	Акс, Ан, Род, Анд, Кв, Сас
997	Акс, Кв, Род, Ан, Анд	NiO—Ni	530	671	Ан, Гед, Мп-Вол, Сас
973	Аксинит природный	FeO—Fe	520	216	Акс, Кв, Мп-Вол, Гед, Ан, Сас
973	Ан, Гед, Акс, Род, Кв	FeO—Fe	520	216	Гед, Ан, Акс, Мп-Вол, Сас
1037	Аксинит природный	9CuO—Cu	510	289	Акс, Кв, сл. Род
1039	Акс, Анд, Ан, Род, Кв, Сас	9CuO—Cu	510	289	Акс, Кв, Ан, Анд, Род, Сас
1038	Аксинит природный	Fe ₃ O ₄ —9Fe	510	289	Акс, Кв
1040	Акс, Ан, Анд, Род, Кв, Сас	Fe ₃ O ₄ —9Fe	510	289	Акс, Кв
807	Аксинит природный	CuO—Cu ₂ O	500	815	Акс, сл. Кв, Анд
1099	Аксинит природный	9CuO—Cu ₂ O	500	815	Акс, сл. Кв
902	Акс, Кв, сл. Анд, Ан	CuO—Cu ₂ O	500	336	Кв, Акс, сл. Ан, Анд
901	Акс, Ан, Кв, Гед, Вол	Cu ₂ O—Cu	500	336	Акс, Кв, Ан, Гед, Анд, Род
808	Аксинит природный	Cu ₂ O—Cu	500	815	Акс, Кв
1100	То же	Mn ₃ O ₄ —Mn	500	696	Акс, сл. Род, Ан, Анд
906	» »	Fe ₂ O ₃ —Fe ₃ O ₄	500	336	Акс, Кв
1102	» »	Гед+Кв— —Анд+Мт	500	696	Акс, Кв
1103	» »	Гед+Вол— —Анд+Кв	500	696	Акс, Род
809	» »	NiO—Ni	500	815	Акс
1101	» »	NiO—Ni	500	696	Акс
810	» »	Fe ₃ O ₄ —FeO	500	815	Акс
811	» »	Кв+Fe+Фа	500	815	Акс
904	» »	MnO—Mn	500	336	Акс, Кв, Вол
812	» »	SiO ₂ —Si	500	815	Fe-металл. Акс, Род
1031	Акс, Ан, Анд, Кв, Род, Сас	Cu ₂ O—CuO	480	407	Акс, Кв, сл. Анд
1026	Аксинит природный	Cu ₂ O—CuO	480	407	Акс
1025	То же	9Cu ₂ O—Cu	480	407	Акс
1030	Акс, Ан, Анд, Кв, Род, Сас	9Cu ₂ O—Cu	480	407	Акс, Кв, сл. Анд
1029	Акс, Ан, Анд, Кв, Род, Сас	Mn ₃ O ₄ —MnO	480	407	Акс, Кв, сл. Анд
1024	Аксинит природный	Mn ₃ O ₄ —MnO	480	407	Акс
1023	То же	NiO—Ni	480	407	Акс
1028	Акс, Ан, Анд, Род, Кв, Сас	NiO—Ni	480	407	Акс, сл. Ан, Гед
1027	Акс, Анд, Ан, Род, Кв, Сас	Fe ₃ O ₄ —9Fe	480	407	Акс, сл. Ан, Гед
1022	Аксинит природный	Fe ₃ O ₄ —9Fe	480	407	Акс
1105	То же	Cu ₂ O—CuO	450	407	Акс
1106	» »	Cu ₂ O—Cu	450	407	Акс

Таблица 2 (окончание)

№ опыта	Исходная навеска	Буферная смесь	T, °C	Продолжительность, час	Продукты опытов
1107	Аксинит природный	Mn ₃ O ₄ —MnO	450	407	Акс
1108	То же	Fe ₂ O ₃ —Fe ₃ O ₄	450	407	Акс
1109	» »	NiO—Ni	450	407	Акс
813	» »	CuO—Cu ₂ O	400	703	Акс
814	» »	Cu ₂ O—Cu	400	703	Акс
815	» »	NiO—Ni	400	703	Акс
816	» »	Fe ₃ O ₄ —FeO	400	703	Акс
795	» »	Cu ₂ O—CuO	300	1464	Акс, Дж, Кв, Гем
796	» »	Cu ₂ O—Cu	300	1464	Акс, Дж, Кв, Гем
797	» »	NiO—Ni	300	1464	Акс, Кв

Так как используемый в опытах природный аксинит содержит в виде компонента-примеси к двухвалентному железу более 4% MnO, он на треугольной диаграмме оказывается в пределах треугольника анортит — геденбергит — волластонит (родонит). Уже при 520°С природный аксинит в процессе опыта начинает разлагаться на ассоциацию анортита, геденбергита и мангановолластонита (бустамита) по реакции: $\text{HCa}_2\text{Fe}_{0,666}\text{Mn}_{0,333}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{16} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 0,666 \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + 0,333 \text{Ca} \cdot \text{MnSi}_2\text{O}_6 + 0,5 \text{B}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$, т. е. $\text{Акс}_{33} = \text{Ан} + 0,666 \text{Гед} + 0,333 \text{Мп-Вол} + 0,5 \text{В}_2\text{О}_3 + 0,5 \text{Н}_2\text{О}$. Эта реакция идет без изменения окислительного потенциала и на диаграмме $\lg P_{\text{O}_2} - T$ изображена в виде вертикальной линии, положение которой зависит только от температуры. Необходимо отметить, что аксинит очень устойчивый минерал и с трудом разлагается, поэтому он в продуктах опытов часто остается в виде реликтов, которых тем больше, чем ниже температура опытов. Толь-

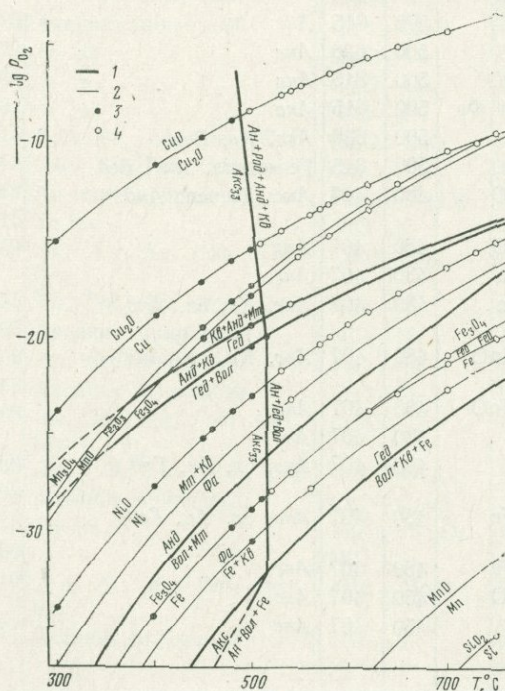
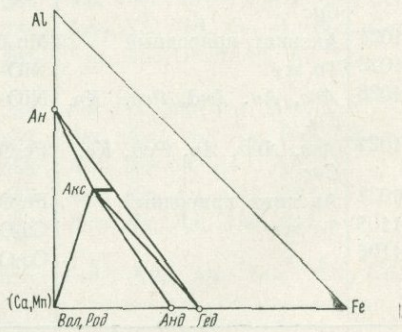


Рис. 1. Диаграмма $\lg P_{\text{O}_2} - T$ с моновариантными линиями экспериментально изученных равновесий и с точками опытов вдоль линий буферных равновесий

1 — линии экспериментально изученных равновесий, в том числе с аксинитом (настоящая работа); 2 — линии буферных равновесий; 3 — аксинит стабилен; 4 — стабильные продукты разложения аксинита

Рис. 2. Диаграмма парагенезисов аксинита



ко при 700° С и выше природный аксинит практически полностью разлагается, т. е. достигается равновесие. Для установления полного равновесия, особенно при низких температурах опытов (ниже 700° С), необходима большая их продолжительность. Для определения более точного положения моновариантной линии равновесия аксинит₃₃ = анортит + геденбергит + мангановолластонит проведены опыты с синтетическим материалом, сложным анортитом, геденбергитом, мангановолластонитом, сассолином и реликтовым аксинитом, полученным при разложении природного аксинита. Количественные соотношения этих минералов в используемых смесях соответствовали полученным при первичном разложении природного аксинита (см. табл. 1, опыты 919 и 926). Опыты с продуктами разложения показали, что при температуре 510° С и ниже количество анортита и геденбергита уменьшается по сравнению с исходной пробой, а при 520° С и выше — увеличивается. Эти изменения четко контролируются результатами рентгеновских и оптических исследований. Таким образом, можно считать установленным, что вертикальная линия разложения аксинита с марганцовистостью 33% является моновариантной линией равновесия $Aкс_{33} = Гед + Ан + Мп-Вол$ и располагается при данной концентрации раствора при температуре $515 \pm 5^\circ \text{С}$, ограничивая поле стабильности аксинита взятого состава.

В опытах с более окислительными буферами ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$, $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ и $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$) марганцовистый аксинит разлагается на ассоциацию анортит + андрадит + родонит + кварц по реакции: $\text{HCa}_2\text{Fe}_{0,66}\text{Mn}_{0,33} \cdot \text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{16} + 0,14\text{O}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 0,33 \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 0,33 \text{MnSiO}_3 + 0,66 \text{SiO}_2 + 0,5 \text{B}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$, т. е. $Aкс_{33} + 0,14 \text{O}_2 = Ан + 0,33 Анд + 0,33 Род + 0,66 Кв + 0,5 \text{B}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$. Моновариантная линия этой реакции на графике $\lg P_{\text{O}_2} - T$ идет с положительным наклоном, так как реакция зависит не только от температуры, но и от окислительно-восстановительных условий. В окислительных условиях линия разложения $Aкс_{33} = Анд + Ан + Род + Кв$ пересекает ранее изученную моновариантную линию $Гед = Кв + Анд + Мп$ и линии буферных равновесий: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ — при 510°, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$ — при 505 и $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$ при $490 \pm 10^\circ \text{С}$. Наиболее успешно и до конца шли реакции при температурах опытов 730 и 750°, но уже при температуре 700° С в продуктах реакции присутствует остаточный аксинит в виде реликтов (см. табл. 2). Некоторая часть опытов с окислительными буферами также проведена с материалом из новообразованных фаз андрадита, анортита, родонита, кварца, сассолина и реликтового аксинита (из пробы, полученной в опыте 926, см. табл. 1, 2) для уточнения положения на графике $\lg P_{\text{O}_2} - T$ моновариантной линии $Aкс_{33} + \text{O}_2 = Ан + Анд + Род + Кв$ (см. табл. 2, рис. 1).

В результате экспериментальных исследований установлено положение двух линий разложения аксинита на графике давление кислорода — температура, которые ограничивают поле аксинита данного состава в разных окислительно-восстановительных условиях при температурах, не превышающих 515° С и 0,8-моляльных растворах H_3BO_3 . Вероятно, с изменением концентрации растворов линии, ограничивающие поле стабильности аксинита, будут смещаться: с увеличением концентрации борной кислоты в растворе область устойчивости аксинита расширится в сторону более высокой температуры и, наоборот, с понижением концентрации бора — сместится в сторону более низкой температуры. В опытах, проведенных при 300° С, аксинит оказался частично разложенным, причем среди тонкозернистых продуктов разложения отчетливо диагностируются кварц и джимбоит $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$. Изучение нижней температурной границы устойчивости аксинита является одной из наших дальнейших задач.

Описание синтетических фаз. В продуктах разложения аксинита определены следующие фазы: аксинит реликтовый и новообразованные анортит, андрадит, геденбергит, волластонит (бустамит), родонит, сассолин. Кварц в общем можно считать избыточным минералом-компонентом, появление бустамита и родонита обусловлено недостатком в аксините железа и замещением его компонентом-примесью — марганцем.

А к с и н и т разлагается тем полнее, чем выше температура опыта. В поле стабильности он остается совершенно свежим, сохраняя оптические и рентгеновские свойства. В проходящем свете растертый аксинит имеет вид угловатых зерен неправильной формы; прозрачный, бесцветный, с двупреломлением 0,010; $N_g = 1,686$; $N_m = 1,679$, $N_p = 1,676$, везде $\pm 0,001$. Главные линии на рентгенограммах: 3,15; 2,80 и 3,46 (см. табл. 1). Разложение аксинита вне пределов поля стабильности начинается с появления в нем трещин, в которых локализуется тонковолокнистое бурое вещество, по-видимому, агрегат сассолина и других новообразованных продуктов. Более разложенный аксинит в зависимости от окислительно-восстановительных условий опыта содержит включения анортита и андрадита или геденбергита, которые развиваются или отдельными группами, беспорядочно разбросанными в зерне аксинита, или вдоль краевых зон. При 650°C новообразованные фазы слагают полные псевдоморфозы по отдельным зернам аксинита, хотя рядом сохраняются и не полностью разложенные зерна. При 700°C аксинит сохраняется лишь в виде отдельных реликтов и полностью исчезает в процессе опытов при 730 и 750°C .

А н о р т и т является преобладающей фазой в новообразованном материале, он присутствует в виде мелкозернистых скоплений в зернах аксинита, а также отдельных призматических и таблитчатых кристаллов размером до $0,1 \text{ мм}$ и их двойных и тройных сростков. Нередко наблюдается двойниковое строение, иногда полисинтетическое. Угол симметричного погасания по отношению к двойниковой плоскости около 40° . Минерал прозрачный, бесцветный, иногда переполнен пузырьками и какими-то мелкими включениями, двупреломление 0,010—0,012; показатели преломления: $N_g = 1,590$, $N_p = 1,580$. Анортит образуется сравнительно легко, его количество увеличивается прямо пропорционально росту температуры опыта: в продуктах опытов, проходивших при 650°C и выше, анортит преобладает в пробе. В опытах с окислительными буферами анортит ассоциирует с андрадитом и родонитом, образуя иногда полные псевдоморфозы по аксиниту, в то время как с буферными смесями восстановительного характера анортит формируется в ассоциации с геденбергитом и мангановолластонитом. Дифрактограммы анортита в ассоциации с андрадитом (опыт 926) и геденбергитом (опыт 919) приведены в табл. 1. Главные линии анортита на дифрактограммах: 3,19—3,26—2,94—4,04—2,14—3,77.

А н д р а д и т получен в опытах с медными буферными смесями и с буферами магнетит — гематит и манганозит — гаусманит. Он представляет собой включения в зернах аксинита и анортита в виде отдельных зеленоватых изометричных зерен и их скоплений, иногда вдоль краевых зон зерна-хозяина. Зерна его иногда гексагональные в разрезе, нередко содержат включения аксинита или анортита в ядре, а его краевые зоны не всегда сплошные, отчего в скоплениях андрадит иногда имеет червеобразную форму. Размер его зерен не превышает $0,03 \text{ мм}$. В проходящем свете прозрачный, чуть зеленоватый, изотропный или слабо анизотропный; $N = 1,88$. Основная линия на дифрактограмме (см. табл. 1) — 2,66.

Г е д е н б е р г и т присутствует в новообразованных продуктах в виде очень мелкозернистых коротковолокнистых агрегатов, его отдельные призматические зерна не превышают $0,05 \text{ мм}$. Наиболее правильные и хорошо образованные кристаллы геденбергита получены с буферными смесями никель — бунзенит, магнетит — вюстит и более восстановительными буферами. Отдельные призмы геденбергита имеют угол погасания до 48° , двупреломление 0,020—0,024; показатели преломления: $N_g = 1,754$, $N_p = 1,730$. Изредка наблюдаются двойники, угасающие почти одновременно. Геденбергит совместно с анортитом нередко образует полные псевдоморфозы по аксиниту, особенно в опытах при 650°C и выше. Основные линии геденбергита на дифрактограммах: 2,998—2,53—2,58—2,90—3,27—2,14—1,77.

В о л л а с т о н и т и **м а н г а н в о л л а с т о н и т** (бустамит) всегда присутствуют в продуктах разложения аксинита в ассоциации с анортитом и геденбергитом в виде бесцветных призматических зерен размером до $0,1 \text{ мм}$ или их сростков. Встречаются двойники. Показатели преломления: $N_g =$

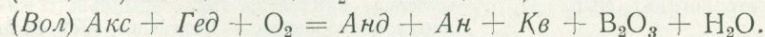
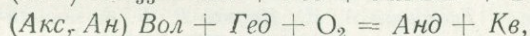
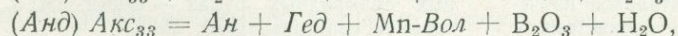
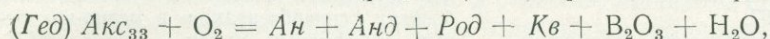
$= 1,644$, $Np = 1,631$, двупреломление $0,014-0,012$. Основные линии на дифрактограммах: $2,97-2,90$.

Родонит (марганцовистый член изоморфного ряда волластонит — родонит) присутствует в продуктах разложения аксинита в окислительных условиях в виде мелких призматических зерен, иногда обладающих двойниковым строением. Минерал в проходящем свете бесцветный, двупреломление до $0,010$, угол погасания $0-30^\circ$, удлинение (\pm); $Ng = 1,703$; $Np = 1,693$. Основные линии на дифрактограммах: $2,80-2,96-2,99$.

Кварц присутствует в небольшом количестве как в исходном природном аксините, так и в продуктах опытов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В результате проведенных экспериментов установлено положение на графике $\lg P_{O_2} - T$ двух моновариантных линий разложения марганцовистого аксинита ($m = 33,6$), ограничивающих поле его стабильности при постоянных выбранных условиях (природный аксинит определенного состава; постоянная концентрация $H_2VO_3 = 0,8$ моль; $P_{общ} = 1000$ атм). Взаимоотношения минеральных фаз определяются двумя интенсивными параметрами: температурным режимом и давлением кислорода. Семь фаз, определенных в продуктах опытов: аксинит, геденберgit, андрадит, анортит, манганволластонит, родонит и кварц укладываются на треугольной диаграмме составов по отношению к виртуальному инертному компоненту в пяти точках (см. рис. 2). Кварц принимаем за избыточный минерал-компонент, манганволластонит и родонит попадают в одну точку как минералы одного изоморфного ряда. Изученные моновариантные линии равновесий аксинита₃₃ на изобарическом графике $\lg P_{O_2} - T$ пересекают линии равновесий известково-скарновых минералов, установленные ранее экспериментальным путем (Куршакова, 1970, 1971₂), их координаты приведены в табл. 3. В точке пересечения моновариантных линий $Ак_{33} = Ан + Гед + Мп-Вол$ и $Гед + Вол = Анд + Кв$ находится неинвариантное положение для ассоциации анортит + геденберgit + андрадит + аксинит + волластонит (родонит) с четырьмя моновариантными линиями:



В скобках поставлены фазы, отсутствующие в данном равновесии. Последнее равновесие экспериментально не изучено и на рис. 1 не показано. Безандрадитовая линия разложения аксинита₃₃ на ассоциацию анортит + геденберgit + волластонит, имеющая вертикальное положение, в восстановительной части графика $\lg P_{O_2} - T$ ограничивается моновариантной линией геденберgit = волластонит + кварц + металлическое железо + O_2 , положение которой определено экспериментальным и расчетным путем (см. табл. 3). На этой линии аксинитовое равновесие ломается и дальше продолжается в виде линии моновариантной реакции $Ак_{33} = Вол + Ан + Кв + Fe$, которая по расчетам должна идти вниз с отрицательным наклоном, почти параллельно линии разложения геденбергита. Безгеденберgitовая моновариантная линия $Ак_{33} = Ан + Анд + Род$, идущая вверх от неинвариантной точки с положительным наклоном, пересекает экспериментальную моновариантную линию $Гед + O_2 = Анд + Кв + Мп$ (см. табл. 3) без изменения направления. Здесь весь марганец от разложившегося аксинита фиксируется в родоните (Mn, Ca) SiO_3 , в то время как в безандрадитовом парагенезисе он распределяется между геденберgitом и волластонитом.

Изученные моновариантные линии разложения аксинита делят график $\lg P_{O_2} - T$ на два поля, соответствующие высокотемпературным известковым скарнам и более низкотемпературным породам с аксинитом. Температурное положение моновариантных равновесий аксинита будет смещаться в за-

Таблица 3

Экспериментальные линии равновесий на графике $\lg P_{O_2} - T^{\circ}C$, $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

Равновесие	$\lg P_{O_2}$					Литературный источник
	400°	500	600	700	750°	
$9 \text{ Гед} + 2 \text{ O}_2 = 3 \text{ Анд} + 9 \text{ Кв} + \text{Мт}$	-22,6	-19,4	-17	-15	-14	Куршакова, 1971 ₁
$2 \text{ Гед} + \text{Вол} + 0,5 \text{ O}_2 = \text{Анд} + 2 \text{ Кв}$	-23,9	-20,3	-17,6	-15,4		Куршакова, 1971 ₂
$\text{Гед} = \text{Вол} + \text{Кв} + \text{Fe} + 0,5 \text{ O}_2$	-39,7	-33,15	-28,2	-24,2		Куршакова, Аветисян, 1974
$\text{Акс}_{33} + 0,14 \text{ O}_2 = \text{Ан} + 0,33 \text{ Анд} + 0,33 \text{ Род} + 0,66 \text{ Кв} + 0,5 \text{ В}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ H}_2\text{O}$		-14				Настоящая работа

висимости от его состава: для чисто железистых аксинитов — в сторону более высоких температур, а для высокомарганцовистых — в сторону более низких температур. По данным декрепитации и гомогенизации жидких включений в природных марганцовистых аксинитах (Куршакова, 1961; Тугаринов, Наумов, 1972) температура их образования преимущественно в интервале 340—200° С.

Л и т е р а т у р а

- Владимиров Б. Н. Геолого-минералогические очерки Каньонского месторождения.— Материалы по геол. и полезн. ископ. Северо-Востока СССР, 1958, вып. 13.
- Куршакова Л. Д. Температурные условия боросиликатной минерализации.— Сообщение Дальневосточного филиала СО АН СССР, 1961, вып. 14.
- Куршакова Л. Д. Состав и парагенезисы аксинита.— В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». «Наука», 1967.
- Куршакова Л. Д. Экспериментальное изучение реакции геденбергит + волластонит - андрадит + кварц.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. II. «Наука», 1970.
- Куршакова Л. Д. Поле устойчивости геденбергита на диаграмме $\lg P_{O_2} - T$.— Геохимия, 1971₁, № 5.
- Куршакова Л. Д. Влияние общего давления на поле стабильности геденбергита и андрадита в системе $\text{Ca} - \text{Fe} - \text{Si} - \text{O}_2$.— Геол. рудн. месторожд., 1971₂, № 3.
- Куршакова Л. Д., Аветисян Е. И. Стабильность и свойства синтетического геденбергита.— Геохимия, 1974, № 3.
- Куршакова Л. Д., Тихомирова В. И. Аксинит и его парагенезис с геденбергитом.— Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 11.
- Маракушев А. А., Генкин А. Д. Термодинамические условия образования карбидов металлов в связи с их нахождением в базитах, гипербазитах и в медно-никелевых сульфидных рудах.— Вестн. МГУ, серия «Геология», 1972, № 5.
- Тугаринов А. И., Наумов В. Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования.— Геохимия, 1972, № 3.
- Eugster H. P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures.— J. Chem. Phys., 1957, 26.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОСНОВА ОБРАЗОВАНИЯ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБИННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Парагенезис (совместное образование) рассматривается в этой работе в широком смысле понятия, в приложении к химическим элементам, к минералам и к минеральным агрегатам (горным породам). Если понятия о парагенезисе минералов (Коржинский, 1957) и парагенезисе горных пород (Кузнецов, 1964; Зимин, 1973 и др.) в геологической литературе распространены достаточно широко, то представления о парагенезисе химических элементов нуждаются в определениях и пояснениях.

Этим термином в работе обозначается совокупность химических элементов, проявляющих совместную концентрацию (содержания их возрастают) в данном процессе глубинного минералообразования. В результате глубинных процессов образуются минеральные агрегаты (горные породы или руды), т. е. неоднородные (многофазные) среды. Парагенезис химических элементов может рассматриваться как в отношении горных пород или руд в целом (например, полиметаллическое оруденение характеризуется парагенезисом свинца, цинка, меди, нередко также серебра, индия, железа), так и в отношении отдельных фаз (минералов), в которых концентрируются обычно различные совокупности элементов (например, в полиметаллических рудах галенит характеризуется парагенезисом свинца и серебра, сфалерит — цинка, индия, железа и т. д.).

Как подчеркивалось В. И. Вернадским еще в 1909 г., мысли о закономерной ассоциации химических элементов (парагенезисе) в процессах формирования земной коры высказывались уже в середине прошлого столетия в работах Эли де Бомона: «В блестящем анализе известных в его время фактов он связал их нахождение и распространение в земной коре с геологической историей магматических расплавов» (Вернадский, 1954, стр. 397). В цитируемом докладе В. И. Вернадского отмечалась вездесущность химических элементов: «В песчинке или капле отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те элементы, какие наблюдаются на земном шаре и в небесных пространствах» (стр. 401). В парагенезис же объединяются химические элементы, совместно сконцентрированные в тех или иных геологических процессах. Систематика элементов по их химическим свойствам, отражаемая периодическим законом Д. И. Менделеева, явилась первым шагом в понимании закономерностей ассоциации элементов. «Уже в 1829 г. при первом зарождении периодической системы Дебрейнер указывал на совместное нахождение элементов в земной коре как на характерный признак их близости» (Вернадский, 1954, стр. 402). Однако дальнейшие работы показали, «что периодическая система элементов может выяснить лишь отдельные частности в парагенезисе элементов в земной коре, но она бессильна выяснить общую картину их нахождения» (стр. 402). Свойства элементов (их химическая природа) проявляются различно в зависимости от геохимической и термодинамической обстановки их нахождения (от условий развития процессов минералообразования). Проблема парагенезисов элементов связана с нахождением таких условий, при которых достигается наибольшее соответствие их химических свойств, в результате чего максимально проявляется тенденция к совместному накоплению в данной геохимической среде. Чтобы подойти к этой проблеме в общем плане, необходимо рассмотреть химические свойства элементов на термодинамической основе.

Химические элементы подразделяются на неметаллы (кислород, сера, хлор, фтор и др.) и металлы, к которым относится подавляющее большинство химических элементов. Важнейшей характеристикой металлов, во многом определяющей процессы совместной концентрации и рассеяния, является химическое сродство их к неметаллам, а также к прочным комплексным соединениям неметаллов с металлами, обладающим кислотными свойствами (кремнекислородным, борокислородным, углероднокислородным и т. д.). Немаловажную роль имеет химическое сродство металлов к различным ионам, содержащимся в природных флюидах, и особенно к протону (H^+), характеризующее проявление кислотно-щелочных свойств металлов в неодинаковых по составу геохимических средах, а также миграционную способность металлов в гидротермальных условиях (стабильность их катионов и анионов).

Учение о химическом сродстве элементов зародилось еще в прошлом веке благодаря работам Бертло, Томсена и др., которыми было выполнено большое количество термохимических измерений тепловых эффектов образования соединений химических элементов. Эти тепловые эффекты (ΔH) первоначально рассматривались в качестве меры химического сродства элементов (высокое сродство коррелировалось с большим тепловым эффектом образования соединений). Но дальнейшими исследованиями по термодинамике (особенно работами Клаузиуса, Гиббса) было показано, что тепловой эффект реакций в общем случае не может служить мерой химического сродства элементов. Тепловой эффект обусловлен приращением в результате реакции особой термодинамической функции — энтальпии (H), в состав которой входит не только химическая энергия ($\sum \mu_i n_i$), но и тепловая энергия (TS), обусловленная наличием энтропии (S):

$$H = TS + \sum \mu_i n_i,$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i.$$

В приращении энтальпии в результате реакции содержится тепловой эффект ($T\Delta S$), который не связан с работой химических сил, а обусловлен изменением теплосодержания. С понижением температуры теплосодержание в составе энтальпии уменьшается и при абсолютном нуле температуры в нее входит только химическая энергия ($H_0 = \sum \mu_i n_i$). Приращение этой функции в результате реакции при $T = 0^\circ K$ полностью обусловлено изменением химической энергии и может служить мерой химического сродства между реагирующими веществами. С некоторым допущением тепловой эффект характеризует химическое сродство между элементами в низкотемпературных условиях. Но с ростом температуры в энтальпийном приращении (ΔH) возрастает доля энтропийного эффекта (ΔST), который становится сопоставим по величине с эффектом, обусловленным работой химических сил. Эта работа характеризуется изменением функции, введенной Гиббсом, в состав которой входит только химическая энергия (Гиббс, 1950):

$$Z = \sum \mu_i n_i,$$

$$dZ = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i.$$

Приращение этой функции в результате химических реакций (ΔZ) связано с тепловым эффектом (ΔH) соотношением:

$$\Delta H = \Delta Z + T\Delta S.$$

В зависимости от термодинамических условий указанные эффекты изменяют свою величину, причем значение ΔZ , характеризующее химическое сродство, подвержено значительно большим изменениям (нередко с переменной знаком) по сравнению с ΔH . В приложениях к образованию соединения $[AB]$ из составляющих его элементов $A + B = [AB]$ величина ΔZ может иметь положительное значение (отсутствие химического сродства между A и B , их антагонизм) и отрицательное значение (наличие химического сродства, которое тем сильнее, чем больше абсолютное значение величины ΔZ). Прохождение величины ΔZ через

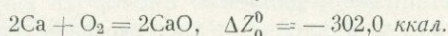
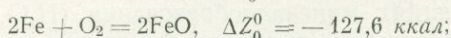
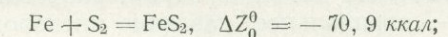
нулевое значение ($\Delta Z = 0$) с изменением термодинамических условий соответствует достижению равновесия соединения $[AB]$ с продуктами его распада на химические элементы: $A + B \rightleftharpoons [AB]$.

Равновесные условия отвечают отсутствию химического сродства или антагонизма между веществами ($\Delta Z = 0$), хотя реакция в этом состоянии характеризуется нередко значительными тепловым (ΔH) и энтропийным (ΔS) эффектами, связанными соотношением $\Delta H = T \Delta S$. Энтропия веществ рассчитывается по их теплоемкости (C_p), измеренной начиная от области, близкой к

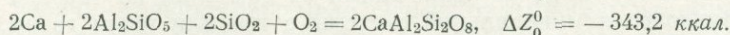
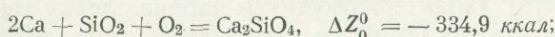
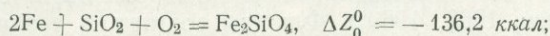
абсолютному нулю температуры ($S_T^0 = \int_0^T C_p/T dT$), так же как и температурное приращение энтальпии H (функции, характеризующей тепловой эффект реакции ΔH): $H_T^0 - H_0^0 = \int_0^T C_p dT$. Температурное приращение свободной

энергии определяется энтропией $Z_T^0 - Z_0^0 = - \int_0^T S dT$. Эти функции имеют

основное значение при температурной экстраполяции ΔH и ΔZ эффектов химических реакций (Маракушев, 1968, 1969₁). Рассчитаем зависимости от температуры и давления величин ΔH и ΔZ , относящихся к реакциям различного типа, определяющим химическое сродство элементов, по термодинамическим константам элементарных веществ и их соединений (Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971 и др.). В простейшем случае химическое сродство металлов, например к кислороду или сере, определяется реакциями их с молекулярными газами (в расчете на одну молекулу O_2 или S_2) с образованием простых окислов или сульфидов (величины ΔZ приводятся для абсолютного нуля температуры):



Эти реакции могут усложняться в приложении к различным геохимическим средам, в которых образуются не простые окислы, а более сложные соединения, например силикаты или алюмосиликаты:



Приведенные соотношения показывают, что с переходом к геохимическим средам, содержащим избыток кремнезема и затем кремнезема и глинозема, химическое сродство к кислороду таких металлов, как кальций, резко усиливается. С другой стороны, имеются металлы (рудные металлы, такие как свинец, ртуть, серебро, золото и др.), ведущие себя индифферентно по отношению к кремнезему, для которых этот эффект отсутствует или незначителен.

Приведенные выше значения ΔZ реакций относятся к стандартному общему давлению и абсолютному нулю температуры. При абсолютном нуле осуществляются условия максимального абсолютного химического сродства между атомами (в этих условиях и энтальпийный эффект реакций целиком обусловлен работой химических сил $\Delta H_0^0 = \Delta Z_0^0$). С изменением температуры и общего давления (P) свободная энергия реакций изменяется в соответствии с зависимостями (они следуют из приведенного выше выражения потенциала Гиббса — Z):

$$d\Delta Z = -\Delta S dT + \Delta V dP,$$

$$\Delta Z_T^0 = \Delta Z_0^0 - \int_0^T \Delta S dT + \int_1^P \Delta V dP.$$

В этих выражениях величина ΔV относится к общему приращению объема в результате реакции $\Delta V = \Delta V_s - V_{O_2}$, где ΔV_s — изменение объема твердых фаз; V_{O_2} — объем поглощенного газа (в данном случае кислорода); P — общее давление, $P = P_s = P_{O_2}$, где P_s — давление на твердые фазы; P_{O_2} — давление газа (в данном случае кислорода). Условие равновесия между веществами правой и левой сторон реакции, т. е. отсутствие химического сродства ($\Delta Z_T^p = 0$) в данном случае недостижимо, так как нереально исходное условие равновесия, при котором давление участвующего в реакции газа равняется давлению на твердые фазы $P_s = P_{O_2}$. Это следует из выражения термодинамического потенциала Гиббса:

$$Z = \sum \mu_i n_i,$$

$$dZ = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i.$$

В условиях равновесия он должен иметь минимальное значение $dZ = 0$, что предопределяет неизменность температуры, общего давления и количества вещества ($dT = 0, dP = 0, \sum dn_i = 0$). Общее давление, распространяющееся одинаково как на газ, поглощаемый в реакции, так и на твердые фазы, характеризует полностью закрытую систему, равновесия в которой могут быть названы изохимическими (исключающими обмен веществом с внешней средой, $\sum dn_i = 0$). Термодинамический потенциал Гиббса можно назвать, таким образом, потенциалом изохимических равновесий.

В реальных условиях глубинного минералообразования летучие компоненты, участвующие в реакциях, находятся под меньшим давлением (P_{O_2} и др.) по сравнению с твердыми фазами, на которые распространяется общее давление природных флюидов ($P_s = P_f$) или литостатическое давление вышележащих пород, которое может несколько превышать флюидное давление ($P_s > P_f$). Общее распределение давления характеризуется соотношением $P_s \gg P_f > P_{O_2}$, где P_{O_2} — парциальное давление кислорода или другого газа, участвующего в реакциях минералообразования ($H_2O, CO_2, S_2, H_2S, Cl_2, F_2, H_2, CH_4$ и др.). Например, давление кислорода выражается величинами порядка 10^{-n} атм, тогда как давление на твердые фазы измеряется килобарами. При термодинамическом рассмотрении природного минералообразования удобно минеральные системы ограничить объемом минералов, находящихся под давлением на твердые фазы (P_s), и рассматривать их в химическом взаимодействии с флюидами, составляющими по отношению к ним как бы внешнюю среду (Маракушев, 1968, 1969). Флюиды состоят из различных газов (и растворенных веществ), характеризующихся парциальными термодинамическими давлениями (фугитивностями), не зависящими от давления на твердые фазы (P_s). Условие равновесия минеральной системы с тем или иным газом, входящим в состав флюидов, характеризуется термодинамическим потенциалом Д. С. Коржинского (Z^m), который в отличие от потенциала Гиббса (Z) не включает химическую энергию тех компонентов (обозначим их индексом m), которыми минеральная система обменивается с флюидом (внешней средой), находясь с ним в равновесии (Коржинский, 1957):

$$Z^m = Z - \sum \mu_m n_m = \sum \mu_i n_i - \sum \mu_m n_m = \sum \mu_k n_k,$$

$$dZ = -S dT + V_s dP_s + \sum \mu_k dn_k - \sum n_m d\mu_m.$$

Функцию Z^m можно назвать термодинамическим потенциалом аллохимических равновесий, определяющихся минимальным ее значением $dZ^m = 0$. Условием подобных равновесий является неизменность температуры, давления на твердые фазы, химических потенциалов компонентов m (вполне подвижные компоненты) и чисел молей (масс) компонентов, обозначенных символом k (инертные компоненты). При этом допускается равновесной обмен с окружающей средой тепловой ($T\Delta S$), механической ($P_s \Delta V_s$) и химической энергией, связанной с вполне подвижными компонентами ($\sum \Delta n_m \mu_m$). В результате реакций происходит скачкообразное изменение (приращение) рассматриваемых

функций ($\Delta Z^m, \Delta Z$) и количества компонентов m в минеральной системе, переходящих во флюид или поступающих из флюида ($\Sigma \Delta n_m$), причем по достижении равновесия $\Delta Z^m = \Delta Z - \Sigma \Delta n_m \mu_m = 0$. Для рассмотренных выше реакций с участием 1 моль кислорода (O_2) это выражение приобретает вид:

$$\Delta Z^m = \Delta Z' - \mu_{O_2} = \Delta Z' - \mu_{O_2}^0 - RT \ln P_{O_2} = \Delta Z - RT \ln P_{O_2} = \Delta Z - \mu_{O_2}^p = 0,$$

где $\Delta Z'$ — изменение свободной энергии Гиббса по твердым фазам при данных T и P_s ; ΔZ — полное изменение свободной энергии при данных T, P_s и стандартном давлении кислорода $P_{O_2} = 1 \text{ атм}$; μ_{O_2} — полный химический потенциал кислорода. Численно ΔZ равняется разности химических потенциалов твердых веществ, участвующих в реакции (при данном P_s), минус химический потенциал кислорода (при $P_{O_2} = 1 \text{ атм}$). Например, для реакции $2Ca + O_2 = 2CaO$ получаем выражение $\Delta Z = \Delta Z' - \mu_{O_2}^0 = 2\mu_{CaO} - 2\mu_{Ca} - \mu_{O_2}^0$; μ_{O_2} — полный химический потенциал кислорода при данных температуре и P_{O_2} : $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln P_{O_2}$; $\mu_{O_2}^0$ — стандартный химический потенциал кислорода (при данной температуре и $P_{O_2} = 1 \text{ атм}$); $\mu_{O_2}^p = RT \ln P_{O_2}$ — относительный химический потенциал кислорода, обусловленный отклонением давления этого газа от 1 атм (отсчитываемый относительно стандартного потенциала).

Химическое сродство определяется величиной ΔZ , численно равной отношению к которому рассматривается химическое сродство металлов); $\Delta Z = \mu_{O_2}^p$. Она зависит от температуры и давления на твердые фазы $d\Delta Z = -\Delta S dT + \Delta V_s dP_s$, что выражается уравнением:

$$\Delta Z_T^{P_s} = \Delta Z_0^0 - \int_0^T \Delta S dT + \int_1^{P_s} \Delta V_s dP_s.$$

При постоянстве ΔV_s , используя вспомогательные функции $Z_T^0 - Z_0^0$, получаем расчетную формулу:

$$\Delta Z_T^{P_s} = \Delta Z_0^0 + \Delta(Z_T^0 - Z_0^0) + \Delta V_s P_s.$$

По этой формуле рассчитаны равновесия, приведенные в табл. 1, в которой также помещены значения ΔH_T^0 , вычисленные по формуле $\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \Delta(H_T^0 - H_0^0)$. Полученные зависимости отражены на графиках (рис. 1—3). Они показывают резко различную температурную зависимость ΔH и ΔZ . Первая из этих величин сравнительно мало зависит от температуры (приблизительное постоянство температурного эффекта реакций), так что имеет место соотношение $\Delta Z_0^0 = \Delta H_0^0 \approx \Delta H_{298}^0$. Оно позволяет использовать величину теплового эффекта при стандартной температуре (легко вычисляемого по табличным термодинамическим данным) в качестве меры химического сродства элементов, относящегося к температурной области, близкой к абсолютному нулю (абсолютного химического сродства). Это тем более важно, что данных для вычисления величины ΔZ_0^0 во многих случаях недостаточно.

Величина ΔZ реакций, численно равная отношению к химическому потенциалу кислорода, серы или другого летучего компонента (химическое сродство металлов), с повышением температуры возрастает (по абсолютной величине уменьшается). Это свидетельствует о понижении химического сродства элементов (усилении тенденции к распаду соединений). Давление на твердые фазы для большинства металлов оказывает аналогичное воздействие, способствуя металлизации соединений с выделением газовой фазы. Исключение составляют щелочные и некоторые щелочноземельные металлы, химическое сродство которых к кислороду (см. табл. 1) и другим летучим компонентам усиливается с ростом давления. Это обусловлено очень плотной структурой их соединений с летучими компонентами, объем которых меньше объема соответствующих металлов.

Таблица 1

Реакции различного типа, характеризующие химическое сродство металлов к кислороду и сере при 1 атм (ΔZ_T^0 , ΔH_T^0) и 10 кбар (ΔZ_T^{10})

Реакция	$\Delta(H_{2,98}^0 - H_0^0)$, ккал	ΔV_{298} , кал/бар	Функция, ккал	Температура, °К			
				0	298	600	1200
$Fe + S_2 = FeS_2$	-0,912	0,402	$-\Delta Z_T^0$	70,928	57,416	43,042	16,000
			$-\Delta Z_T^{10}$	66,908	53,396	39,022	11,980
			$-\Delta H_T^0$	70,928	71,840	71,306	71,550
$4 Cu + S_2 = 2 Cu_2S$	(2,964)	0,634	$-\Delta Z_T^0$	(72,100)	60,588	54,272	46,634
			$-\Delta Z_T^{10}$	65,760	54,248	47,932	110,294
			$-\Delta H_T^0$	(72,100)	69,136	63,702	60,246
$2 Sn + S_2 = 2 SnS$	(0,232)	0,608	$-\Delta Z_T^0$	(82,000)	69,118	56,538	43,000
			$-\Delta Z_T^{10}$	75,920	63,038	50,458	—
			$-\Delta H_T^0$	(82,000)	81,768	81,200	—
$2 Pb + S_2 = 2 PbS$	(0,154)	0,632	$-\Delta Z_T^0$	(77,700)	65,044	52,772	—
			$-\Delta Z_T^{10}$	71,380	58,724	46,452	—
			$-\Delta H_T^0$	(77,700)	77,546	76,638	—
$4 Na + O_2 = 2 Na_2O$	(1,000)	-0,976	$-\Delta Z_T^0$	(199,800)	180,324	160,212	121,346
			$-\Delta Z_T^{10}$	209,560	190,084	169,972	131,100
			$-\Delta H_T^0$	(199,800)	198,800	200,930	194,400
$2 Ca + O_2 = 2 CaO$	(-1,580)	-0,450	$-\Delta Z_T^0$	(302,000)	288,704	273,836	244,300
			$-\Delta Z_T^{10}$	306,500	293,204	278,336	248,764
			$-\Delta H_T^0$	(302,000)	303,580	303,110	307,314
$2 Mg + O_2 = 2 MgO$	-1,995	-0,131	$-\Delta Z_T^0$	285,605	272,174	256,588	224,786
			$-\Delta Z_T^{10}$	286,915	273,484	257,898	226,096
			$-\Delta H_T^0$	285,605	287,600	287,366	291,118
$2 Fe + O_2 = 2 FeO$	0,303	0,236	$-\Delta Z_T^0$	127,583	117,500	108,070	90,262
			$-\Delta Z_T^{10}$	125,223	115,140	105,710	87,902
			$-\Delta H_T^0$	127,583	127,280	125,954	126,944
$Si + O_2 = SiO_2$	-1,218	0,254	$-\Delta Z_T^0$	216,432	204,646	191,486	166,175
			$-\Delta Z_T^{10}$	213,892	202,106	188,946	163,635
			$-\Delta H_T^0$	216,432	217,650	217,454	215,880
$Zr + O_2 = ZrO_2$	-1,302	0,171	$-\Delta Z_T^0$	260,998	248,505	234,683	207,977
			$-\Delta Z_T^{10}$	259,288	246,795	232,973	206,267
			$-\Delta H_T^0$	260,998	262,300	261,841	261,845
$4/3 Fe + O_2 = 2/3 Fe_2O_3$	-1,025	0,256	$-\Delta Z_T^0$	130,574	118,544	106,253	85,376
			$-\Delta Z_T^{10}$	128,014	115,984	103,693	82,816
			$-\Delta H_T^0$	130,574	131,599	130,522	129,319
$4/3 B + O_2 = 2/3 B_2O_3$	-0,985	0,294	$-\Delta Z_T^0$	201,543	189,914	177,139	155,057
			$-\Delta Z_T^{10}$	198,603	186,974	174,199	152,117
			$-\Delta H_T^0$	201,543	202,528	202,443	196,361

Таблица 1 (окончание)

Реакция	$\Delta(H_{298}^0 - H_0^0)$, ккал	ΔV_s , ккал/бар	Функция, ккал	Температура, °К			
				0	298	600	1200
$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	-1,936	0,089	$-\Delta Z_T^0$	265,132	252,181	237,047	206,407
			$-\Delta Z_T^{10}$	264,242	251,291	236,157	205,517
			$-\Delta H_T^0$	265,132	267,068	267,015	269,617
$4/3 \text{ Al} + 2/3 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{SiO}_5$	-2,060	0,023	$-\Delta Z_T^0$	266,261	253,029	237,465	205,807
			$-\Delta Z_T^{10}$	266,031	252,799	237,235	205,577
			$-\Delta H_T^0$	266,261	268,321	268,311	271,076
$2 \text{ Mg} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-1,962	-0,163	$-\Delta Z_T^0$	300,758	287,292	271,640	239,393
			$-\Delta Z_T^{10}$	302,388	288,922	273,270	241,023
			$-\Delta H_T^0$	300,758	302,720	302,642	306,594
$2 \text{ Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	(0,306)	0,227	$-\Delta Z_T^0$	(136,200)	125,034	114,322	93,411
			$-\Delta Z_T^{10}$	133,930	122,764	112,052	91,141
			$-\Delta H_T^0$	(136,200)	135,894	135,034	136,528
$2 \text{ Mg} + 2 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ MgSiO}_3$	-1,927	0,248	$-\Delta Z_T^0$	303,053	289,496	273,728	240,568
			$-\Delta Z_T^{10}$	305,533	291,976	276,208	243,048
			$-\Delta H_T^0$	303,053	304,980	305,162	309,954
$2 \text{ Ca} + 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + 2 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	(-0,240)	0,374	$-\Delta Z_T^0$	(343,200)	333,960	324,444	304,556
			$-\Delta Z_T^{10}$	339,460	330,220	320,704	300,816
			$-\Delta H_T^0$	(343,200)	343,440	343,290	348,574
$4 \text{ Na} + 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + 10 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 4 \text{ NaAlSi}_3\text{O}_8$	(1,876)	-0,236	$-\Delta Z_T^0$	(334,100)	321,492	308,272	274,872
			$-\Delta Z_T^{10}$	336,460	323,852	310,632	277,232
			$-\Delta H_T^0$	(334,100)	332,224	336,846	—
$2 \text{ Ca} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	(1,130)	-0,561	$-\Delta Z_T^0$	(334,900)	319,376	304,946	276,369
			$-\Delta Z_T^{10}$	340,510	324,986	310,556	281,979
			$-\Delta H_T^0$	(334,900)	333,770	333,350	336,634
$2 \text{ H}_2 + \text{S}_2 = 2 \text{ H}_2\text{S}$	-1,427	—	$-\Delta Z_T^0$	39,273	35,152	28,944	15,098
			$-\Delta H_T^0$	39,273	40,700	42,144	43,374

Эндогенные геологические процессы, являющиеся предметом настоящего исследования, связаны с поступлением в земную кору и развитием в ее пределах газовой-жидких флюидов и магматических, главным образом силикатных расплавов. Они являются теми средами, в которых концентрируются определенные наборы химических элементов вследствие химического сродства, что ведет к образованию их закономерных парагенезисов в ходе последующего минералообразования. Геохимические среды сложны по составу, и, чтобы подойти к общей оценке их «концентрирующей способности» в отношении тех или иных элементов (главным образом металлов), необходимо рассмотреть их химическое сродство к отдельным компонентам, входящим в состав расплавов и растворов. Водные растворы (флюиды) являются концентраторами определенного набора химических элементов, вариации которого могут быть связаны с изменением степени окисления флюидов ($\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2$). Водные растворы можно противопоставить сероводородным растворам, в которых концентрируются металлы с резко выраженными халькофильными свойствами, склонные к об-

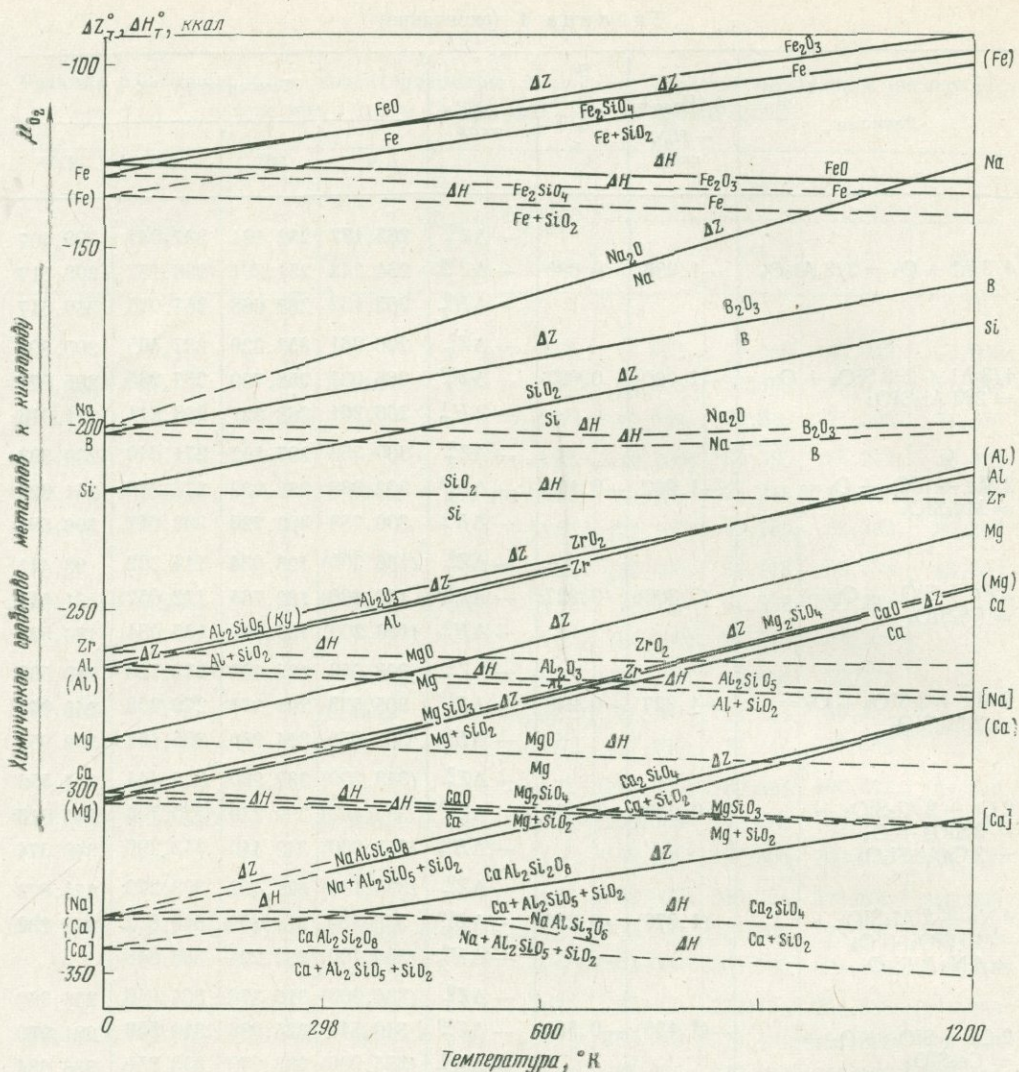


Рис. 1. Температурная зависимость величин ΔH и ΔZ реакций различного типа, определяющих химическое средство металлов к кислороду

разованию гидросульфидных миграционных форм. Отношение $H_2O : H_2S$ в природных флюидах является одним из наиболее важных факторов геохимического фракционирования металлов в глубинных процессах. В его познании основное значение имеет анализ химического средства металлов к кислороду и сере. Добавление в растворы галогенов, уголекислоты и др. приводит к новым зависимостям, которые можно учесть на основе анализа химического средства, возникающего между металлами и этими компонентами флюидов.

Развитие глубинного минералообразования происходит в тесном взаимодействии флюидов и силикатных сред — магматических расплавов и твердых горных пород. Химическим средством, с одной стороны, к компонентам флюидов, с другой — к силикатным структурам (кремнекислородным группам) определяются взаимоотношения процессов рудообразования и петрогенезиса (концентрация одних металлов в рудных обособлениях и рассеяние других металлов в горных породах). Средство металлов к силикатам различной структуры — одна из важнейших их геохимических характеристик.

Компоненты, составляющие различные геохимические среды, находятся в сложном кислотно-основном взаимодействии (Коржинский, 1959). Кислотность

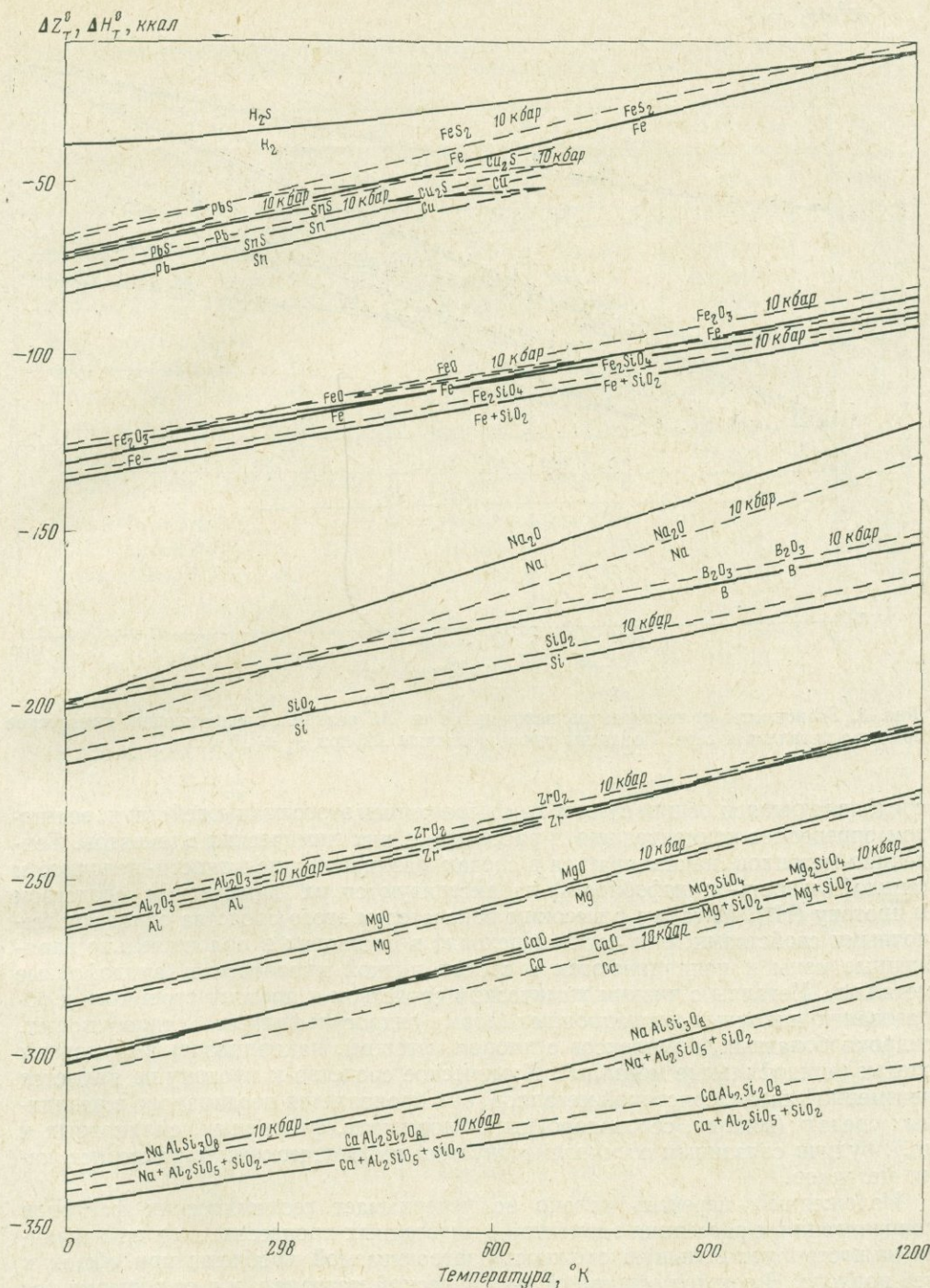


Рис. 2. Зависимость от давления (P_s) химического средства металлов к кислороду и сере в температурном интервале 0—1200° К

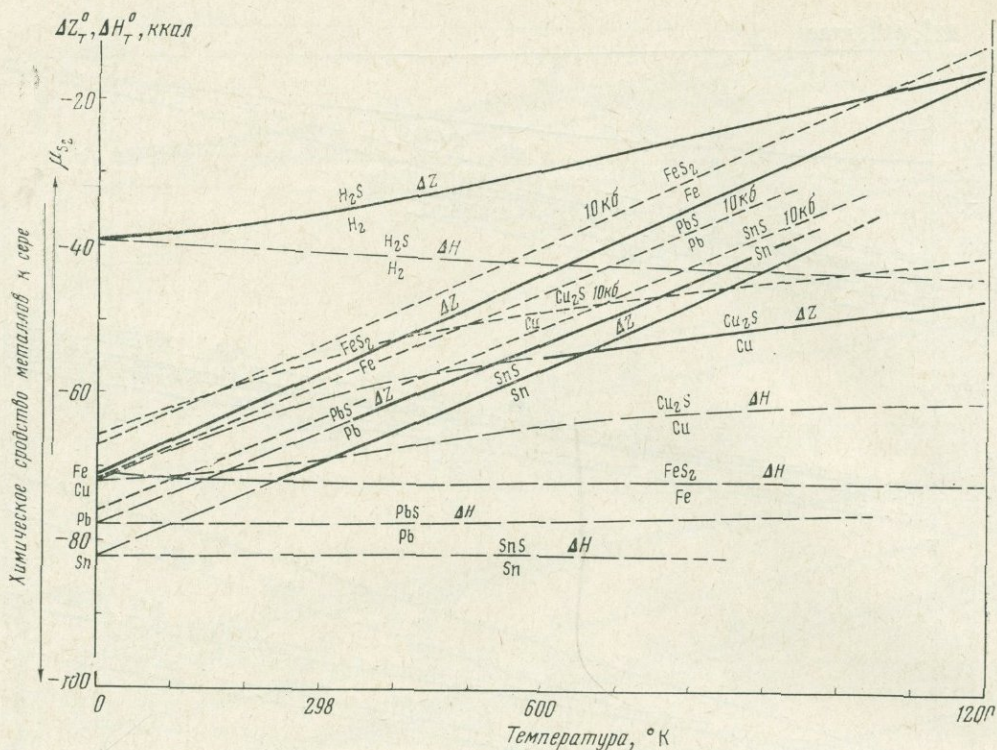


Рис. 3. Зависимость от температуры величин ΔH и ΔZ реакций, определяющих химическое сродство металлов к сере. Показаны также величины ΔZ при $P_s = 10$ кбар

сред, являющаяся общим суммарным выражением этого взаимодействия, во многом определяет концентрацию и рассеяние в них химических элементов. Тенденции металлов накапливаться в средах различной кислотности-щелочности (ацидофильность-ацидофобность) характеризуются их химическим сродством к протону (H^+). Металлы с высоким показателем этого сродства обладают щелочными свойствами, они легко переходят в растворах в положительно заряженные ионы и накапливаются в средах низкой кислотности (ацидофобные металлы). Металлы с низким химическим сродством к протону стремятся к образованию анионных миграционных форм (гидросульфидных, гидроокисных, гидрокарбонатных, комплексов с хлором, фтором), накапливаясь в кислотных средах (ацидофильные металлы). Химическое сродство к протону не является неизменной характеристикой металлов, оно проявляется неодинаково в различных средах (водных, сероводородных, хлоридных, фторидных, силикатных и др.), будучи связанным со многими другими геохимическими характеристиками металлов.

Изложенный перечень далеко не исчерпывает геохимических факторов концентрации и рассеяния элементов в эндогенных процессах, но и он наглядно иллюстрирует большую сложность затрагиваемой проблемы при общем к ней подходе. Накоплен обширный эмпирический материал, и в ее решении все большее значение приобретают теоретические построения.

СИСТЕМАТИКА МЕТАЛЛОВ В ОТНОШЕНИИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА К КИСЛОРОДУ И СЕРЕ

Химическое сродство металлов к кислороду и сере, определяемое реакциями рассмотренного выше типа (см. табл. 1), играет особенно важную роль в познании закономерностей их ассоциации. Ниже приведена характеристика этого свойства металлов в широком температурном интервале при стандартном

Таблица 2

Термодинамика реакций, характеризующих химическое сродство металлов к кислороду и сере при стандартном давлении

Реакция	$-\Delta H_{298}, \text{ ккал}$	$-\Delta Z_T, \text{ ккал}$		
		298° К	600	1200° К
$4/3 \text{ Ac} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ac}_2\text{O}_3$	296,000	283,300	270,500	245,000
$4/3 \text{ Ac} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Ac}_2\text{S}_3$	(210,000)	200,000	188,500	171,000
$2/3 \text{ Ac}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ac}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(86,000)	(83,300)	(82,00)	(74,000)
$4 \text{ Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{O}$	14,400	5,000	-4,100	-21,000
$4 \text{ Ag} + \text{S}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{S}$	46,302	38,244	31,614	21,866
$2 \text{ Ag}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{O} + \text{S}_2$	-31,902	-33,244	-35,714	-42,866
$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	267,068	252,181	237,047	206,407
$4/3 \text{ Al} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{S}_3$	146,164	131,793	118,524	104,648
$2/3 \text{ Al}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	120,904	120,388	118,523	101,759
$2 \text{ As} + \text{O}_2 = 2 \text{ AsO}$	(117,940)	(110,000)	(103,0)	(87,134)
$2 \text{ As} + \text{S}_2 = 2 \text{ AsS}$	64,940	52,732	(41,656)	(32,134)
$2 \text{ AsS} + \text{O}_2 = 2 \text{ AsO} + \text{S}_2$	(53,000)	(58,268)	(61,344)	(55,000)
$4/3 \text{ As} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ As}_2\text{O}_3$	104,666	91,800	79,666	61,633
$4/3 \text{ As} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ As}_2\text{S}_3$	57,787	45,967	35,283	26,544
$2/3 \text{ As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ As}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	46,879	45,833	44,383	35,089
$4/5 \text{ As} + \text{O}_2 = 2/5 \text{ As}_2\text{O}_5$	87,400	73,800	60,000	30,600
$4/5 \text{ As} + \text{S}_2 = 2/5 \text{ As}_2\text{S}_5$	42,800	(35,000)	(30,00)	(5,600)
$2/5 \text{ As}_2\text{S}_5 + \text{O}_2 = 2/5 \text{ As}_2\text{O}_5 + \text{S}_2$	44,600	(38,800)	(30,000)	(25,00)
$4 \text{ Au} + \text{O}_2 = 2 \text{ Au}_2\text{O}$	(-78,0)	(-90,480)	(-96,602)	(-106,282)
$4 \text{ Au} + \text{S}_2 = 2 \text{ Au}_2\text{S}$	1,840	-5,480	-11,602	-11,282
$2 \text{ Au}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Au}_2\text{O} + \text{S}_2$	-79,840	(85,000)	(-85,0)	(-95,0)
$4/3 \text{ Au} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Au}_2\text{O}_3$	0,420	-12,306	-25,204	-50,828
$4/3 \text{ Au} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Au}_2\text{S}_3$	73,528	61,474	50,554	41,345
$2/3 \text{ Au}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Au}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	-73,108	-73,780	-75,758	-92,173
$4/3 \text{ B} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ B}_2\text{O}_3$	202,528	189,914	177,139	155,057
$4/3 \text{ B} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ B}_2\text{S}_3$	133,336	132,842	131,054	118,316
$2/3 \text{ B}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ B}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	69,192	57,072	46,085	36,741
$2 \text{ Ba} + \text{O}_2 = 2 \text{ BaO}$	278,120	263,988	250,036	222,558
$2 \text{ Ba} + \text{S}_2 = 2 \text{ BaS}$	242,840	230,166	218,618	208,158
$2 \text{ BaS} + \text{O}_2 = 2 \text{ BaO} + \text{S}_2$	35,280	33,822	31,418	14,400
$2 \text{ Be} + \text{O}_2 = 2 \text{ BeO}$	286,200	272,242	258,010	230,226
$2 \text{ Be} + \text{S}_2 = 2 \text{ BeS}$	142,640	130,038	118,562	108,248
$2 \text{ BeS} + \text{O}_2 = 2 \text{ BeO} + \text{S}_2$	143,560	142,204	139,448	121,978
$4/3 \text{ Bi} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Bi}_2\text{O}_3$	91,486	78,676	65,645	37,249
$4/3 \text{ Bi} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Bi}_2\text{S}_3$	53,451	41,330	30,341	20,994
$2/3 \text{ Bi}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	38,035	37,346	35,304	16,255
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	94,051	94,257	94,445	94,657
$\text{C} + \text{S}_2 = \text{CS}_2$	3,100	3,366	4,946	20,525
$\text{CS}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{S}_2$	90,951	90,891	89,499	74,132
$2 \text{ Ca} + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO}$	303,580	288,704	273,836	244,264
$2 \text{ Ca} + \text{S}_2 = 2 \text{ CaS}$	259,370	245,260	232,256	218,906
$2 \text{ CaS} + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO} + \text{S}_2$	44,210	43,444	41,580	25,358

Таблица 2 (продолжение)

Реакция	$-\Delta H_{298}$, ккал	$-\Delta Z_T$, ккал		
		298° К	600	1200° К
$2 \text{ Cd} + \text{O}_2 = 2 \text{ CdO}$	122,400	108,200	88,800	45,800
$2 \text{ Cd} + \text{S}_2 = 2 \text{ CdS}$	102,350	88,734	76,230	63,876
$2 \text{ CdS} + \text{O}_2 = 2 \text{ CdO} + \text{S}_2$	20,050	19,466	12,570	-18,076
$4/3 \text{ Ce} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ce}_2\text{O}_3$	290,666	274,670	(258,00)	(228,0)
$4/3 \text{ Ce} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Ce}_2\text{S}_3$	220,840	203,300	(185,000)	(168,0)
$2/3 \text{ Ce}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ce}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	69,826	71,370	(73,000)	(60,000)
$4/7 \text{ Cl} + \text{O}_2 = 2/7 \text{ Cl}_2\text{O}_7$	-18,74	-27,26	-35,9	-52,4
$4/7 \text{ Cl} + \text{S}_2 = 2/7 \text{ Cl}_2\text{S}_7$	-38,74	(-30,26)	(-30,0)	(-28,0)
$2/7 \text{ Cl}_2\text{S}_7 + \text{O}_2 = 2/7 \text{ Cl}_2\text{O}_7 + \text{S}_2$	(20,00)	(3,000)	(-5,9)	(-24,4)
$2 \text{ Co} + \text{O}_2 = 2 \text{ CoO}$	114,200	102,860	92,054	71,956
$2 \text{ Co} + \text{S}_2 = 2 \text{ CoS}$	70,440	59,520	49,748	42,822
$2 \text{ CoS} + \text{O}_2 = 2 \text{ CoO} + \text{S}_2$	73,760	43,340	42,306	29,134
$4/3 \text{ Cr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$	181,891	168,886	156,094	131,673
$4/3 \text{ Cr} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Cr}_2\text{S}_3$	80,865	68,478	57,220	47,339
$2/3 \text{ Cr}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	101,026	100,408	98,874	84,334
$2/3 \text{ Cr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ CrO}_3$	(165,000)	(139,00)	(110,0)	(100,0)
$2/3 \text{ Cr} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ CrS}_3$	(77,00)	(62,500)	(50,0)	(43,0)
$2/3 \text{ CrS}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ CrO}_3 + \text{S}_2$	(88,00)	(76,50)	(60,0)	(57,0)
$4 \text{ Cs} + \text{O}_2 = 2 \text{ Cs}_2\text{O}$	161,760	140,476	118,978	75,986
$4 \text{ Cs} + \text{S}_2 = 2 \text{ Cs}_2\text{S}$	193,040	173,632	155,258	131,242
$2 \text{ Cs}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Cs}_2\text{O} + \text{S}_2$	-31,280	-33,156	-36,280	-55,25
$4 \text{ Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{ Cu}_2\text{O}$	80,800	70,044	59,640	40,420
$4 \text{ Cu} + \text{S}_2 = 2 \text{ Cu}_2\text{S}$	63,108	57,380	(48,538)	(42,00)
$2 \text{ Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Cu}_2\text{O} + \text{S}_2$	17,700	12,664	11,102	(-1,580)
$2 \text{ Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{ CuO}$	74,280	60,996	47,910	23,662
$2 \text{ Cu} + \text{S}_2 = 2 \text{ CuS}$	54,060	42,560	32,200	24,106
$2 \text{ CuS} + \text{O}_2 = 2 \text{ CuO} + \text{S}_2$	20,220	18,436	15,710	-0,444
$4/3 \text{ Dy} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Dy}_2\text{O}_3$	(287,20)	(278,5)	(265,0)	(234,0)
$4/3 \text{ Dy} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Dy}_2\text{S}_3$	198,2	(191,5)	(182,0)	(164,0)
$2/3 \text{ Dy}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Dy}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(89,0)	(87,0)	(83,0)	(70,0)
$4/3 \text{ Eu} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Eu}_2\text{O}_3$	290,400	(278,50)	(265,0)	(234,00)
$4/3 \text{ Eu} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Eu}_2\text{S}_3$	(200,00)	(194,0)	(182,0)	(165,00)
$2/3 \text{ Eu}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Eu}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(90,400)	(84,50)	(83,0)	(69,00)
$2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}$	130,040	120,202	110,772	93,564
$2 \text{ Fe} + \text{S}_2 = 2 \text{ FeS}$	79,100	67,558	57,528	40,838
$2 \text{ FeS} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO} + \text{S}_2$	50,940	52,644	53,244	52,726
$4/3 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	131,599	118,544	105,622	81,708
$4/3 \text{ Fe} + \text{S}_2 + 2/3 \text{ Fe}_2\text{S}_3$	75,440	63,876	51,622	28,208
$2/3 \text{ Fe}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	56,159	54,668	54,000	53,500
$4 \text{ Fr} + \text{O}_2 = 2 \text{ Fr}_2\text{O}$	162,000	143,000	123,75	85,500
$4 \text{ Fr} + \text{S}_2 = 2 \text{ Fr}_2\text{S}$	(194,00)	(178,00)	(159,0)	(135,0)
$2 \text{ Fr}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Fr}_2\text{O} + \text{S}_2$	(-32,00)	(-35,00)	(-35,25)	(-49,5)
$4/3 \text{ Ga} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ga}_2\text{O}_3$	175,812	161,360	146,712	117,612
$4/3 \text{ Ga} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Ga}_2\text{S}_3$	122,086	108,498	96,023	(67,612)
$2/3 \text{ Ga}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	53,726	52,862	50,689	(50,000)

Таблица 2 (продолжение)

Реакция	- ΔH_{298} , ккал	- ΔZ_T , ккал		
		298° К	600	1200° К
$4/3 \text{ Gd} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Gd}_2\text{O}_3$	289,294	(279,0)	(265,0)	(235,0)
$4/3 \text{ Gd} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Gd}_2\text{S}_3$	199,500	(192,50)	(181,0)	(165,0)
$2/3 \text{ Gd}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Gd}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	89,794	(86,50)	(84,0)	(70,00)
$2 \text{ Ge} + \text{O}_2 = 2 \text{ GeO}$	113,400	101,400	89,240	65,078
$2 \text{ Ge} + \text{S}_2 = 2 \text{ GeS}$	63,840	52,520	42,344	34,610
$2 \text{ GeS} + \text{O}_2 = 2 \text{ GeO} + \text{S}_2$	49,560	48,880	46,896	30,468
$\text{Ge} + \text{O}_2 = \text{GeO}_2$	138,660	124,660	(111,00)	(82,00)
$\text{Ge} + \text{S}_2 = \text{GeS}_2$	67,840	55,583	(45,00)	(22,00)
$\text{GeS}_2 + \text{O}_2 = \text{GeO}_2 + \text{S}_2$	70,820	69,077	(66,00)	(60,00)
$2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$	115,592	109,270	102,310	86,744
$2 \text{ H}_2 + \text{S}_2 = 2 \text{ H}_2\text{S}$	40,700	35,152	28,944	15,098
$2 \text{ H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{S}_2$	74,892	74,118	73,366	71,646
$\text{Hf} + \text{O}_2 = \text{HfO}_2$	266,050	252,566	239,157	213,828
$\text{Hf} + \text{S}_2 = \text{HfS}_2$	(188,0)	(172,0)	(164,157)	(148,828)
$\text{HfS}_2 + \text{O}_2 = \text{HfO}_2 + \text{S}_2$	(78,05)	(80,566)	(75,00)	(65,000)
$2 \text{ Hg} + \text{O}_2 = 2 \text{ HgO}$	43,422	27,996	12,666	-41,020
$2 \text{ Hg} + \text{S}_2 = 2 \text{ HgS}$	58,640	43,312	29,074	13,272
$2 \text{ HgS} + \text{O}_2 = 2 \text{ HgO} + \text{S}_2$	-15,216	-15,316	-16,408	-54,292
$4/3 \text{ Ho} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ho}_2\text{O}_3$	(289,00)	(278,0)	(264,0)	(234,0)
$4/3 \text{ Ho} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Ho}_2\text{S}_3$	198,800	(191,0)	(181,0)	(165,0)
$2/3 \text{ Ho}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ho}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(90,20)	(87,0)	(83,0)	(69,0)
$4/5 \text{ I} + \text{O}_2 = 2/5 \text{ I}_2\text{O}_5$	17,520	2,600	(-12,5)	(-35,0)
$4/5 \text{ I} + \text{S}_2 = 2/5 \text{ I}_2\text{S}_5$	(5,500)	(2,00)	(1,0)	(-20,0)
$2/5 \text{ I}_2\text{S}_5 + \text{O}_2 = 2/5 \text{ I}_2\text{O}_5 + \text{S}_2$	(12,000)	(0,60)	(-11,5)	(-15,0)
$2 \text{ In} + \text{O}_2 = 2 \text{ InO}$	130,000	115,768	101,346	72,690
$2 \text{ In} + \text{S}_2 = 2 \text{ InS}$	96,840	82,120	68,498	53,920
$2 \text{ InS} + \text{O}_2 = 2 \text{ InO} + \text{S}_2$	33,160	33,648	32,848	18,770
$4/3 \text{ In} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ In}_2\text{O}_3$	147,512	132,366	117,016	86,520
$4/3 \text{ In} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ In}_2\text{S}_3$	98,607	84,588	71,676	58,509
$2/3 \text{ In}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ In}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	48,905	47,778	45,340	28,011
$4 \text{ K} + \text{O}_2 = 2 \text{ K}_2\text{O}$	173,600	153,948	132,982	84,066
$4 \text{ K} + \text{S}_2 = 2 \text{ K}_2\text{S}$	235,640	212,300	(185,000)	(134,0)
$2 \text{ K}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ K}_2\text{O} + \text{S}_2$	-62,040	-58,352	(-52,018)	(-50,0)
$4/3 \text{ La} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ La}_2\text{O}_3$	285,712	268,400	251,066	(225,0)
$4/3 \text{ La} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ La}_2\text{S}_3$	218,934	203,569	189,293	173,416
$2/3 \text{ La}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ La}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	66,778	64,831	61,773	(51,60)
$4 \text{ Li} + \text{O}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{O}$	286,200	268,658	249,566	209,742
$4 \text{ Li} + \text{S}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{S}$	245,640	229,748	214,938	198,000
$2 \text{ Li}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{O} + \text{S}_2$	40,560	38,910	34,628	11,742
$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO}$	287,600	272,174	256,588	224,786
$2 \text{ Mg} + \text{S}_2 = 2 \text{ MgS}$	199,300	184,474	170,744	155,952
$2 \text{ MgS} + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO} + \text{S}_2$	88,300	87,700	85,844	68,834
$2 \text{ Mn} + \text{O}_2 = 2 \text{ MnO}$	184,100	173,440	162,972	141,930
$2 \text{ Mn} + \text{S}_2 = 2 \text{ MnS}$	126,040	116,320	(107,700)	(95,00)
$2 \text{ MnS} + \text{O}_2 = 2 \text{ MnO} + \text{S}_2$	58,060	57,120	(55,272)	(46,93)

Таблица 2 (продолжение)

Реакция	$-\Delta H_{298}$, ккал	$-\Delta Z_T$, ккал		
		298° K	600	1200° K
$4/3 \text{ Mo} + \text{Cl}_2 = 2/3 \text{ Mo}_2\text{O}_3$	(150,00)	(130,00)	(112,00)	(93,23)
$4/3 \text{ Mo} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Mo}_2\text{S}_3$	98,874	85,464	73,170	61,231
$2/3 \text{ Mo}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Mo}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(51,126)	(44,536)	(38,830)	(32,0)
$\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2$	131,000	118,300	108,000	(91,500)
$\text{Mo} + \text{S}_2 = \text{MoS}_2$	91,340	77,500	(66,000)	(49,0)
$\text{MoS}_2 + \text{O}_2 = \text{MoO}_2 + \text{S}_2$	39,660	40,800	(42,000)	(42,5)
$4 \text{ Na} + \text{O}_2 = 2 \text{ Na}_2\text{O}$	198,800	180,322	160,212	121,346
$4 \text{ Na} + \text{S}_2 = 2 \text{ Na}_2\text{S}$	215,640	198,806	183,042	164,200
$2 \text{ Na}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Na}_2\text{O} + \text{S}_2$	-16,840	-18,484	-22,830	-42,854
$4/5 \text{ Nb} + \text{O}_2 = 2/5 \text{ Nb}_2\text{O}_5$	182,000	169,200	156,48	132,340
$4/5 \text{ Nb} + \text{S}_2 = 2/5 \text{ Nb}_2\text{S}_5$	118,800	(111,200)	(100,48)	(82,34)
$2/5 \text{ Nb}_2\text{S}_5 + \text{O}_2 = 2/5 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + \text{S}_2$	63,2	(58,000)	(56,000)	(50,0)
$4/3 \text{ Nd} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Nd}_2\text{O}_3$	288,100	275,000	(260,0)	(231,00)
$4/3 \text{ Nd} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Nd}_2\text{S}_3$	201,500	197,790	(183,0)	(166,00)
$2/3 \text{ Nd}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Nd}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	86,60	77,210	(77,00)	(65,000)
$2 \text{ Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO}$	114,600	101,148	87,974	63,168
$2 \text{ Ni} + \text{S}_2 = 2 \text{ NiS}$	71,408	60,320	49,310	38,552
$2 \text{ NiS} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO} + \text{S}_2$	43,192	40,828	38,664	24,616
$\text{Os} + \text{O}_2 = \text{OsO}_2$	62,00	49,396	36,623	11,246
$\text{Os} + \text{S}_2 = \text{OsS}_2$	54,840	42,256	30,798	20,521
$\text{OsS}_2 + \text{O}_2 = \text{OsO}_2 + \text{S}_2$	7,160	7,140	5,825	-9,275
$1/2 \text{ Os} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ OsO}_4$	23,260	17,880	12,430	(-10,0)
$1/2 \text{ Os} + \text{S}_2 = 1/2 \text{ OsS}_4$	(14,00)	(25,88)	(27,43)	(15,00)
$1/2 \text{ OsS}_4 + \text{O}_2 = 1/2 \text{ OsO}_4 + \text{S}_2$	(9,260)	(-8,00)	(-15,0)	(-25,0)
$4/5 \text{ P} + \text{O}_2 = 1/5 \text{ P}_4\text{O}_{10}$	144,00	130,800	119,56	92,260
$4/5 \text{ P} + \text{S}_2 = 2/5 \text{ P}_2\text{S}_5$	54,80	(30,800)	(14,56)	(-17,74)
$2/5 \text{ P}_2\text{S}_5 + \text{O}_2 = 1/5 \text{ P}_4\text{O}_{10} + \text{S}_2$	89,20	(100,00)	(105,0)	(110,0)
$2 \text{ Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{ PbO}$	104,360	90,080	75,956	47,008
$2 \text{ Pb} + \text{S}_2 = 2 \text{ PbS}$	77,546	65,044	52,772	43,556
$2 \text{ PbS} + \text{O}_2 = 2 \text{ PbO} + \text{S}_2$	26,814	25,036	23,184	3,452
$\text{Pb} + \text{O}_2 = \text{PbO}_2$	66,100	52,300	(30,000)	(-2,0)
$\text{Pb} + \text{S}_2 = \text{PbS}_2$	(-2,10)	(-9,70)	(-25,00)	(-52,0)
$\text{PbS}_2 + \text{O}_2 = \text{PbO}_2 + \text{S}_2$	(64,00)	(62,0)	(55,0)	(50,0)
$2 \text{ Pd} + \text{O}_2 = 2 \text{ PdO}$	56,800	42,020	27,042	-2,716
$2 \text{ Pd} + \text{S}_2 = 2 \text{ PdS}$	75,840	67,278	(55,0)	(34,716)
$2 \text{ PdS} + \text{O}_2 = 2 \text{ PdO} + \text{S}_2$	-19,040	-25,258	(-27,958)	(-32,0)
$2/3 \text{ Po} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ PoO}_3$	26,670	22,000	(17,000)	(-17,00)
$2/3 \text{ Po} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ PoS}_3$	(-20,330)	(-24,0)	(-27,00)	(-57,00)
$2/3 \text{ PoS}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ PoO}_3 + \text{S}_2$	(47,000)	(46,00)	(44,000)	(40,000)
$4/3 \text{ Pr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Pr}_2\text{O}_3$	291,334	280,35	(261,000)	(229,000)
$4/3 \text{ Pr} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Pr}_2\text{S}_3$	210,800	(200,500)	(189,000)	(167,000)
$2/3 \text{ Pr}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Pr}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	80,534	(79,850)	(78,000)	(62,000)
$2 \text{ Pt} + \text{O}_2 = 2 \text{ PtO}$	34,000	21,514	8,860	-16,278
$2 \text{ Pt} + \text{S}_2 = 2 \text{ PtS}$	70,240	55,902	42,666	28,858
$2 \text{ PtS} + \text{O}_2 = 2 \text{ PtO} + \text{S}_2$	-36,240	-34,388	-33,806	-45,136

Таблица 2 (продолжение)

Реакция	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал	$-\Delta Z_T$, ккал		
		298° К	600	1200° К
$Pt + O_2 = PtO_2$	32,000	19,351	6,532	-18,935
$Pt + S_2 = PtS_2$	51,440	38,217	26,112	14,548
$PtS_2 + O_2 = PtO_2 + S_2$	-19,440	-18,866	-19,580	-33,483
$2 Ra + O_2 = 2 RaO$	260,000	235,000	(209,00)	(185,000)
$2 Ra + S_2 = 2 RaS$	242,800	(230,000)	(217,00)	(205,000)
$2 RaS + O_2 = 2 RaO + S_2$	17,200	(5,000)	(-8,000)	(-20,000)
$4 Rb + O_2 = 2 Rb_2O$	162,244	140,620	118,780	75,100
$4 Rb + S_2 = 2 Rb_2S$	197,240	178,202	160,204	(128,400)
$2 Rb_2S + O_2 = 2 Rb_2O + S_2$	-34,996	-37,582	-41,424	(-53,000)
$Re + O_2 = ReO_2$	94,700	82,870	70,881	47,063
$Re + S_2 = ReS_2$	64,040	51,128	39,338	28,400
$ReS_2 + O_2 = ReO_2 + S_2$	30,660	31,742	31,543	18,663
$4/7 Re + O_2 = 2/7 Re_2O_7$	84,855	72,000	59,857	45,571
$4/7 Re + S_2 = 2/7 Re_2S_7$	61,680	47,970	(35,000)	(20,571)
$2/7 Re_2S_7 + O_2 = 2/7 Re_2O_7 + S_2$	23,225	24,030	(24,857)	(25,000)
$Ru + O_2 = RuO_2$	73,000	60,400	47,631	22,262
$Ru + S_2 = RuS_2$	70,840	57,749	45,778	34,479
$RuS_2 + O_2 = RuO_2 + S_2$	2,160	2,651	1,853	-12,217
$1/2 Ru + O_2 = 1/2 RuO_4$	(55,000)	(20,000)	(10,000)	(-1,000)
$1/2 Ru + S_2 = 1/2 RuS_4$	(56,000)	(45,000)	(37,000)	(28,000)
$1/2 RuS_4 + O_2 = 1/2 RuO_4 + S_2$	(-1,000)	(-25,00)	(-27,00)	(-29,00)
$4/3 Sb + O_2 = 2/3 Sb_2O_3$	113,323	100,000	(82,000)	(55,00)
$4/3 Sb + S_2 = 2/3 Sb_2S_3$	58,721	46,774	(38,000)	(29,000)
$2/3 Sb_2S_3 + O_2 = 2/3 Sb_2O_3 + S_2$	54,602	53,226	(44,00)	(26,000)
$4/5 Sb + O_2 = 2/5 Sb_2O_5$	91,600	78,200	64,600	37,650
$4/5 Sb + S_2 = 2/5 Sb_2S_5$	(44,600)	(35,000)	(24,600)	(7,650)
$2/5 Sb_2S_5 + O_2 = 2/5 Sb_2O_5 + S_2$	(47,000)	(43,200)	(40,000)	(30,000)
$4/3 Sc + O_2 = 2/3 Sc_2O_3$	304,106	305,532	306,978	309,850
$4/3 Sc + S_2 = 2/3 Sc_2S_3$	156,000	154,302	152,584	149,168
$2/3 Sc_2S_3 + O_2 = 2/3 Sc_2O_3 + S_2$	148,106	151,230	154,394	160,682
$Si + O_2 = SiO_2$	217,650	204,646	191,486	166,175
$Si + S_2 = SiS_2$	79,840	67,959	57,214	(36,000)
$SiS_2 + O_2 = SiO_2 + S_2$	137,810	136,687	134,272	(130,175)
$4/3 Sm + O_2 = 2/3 Sm_2O_3$	289,260	273,660	(265,00)	(234,00)
$4/3 Sm + S_2 = 2/3 Sm_2S_3$	199,500	(195,00)	(182,00)	(165,00)
$2/3 Sm_2S_3 + O_2 = 2/3 Sm_2O_3 + S_2$	87,760	(78,660)	(53,00)	(69,00)
$2 Sn + O_2 = 2 SnO$	136,700	122,800	108,400	77,600
$2 Sn + S_2 = 2 SnS$	81,768	69,118	55,968	29,650
$2 SnS + O_2 = 2 SnO + S_2$	54,932	53,682	52,432	47,950
$Sn + O_2 = SnO_2$	138,820	124,266	109,356	79,525
$Sn + S_2 = SnS_2$	70,840	57,143	(46,356)	(24,725)
$SnS_2 + O_2 = SnO_2 + S_2$	67,980	67,123	(63,000)	(54,800)
$2 Sr + O_2 = 2 SrO$	288,880	274,570	260,388	232,244
$2 Sr + S_2 = 2 SrS$	247,040	233,174	220,418	207,558
$2 SrS + O_2 = 2 SrO + S_2$	41,840	41,396	39,970	24,686

Таблица 2 (продолжение)

Реакция	$-\Delta H_{298}, \text{ ккал}$	$-\Delta Z_T, \text{ ккал}$		
		198° К	600	1200° К
$4/5 \text{ Ta} + \text{O}_2 = 2/5 \text{ Ta}_2\text{O}_5$	195,520	182,600	169,760	145,540
$4/5 \text{ Ta} + \text{S}_2 = 2/5 \text{ Ta}_2\text{S}_5$	(150,00)	(122,60)	(108,76)	(90,540)
$2/5 \text{ Ta}_2\text{S}_5 + \text{O}_2 = 2/5 \text{ Ta}_2\text{O}_5 + \text{S}_2$	(45,500)	(60,000)	(61,000)	(55,000)
$2/3 \text{ Tc} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ TcO}_3$	86,000	73,460	(63,000)	(50,000)
$2/3 \text{ Tc} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ TcS}_3$	(73,00)	(59,460)	(48,000)	(33,000)
$2/3 \text{ TcS}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ TcO}_3 + \text{S}_2$	(13,00)	(14,000)	(15,000)	(17,000)
$4/7 \text{ Tc} + \text{O}_2 = 2/7 \text{ Tc}_2\text{O}_7$	76,028	64,028	51,860	(39,000)
$4/7 \text{ Tc} + \text{S}_2 = 2/7 \text{ Tc}_2\text{S}_7$	(68,500)	(56,000)	(43,000)	(30,000)
$2/7 \text{ Tc}_2\text{S}_7 + \text{O}_2 = 2/7 \text{ Tc}_2\text{O}_7 + \text{S}_2$	(7,500)	(8,028)	(8,860)	(9,00)
$2/3 \text{ Te} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ TeO}_3$	8,270	9,150	(10,000)	(11,500)
$2/3 \text{ Te} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ TeS}_3$	(0,000)	(1,150)	(2,500)	(5,500)
$2/3 \text{ TeS}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ TeO}_3 + \text{S}_2$	(8,270)	(8,000)	(7,500)	(6,000)
$2 \text{ Th} + \text{O}_2 = 2 \text{ ThO}$	290,000	276,000	263,000	238,000
$2 \text{ Th} + \text{S}_2 = 2 \text{ ThS}$	230,840	(220,00)	(210,00)	(195,000)
$2 \text{ ThS} + \text{O}_2 = 2 \text{ ThO} + \text{S}_2$	59,160	(56,00)	(53,60)	(43,000)
$4/3 \text{ Th} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Th}_2\text{O}_3$	(292,000)	(277,00)	(262,974)	(238,38)
$4/3 \text{ Th} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Th}_2\text{S}_3$	203,326	189,098	175,974	162,384
$2/3 \text{ Th}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Th}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(88,674)	(87,902)	(87,000)	(76,000)
$\text{Th} + \text{O}_2 = \text{ThO}_2$	293,200	279,436	265,714	239,215
$\text{Th} + \text{S}_2 = \text{ThS}_2$	140,840	127,642	115,562	104,048
$\text{ThS}_2 + \text{O}_2 = \text{ThO}_2 + \text{S}_2$	152,360	151,794	150,152	135,167
$2 \text{ Ti} + \text{O}_2 = 2 \text{ TiO}$	247,800	233,800	220,000	193,400
$2 \text{ Ti} + \text{S}_2 = 2 \text{ TiS}$	134,840	121,380	109,034	96,994
$2 \text{ TiS} + \text{O}_2 = 2 \text{ TiO} + \text{S}_2$	112,960	112,420	110,966	96,406
$4/3 \text{ Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ti}_2\text{O}_3$	242,266	228,500	214,548	186,830
$4/3 \text{ Ti} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Ti}_2\text{S}_3$	128,889	115,472	103,169	89,330
$2/3 \text{ Ti}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Ti}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	113,377	113,028	111,379	97,500
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	225,760	212,559	199,412	174,082
$\text{Ti} + \text{S}_2 = \text{TiS}_2$	110,840	97,975	86,233	75,389
$\text{TiS}_2 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + \text{S}_2$	114,920	114,584	113,179	98,693
$4 \text{ Tl} + \text{O}_2 = 2 \text{ Tl}_2\text{O}$	80,000	(70,000)	(56,50)	(43,000)
$4 \text{ Tl} + \text{S}_2 = 2 \text{ Tl}_2\text{S}$	80,840	61,120	(42,500)	(23,000)
$2 \text{ Tl}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{ Tl}_2\text{O} + \text{S}_2$	-0,840	8,880	(14,000)	(20,000)
$4/3 \text{ Tl} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Tl}_2\text{O}_3$	62,200	51,200	(37,000)	(7,000)
$4/3 \text{ Tl} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Tl}_2\text{S}_3$	(26,200)	(20,00)	(12,000)	(-15,00)
$2/3 \text{ Tl}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Tl}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(36,000)	(31,200)	(25,00)	(22,000)
$2 \text{ U} + \text{O}_2 = 2 \text{ UO}$	258,000	245,782	233,400	208,800
$2 \text{ U} + \text{S}_2 = 2 \text{ US}$	255,418	243,120	231,952	222,250
$2 \text{ US} + \text{O}_2 = 2 \text{ UO} + \text{S}_2$	2,582	2,662	1,448	-13,450
$4/3 \text{ U} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ U}_2\text{O}_3$	(258,000)	(246,000)	(233,000)	(209,000)
$4/3 \text{ U} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ U}_2\text{S}_3$	179,300	(165,000)	(148,000)	(135,000)
$2/3 \text{ U}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ U}_2\text{O}_3 + \text{S}_2$	(78,700)	(81,000)	(85,000)	(74,000)
$\text{U} + \text{O}_2 = \text{UO}_2$	259,200	246,569	234,102	210,083
$\text{U} + \text{S}_2 = \text{US}_2$	157,708	146,220	135,873	127,802
$\text{US}_2 + \text{O}_2 = \text{UO}_2 + \text{S}_2$	101,492	100,349	98,229	82,281

Таблица 2 (окончание)

Реакция	$-\Delta H_{298}$, ккал	$-\Delta Z_T$, ккал		
		298° К	600	1200° К
$W + O_2 = WO_2$	137,000	124,600	112,100	87,600
$W + S_2 = WS_2$	79,240	67,419	(55,600)	(38,600)
$WS_2 + O_2 = WO_2 + S_2$	57,760	57,181	(56,500)	(49,000)
$2/3W + O_2 = 2/3 WO_3$	133,900	121,633	109,466	86,366
$2/3W + S_2 = 2/3 WS_3$	(97,900)	(85,000)	(72,466)	(48,366)
$2/3 WS_3 + O_2 = 2/3 WO_3 + S_2$	(36,000)	(36,633)	(37,000)	(38,000)
$4/3 Y + O_2 = 2/3 Y_2O_3$	303,632	288,966	274,332	245,332
$4/3 Y + S_2 = 2/3 Y_2S_3$	214,840	199,800	(184,00)	(169,00)
$2/3 Y_2S_3 + O_2 = 2/3 Y_2O_3 + S_2$	88,790	(89,166)	(90,332)	(76,332)
$4/3 Yb + O_2 = 2/3 Yb_2O_3$	289,120	274,900	(260,00)	(230,000)
$4/3 Yb + S_2 = 2/3 Yb_2S_3$	(202,000)	(190,00)	(180,0)	(162,000)
$2/3 Yb_2S_3 + O_2 = 2/3 Yb_2O_3 + S_2$	(87,120)	(84,900)	(80,000)	(68,000)
$2 Zn + O_2 = 2 ZnO$	166,500	152,178	137,888	106,788
$2 Zn + S_2 = 2 ZnS$	130,340	116,366	102,480	72,250
$2 ZnS + O_2 = 2 ZnO + S_2$	36,160	35,812	35,408	34,538
$Zr + O_2 = ZrO_2$	262,300	248,505	234,683	207,977
$Zr + S_2 = ZrS_2$	178,840	(170,000)	(162,00)	(148,00)
$ZrS_2 + O_2 = ZrO_2 + S_2$	83,460	(78,505)	(72,683)	(60,000)

давлении (табл. 2 и 3). В табл. 4 помещены результаты приблизительного пересчета химического сродства на высокое давление ($P_s = 100$ кбар), сделанного при допущении постоянства объемного эффекта реакций по твердым фазам (ΔV_s).

При рассмотрении этих данных прежде всего остановимся на величинах ΔH_{298}^0 , которые, как отмечалось, в какой-то мере характеризуют химическое сродство металлов в температурной области вблизи абсолютного нуля ($\Delta H_{298}^0 \approx \Delta Z_0^0$). С этой точки зрения приводимые энтальпийные характеристики металлов представляют особый интерес, отражая их максимальное (предельно высокое) химическое сродство к кислороду и сере (при энтропии, близкой к нулю).

На рис. 4 величины химического сродства к кислороду рассматриваются относительно атомного веса металлов. Отчетливо выражен периодический закон этого фундаментального свойства металлов. Намечаются два ряда максимальных значений и два ряда минимальных значений химического сродства. Первый ряд максимумов приходится на металлы третьей группы периодической системы — актиний, лантаноиды (церий — лутеций, иттрий, скандий).

Второй ряд максимумов намечается по элементам третьей группы — галлию и индию. Этот ряд с понижением атомного веса металлов смещается на элементы меньшей валентности — магний и бериллий. С повышением атомного веса металлов ряд максимумов смещается на элементы более высокой валентности — четырехвалентный свинец.

Минимальным (бесконечно низким) химическим сродством к кислороду обладают благородные газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Второй ряд минимальных значений химического сродства приходится на одновалентные металлы первой группы периодической системы — золото, серебро, медь.

Иная периодическая зависимость намечается на рис. 5 по энтальпийной характеристике химического сродства металлов к сере. Максимумы здесь

Таблица 3

Характеристика химического сродства некоторых металлов к кислороду при избытке кремнезема и глинозема

(реакции образования силикатов и алюмосиликатов)

Реакция	$-\Delta H_{298}$, ккал	$-\Delta Z_T$, ккал		
		298° К	600	1200° К
$4/3 \text{ Al} + 2/3 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{SiO}_5$ (кианит)	268,321	253,029	237,465	205,807
$2 \text{ Ba} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	342,600	328,014	313,214	282,975
$2 \text{ Be} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Be}_2\text{SiO}_4$	298,300	283,961	269,412	239,670
$2 \text{ Ca} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	333,770	319,376	304,946	276,369
$2 \text{ Ca} + 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + 2 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	343,440	333,960	324,444	304,556
$2 \text{ Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	135,834	125,034	114,322	93,411
$4 \text{ K} + 2 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ K}_2\text{SiO}_3$	309,500	290,808	271,828	232,452
$4 \text{ K} + 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + 10 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 4 \text{ KAlSi}_3\text{O}_8$	361,152	354,592	345,600	312,512
$4 \text{ Li} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Li}_4\text{SiO}_4$	334,700	318,498	—	—
$4 \text{ Li} + 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + 2 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 4 \text{ LiAlSiO}_4$	—	335,228	334,176	330,868
$2 \text{ Mg} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	302,720	287,292	271,640	239,393
$2 \text{ Mn} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	195,870	185,382	174,972	153,719
$4 \text{ Na} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Na}_4\text{SiO}_4$	273,700	255,431	—	—
$4 \text{ Na} + 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + 10 \text{ SiO}_2 + \text{O}_2 = 4 \text{ NaAlSi}_3\text{O}_8$	321,692	316,288	308,988	289,056
$2 \text{ Pb} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Pb}_2\text{SiO}_4$	107,250	93,254	79,052	50,001
$2 \text{ Sr} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	338,927	324,788	310,441	281,103
$2 \text{ Zn} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	173,490	159,365	145,032	115,722
$\text{Zr} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{ZrSiO}_4$	266,350	252,038	237,516	207,829

Таблица 4

Результаты приблизительного расчета химического сродства металлов к кислороду и сере при $P_s = 100$ кбар

Реакция	ΔV_s , кал/бар	ΔH_{298} , ккал, $P_s = 100$ кбар	ΔZ_T , ккал, $P_s = 100$ кбар		
			298° К	600	1200° К
$4 \text{ Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{O}$	(0,452)	30,800	40,200	49,300	66,200
$4 \text{ Ag} + \text{S}_2 = 2 \text{ Ag}_2\text{S}$	0,652	18,898	26,956	33,586	43,334
$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,089	-258,168	-243,281	-228,147	-197,507
$4/3 \text{ Al} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{S}_3$	0,868	-59,364	-44,993	-31,724	-17,848
$4/3 \text{ As} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ As}_2\text{O}_3$	0,402	-64,466	-51,600	-39,466	-21,433
$4/3 \text{ As} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ As}_2\text{S}_3$	0,864	28,613	40,433	51,117	59,856
$4/3 \text{ B} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ B}_2\text{O}_3$	0,294	-173,128	-160,514	-147,739	-125,657
$4/3 \text{ B} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ B}_2\text{S}_3$	1,072	38,008	50,128	61,115	70,459
$2 \text{ Ba} + \text{O}_2 = 2 \text{ BaO}$	-0,602	-338,320	-324,188	-310,236	-282,758
$2 \text{ Ba} + \text{S}_2 = 2 \text{ BaS}$	0,080	-234,840	-222,166	-210,618	-200,158
$2 \text{ Be} + \text{O}_2 = 2 \text{ BeO}$	0,164	-269,800	-255,842	-241,610	-213,826
$2 \text{ Be} + \text{S}_2 = 2 \text{ BeS}$	0,600	-82,640	-70,038	-58,562	-48,248
$4/3 \text{ Bi} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Bi}_2\text{O}_3$	0,114	-80,086	-67,276	-54,245	-25,849
$4/3 \text{ Bi} + \text{S}_2 = 2/3 \text{ Bi}_2\text{S}_3$	0,494	-4,051	8,070	19,059	28,406
$2 \text{ Ca} + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO}$	-0,450	-348,580	-337,704	-318,836	-289,264
$2 \text{ Ca} + \text{S}_2 = 2 \text{ CaS}$	0,076	-251,770	-237,660	-224,656	-211,306

Таблица 4 (продолжение)

Реакция	$\Delta V_g,$ кал/бар	$\Delta H_{298},$ ккал, $P_g = 100$ кбар	$\Delta Z_T,$ ккал, $P_g = 100$ кбар		
			298° К	600	1200° К
$2 \text{ Cd} + \text{O}_2 = 2 \text{ CdO}$	0,124	-110,0	-95,800	-76,400	-33,400
$2 \text{ Cd} + \text{S}_2 = 2 \text{ CdS}$	0,810	-21,350	-7,734	4,770	17,124
$2 \text{ Co} + \text{O}_2 = 2 \text{ CoO}$	0,238	-90,400	-79,060	-68,254	-48,156
$2 \text{ Co} + \text{S}_2 = 2 \text{ CoS}$	0,480	-22,440	-11,520	-1,748	5,178
$\frac{4}{3} \text{ Cr} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{ Cr}_2\text{O}_3$	0,233	-158,591	-145,586	-132,794	-108,373
$\frac{4}{3} \text{ Cr} + \text{S}_2 = \frac{2}{3} \text{ Cr}_2\text{S}_3$	0,614	-19,465	-7,078	4,180	14,061
$4 \text{ Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{ Cu}_2\text{O}$	0,440	-36,800	-26,044	-15,640	3,580
$4 \text{ Cu} + \text{S}_2 = 2 \text{ Cu}_2\text{S}$	0,634	0,292	6,020	14,862	21,400
$2 \text{ Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{ CuO}$	0,244	-49,880	-36,596	-23,510	0,738
$2 \text{ Cu} + \text{S}_2 = 2 \text{ CuS}$	0,980	43,940	55,440	65,800	73,894
$2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}$	0,234	-106,640	-96,802	-87,372	-70,164
$2 \text{ Fe} + \text{S}_2 = 2 \text{ FeS}$	0,532	-25,900	-14,358	-4,328	12,362
$\frac{4}{3} \text{ Fe} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{ Fe}_2\text{O}_3$	0,256	-105,999	-92,944	-80,022	-56,108
$\frac{4}{3} \text{ Fe} + \text{S}_2 = \frac{2}{3} \text{ Fe}_2\text{S}_3$	0,542	-21,240	-9,676	2,578	25,992
$\frac{4}{3} \text{ Ga} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{ Ga}_2\text{O}_3$	0,084	-167,412	-152,960	-138,312	-109,212
$\frac{4}{3} \text{ Ga} + \text{S}_2 = \frac{2}{3} \text{ Ga}_2\text{S}_3$	0,652	-56,886	-43,298	-30,823	-2,412
$2 \text{ Hg} + \text{O}_2 = 2 \text{ HgO}$	0,216	-21,822	-6,396	8,934	62,620
$2 \text{ Hg} + \text{S}_2 = 2 \text{ HgS}$	0,734	14,760	30,088	44,326	60,128
$\frac{4}{3} \text{ In} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{ In}_2\text{O}_3$	0,116	-135,912	-120,766	-105,416	-74,920
$\frac{4}{3} \text{ In} + \text{S}_2 = \frac{2}{3} \text{ In}_2\text{S}_3$	0,560	-42,607	-28,588	-15,676	-2,509
$4 \text{ K} + \text{O}_2 = 2 \text{ K}_2\text{O}$	-2,406	-414,200	-394,548	-373,582	-324,666
$4 \text{ K} + \text{S}_2 = 2 \text{ K}_2\text{S}$	-1,416	-377,240	-353,900	-326,600	-275,600
$\frac{4}{3} \text{ La} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{ La}_2\text{O}_3$	0,078	-277,912	-260,600	-243,266	-217,200
$\frac{4}{3} \text{ La} + \text{S}_2 = \frac{2}{3} \text{ La}_2\text{S}_3$	0,494	-169,534	-154,169	-139,893	-124,016
$4 \text{ Li} + \text{O}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{O}$	0,538	-340,000	-322,458	-303,366	-263,542
$4 \text{ Li} + \text{S}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{S}$	0,080	-237,640	-221,748	-206,938	-190,000
$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO}$	0,130	-300,600	-285,174	-269,588	-237,786
$2 \text{ Mg} + \text{S}_2 = 2 \text{ MgS}$	0,272	-172,100	-157,274	-143,544	-128,752
$2 \text{ Mn} + \text{O}_2 = 2 \text{ MnO}$	0,280	-156,100	-145,440	-134,972	-113,930
$2 \text{ Mn} + \text{S}_2 = 2 \text{ MnS}$	0,674	-58,640	-48,920	-40,300	-27,600
$\text{Mo} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2$	(0,2)	-111,000	-98,300	-88,000	-71,500
$\text{Mo} + \text{S}_2 = \text{MoS}_2$	0,542	-37,140	-23,300	-11,800	5,200
$4 \text{ Na} + \text{O}_2 = 2 \text{ Na}_2\text{O}$	-0,976	-296,400	-277,922	-257,812	-218,946
$4 \text{ Na} + \text{S}_2 = 2 \text{ Na}_2\text{S}$	-0,266	-242,240	-225,406	-209,642	-190,800
$2 \text{ Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO}$	0,208	-93,800	-80,348	67,174	-42,368
$2 \text{ Ni} + \text{S}_2 = 2 \text{ NiS}$	0,494	-22,008	-10,920	0,090	10,848
$\frac{4}{3} \text{ P} + \text{O}_2 = \frac{1}{3} \text{ P}_4\text{O}_{10}$	0,395	-104,500	-91,300	-80,060	-52,760
$\frac{4}{3} \text{ P} + \text{S}_2 = \frac{2}{3} \text{ P}_2\text{S}_5$	0,718	17,000	41,000	57,240	89,540
$2 \text{ Pb} + \text{O}_2 = 2 \text{ PbO}$	0,232	-81,160	-66,880	-52,756	-23,808
$2 \text{ Pb} + \text{S}_2 = 2 \text{ PbS}$	0,632	-14,346	-1,844	10,428	19,644
$\text{Pt} + \text{O}_2 = \text{PtO}_2$	0,315	-0,500	12,149	24,968	50,435
$\text{Pt} + \text{S}_2 = \text{PtS}_2$	0,959	44,460	57,683	69,788	81,352
$4 \text{ Rb} + \text{O}_2 = 2 \text{ Rb}_2\text{O}$	-2,930	-455,244	-433,620	-411,780	-368,10
$4 \text{ Rb} + \text{S}_2 = 2 \text{ Rb}_2\text{S}$	-2,000	-397,240	-378,202	-360,204	-328,100

Таблица 4 (окончание)

Реакция	ΔV_s , ккал/бар	ΔH_{298} , ккал, $P_s = 100$ кбар	ΔZT , ккал, $P_s = 100$ кбар		
			298° К	600	1200° К
$Ru + O_2 = RuO_2$	0,260	-47,000	-34,400	-21,631	3,738
$Ru + S_2 = RuS_2$	0,365	-34,340	-21,249	-9,278	2,021
$\frac{4}{3} Sb + O_2 = \frac{2}{3} Sb_2O_3$	0,216	-91,723	-78,400	-60,400	-33,400
$\frac{4}{3} Sb + S_2 = \frac{2}{3} Sb_2S_3$	0,586	-0,121	11,826	20,600	29,600
$Si + O_2 = SiO_2$	0,254	-192,250	-179,246	-166,086	-140,775
$Si + S_2 = SiS_2$	0,488	-31,040	-19,159	-8,414	12,800
$2 Sn + O_2 = 2 SnO$	0,220	-114,700	-100,800	-86,400	-55,600
$2 Sn + S_2 = 2 SnS$	0,608	-20,968	-8,318	4,832	31,150
$Sn + O_2 = SnO_2$	0,126	-126,220	-111,666	-96,756	-66,925
$Sn + S_2 = SnS_2$	0,582	-12,640	1,057	11,844	33,475
$2 Sr + O_2 = 2 SrO$	-0,634	-352,280	-337,970	-323,788	-295,644
$2 Sr + S_2 = 2 SrS$	-0,074	-254,440	-240,574	-227,818	-214,958
$Th + O_2 = ThO_2$	0,157	-277,500	-263,736	-250,014	-223,515
$Th + S_2 = ThS_2$	0,489	-91,940	-78,742	-66,662	-55,148
$Ti + O_2 = TiO_2$	0,196	-206,160	-192,959	-179,812	-154,48
$Ti + S_2 = TiS_2$	0,555	-55,340	-42,475	-30,733	-19,889
$W + O_2 = WO_2$	0,198	-117,200	-104,800	-92,300	-67,800
$W + S_2 = WS_2$	0,538	-25,440	-13,619	-1,800	15,200
$2 Zn + O_2 = 2 ZnO$	0,248	-141,700	-127,378	-113,088	-81,988
$2 Zn + S_2 = 2 ZnS$	0,702	-60,140	-46,166	-32,280	-2,050
$Zr + O_2 = ZrO_2$	0,171	-245,200	-231,405	-217,583	-190,877
$Zr + S_2 = ZrS_2$	0,624	-116,440	-107,600	-99,600	-85,600
$\frac{4}{3} Ac + O_2 = \frac{2}{3} Ac_2O_3$	0,150	-281,000	-268,300	-255,500	-230,000
$\frac{4}{3} Ac + S_2 = \frac{2}{3} Ac_2S_3$	0,578	-152,200	-142,200	-130,700	-113,200
$\frac{4}{3} Ce + O_2 = \frac{2}{3} Ce_2O_3$	0,076	-283,066	-267,070	-250,400	-220,400
$\frac{4}{3} Ce + S_2 = \frac{2}{3} Ce_2S_3$	0,534	-167,440	-149,900	-131,600	-114,600
$Ge + O_2 = GeO_2$	0,206	-118,060	-104,060	-90,400	-61,400
$Ge + S_2 = GeS_2$	0,786	10,760	23,017	33,600	56,600
$\frac{4}{3} Nd + O_2 = \frac{2}{3} Nd_2O_3$	0,080	-280,100	-267,000	-252,000	-223,000
$\frac{4}{3} Nd + S_2 = \frac{2}{3} Nd_2S_3$	0,524	-149,100	-145,390	-130,600	-113,600
$\frac{4}{3} Pr + O_2 = \frac{2}{3} Pr_2O_3$	0,086	-282,734	-271,750	-252,400	-220,400
$\frac{4}{3} Pr + S_2 = \frac{2}{3} Pr_2S_3$	0,518	-159,000	-148,700	-131,200	-115,200
$\frac{4}{7} Re + O_2 = \frac{2}{7} Re_2O_7$	0,280	-56,855	-44,000	-31,857	-17,571
$\frac{4}{7} Re + S_2 = \frac{2}{7} Re_2S_7$	0,712	9,520	23,230	36,200	50,629
$\frac{4}{5} Sb + O_2 = \frac{2}{5} Sb_2O_5$	0,470	-44,600	-31,200	-17,600	9,350
$\frac{4}{5} Sb + S_2 = \frac{2}{5} Sb_2S_5$	0,590	14,400	24,000	34,400	51,350
$\frac{4}{3} Sm + O_2 = \frac{2}{3} Sm_2O_3$	0,112	-278,060	-262,460	-253,800	-222,80
$\frac{4}{3} Sm + S_2 = \frac{2}{3} Sm_2S_3$	0,468	-152,700	-148,200	-135,200	-118,20
$\frac{4}{3} Ti + O_2 = \frac{2}{3} Ti_2O_3$	0,172	-225,066	-211,300	-197,348	-169,63
$\frac{4}{3} Ti + S_2 = \frac{2}{3} Ti_2S_3$	0,530	-75,889	-62,472	-50,169	-36,33
$2 U + O_2 = 2 UO$	0,258	-232,200	-219,982	-207,600	-183,00
$2 U + S_2 = 2 US$	0,590	-196,418	-184,120	-172,952	-163,25
$U + O_2 = UO_2$	0,297	-229,500	-216,869	-204,402	-180,38
$U + S_2 = US_2$	0,637	-94,008	-82,520	-72,173	-64,10

$-\Delta H'_{298}, \text{ ккал}$

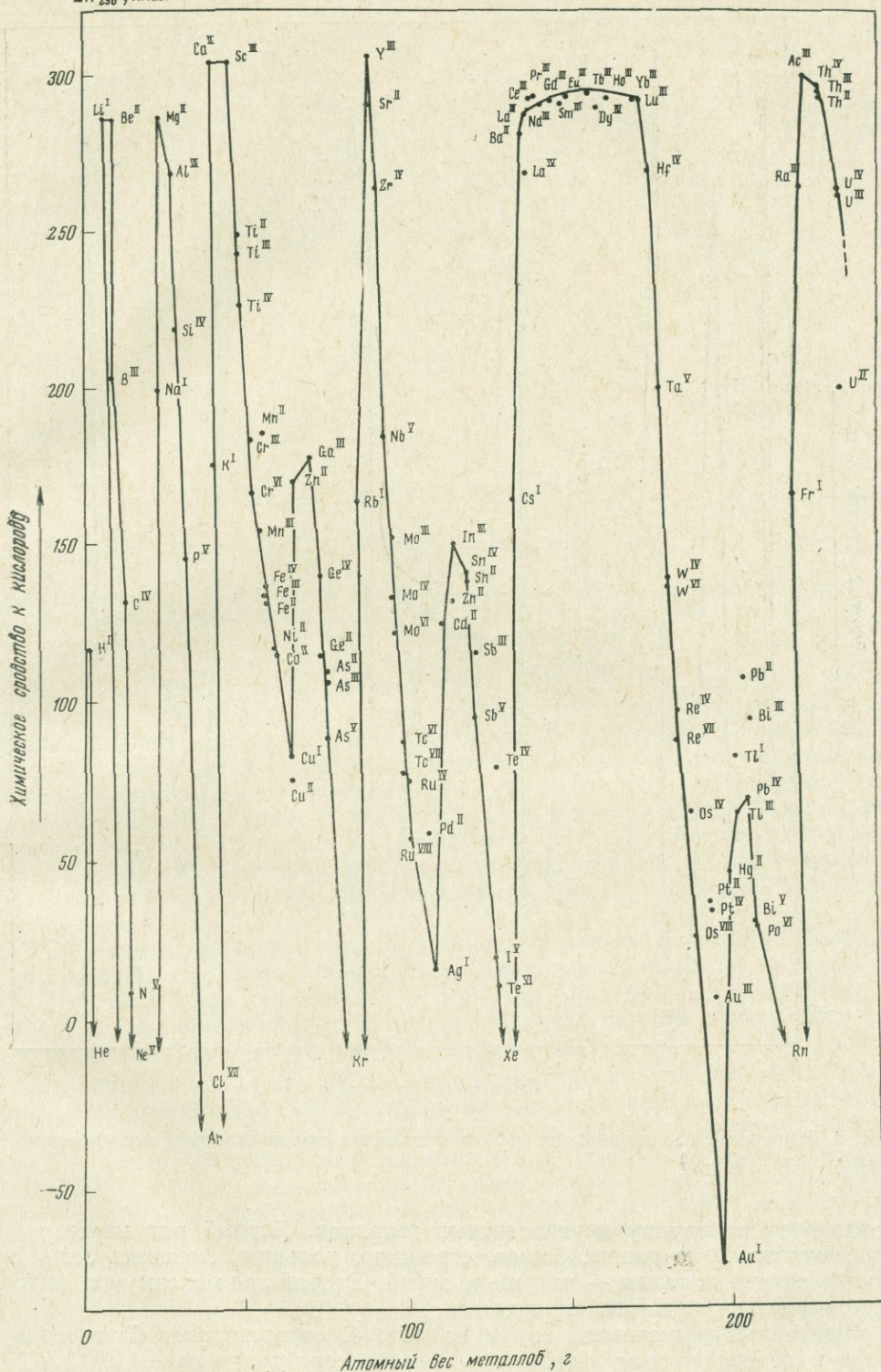


Рис. 4. Характеристика химического сродства металлов к кислороду по энтальпийным эффектам реакций (см. табл. 2)

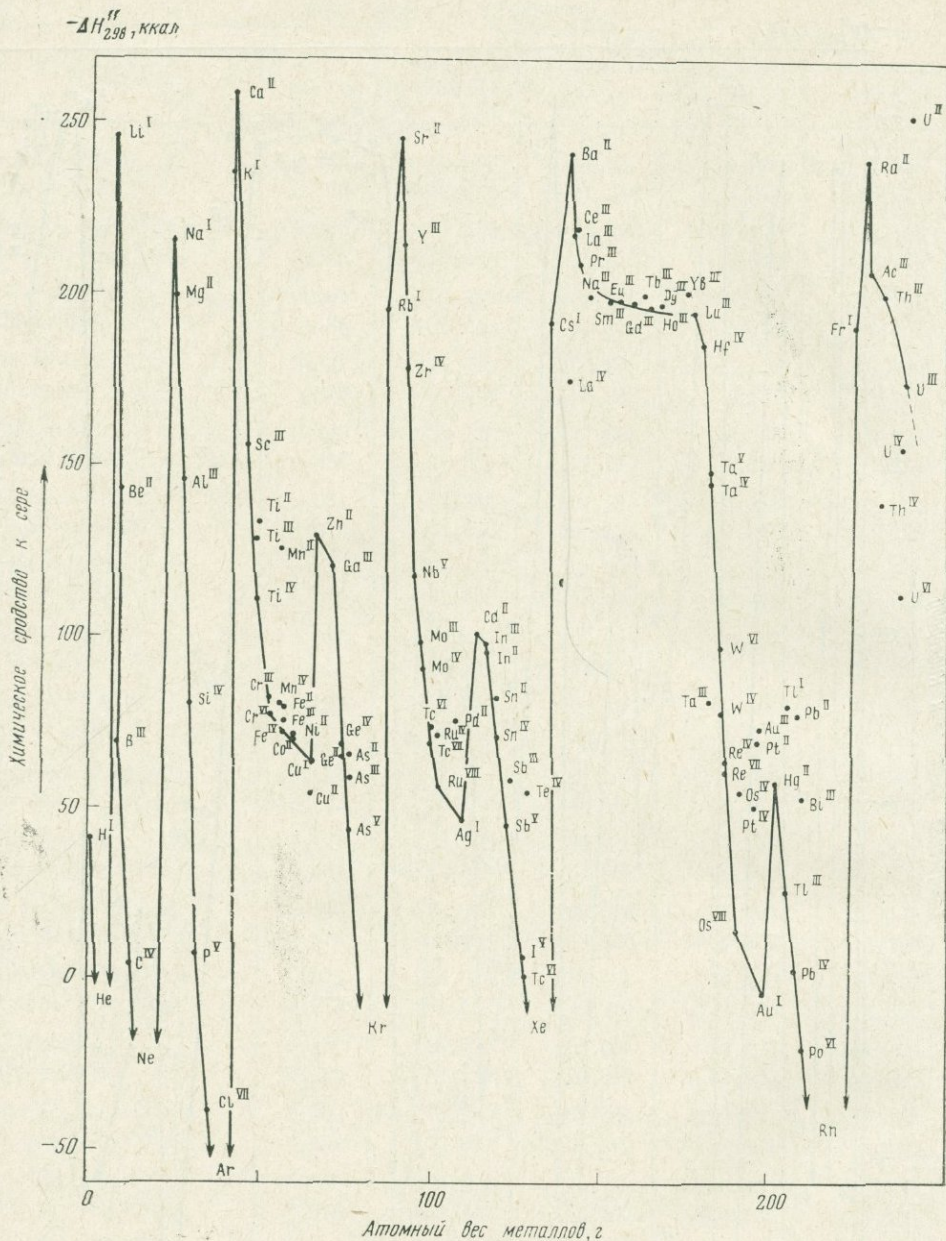


Рис. 5. Характеристика химического сродства металлов к сере по энтальпийным эффектам реакций (см. табл. 2).

приходятся на группу двухвалентных металлов. Первый ряд максимумов прослеживается по радио, барью, стронцию, кальцию, смещаясь затем на одновалентные металлы — натрий и литий. Второй ряд максимумов фиксируется ртутью, кадмием, цинком.

Минимальные значения, как и на рис. 4, соответствуют благородным газам и одновалентным металлам — золоту, серебру, меди.

В периодической зависимости от атомного веса металлов (или их порядкового номера) находятся и энтальпийные характеристики обменных реакций (см. табл. 2). Максимальным относительным сродством к кислороду (относительно сродства к сере) обладают металлы третьей группы — актино-

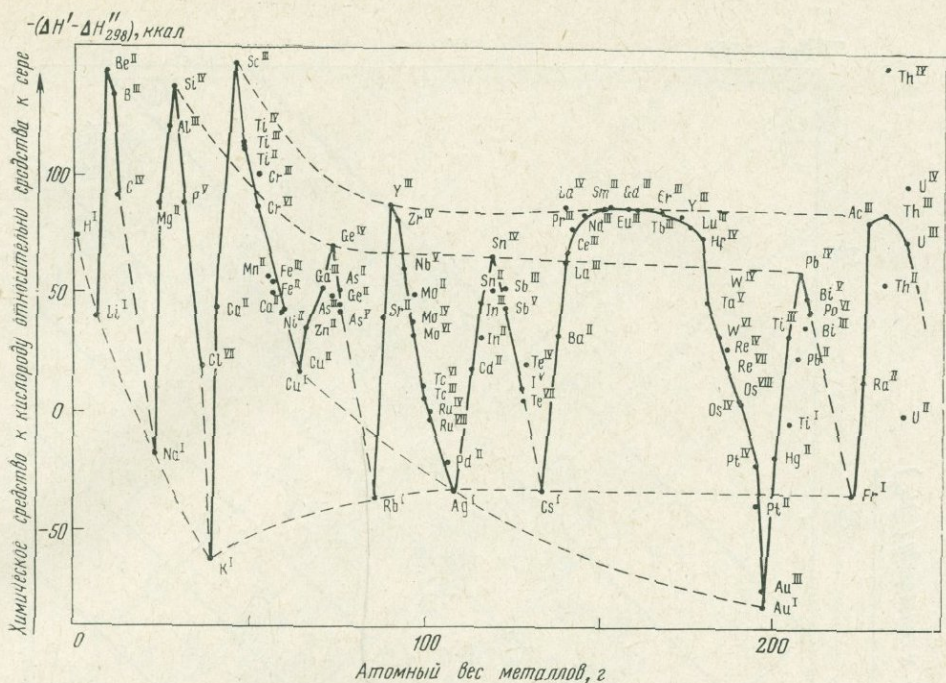


Рис. 6. Относительное химическое сродство металлов к кислороду относительно серы (по энтальпиям обменных реакций, см. табл. 2)

иды, лантаноиды, иттрий, скандий (затем ряд смещается на двухвалентный бериллий). Второй ряд максимумов намечают металлы четвертой группы — свинец, олово, германий, кремний. Минимальные значения относительного сродства приходятся на металлы первой группы — золото, серебро, медь (один ряд минимальных значений) и щелочные металлы — франций, цезий, рубидий, калий, натрий, литий. Последний ряд намечается условно. Возможно, минимум здесь, как и на графиках рис 5 и 4, отвечает благородным газам, но данных для полного построения недостаточно. Однако среди металлов щелочные металлы характеризуются самыми низкими значениями (рис. 6).

Систематика металлов в отношении рассматриваемых величин приводится на графиках рис. 7 для стандартного давления $P_s = 1 \text{ атм}$ (по табл. 2 и 3) и на рис. 8 для давления $P_s = 100 \text{ кбар}$ (по табл. 4). Обсуждаться они будут в дальнейшем совместно с другими аналогичными графиками.

Значения химического сродства к кислороду и сере, определяемые по ΔZ_{298}^0 реакций (см. табл. 2), также закономерно коррелируются с атомным весом металлов, находясь от этой величины в периодической зависимости. Для химического сродства к кислороду зависимость иллюстрируется графиком рис. 9. Максимальные значения этого свойства металлов приходятся на третью группу периодической системы. Первый ряд максимумов образуют актиноиды, лантаноиды, иттрий, скандий. Второй ряд максимумов — индий, галлий — с понижением атомного веса металлов смещается на магний и бериллий, а с возрастанием атомного веса металлов — на четырехвалентный свинец. Минимальные значения химического сродства отвечают одновалентным металлам — золоту, серебру и меди (один ряд минимумов) и благородным газам, обладающим бесконечно низким химическим сродством к кислороду.

Периодическая зависимость от атомного веса металлов химического сродства их к сере характеризуется графиком рис. 10. Ряды максимумов здесь приходятся на двухвалентные металлы — радий, барий, стронций,

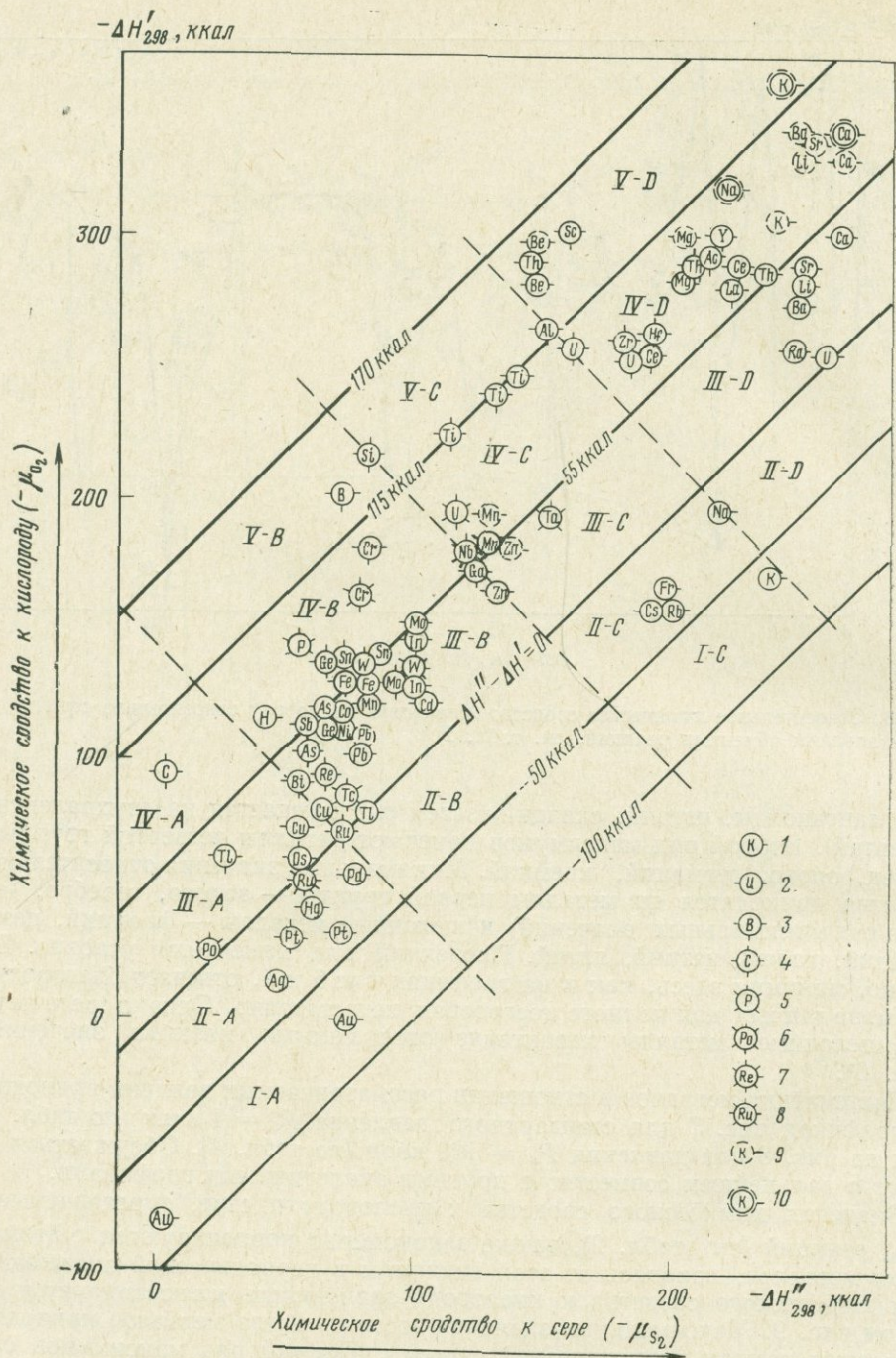


Рис. 7. Систематика металлов в отношении химического сродства к кислороду и сере применительно к температурной области, близкой к 0°K (по стандартным энтальпийным характеристикам металлов, см. табл. 2 и 3)

1—8 — металлы различной валентности; 9—10 — сродство по силикатным и алюмосиликатным равновесиям

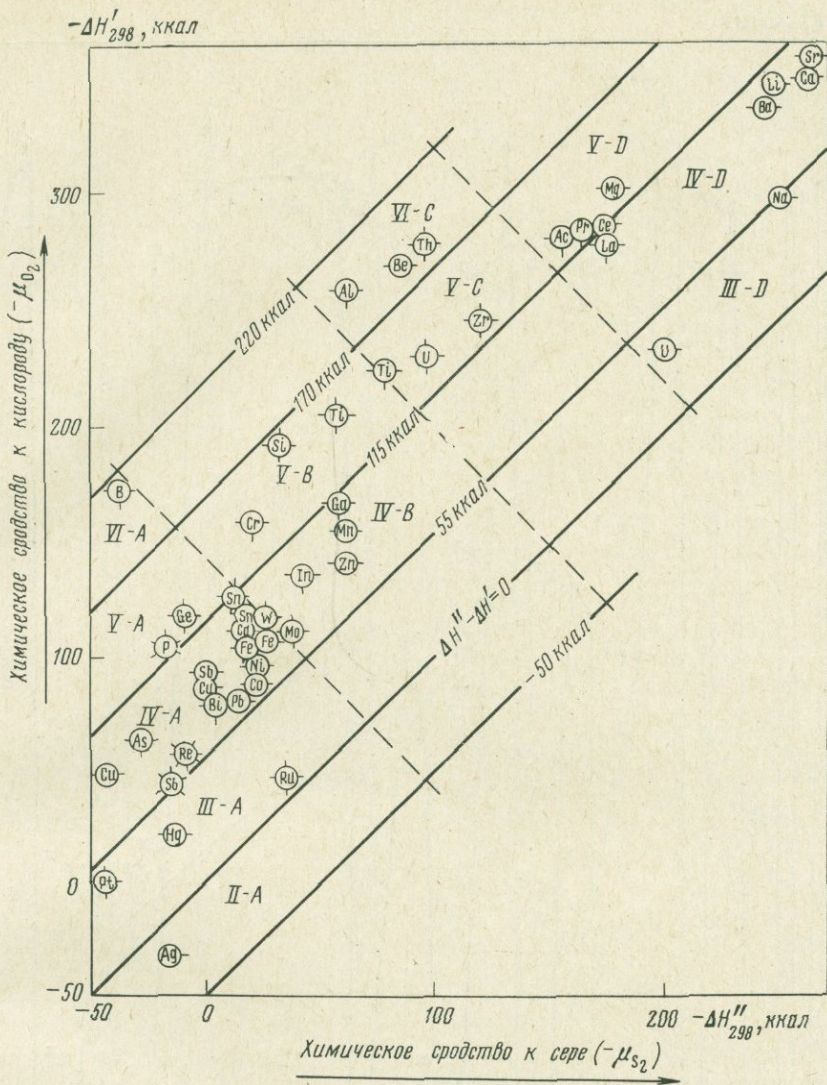


Рис. 8. Систематика металлов по химическому средству к кислороду и сере для температурной области, близкой к 0°K и $P_s = 100$ кбар (по энтальпийным эффектам реакций, см. табл. 4) Условные обозначения те же, что и на рис. 7

кальций (верхний ряд) и ртуть, кадмий, цинк (нижний ряд), но в области легких металлов максимумы смещаются на первую группу — натрий и литий. Минимальные значения отвечают одновалентным золоту, серебру и меди, бесконечно низким средством обладают благородные газы.

Относительное химическое средство (ΔZ_{298}^0 обменных реакций, см. табл. 2) металлов к кислороду (относительно средства к сере) и его периодическая зависимость от атомного веса металлов характеризуются диаграммой рис. 11. Наиболее высоким (максимальным) относительным средством к кислороду отличаются металлы третьей группы (актиноиды, лантаноиды, иттрий, скандий), образующие верхний ряд максимумов. Нижний ряд максимумов приходится на четырехвалентные металлы — свинец, олово, германий, кремний. Но в области наименьших атомных весов металлов максимальное относительное средство к кислороду приходится на бериллий. Минимумом относительного средства к кислороду (максимумом — к сере) характеризу-

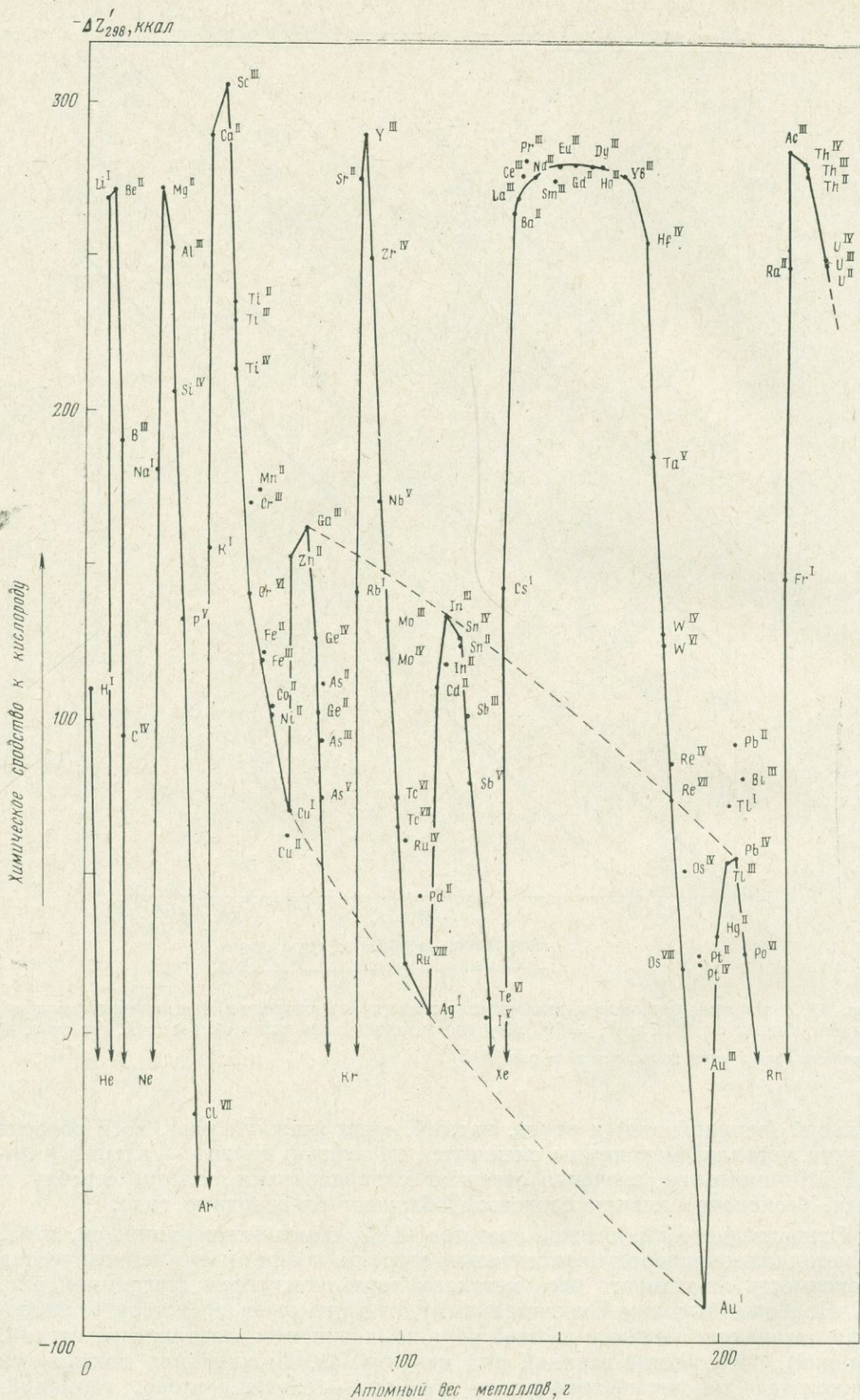


Рис. 9. Периодическая зависимость химического сродства металлов к кислороду от их атомного веса для стандартных условий (ΔZ_{298}^0 см. табл. 2)

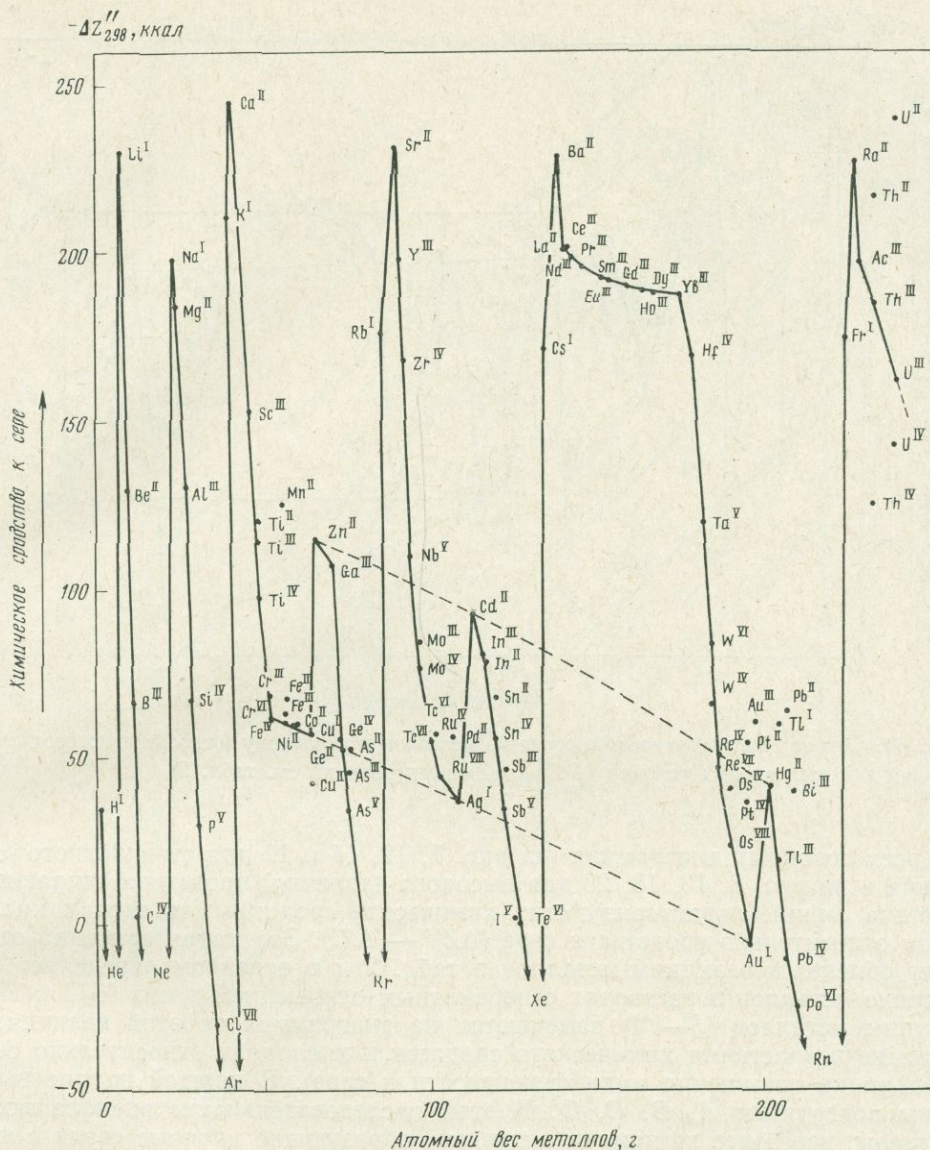


Рис. 10. Периодическая зависимость химического сродства металлов к сере от их атомного веса для стандартных условий (ΔZ_{298}^0 см. табл. 2)

ются одновалентные металлы — золото, серебро, медь (один ряд минимумов) и щелочные металлы — франций, цезий, рубидий, калий, натрий, литий.

Разделение металлов на группы по их химическому сродству к кислороду и сере проводится на диаграммах рис. 12 (стандартные условия: $T = 298^\circ \text{K}$, $P_s = 1 \text{ атм}$) и рис. 13 ($T = 298^\circ \text{K}$, $P_s = 100 \text{ кбар}$).

Переход к повышенной температуре (см. рис. 1—3) сопровождается значительным снижением химического сродства металлов как к кислороду, так и к сере, что иллюстрируется также расчетами, приведенными в табл. 2 и 3 для стандартного давления $P_s = 1 \text{ атм}$ и в табл. 4 для высокого давления $P_s = 100 \text{ кбар}$ (приблизительные расчеты зависимости от давления при допущении постоянства объемного эффекта реакций по твердым фазам). Графики химического сродства для повышенной температуры представлены на рис. 14—18. Они легко сопоставимы с рассмотренными выше диаграммами:

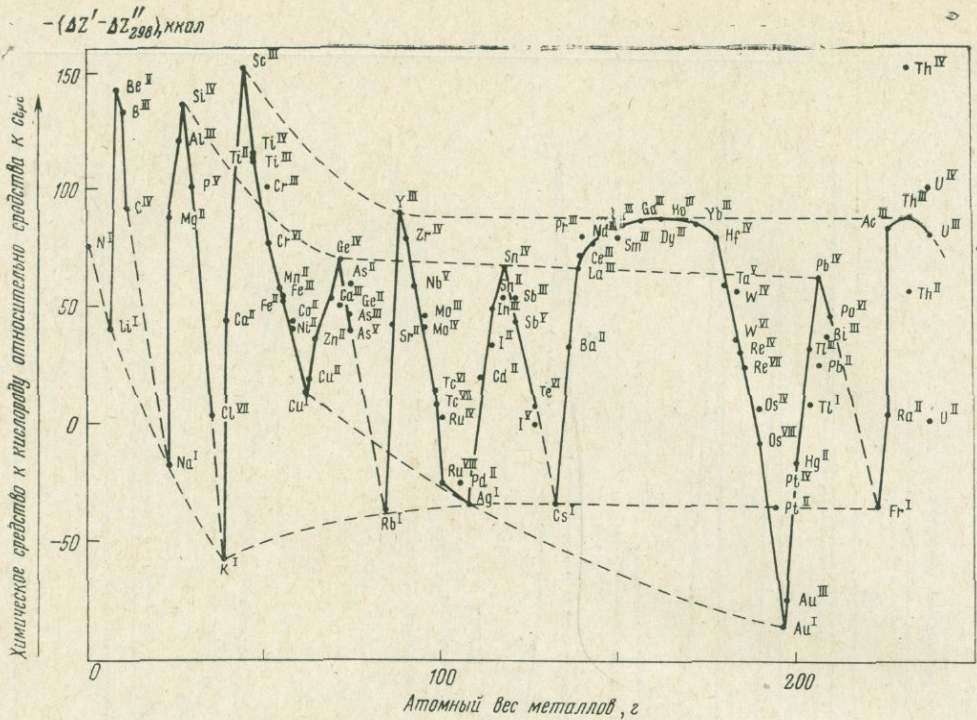


Рис. 11. Относительное химическое сродство металлов к кислороду (относительно сродства к сере) для стандартных условий (ΔZ^0_{298} обменных реакций см. табл. 2)

на всех основных диаграммах (на рис. 7, 12, 14 и 22 для стандартного давления и на рис. 8, 13, 18, 23 для высокого давления) проведена одинаковая система линий, характеризующих химическое сродство металлов к кислороду относительно сродства к сере ($\Delta Z'' - \Delta Z'$). Эта характеристика отвечает обменным реакциям металлов в табл. 2 и в основном определяет поведение металлов в растворах с переменным отношением в них H_2O к H_2S . Группы металлов (I—VI) намечаются на диаграммах по этой величине в порядке возрастания химического сродства к кислороду относительно серы (в порядке повышения индифферентности к сере). В каждой группе выделены подгруппы: A, B, C, D. В этой последовательности располагаются металлы, все более химически активные, образующие прочные связи с кислородом и серой. При этом сокращаются возможности выделения их в самородном состоянии. Подгруппы A охватывают химические элементы, для которых самородное состояние является обычным (золото, серебро, ртуть, металлы платиновой группы, углерод). К ним тесно примыкают медь, висмут, рений, которыми намечается переход к подгруппам B. К ним относятся металлы, выделяющиеся в самородном состоянии только в специфических восстановительных условиях. Для металлов подгрупп C и D самородное состояние в условиях земной коры исключается.

Металлы групп I, II и III можно назвать сульфурофильными металлами, учитывая их высокую тенденцию связываться в составе сульфидов или мигрировать в форме гидросульфидных комплексов, обусловленную высоким химическим сродством к сере (относительно кислорода). Особенно сильно относительное сродство к сере проявлено у золота (I-A), серебра и ртути (II-A). В несколько меньшей мере оно выражено у меди и других металлов III-A и III-B групп — свинца, цинка, молибдена, кобальта, никеля, двухвалентного олова (металлы перечислены в порядке понижения относительного сродства к сере). Перечисленными группам (I—III) охва-

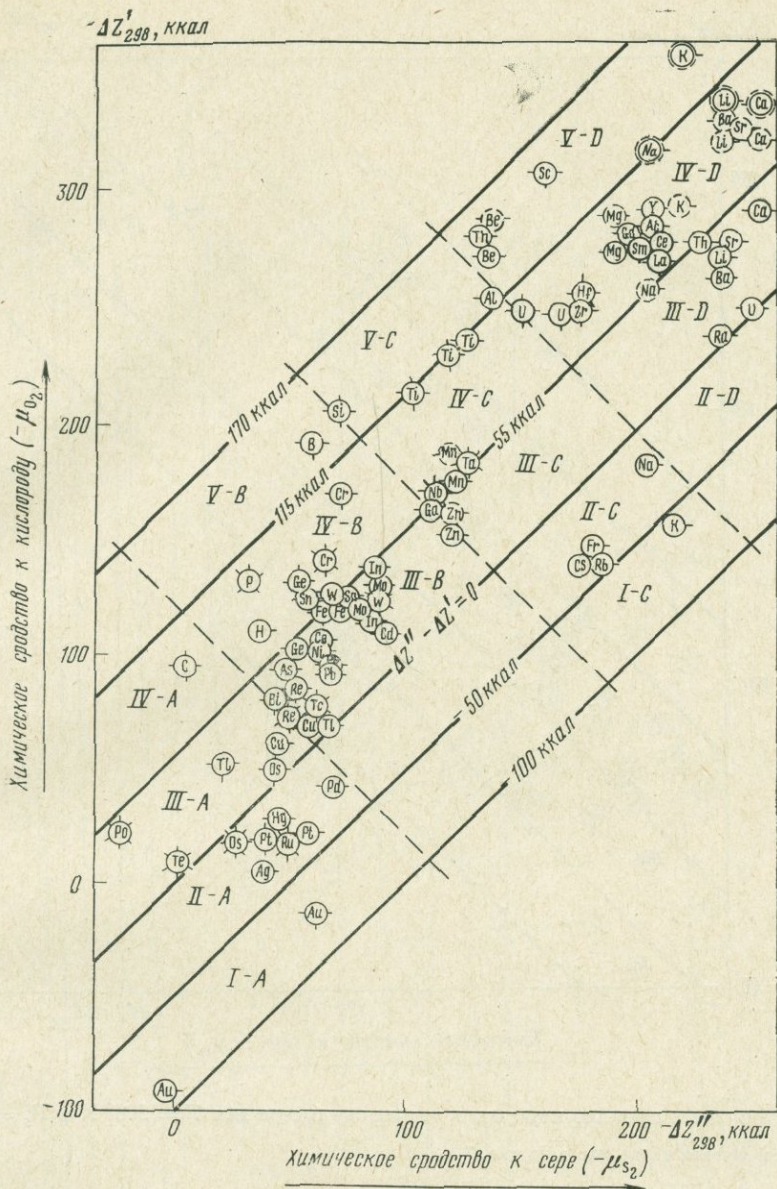


Рис. 12. Систематика металлов в отношении химического сродства к кислороду и сере для стандартных условий (см. табл. 2 и 3)

Условные обозначения те же, что и на рис. 7

тываются металлы сульфидных руд, причем в них наиболее распространены парагенезисы металлов с близкими характеристиками сродства по величинам $\Delta Z'' - \Delta Z'$ (см. рис. 12 и др.).

Группы IV и V отражают последовательное нарастание химического сродства металлов к кислороду относительно серы. К этим группам относятся оксифильные металлы, связанные в пределах земной коры в кислородных соединениях и проявляющие высокую тенденцию к миграции в кислородных комплексах (индифферентные по отношению к сере). На диаграммах отражены наиболее устойчивые и распространенные их парагенезисы (четырехвалентные олово и вольфрам, ниобий и тантал, цирконий и гафний и др.).

$-\Delta Z'_{600}, \text{ккал}$

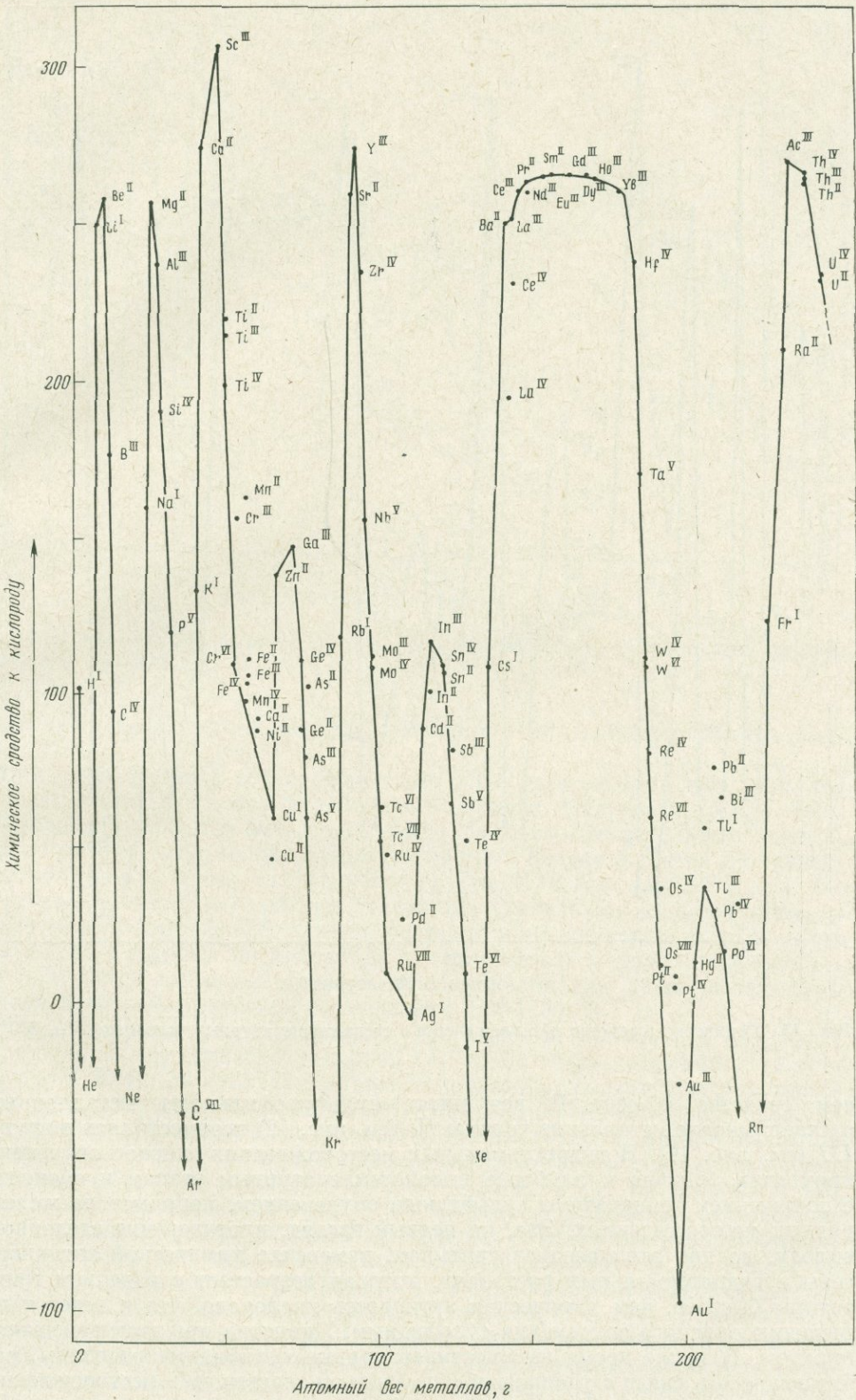


Рис. 14. Химическое сродство металлов к кислороду в среднетемпературных условиях ($T = 600^\circ \text{K}$)

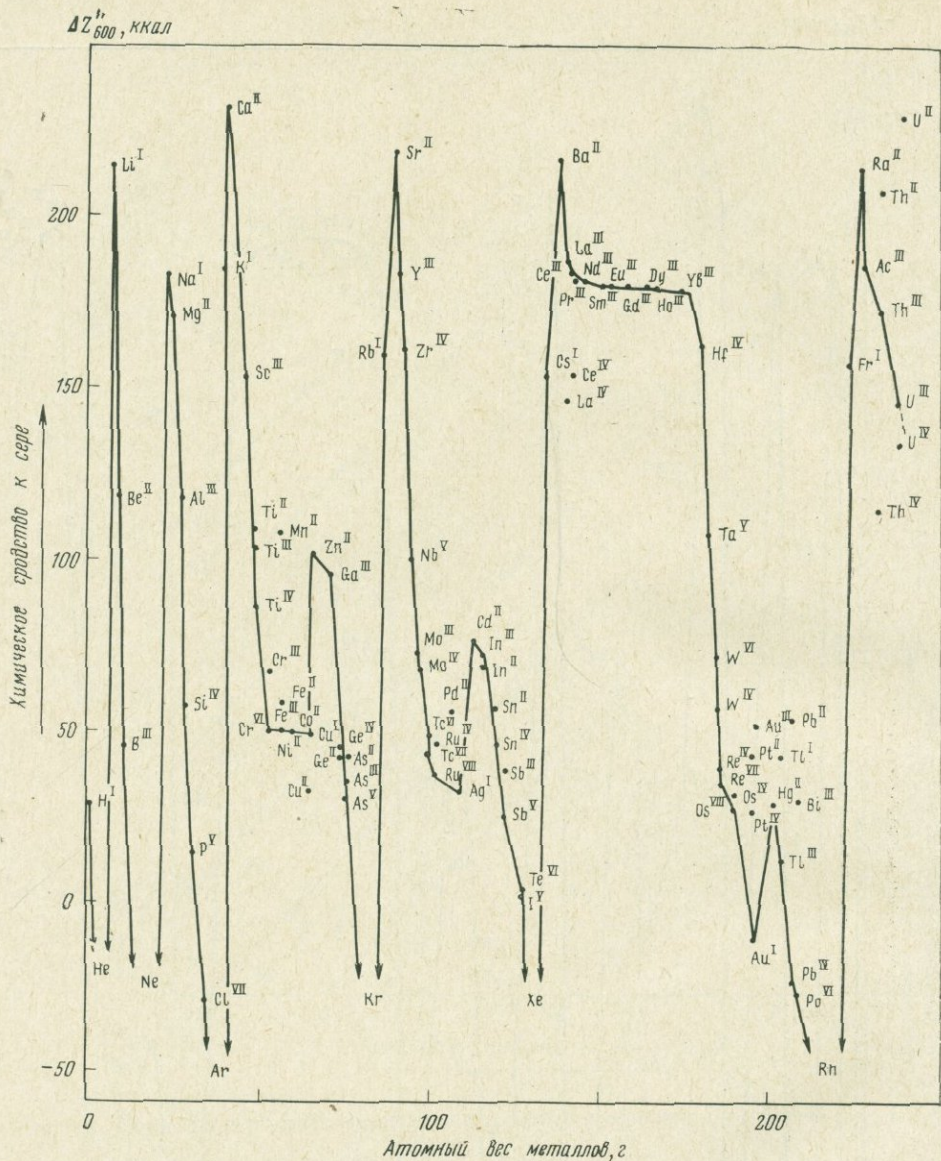


Рис. 15. Химическое сродство металлов к сере в среднетемпературных условиях ($T = 600^\circ \text{K}$)

чем сродство к сере. В результате сульфурофильность металлов возрастает: многие металлы из группы IV (см. рис. 12) переместились в группу III (см. рис. 17). В гидротермальных месторождениях окисное руденение приурочено обычно к наиболее высокотемпературным этапам и сменяется с понижением температуры сульфидным руденением, например на железорудных месторождениях. Это, на первый взгляд, противоречит сделанному выводу, но при этом следует учитывать изменение химической активности серы в гидротермальных растворах, которая возрастает с падением температуры быстрее, чем химическая активность кислорода, что и ведет к вытеснению окисного руденения сульфидным. Пирротин при этом замещается пиритом. В то же время высокотемпературные сульфидные расплавы, развивающиеся в связи с трапповым магматизмом, например в месторождениях Норильского района (Годлевский, 1959), проявляют большую «емкость» в

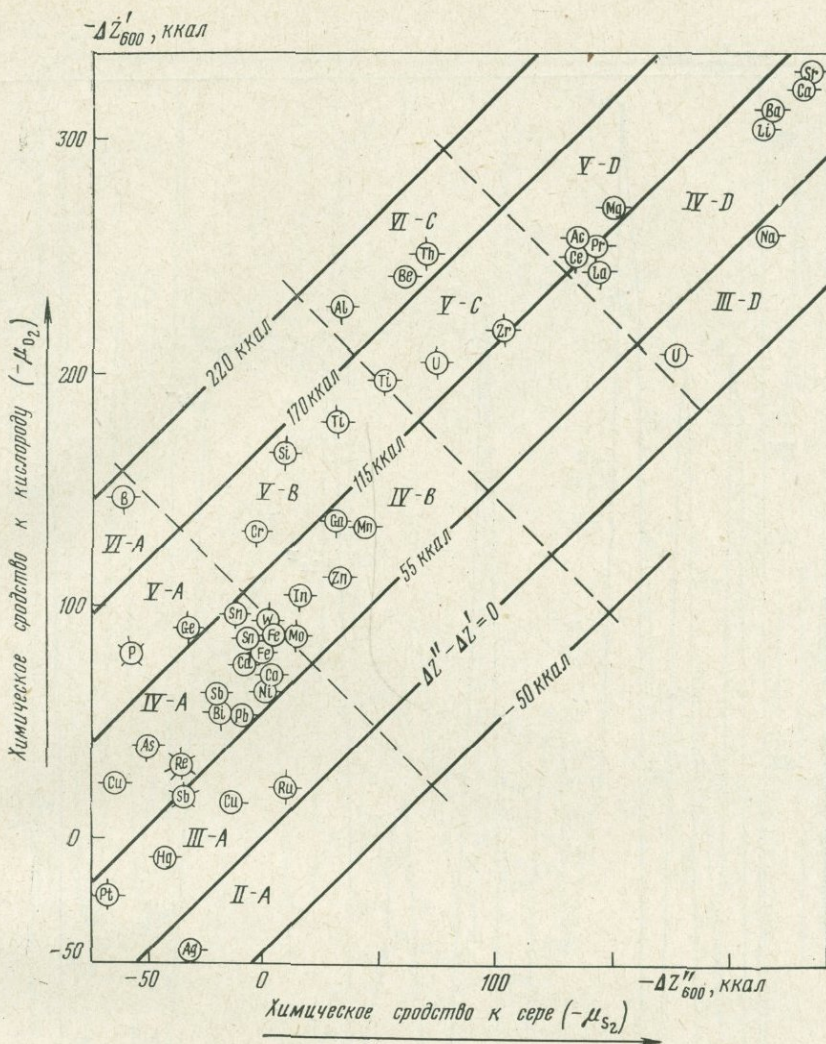
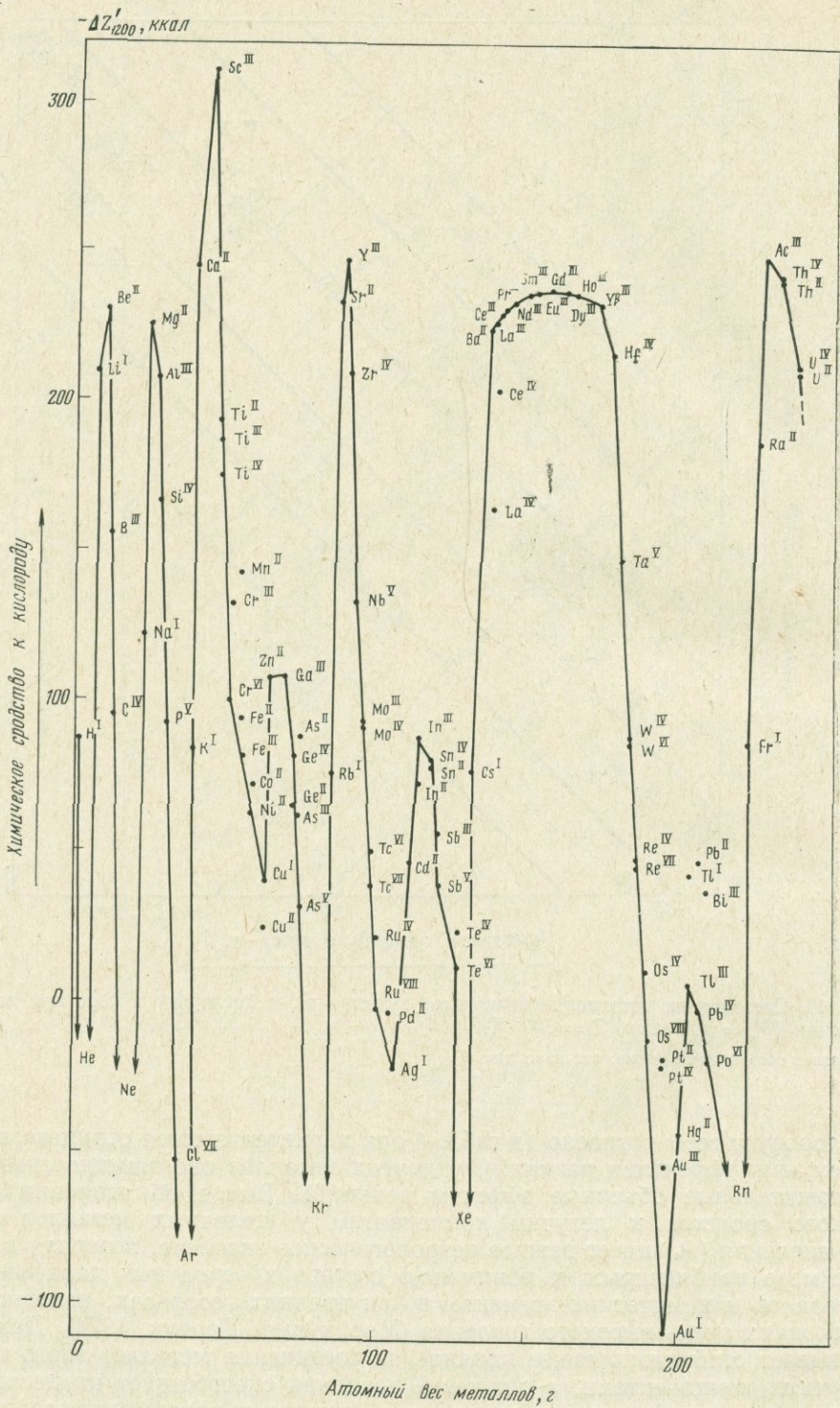


Рис. 18. Систематика металлов по величинам сродства их к кислороду и сере при высоком давлении ($P_s = 100$ кбар, $T = 600^\circ \text{K}$)
 Условные обозначения те же, что и на рис. 7

кислороду и сере возросло (в табл. 4 они характеризуются отрицательными объемными эффектами реакций), у других металлов оно заметно снизилось (положительные объемные эффекты реакций). Вывод об усилении химического сродства к летучим компонентам у щелочных металлов с ростом давления (P_s) имеет важное петрологическое значение, позволяя в большей мере приблизиться к пониманию состава и вероятных парагенезисов минералов и химических элементов во внутренних геосферах, находящихся в условиях очень высокого давления (Маракушев, Перчук, 1974). Давление оказывает стабилизирующее влияние на соединения металлов этого типа с летучими компонентами, а снижение давления способствует их дегазации. В этом отношении щелочные металлы отличаются от других металлов, объем которых всегда меньше объема соединений их с летучими компонентами: $2\text{MgO} = 2\text{Mg} + (\text{O}_2)$; $\Delta V_s = -5,5 \text{ см}^3$; $\text{MgH}_2 = \text{Mg} + (\text{H}_2)$; $\Delta V_s = -4 \text{ см}^3$ и т. д.

При возрастании давления на твердые фазы расширяются поля стабильности соединений щелочных и некоторых щелочноземельных металлов с



Р и с. 19. Высокотемпературное химическое сродство металлов к кислороду ($T=1200^\circ \text{ К}$, $P_s=1 \text{ атм}$)

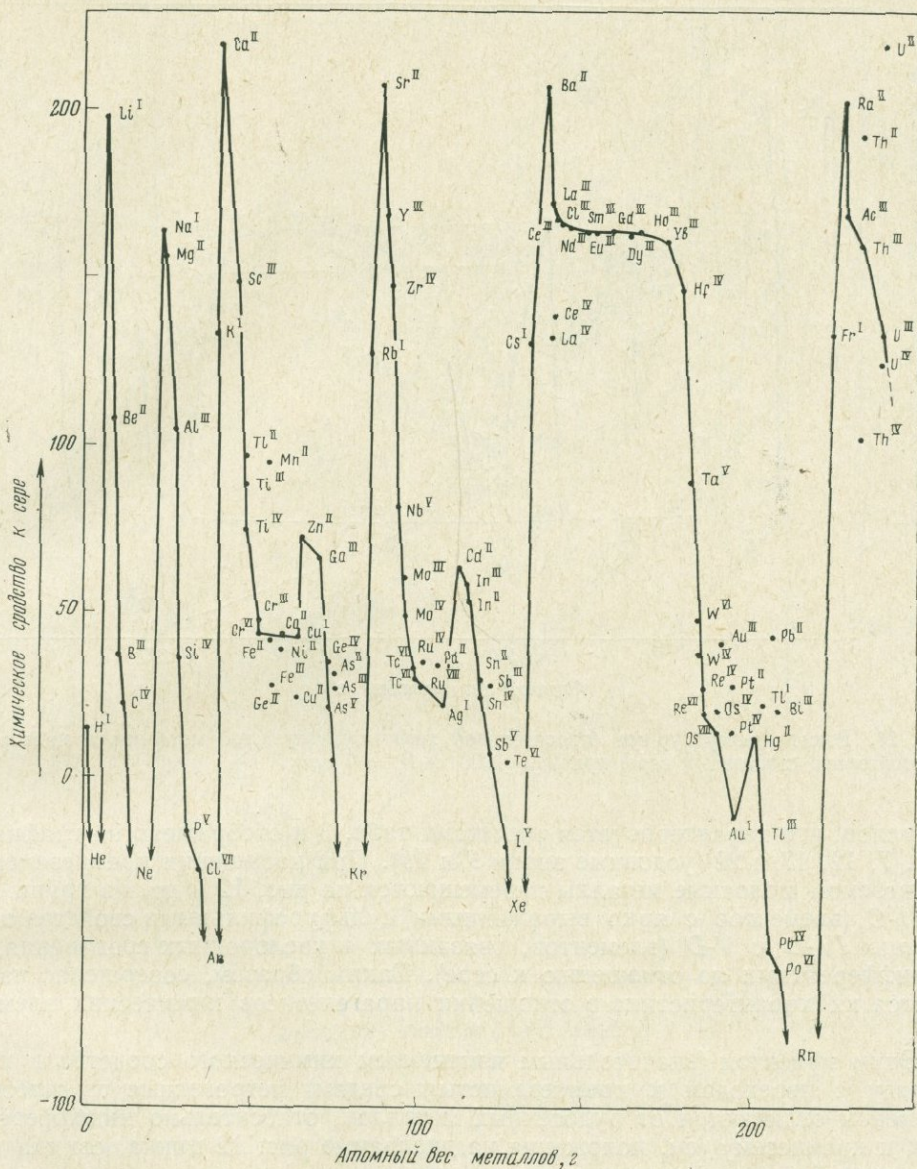
$-\Delta Z''_{1200}, \text{ккал}$ 

Рис. 20. Высокотемпературное химическое сродство металлов к сере ($T = 1200^\circ \text{K}$, $P_s = 1 \text{ атм}$)

газами; наоборот, соединения других металлов неустойчивы — происходит их «металлизация». Возрастание температуры усиливает этот эффект. Увеличение давления на твердые фазы приводит к возникновению газосодержащих соединений легких металлов и, наоборот, к дезгазации (металлизации) соединений других металлов. По-видимому, в мантии, на глубинах выше 200 км устойчивы соединения летучих компонентов со щелочными металлами в парагенезисах с другими металлами в самородном состоянии.

Химическое сродство металлов к кислороду и сере широко варьирует не только в зависимости от температуры и давления, что подробно обсуждалось выше, но и с изменением геохимической обстановки минералообразования. Переход к условиям насыщения кремнием приводит к резкому повышению химического сродства к кислороду щелочных и щелочноземельных

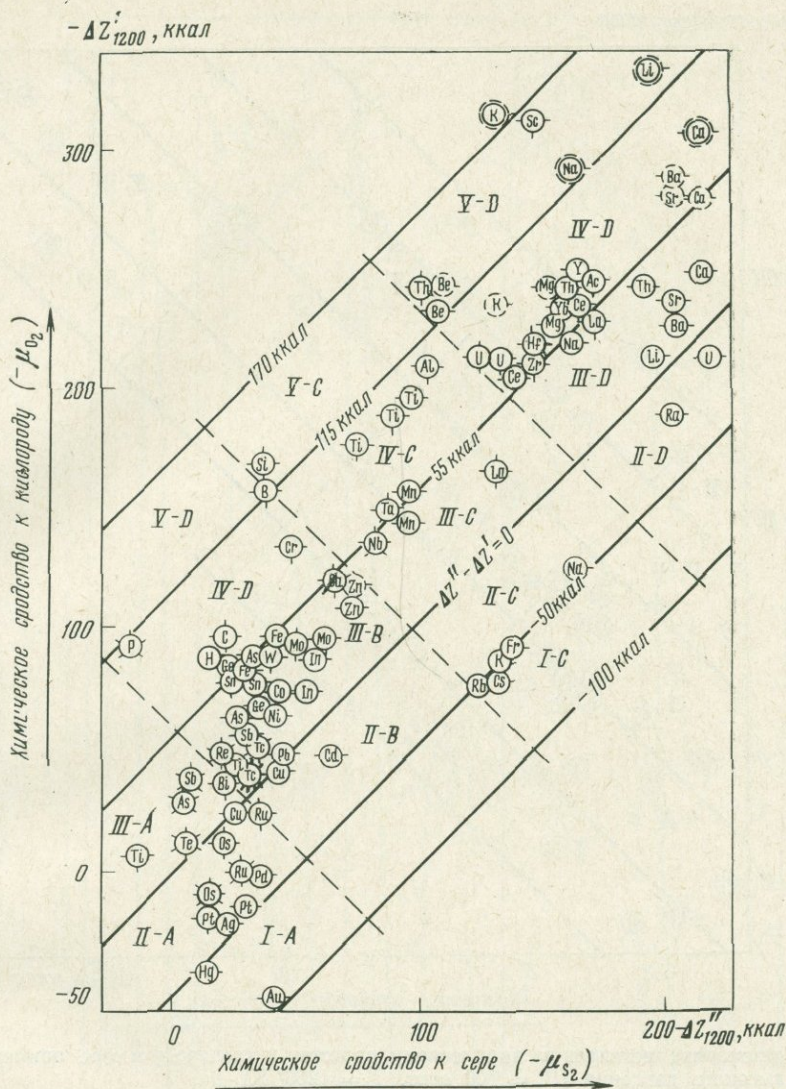


Рис. 22. Систематика металлов по величинам химического сродства к кислороду и сере применительно к высокотемпературным условиям ($T = 1200^\circ \text{K}$, $P_s = 1 \text{ атм}$)
 Условные обозначения те же, что и на рис. 7

табл. 3. Предположительная схема изменения этого свойства металлов дана на диаграмме рис. 24. При построении ее предполагалось, что сродство к кислороду в присутствии кремнезема, рассмотренное в отношении к атомному весу металлов, обнаруживает закономерности изменения, аналогичные рассмотренным выше величинам (см. рис. 9 и 10). Это находится в соответствии с имеющимися данными, которые показывают, что максимальным сродством к силикатному кислороду обладают металлы второй группы периодической системы (радий, барий, стронций, кальций, магний). Но в области малых атомных весов металлов максимум химического сродства смещается на элемент первой группы — литий, обладающий более высоким сродством к кислороду по сравнению с бериллием. Дальнейшие построения на рис. 24 во многом гипотетичны. Они основаны на предположении, что в бесконечном минимуме находятся величины химического сродства благородных газов — гелия, неона, аргона, криптона, ксенона и радона. Минимальное химическое сродство намечается у одновалентных металлов — золота, сереб-

(силикат — сульфид), μ_{O_2} — μ_{SiO_2} (окисел — силикат). По этим величинам относительного химического сродства составлена диаграмма рис. 25, на которой выделяются группы I-1 и II-1 — металлы, индифферентные по отношению к силикатам, кислороду и сере с высокой тенденцией выделяться в металлическом (самородном) состоянии (золото, серебро, ртуть, платиноиды); группы III-1 и III-2 — сульфурофильные металлы, связанные в основном в форме сульфидов (медь, молибден, свинец, никель, кобальт и др.); группы IV-1, IV-2, V-2 — оксифильные металлы, выделяющиеся в основном в кислородных соединениях (хром, фосфор, углерод и др.); группы IV-3 и V-3 — окси-силикатофильные, которые образуют преимущественно силикаты, хотя встречаются и в форме окислов (цирконий, гафний, скандий, бериллий и др.); III-3, III-4, II-4, II-5, I-5 — силикатофильные металлы, образующие исключительно силикаты при наличии кремнезема (кальций, натрий, калий и др.). Индифферентные металлы расположены на диаграмме в начале координат и образуют ряд от золота к меди, в котором последовательно нарастает их химическая активность — тенденция к сульфидообразованию. Эта тенденция достигает максимума у металлов, близких по положению на диаграмме к меди (халькофильные металлы; Goldschmidt 1937, 1954), и затем начинает снижаться, постепенно вытесняясь тенденцией к образованию окислов. Тем самым намечается переход к группе оксифильных металлов, таких как вольфрам, четырехвалентное олово, хром и др. Относительная индифферентность к сере проявляется уже у цинка, никеля, железа, галлия, занимающих крайнее положение в ряду сульфурофильных металлов. В пределах группы III-2 по мере нарастания сродства металлов к силикатам отчетливо прослеживается изменение их парагенетических ассоциаций в направлении усиления связей с породообразующими силикатами. Это различие особенно контрастно проявляется при сопоставлении меди и цинка. Медь — наиболее яркий сульфурофильный элемент, всегда очень тесно связана с сульфидами, практически не входя в состав породообразующих силикатов, тогда как цинк нередко довольно индифферентен по отношению к сере и значительно рассеивается в составе окисных минералов (шпинелей) или силикатов, например, в Скаергардской интрузии «цинк прогрессивно накапливается в остаточных жидкостях и обнаруживает более значительную оксифильность, чем халькофильность» (Dissanayake, Vincent, 1972). В метаморфических породах ярко выраженным концентратором цинка является ставролит. Как следует из построений на диаграмме, еще более индифферентными металлами по отношению к сере являются никель и кобальт, что хорошо согласуется с данными об их геохимическом поведении в процессах развития основных магм (Нестеренко, 1971). Никель и кобальт особенно значительно рассеиваются в силикатах (в оливине, пироксене) и титаномagnetите, находясь в парагенезисе с железом, магнием, титаном.

Металлы, относящиеся к группам IV-2 и IV-3, индифферентны к сере, образуя в основном окислы и в меньшей мере силикаты. Типичными представителями этих групп являются редкие земли. Согласно расчетам, отображенным на рис. 25, тенденция редких земель входить в состав силикатов нарастает в ряду иттербий — гольмий — гадолиний — неодим — церий — лантан. Это в общем соответствует распределению элементов между минералами, как можно судить по данным Д. А. Минеева (1972 г.), по которым редкие земли разделяются на силикатофильные (лантан, церий, гадолиний, неодим), фосфатофильные (лютеций, гольмий и др.) и танталофильные (самарий, европий, празеодим). Церием и лантаном намечается переход к собственно силикатофильным элементам, таким как кальций, стронций, барий, и щелочные металлы — типичные петрогенные металлы (см. рис. 25, I-5, II-5, II-4, III-3, III-4), отличающиеся очень сильным энергетическим эффектом перехода из окисного или сульфидного состояния в силикатную форму: окисел + кремнезем → силикат.

Диаграмма рис. 25 может использоваться для суждения о разделении металлов при взаимодействии силикатных расплавов и водно-сероводород-

ных флюидов при различном соотношении в них $H_2O : H_2S$. Элементы групп I-1, II-1 должны особенно легко экстрагироваться от силикатных расплавов сероводородными растворами, тогда как при взаимодействии расплавов с чисто водными флюидами они могут в значительной мере рассеиваться в изверженных горных породах. Противоположные тенденции должны проследиваться в отношении элементов групп V-2 и V-3.

Некоторые авторы указывают на повышенное содержание золота в ультраосновных породах дунит-гарцбургитовой (офиолитовой) формации (Моисеенко и др., 1971). Согласно построению на рис. 25, это свидетельствует о развитии этого типа магматизма во взаимодействии с флюидами, практически не содержащими сероводорода.

Рассматриваемая проблема усложняется еще тем, что в природные флюиды помимо воды и сероводорода входят многие другие компоненты, в числе которых особенно важную роль играют хлор и фтор.

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО МЕТАЛЛОВ К ХЛОРУ И ФТОРУ

Ограничимся рассмотрением химического сродства металлов к хлору относительно сродства к фтору, определяемому обменными реакциями типа хлорид металла + $F_2 =$ фторид металла + Cl_2 :

$$\Delta Z_T^0 = \mu_{F_2} - \mu_{Cl_2},$$

$$\Delta Z_T^0 = RT (\ln P_{F_2} - \ln P_{Cl_2}) = \mu_{F_2} - \mu_{Cl_2}.$$

На графике рис. 26 эти величины коррелируются с величинами сродства металлов к кислороду (относительно серы). В общем намечается прямая зависимость между этими характеристиками металлов, что обусловлено сходством химических свойств элементов — кислорода и фтора, серы и хлора. В обобщающих характеристиках хлоридно-сероводородные флюиды могут противопоставляться водно-фторидным флюидам, а образование парагенезисов металлов интерпретироваться в зависимости от отношения во флюидах $(H_2O + F_2) : (H_2S + Cl_2)$. В грубой схеме металлы образуют ряд, в котором сильная тенденция к концентрации в хлоридно-гидросульфидных растворах (на рис. 26 они расположены в начале координат: золото, серебро, ртуть и др.), последовательно изменяется на тенденцию к концентрации во фторидных растворах, не содержащих сероводорода (эти металлы наиболее удалены от начала координат: бериллий, скандий, торий и др.). Наряду с этим на диаграмме отчетливо выражено различное отношение элементов к рассматриваемым компонентам, позволяющее разделить их на большие парагенетические группы. Римские цифры соответствуют группам, которые рассматривались ранее (см. рис. 12, 25 и др.). В порядке возрастания номера группы I \rightarrow V возрастает химическое сродство металлов к кислороду и фтору и снижается — к сере и хлору. Но при этом изменяется химическое сродство металлов внутри групп — падает сродство к сере относительно хлора и к кислороду относительно фтора. Соответственно, с одной стороны, выделяются группы V-F и IV-F, объединяющие фторофильные металлы, для которых характерна связь с фтористым метасоматозом; с другой стороны — группы I, II, охватывающие металлы, проявляющие высокое относительное сродство к сере, которое доминирует над сродством к хлору. К ним относятся золото, серебро, ртуть. В геологической литературе широко обсуждаются формы их переноса в гидротермальных растворах, причем одни исследователи склоняются в пользу гидросульфидных и сульфидных миграционных комплексов, другие отдают предпочтение комплексам этих металлов с хлором. Индифферентность их к фтору общеизвестна. Построения, представленные на рис. 26, показывают, что в переносе этих металлов комплексы с серой должны преобладать над хлоридными комплексами и растворы, содержащие серу, являются наиболее оптимальной средой для концентрации этих эле-

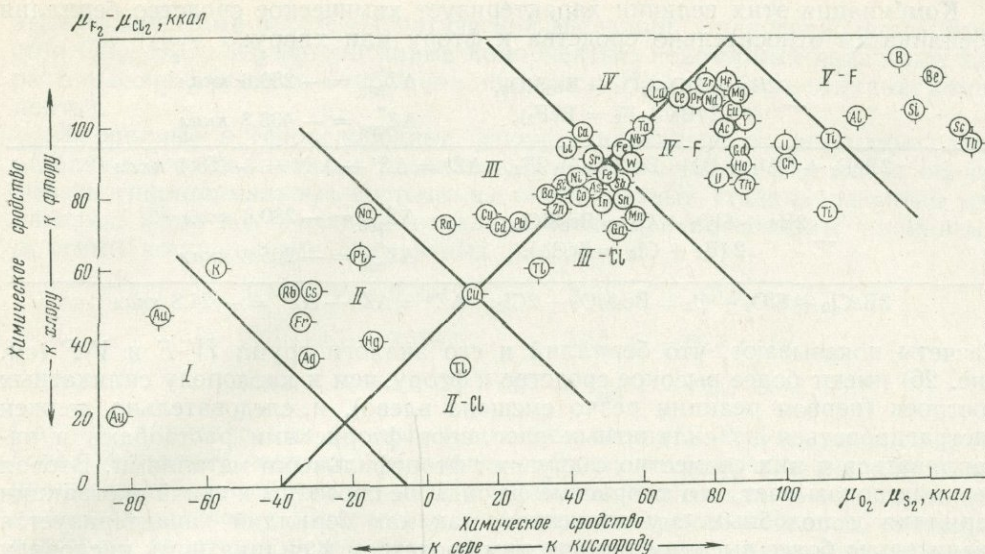


Рис. 26. Характеристика металлов по величинам их химического сродства к фтору (относительно хлора) и кислороду (относительно серы)

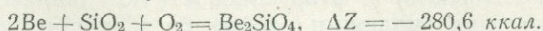
Условные обозначения те же, что и на рис. 7

ментов. Однако эти расчеты относятся к низкотемпературным условиям, и пересчет на высокие температуры может скорректировать эти выводы.

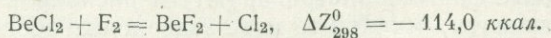
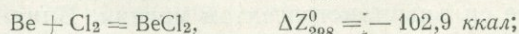
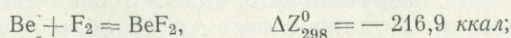
Группы III и III-Cl объединяют близкие по химическим свойствам металлы, обычно образующие парагенезисы в сульфидных рудах. Но у металлов группы III выше относительное химическое сродство к сероводороду, а у металлов группы III-Cl — сродство к хлору. Типичным металлом последней группы является железо, обычно мигрирующее в хлоридных растворах (известны устойчивые миграционные комплексы его с хлором). Метасоматические руды железа (магнетита) обычно сопровождаются хлорсодержащими минералами — апатитом, скаполитом и др. Особенно характерна скаполитизация (связанная с широким привнесом хлора) — типичный процесс околорудного изменения вмещающих пород на многих железорудных скарных месторождениях.

Следующий аспект, в котором рассмотрим химическое сродство металлов к хлору и фтору, будет касаться особенностей разделения металлов между фторидно-хлоридными флюидами и силикатными расплавами. С этой проблемой связаны многие вопросы генетических связей между рудными месторождениями и изверженными горными породами. Поэтому она привлекала внимание многих исследователей, рассматривавших ее теоретически и экспериментально (Holland, 1972; Рябчиков, 1973 и др.).

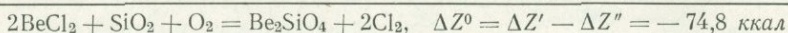
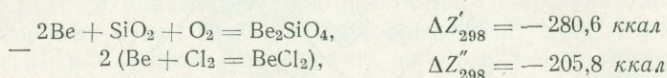
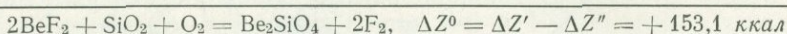
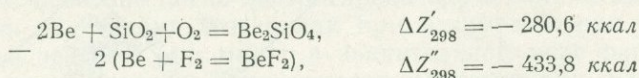
Чтобы оценить тенденцию металлов связываться в силикатных породах или накапливаться в газовых флюидах хлоридного или фторидного состава, рассчитаем величины их химического сродства к силикатам (относительно сродства к хлору и к фтору). Для этого используем обсуждавшиеся ранее показатели сродства металлов к силикатному кислороду (см. табл. 3), определяемые реакциями следующего типа, например для бериллия:



Сродство этого металла к фтору и хлору характеризуется реакциями:

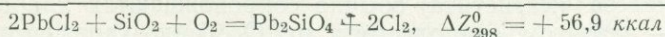
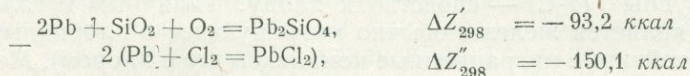
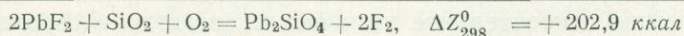
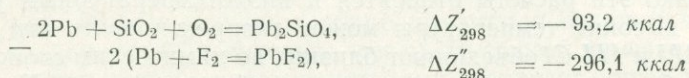


Комбинация этих величин характеризует химическое сродство бериллия к силикатам относительно сродства к фтору или хлору:

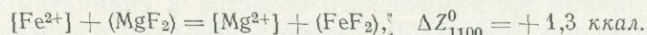
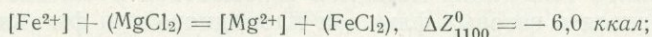
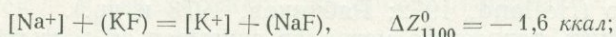
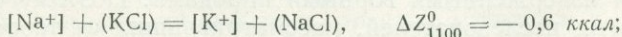


Расчеты показывают, что бериллий и его аналоги групп IV-F и V-F (см. рис. 26) имеют более высокое сродство к фтору, чем к кислороду силикатных построек (первая реакция резко смещена влево), и, следовательно, должен экстрагироваться из силикатных расплавов фтористыми растворами и накапливаться в них совместно с другими фторофильными металлами. Вторая реакция показывает, что хлористые флюиды не способны к такой экстракции бериллия и подобных ему элементов, так как бериллий характеризуется значительно более высоким химическим сродством к силикатному кислороду по сравнению со сродством к хлору. В процессах взаимодействия хлористых растворов и силикатных расплавов бериллий (как и аналогичные металлы на рис. 26) должен рассеиваться в составе силикатов.

Иная картина вырисовывается для свинца и близких к нему по рис. 26 металлов:



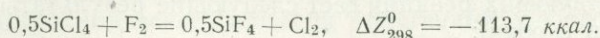
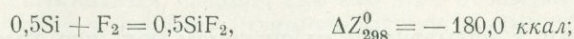
Их экстракция от силикатных фаз и флюидная концентрация происходят не только во фторидных, но и в хлоридных растворах. Распределение компонентов между силикатными расплавами и флюидами можно моделировать серией обменных реакций между ионами металлов в расплаве (в приведенных ниже реакциях они заключены в квадратные скобки) и газовыми молекулами флюидов (круглые скобки); цифры свободных энергий реакций приводятся для гранитного расплава:



Эти и подобные расчеты наряду с экспериментальными данными (Holland, 1972) показывают, что и хлор и фтор способствуют извлечению из расплава натрия, благоприятствуя эволюции расплавов в сторону повышения в них отношения $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$. Относительно железо-магнезиального разделения эти компоненты ведут себя различно: фторидный флюид способствует обогащению расплавов железом, а также цинком и подобными им элементами, так как является более сильным экстрагентом магния. Влияние хлора противоположно. Хлоридные флюиды экстрагируют из расплавов железо и другие халькофильные элементы, в какой-то мере задерживая обогащение расплавов

этими элементами в ходе магматической эволюции. Аналогично фтору ведут себя CO_2 , H_2O , SO_2 (фторотипные компоненты); некоторыми аналогами хлора в рассматриваемом отношении являются H_2S , S_2 (хлоротипные компоненты).

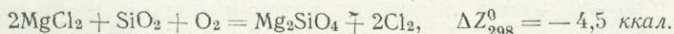
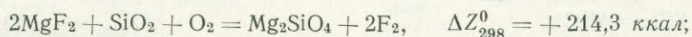
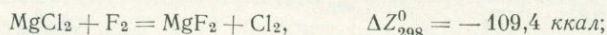
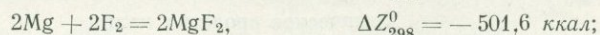
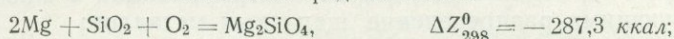
Хлоридные и сероводородные флюиды в отличие от фторидных легко отделяются от силикатных расплавов (Рябчиков, 1973). Они могут образовывать гидротермальные системы на самых разных стадиях развития магматизма. Фтор же в отличие от хлора очень прочно связан с кремнием и другими компонентами силикатных расплавов:



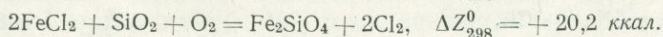
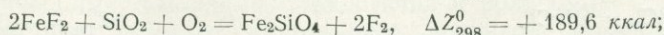
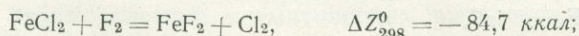
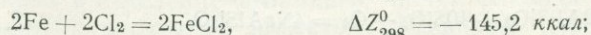
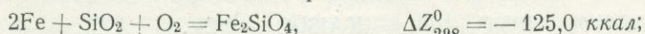
Поэтому концентрация фторофильных металлов (*IV-F*, *V-F* на рис. 26 — бора, бериллия, лантана, циркония, гафния, иттрия, лантаноидов и др.) происходит большей частью не в обособленных флюидах, а во фтористосиликатных расплавах. Следствие этого месторождения металлов, связанные с фтором, пространственно более тесно ассоциируют с рудоносными интрузиями (пегматиты, грейзены, сегрегации в магматических породах) сравнительно с месторождениями, образующимися в результате гидросульфидного или хлоридного метасоматоза.

Ниже приведены некоторые реакции, характеризующие химическое сродство железа и магния к хлору, фтору и силикатному кислороду:

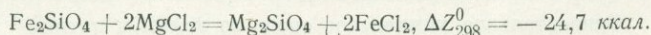
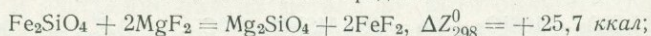
Химическое сродство магния



Химическое сродство железа



Относительное химическое сродство магния и железа

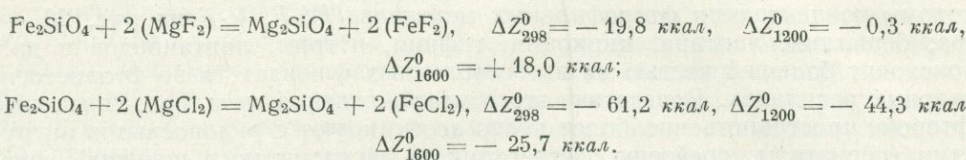


Приведенные данные подчеркивают рассмотренное выше резко различное (контрастное) сродство фтора и хлора к железо-магнезиальным силикатам: обменные реакции смещены в разные стороны — в сторону железистого силиката при взаимодействии с фтором и в сторону силиката магния при взаимодействии с хлором. Энергетический эффект, обуславливающий это различие, очень велик. Поэтому указанные соотношения сохраняются в широком диапазоне термодинамических условий.

Фториды отличаются от других минералов сильной магнезиофильностью (являются концентраторами магния и подобных ему металлов), тогда как хлориды находятся в числе наиболее феррофильных минералов. Имеет место

следующий ряд понижения феррофильных свойств минералов (Маракушев, Безмен, 1972, стр. 182): дисульфиды—моносulfиды—вольфрамиты—ферриты—хлориды—хромиты—титанаты—простые окислы—молибдаты—шпинелиды—силикаты шпинелевой структуры—ортосиликаты—метасиликаты—карбонаты—сульфаты—гидраты—фториды (для высокотемпературных условий 1300° К). В этой последовательности понижается химическое сродство соответствующих кислотных компонентов (анионов) в твердом, растворенном и газовом состоянии к железу (нарастает сродство к магнию): S₂—HS—WO₃—Fe₂O₃—Cl₂—Cr₂O₃—Ti₂O₃—O₂—MoO₂—Al₂O₃—SiO₂—CO₂—SO₂—H₂O—F₂.

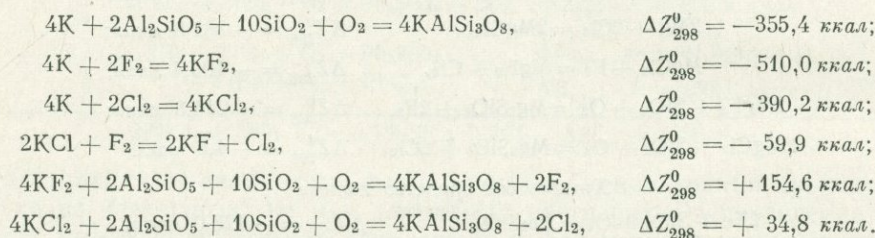
В приложении к магматическим системам большое значение имеют равновесия силикатов с газовыми молекулами хлоридов и фторидов металлов. Расчет соответствующих реакций дает следующие результаты (молекулы газов заключены в скобки):



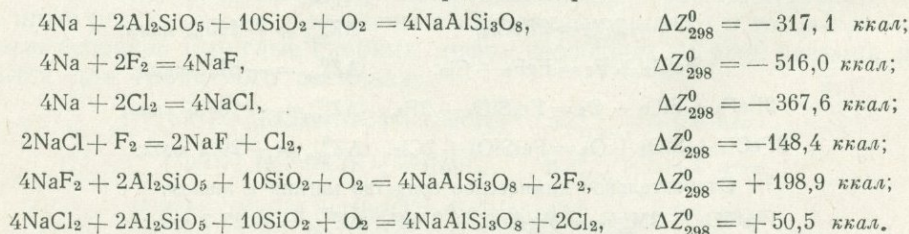
По газовым равновесиям, которые стабильны только в высокотемпературной области ($T > 1200^\circ \text{K}$), прослеживается аналогичная закономерность (реакция с фторидами смещена в сторону железистого силиката, а реакция с хлоридом — в сторону магnezияльного силиката).

Рассмотрим термодинамические параметры реакций с алюмосиликатами, характеризующими распределение щелочных металлов:

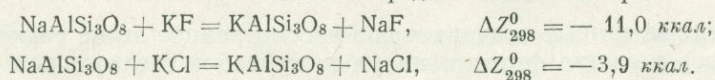
Химическое сродство калия



Химическое сродство натрия



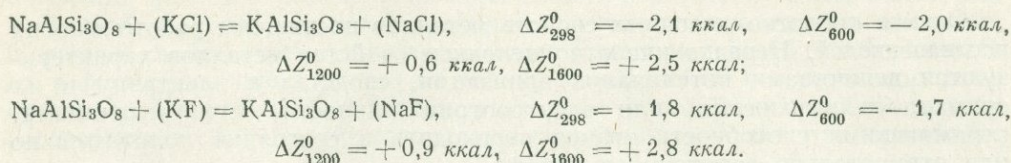
Относительное химическое сродство калия и натрия



Этими расчетами еще раз подчеркивается экстракция натрия (реакции смещены в сторону калиевых силикатов), что должно способствовать эволюции расплавов в направлении накопления в них калия (относительно натрия).

Рассмотрим влияние температуры. Переход к газовым молекулам хлоридов и фторидов щелочных металлов приводит к новым соотношениям (газовые

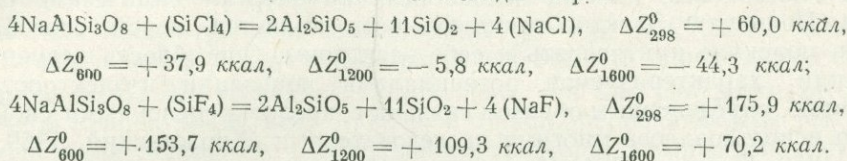
молекулы заключены в скобки):



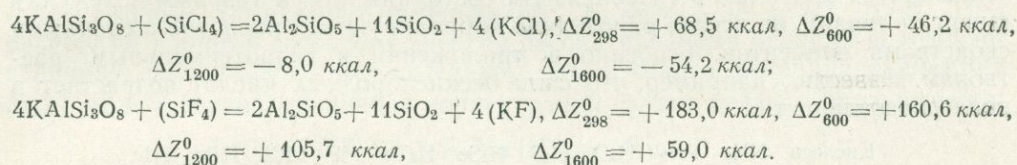
Температура способствует переходу калия в галогенный флюид и связыванию натрия в силикатных фазах, так что при температуре выше 1000° равновесия смещаются в сторону алюмосиликатов калия. Флюидная экстракция калия (относительно натрия) вероятна в развитии высокотемпературных магматических серий, но значение ее ограничено.

В анализе петрохимического влияния галогенных флюидов на магматические горные породы важно рассмотреть также флюидно-магматическое распределение щелочных металлов относительно кремния. Схематически оно характеризуется следующими реакциями между силикатами и газами галогенидов: кремния и щелочных металлов.

Силикаты и галогениды натрия



Силикаты и галогениды калия



Расчетами вновь подчеркивается различная геохимическая роль хлора и фтора: в высокотемпературной области обе реакции с хлором сильно смещены в сторону хлоридов щелочей, а реакции с фтором — в противоположную сторону силикатов щелочей. Отделение хлоридных растворов в магматической эволюции должно способствовать повышению кремнекислотности силикатного расплава, а отделение фторидных частей флюидов должно, наоборот, сопровождаться щелочным эффектом. Развитию щелочных серий благоприятствует взаимодействие магматических расплавов с фторидными трансмагматическими флюидами. Аналогична и роль CO_2 .

Взаимодействие газовых галогенных флюидов (трансмагматических растворов (по Коржинскому, 1957) и магматических расплавов силикатного состава должно существенно влиять на магматическую эволюцию (на накопление одних и рассеяние других металлов), хотя роль этого фактора еще не получила должной оценки. При этом важно учитывать различную геохимическую роль хлора и фтора.

Введение хлора и фтора (сравнительно сильных кислотных компонентов) существенно изменяет кислотно-щелочные свойства растворов, определяемые концентрацией в них свободных ионов водорода (рН). Фактор кислотности-щелочности во многом определяет миграционные возможности металлов, их концентрацию и рассеяние в процессах глубинного минералообразования. К его оценке можно подойти путем анализа химического сродства металлов к протону.

ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО МЕТАЛЛОВ К ПРОТОНУ

Оценке кислотно-щелочных свойств металлов посвящены работы многих исследователей. Нередко кислотно-щелочные свойства металлов характеризуются величинами потенциалов ионизации, сродства к электрону и их суммарного выражения, или электроотрицательности, т. е. величинами, отражающими способность атомов переходить в состояние положительно или отрицательно заряженных ионов.

Потенциал ионизации определяется как энергия, необходимая для удаления электрона от атома в газообразном состоянии. Первый, второй, третий и т. д. потенциалы ионизации элементов соответствуют последовательному удалению первого, второго, третьего и т. д. электрона от первоначально нейтрального атома.

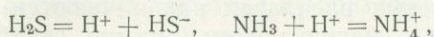
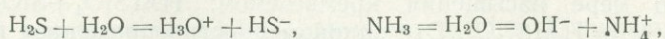
Сродство к электрону определяется как энергия, выделяющаяся при захвате электрона газообразным атомом (энергия отрицательной ионизации вещества). Понятие электроотрицательности металлов возникло при анализе соотношения этих величин (потенциала и сродства к электрону). В различных системах электроотрицательность вычисляется неодинаково: или как среднеарифметическое из потенциала ионизации и сродства к электрону (шкала Малликена), или на основе величин энергий химических связей (шкала Полинга). Электроотрицательность является мерой способности атома в молекуле притягивать к себе электроны. Способность элементов к ионизации, характеризуемая потенциалами ионизации и электроотрицательностью, определенным образом связана с кислотно-щелочными свойствами, что использовалось многими исследователями (Коржинский, 1959; Жариков, 1960; Перчук, 1964; Маракушев, 1958 и др.). Однако эти величины, относящиеся к атомам в газообразном состоянии или к газовым молекулам (энергия связи), не всегда однозначно коррелируются с кислотно-щелочными свойствами элементов, особенно в приложении к гидротермальным растворам. Известно, например, что сила бескислородных кислот возрастает в последовательности:

Кислота	NH ₄	PH ₃	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	HF	HCl	HBr	HI
pK	35	27	16	7	4	3	3	-7	-9	-10

В этом ряду кислотные свойства элементов нарастают для одних элементов с увеличением их электроотрицательности (азот — кислород — фтор), для других — с уменьшением их электроотрицательности (кислород — сера — селен — теллур и фтор — хлор — бром — иод). Кислотность обусловлена, в первую очередь, тем, насколько легко кислота отдает свои водородные атомы в виде водородных ионов, что связано с химическим сродством элементов к водороду. Усиление кислотных свойств элементов коррелируется с ослаблением химических связей водород — неметалл. Термодинамические характеристики связей элементов с водородом составляют основу, на которой могут сопоставляться химические элементы (неметаллы и металлы) в отношении их кислотно-щелочных свойств. Так, для реакций растворения в воде галогеноводородов $\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$ и др. свободная энергия уменьшается в последовательности HF ($\Delta Z_{298}^0 = 3$ ккал), HCl (-10 ккал), HBr (-12 ккал), HI (-13 ккал), что соответствует нарастанию смещения соответствующих реакций вправо, т. е. усилению степени ионизации соединений (повышению силы кислоты).

Теория кислот и оснований в приложении к водным растворам была разработана Аррениусом, а в более общей форме (безотносительно к природе растворителя) сформулирована Бренстедом и Лоури в 1923 г. Согласно их определению, к кислотам относятся вещества, стремящиеся отдавать протоны, а основания — это вещества, стремящиеся присоединять протоны. В этом видна относительность понятий «кислота» и «основание», так как в одной среде вещество может стремиться отдавать протоны (проявлять кислотные свойства), а в другой — присоединять протоны (вести себя как основание).

Общий подход к определению кислотности-щелочности очень важен для настоящей работы, в которой предпринимается попытка оценить кислотно-щелочные свойства металлов (и связанные с ними миграционные показатели их в форме различных ионов) не только в водных, но и в сероводородных средах (растворителях). Кислоты реагируют с водой или любым другим растворителем с потерей водорода, а основания — с его приобретением:



$$K = \frac{[\text{HS}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}, \quad K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]},$$

где K — истинные термодинамические константы диссоциации (константы кислотности-основности). При данной температуре они определяются величинами свободной энергии реакций $\Delta Z_T^0 = -RT \ln K$, которые и являются мерой химического сродства веществ к протону.

Химический потенциал растворенного компонента связан с его активностью (или концентрацией) соотношением: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln [i]$. Стандартное состояние ионов и других растворенных веществ определяется соотношением $\mu_i = \mu_i^0$. Это состояние гипотетично, так как оно достигается при единичной концентрации иона $\ln [i] = 0$ в растворе, обладающем тем не менее свойствами бесконечно разбавленного раствора. Химический потенциал иона, измеряемый по отношению к стандартному состоянию, можно назвать относительным химическим потенциалом: $\mu'_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln [i]$. При расчете на 1 протон свободная энергия рассматриваемых реакций определяет величину равновесного относительного химического потенциала протона (μ'_{H^+}) при условной единичной концентрации других реагирующих веществ:

$$\Delta Z_T^0 = \pm RT \ln [\text{H}^+] = \pm \mu'_{\text{H}^+}.$$

Характеристика различных кислот по этой величине приводится в работе А. А. Маракушева (1972₂) на основе приблизительной температурной экстраполяции значений ΔZ_{298}^0 при допущении постоянства энтальпийного эффекта реакций (ΔH_{298}^0):

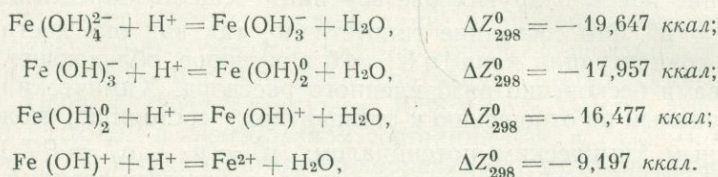
$$\Delta Z_T^0 = \Delta Z_{298}^0 (T/298) + \Delta H_{298}^0 (1 - T/298).$$

Эти расчеты позволили сделать следующие выводы. С повышением температуры усиливается контрастность кислотных свойств соединений: слабые и умеренные кислоты (HIO , H_3BO_3 и др.) понижают свои кислотные свойства, а кислотность сильных кислот усиливается (H_2SO_4 , H_2SeO_4) или остается неизменной (HClO_4). Имеет место усиление кислотности с переходом от бескислородных кислот к соответствующим кислородным кислотам и по мере повышения в них содержания кислорода: $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_4$ и т. д. Этим эффектом обусловлено усиление кислотности гидротермальных растворов при вступлении их в окислительную среду или при охлаждении, способствующем реакциям окисления соединений. Сила кислородных кислот возрастает по мере увеличения в их молекуле числа атомов кислорода, не связанного в гидроксильные группы, т. е. превышающего число атомов водорода. Эта закономерность прослеживается во многих рядах соединений: $\text{HIO} - \text{HIO}_2 - \text{H}_2\text{IO}_4$; $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$; $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_4$ и т. д.

Сила кремниевых кислот повышается по мере увеличения в растворах или расплавах содержания кремнезема, что схематически отражается реакциями следующего типа: $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{H}_2\text{SiO}_3$, $2\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2 = 2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. В этом ряду, в составе кислот по-

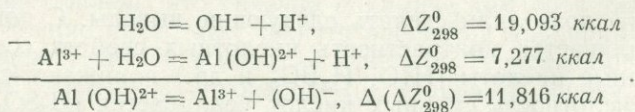
следовательно возрастает число атомов кислорода относительно водорода: $\text{HSi}_{0,25}\text{O} - \text{HSi}_{0,5}\text{O}_{1,5} - \text{HSi}_{0,75}\text{O}_2 - \text{HSiO}_{2,5}$. Вхождение алюминия на место кремния в кислородные тетраэдры стабилизирует структурное состояние кислот с еще более высоким числом атомов кислорода относительно водорода (более сильные алюмокремниевые кислоты): $\text{HAlSiO}_4 - \text{HAlSi}_2\text{O}_6 - \text{HAl} \cdot \text{Si}_3\text{O}_8$. Как и в ряду кремниевых кислот, сила алюмокремниевых кислот повышается по мере насыщения кремнеземом: $\text{HAlSiO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{HAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{HAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 = \text{HAlSi}_3\text{O}_8$. Эти закономерности определяют парагенезисы металлов в изверженных породах различной кремнекислотности. В бедных кремнеземом ортокремниевых расплавах накапливаются слабые основания и кислотные компоненты — магний, хром (дуниты, гарцбургиты). По мере повышения содержания кремнезема и особенно алюминия усиливается химическое сродство расплавов к более сильным основаниям — кальцию и щелочным металлам (габбро, сиениты, нефелиновые сиениты, граниты).

Представление о кислотно-щелочных свойствах того или иного металла в приложении к гидротермальным процессам осложняется разнообразием ионных форм существования металлов в водных растворах. В щелочной среде преобладают анионные формы металлов, сменяющиеся по мере усиления кислотности растворов нейтральными и катионными формами, что выражается последовательной серией реакций, например, для двухвалентного железа:



В дальнейшем основное внимание будет уделяться положительным и отрицательным ионам, занимающим крайние положения в приведенном ряду Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, а также соответствующим гидросульфидным ионам типа $\text{Fe}(\text{HS})_3^-$ как представителям анионных миграционных форм металлов в сероводородной среде.

Каждый ион характеризуется свободной энергией реакции его образования, которая может рассматриваться в качестве меры ацидофильности иона, определяя предел его устойчивости по величине относительного химического потенциала протона. Эту величину можно выразить также относительно свободной энергии реакции диссоциации воды (или сероводорода), например:



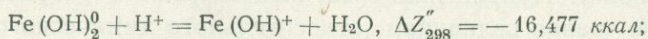
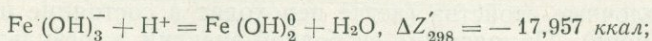
Для иона двухвалентного железа $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и Fe^{2+} получаем для стандартных условий:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta Z)_{\text{Fe}(\text{OH})_3^-} &= 19,093 - 19,647 = -0,554 \text{ ккал}; \\ \Delta(\Delta Z)_{\text{Fe}^{2+}} &= 19,093 - 9,197 = 9,896 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

Этими цифрами ацидофильности ионов определяется устойчивость первого иона в щелочных, а второго — в кислых растворах.

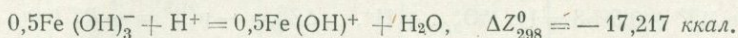
В определении кислотно-щелочных свойств металлов большое значение имеют также реакции с участием нейтральных соединений. Ими вскрываются отношения металлов как к отрицательно заряженным, так и к положительно заряженным ионам в приложении к водным или сероводородным растворам. Эти величины могут быть определены из значений свободных энергий реакций образования и разложения нейтральных соединений с участием отри-

цательных и положительных ионов, например:



$$\frac{\Delta Z' + \Delta Z''}{2} = -17,217 \text{ ккал.}$$

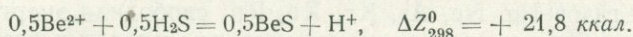
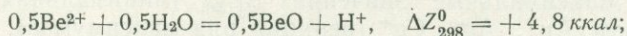
Полученная величина численно равняется свободной энергии метастабильной реакции превращения отрицательного иона металла в положительный ион в результате поглощения протона с образованием одной молекулы воды:



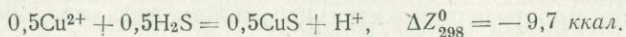
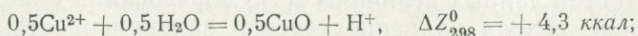
Эти величины позволяют оценивать тенденцию положительных ионов металлов к превращению в отрицательные ионы с освобождением протона и непосредственно сопоставлять кислотно-щелочные свойства металлов в приложении к гидротермальному минералообразованию.

Кислотность-щелочность металлов может быть оценена также по условной стабильности их катионных и анионных миграционных форм — простых катионов M^{n+} и однозарядных анионов $M(\text{OH})_{n+1}^-$ и $M(\text{HS})_{n+1}^-$, где n — валентность металлов.

Вначале рассмотрим простые катионы металлов. Чем выше стабильность катиона металла (и миграционная способность в катионной форме) в той или иной геохимической среде-растворителе (водном, сероводородном, хлоридном, фторидном, карбонатном и т. д.), тем сильнее проявляются щелочные свойства соответствующего металла. Удобнее всего это выразить посредством относительного химического потенциала протона, относящегося к реакциям между ионом металла и той или иной формой его осаждения, например, для бериллия в водных и сероводородных растворах (в расчете на 1 протон):



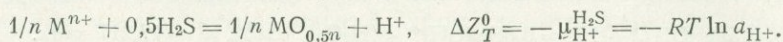
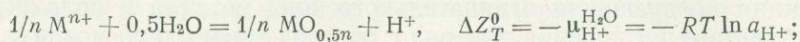
По этим данным, переход от водных к сероводородным растворам сопровождается значительным увеличением приращения свободной энергии реагирующих веществ (ΔZ^0_{298}), т. е. усилением смещенности реакции влево, в сторону образования катиона бериллия с соответствующим поглощением протона. Эти соотношения типичны для оксифильных металлов (см. рис. 12, группа V-D), характеризующихся низким химическим сродством к сере относительно кислорода. С повышением содержания сероводорода в растворах сильнее проявляются щелочные свойства этих металлов и стабильность катионных миграционных форм. Это принципиально отличает оксифильные металлы от металлов с высоким химическим сродством к сере относительно кислорода (сульфуروفильных), которые с ростом содержания сероводорода проявляют все более кислотные свойства, что выражается в сокращении устойчивости их катионов в результате реакций с освобождением протона (соответственно стабилизируются анионные миграционные формы). Примером может служить медь (см. рис. 12, группы III-A и III-B), которая по отношению к водному раствору проявляет основные свойства, характеризуясь положительной величиной приращения свободной энергии (ΔZ^0_{298}) окисно-водной реакции (как и бериллий). Добавление сероводорода смещает реакцию вправо, сокращая устойчивость катионной миграционной формы Cu^{2+} и способствуя освобождению протона (H^+):



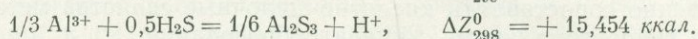
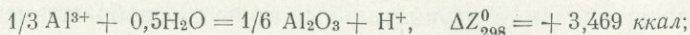
Чем выше химическое сродство данного металла (M) к протону, тем значи-

тельные реакции рассматриваемого типа смещаются влево и металл проявляет более щелочные свойства (легче переходит в состояние положительно заряженного иона). Приращение свободной энергии в результате реакций (ΔZ_T^0) численно равно величинам относительного химического потенциала протона ($\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$).

Обозначив валентность металлов (M) символом n , получаем общие выражения их окислов и сульфидов ($\text{MO}_{0,5n}$, $\text{MS}_{0,5n}$) и форм переноса в виде простых катионов M^{n+} , стабильность которых характеризуется реакциями:



Например, для алюминия ($n = 3$):



Приведенные цифры свидетельствуют о резком усилении миграционной способности (подвижности) алюминия в катионной форме с переходом от водных к сероводородным растворам (реакция с сероводородом сильнее смещена влево), что, как отмечалось, типично для оксифильных металлов (алюминий относится к группе V-C, см. рис. 12 и др.).

Необходимая для расчета реакций свободная энергия образования простых ионов металлов (ΔZ_{298}^0) в отношении к их атомному весу характеризуется графиком рис. 27, который отражает периодичность изменения этого важного термодинамического свойства растворенных веществ. Минимальные значения ΔZ_{298}^0 (максимальная стабильность) приходятся на Ac^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Al^{3+} и Be^{2+} (верхний ряд минимумов) и Ga^{3+} , In^{3+} и Hg^{2+} (нижний ряд минимумов). Максимальные значения ΔZ_{298}^0 (минимальная стабильность) отвечают ионам Au^+ , Ag^+ , Cu^+ (верхний ряд максимумов), а также ионам благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, свободная энергия образования ионов которых бесконечно велика (максимумы уходят в бесконечность, что на диаграмме показано стрелками). Этим объясняется инертное поведение этих газов в водных растворах. Зависимости, представленные на диаграмме, отражающие периодический закон Д. И. Менделеева, важны при приблизительных оценках термодинамических свойств ионов и критическом рассмотрении экспериментальных данных. На графике приведены данные по ионам из справочной литературы (Наумов и др., 1971, Robie, Waldbaum, 1968 и др.) и рассчитанные приблизительно. Рассчитанные величины относятся в основном к металлам с сильными кислотными свойствами, которые в реальных водных растворах не образуют простых положительно заряженных ионов, необходимые для расчетов величины свободных энергий их образования (ΔZ_{298}^0) в справочной литературе отсутствуют. Однако имеются данные по соответствующим им гидроксильным ионам и нейтральным соединениям. Эти величины находятся в линейной зависимости от числа гидроксильных групп, входящих в их состав, что позволяет рассчитать ΔZ_{298}^0 простых ионов путем экстраполяции. Ниже приведены некоторые примеры (цифры — значения свободной энергии образования ионов, в ккал): $\text{Ge}(\text{OH})_4^0 = -231,1$; $\text{Ge}(\text{OH})_3^+ = -175,4$; $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+} = -119,5$; $\text{Ge}(\text{OH})^{3+} = -63,1$; $\text{Ge}^{4+} = -6,6$; $\text{Ga}(\text{OH})_3^0 = -194,7$; $\text{Ga}(\text{OH})_2^+ = -143,5$; $\text{Ga}(\text{OH})^{2+} = -91,6$; $\text{Ga}^{3+} = -38,7$; $\text{Hg}(\text{OH})_2^0 = -65,7$; $\text{Hg}(\text{OH})^+ = -12,5$; $\text{Hg}^{2+} = + 39,3$.

При отсутствии данных величины ΔZ_{298}^0 образования ионов были оценены приблизительно, исходя из периодической закономерности (см. рис. 27).

Данные по простым положительным ионам металлов, использованные в расчетах, приведены в табл. 5. Там помещены также справочные данные и результаты приблизительных расчетов величины ΔZ_{298}^0 образования

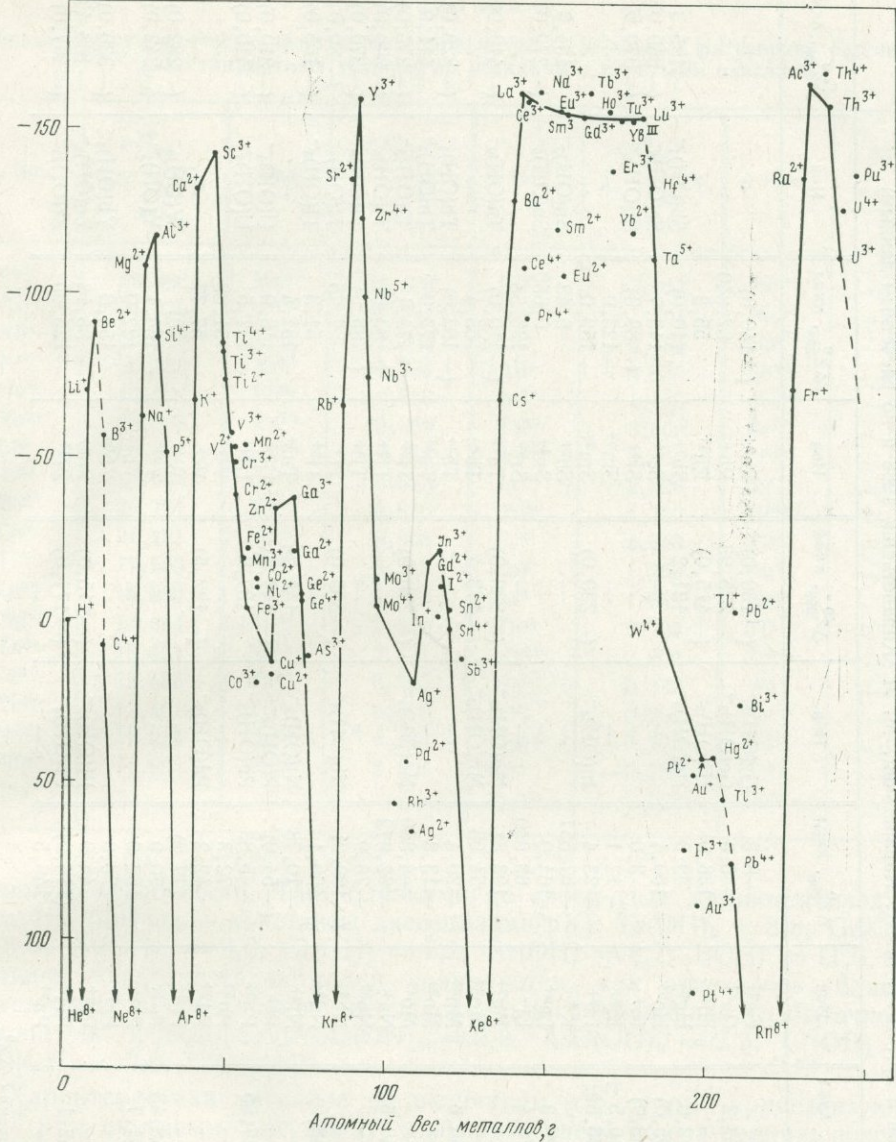


Рис. 27. Свободная энергия образования простых положительных ионов химических элементов в водных растворах в зависимости от их атомного веса

отрицательных однозарядных ионов $M(OH)_{n+1}^-$. Величины свободных энергий образования ионов металлов оценены крайне приблизительно, с точностью во многих случаях недостаточной для расчета минеральных равновесий. Эта точность, однако, приемлема для общей оценки химического сродства металлов к протону и рассмотрения взаимоотношений металлов относительно этой величины. Таким образом, в единую систему приведены металлы со щелочными, умеренными и кислотными свойствами, что необходимо для их непосредственного сопоставления. При этом отображаются кислотные свойства металлов в отношении образования наиболее слабых кислот, возможных для данного металла, т. е. кислот такого структурного состояния, при котором кислород полностью связан с водородом в гидроксильных группах. Число гидроксильных групп в молекуле мало влияет на относи-

Таблица 5

Свободные энергии образования ионов металлов в водных растворах

(по справочникам: Наумов и др., 1971; М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, 1968 и по расчетным данным)

Ион	ΔZ_{298}^0 , ккал	Ион	ΔZ_{298}^0 , ккал	Ион	ΔZ_{298}^0 , ккал	Ион	ΔZ_{298}^0 , ккал	Ион	ΔZ_{298}^0 , ккал	Ион	ΔZ_{298}^0 , ккал
Ac ³⁺	(-170,0)	—	—	Ge ²⁺	-8,8	Ge(OH) ₃ ⁻	(-130,0)	Ra ²⁺	(-140,0)	—	—
Ag ⁺	18,428	Ag(OH) ₂ ⁻	-62,2	Ge ⁴⁺	-6,6	Ge(OH) ₅ ⁻	-275,93	Rb ⁺	-67,840	—	—
Ag ²⁺	64,3	—	—	Hf ⁴⁺	-136,0	Hf(OH) ₅ ⁻	(-415,0)	Rh ³⁺	55,3	—	—
Al ³⁺	-117,59	Al(OH) ₄ ⁻	-312,0	Hg ²⁺	39,3	Hg(OH) ₃ ⁻	-121,2	Sb ³⁺	(10,0)	Sb(OH) ₄ ⁻	-195,3
As ³⁺	(10,0)	As(OH) ₄ ⁻	(-195,0)	Ho ³⁺	-160,4	—	—	Sc ³⁺	-143,7	Sc(OH) ₄ ⁻	(-340,0)
Au ⁺	39,0	Au(OH) ₂ ⁻	(-39,0)	In ⁺	-3,0	—	—	Si ⁴⁺	(-89,0)	Si(OH) ₅ ⁻	(-370,0)
Au ³⁺	(86,0)	Au(OH) ₄ ⁻	-116,5	In ²⁺	-12,1	—	—	Sm ²⁺	-123,0	—	—
B ³⁺	(-60,0)	B(OH) ₄ ⁻	-275,59	In ³⁺	-23,4	In(OH) ₄ ⁻	(-220,0)	Sm ³⁺	-159,0	—	—
Ba ²⁺	-130,86	—	—	K ⁺	-67,557	—	—	Sn ²⁺	-6,48	Sn(OH) ₃ ⁻	-154,0
Be ²⁺	-91,10	Be(OH) ₃ ⁻	-229,3	La ³⁺	-164,0	—	—	Sn ⁴⁺	0,650	Sn(OH) ₅ ⁻	(-279,0)
Bi ³⁺	21,95	Bi(OH) ₄ ⁻	-174,4	Li ⁺	-69,940	—	—	Sr ²⁺	-136,58	—	—
C ⁴⁺	(14,0)	—	—	Mg ²⁺	-108,81	Mg(OH) ₃ ⁻	(-230,0)	Ta ⁵⁺	(-110,0)	Ta(OH) ₆ ⁻	(-410,0)
Ca ²⁺	-132,1	—	—	Mn ²⁺	-54,96	Mn(OH) ₃ ⁻	-178,4	Tb ³⁺	-165,4	—	—
Cd ²⁺	-18,61	Cd(OH) ₃ ⁻	-144,6	Mn ³⁺	-20,4	—	—	Th ³⁺	(-163,0)	Th(OH) ₄ ⁻	(-328,0)
Ce ³⁺	-161,5	—	—	Mo ³⁺	-13,8	—	—	Th ⁴⁺	-173,0	Th(OH) ₅ ⁻	-411,9
Ce ⁴⁺	-111,0	—	—	Mo ⁴⁺	-4,689	Mo(OH) ₅ ⁻	(-280,0)	Ti ²⁺	-75,1	Ti(OH) ₃ ⁻	(-215,0)
Co ²⁺	-13,41	Co(OH) ₃ ⁻	-140,5	Na ⁺	-62,672	—	—	Ti ³⁺	(-83,6)	Ti(OH) ₄ ⁻	(-300,0)
Co ³⁺	18,69	—	—	Nb ³⁺	-76,0	—	—	Ti ⁴⁺	(-85,0)	Ti(OH) ₅ ⁻	(-370,0)
Cr ²⁺	-39,3	—	—	Nb ⁵⁺	(-100,0)	Nb(OH) ₆ ⁻	(-395,0)	Tl ⁺	-7,75	Tl(OH) ₂ ⁻	(-80,0)
Cr ³⁺	-48,74	Cr(OH) ₄ ⁻	(-248,0)	Nd ³⁺	-160,1	—	—	Tl ³⁺	51,3	Tl(OH) ₄ ⁻	(-165,0)
Cs ⁺	-69,73	—	—	Ni ²⁺	-10,78	Ni(OH) ₃ ⁻	-141,24	Tu ³⁺	-157,4	—	—
Cu ⁺	11,94	—	—	P ⁵⁺	(-54,0)	P(OH) ₅ ⁻	(-347,0)	U ³⁺	-116,9	U(OH) ₄ ⁻	(-310,0)
Cu ²⁺	15,6	Cu(OH) ₃ ⁻	-117,65	Pb ²⁺	-5,83	Pb(OH) ₃ ⁻	-137,6	U ⁴⁺	-131,5	U(OH) ₅ ⁻	(-410,0)
Er ³⁺	-140,8	—	—	Pb ⁴⁺	72,3	—	—	V ²⁺	-51,89	—	—
Eu ²⁺	-119,62	—	—	Pd ²⁺	42,2	Pd(OH) ₃ ⁻	(-122,5)	V ³⁺	-57,77	—	—
Eu ³⁺	-158,0	—	—	Po ²⁺	(17,0)	—	—	W ⁴⁺	(0)	W(OH) ₅ ⁻	(-282,0)
Fe ²⁺	-22,05	Fe(OH) ₃ ⁻	-148,48	Po ⁴⁺	70,0	—	—	Y ³⁺	-164,1	Y(OH) ₄ ⁻	(-342,0)
Fe ³⁺	-4,27	Fe(OH) ₄ ⁻	-201,7	Pr ³⁺	-162,0	—	—	Yb ²⁺	-122,0	—	—
Fr ⁺	(-75,0)	—	—	Pr ⁴⁺	-96,0	—	—	Yb ³⁺	-156,8	Yb(OH) ₄ ⁻	(-330,0)
Ga ²⁺	-21,0	—	—	Pt ²⁺	44,0	Pt(OH) ₃ ⁻	(-115,0)	Zn ²⁺	-35,18	Zn(OH) ₃ ⁻	-168,43
Ga ³⁺	-38,74	Ga(OH) ₄ ⁻	-242,1	Pt ⁴⁺	(114,0)	Pt(OH) ₅ ⁻	(-177,0)	Zr ⁴⁺	-125,35	Zr(OH) ₅ ⁻	(-407,0)
Cd ³⁺	-158,34	—	—	Pu ³⁺	-140,5	—	—				

Примечание. В скобках — вычисленные значения ΔZ_{298}^0 .

Таблица 6

Показатели стабильности простых катионов металлов в водных растворах, рассчитанные для стандартных условий по реакциям с простыми окислами

Ион	$\Delta Z_{298}^0 =$ $= -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}},$ ккал	Ион	$\Delta Z_{298}^0 =$ $= -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}},$ ккал	Ион	$\Delta Z_{298}^0 =$ $= -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}},$ ккал	Ион	$\Delta Z_{298}^0 =$ $= -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}},$ ккал
Fr ⁺	66,568	Mn ²⁺	11,438	Nb ⁵⁺	5,013	Pt ²⁺	-0,261
Cs ⁺	61,929	Ho ³⁺	11,284	Be ²⁺	4,804	Mo ³⁺	-0,582
Rb ⁺	60,003	Pr ³⁺	11,231	U ³⁺	4,784	Fe ³⁺	-0,895
K ⁺	56,383	Ac ³⁺	11,151	Au ⁺	4,738	Sb ³⁺	-1,015
Na ⁺	44,909	Yb ³⁺	10,860	In ³⁺	4,426	Mo ⁴⁺	-1,085
Ra ²⁺	38,568	Eu ³⁺	10,359	Ta ²⁺	3,668	Sc ³⁺	-1,165
Li ⁺	30,093	Gd ³⁺	10,348	Al ³⁺	3,469	U ⁴⁺	-1,448
Sr ²⁺	26,965	Cd ²⁺	9,573	In ³⁺	2,026	Si ⁴⁺	-1,593
Ba ²⁺	26,751	Y ³⁺	8,846	Au ³⁺	1,729	Hf ⁴⁺	-1,824
Ca ²⁺	21,191	Co ²⁺	8,308	Cr ³⁺	1,343	Ti ³⁺	-1,941
Tl ⁺	17,568	Fe ²⁺	8,298	Cu ²⁺	1,269	Cu ⁺	-2,133
La ³⁺	14,884	Pb ²⁺	7,713	As ³⁺	1,035	Ge ⁴⁺	-2,197
Mg ²⁺	13,684	Ag ⁺	7,640	Th ⁴⁺	0,709	Tl ³⁺	-2,582
Tb ³⁺	13,451	Ni ²⁺	7,421	Hg ²⁺	0,669	Zr ⁴⁺	-3,471
Ce ³⁺	12,483	Zn ²⁺	6,863	Bi ³⁺	0,332	W ⁴⁺	-3,832
Th ³⁺	12,401	Ti ²⁺	6,418	C ⁴⁺	0,254	Sn ⁴⁺	-4,050
Nd ³⁺	11,934	Ge ²⁺	6,368	Ga ³⁺	-0,109	Pd ²⁺	-4,287
Sm ³⁺	11,903	P ⁵⁺	5,398	V ³⁺	-0,136	Ti ⁴⁺	-4,571
				Sn ²⁺	-0,142	Pt ⁴⁺	-6,019

тельную кислотность. Так, близкими по своей силе являются следующие кислоты (цифры — константы диссоциации pK): $\text{Te}(\text{OH})_6 = 8,8$; $\text{Ge}(\text{OH})_4 = 8,6$; $\text{As}(\text{OH})_3 = 9,2$; $\text{Cl}(\text{OH}) = 7,2$; $\text{Br}(\text{OH}) = 8,7$; $\text{I}(\text{OH}) = 11,0$. Более сильная кислотность металлов проявляется, как отмечалось, благодаря окислению, присоединению негидроксильного кислорода (избыточного по отношению к водороду): $\text{As}(\text{OH})_3 = 9,2$; $\text{AsO}(\text{OH})_3 = 2,3$; $\text{Cl}(\text{OH}) = 7,2$; $\text{ClO}(\text{OH}) = 2,0$; $\text{ClO}_2(\text{OH}) = -1$.

Характеристика металлов по величинам $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$ приведена в табл. 6 и 7 и на диаграмме рис. 28. На диаграмме вверх по оси ординат возрастает катионная миграционная способность металлов в водных растворах, которая в общем коррелируется с усилением их щелочных свойств, а по оси абсцисс — катионная миграционная способность металлов в сероводородных растворах. По диагонали от начала координат вверх растет подвижность катионов металлов в водно-сероводородных растворах, что коррелируется также с усилением их щелочных свойств (понижением ацидофильности). Поля, обозначенные на диаграмме римскими цифрами, соответствуют обсуждавшимся выше группам металлов на рис. 12, 25 и др. Диаграмма характеризует металлы каждой из этих групп в новом аспекте, в отношении химического сродства к протону (ацидофильности-ацидофобности) и катионной миграционной способности. Сродство к протону определяется не только химическими свойствами металлов, но и геохимической средой их нахождения, что находит отражение на диаграмме: помимо основных значений $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитаны величины $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ для сред, содержащих кварц (по силикатным равновесиям — см. рис. 28, 1), и алюмосиликатов (см. рис. 25, 2). Переход к последним величинам имеет существенное значение лишь для петрогенных металлов, окислы которых ведут себя химически активно по отношению к

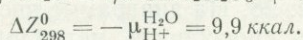
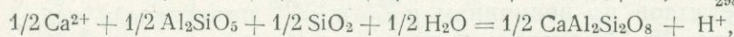
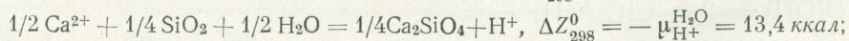
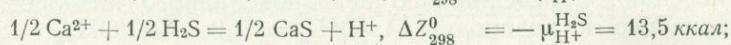
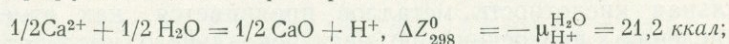
Таблица 7

Показатели стабильности простых ионов металлов в сероводородных растворах, рассчитанные для стандартных условий по реакциям с простыми сульфидами

Ион	$\Delta Z_{298}^0 = -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$, ккал	Ион	$\Delta Z_{298}^0 = -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$, ккал	Ион	$\Delta Z_{298}^0 = -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$, ккал	Ион	$\Delta Z_{298}^0 = -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$, ккал
Fr ⁺	39,288	B ³⁺	14,525	Ti ⁴⁺	5,544	Sn ⁴⁺	-5,661
Cs ⁺	35,110	Ho ³⁺	14,504	C ⁴⁺	4,447	In ²⁺	-5,692
Rb ⁺	32,077	Si ⁴⁺	14,048	Tl ³⁺	3,312	Fe ³⁺	-5,758
K ⁺	22,142	Yb ³⁺	13,555	Fe ²⁺	2,923	As ³⁺	-6,037
Be ²⁺	21,828	Ca ²⁺	13,523	Tl ⁺	1,258	Sb ³⁺	-6,235
Na ⁺	21,758	Gd ³⁺	13,443	Nb ⁵⁺	1,008	Pb ⁴⁺	-6,632
Po ²⁺	21,508	Sm ³⁺	13,038	Co ²⁺	0,613	Mo ³⁺	-7,978
Li ⁺	21,291	Eu ³⁺	12,954	Ta ⁵⁺	0,158	W ⁴⁺	-8,067
Ra ²⁺	21,288	Pr ³⁺	12,663	Ge ²⁺	0,058	Bi ³⁺	-8,862
Th ⁴⁺	20,127	Y ³⁺	12,615	Hf ⁴⁺	-0,212	Mo ⁴⁺	-9,415
Sr ²⁺	18,784	Nd ³⁺	12,704	Ni ²⁺	-0,902	Cu ²⁺	-9,660
Sc ³⁺	18,112	La ³⁺	12,562	Zr ⁴⁺	-2,375	Cu ⁺	-17,497
Mg ²⁺	17,079	P ⁵⁺	11,908	Zn ²⁺	-2,714	Ag ⁺	-19,201
Ba ²⁺	16,676	Ce ³⁺	11,796	Ge ⁴⁺	-3,458	Hg ²⁺	-21,690
Ti ²⁺	15,993	Cr ³⁺	7,915	Cd ²⁺	-4,091	Pt ²⁺	-27,388
Th ³⁺	15,846	Ti ³⁺	7,786	Pb ²⁺	-4,558	Au ⁺	-28,842
Ac ³⁺	15,454	U ³⁺	6,504	In ³⁺	-4,559	Pd ²⁺	-29,132
Al ³⁺	15,036	Mn ²⁺	5,417	Sn ²⁺	-5,252	Pt ⁴⁺	-29,266
		U ⁴⁺	5,108	Ga ³⁺	-5,424	Au ³⁺	-35,247

глинозему и кремнезему. Их сродство к протону в силикатной и алюмосиликатной средах характеризуется табл. 8.

Соотношения всех величин, использованных для построения диаграммы, рис. 28, иллюстрируются ниже примером кальция.



В этой последовательности реакции все больше смещаются вправо, что равносильно нарастанию кислотных свойств соединений (снижению их химического сродства к протону) с переходом от окислов кальция к его сульфидам, силикатам и алюмосиликатам. Это связано с усилением химических связей кальция с элементами, входящими в соответствующие соединения, что снижает возможность его положительной ионизации. Группы металлов, обозначенные на диаграмме римскими цифрами, отражают химическое сродство их к сероводороду относительно сродства к H₂O, что однозначно сопоставляется с химическим сродством их к сере относительно кислорода (см. рис. 12 и др.). Этим выражается влияние «сернистости» среды, с повышением которой образуются ассоциации металлов в порядке уменьшения номера группы V → I. Высоким значениям этого параметра отвечают парагенизисы платины, палладия с медью, серебром, золотом, как, например, в сульфидных рудах норильского типа (группы I, II, III).

Эта важная характеристика металлов выражена на диаграмме с помощью системы линий, имеющих положительный наклон под углом $\alpha = 45^\circ$

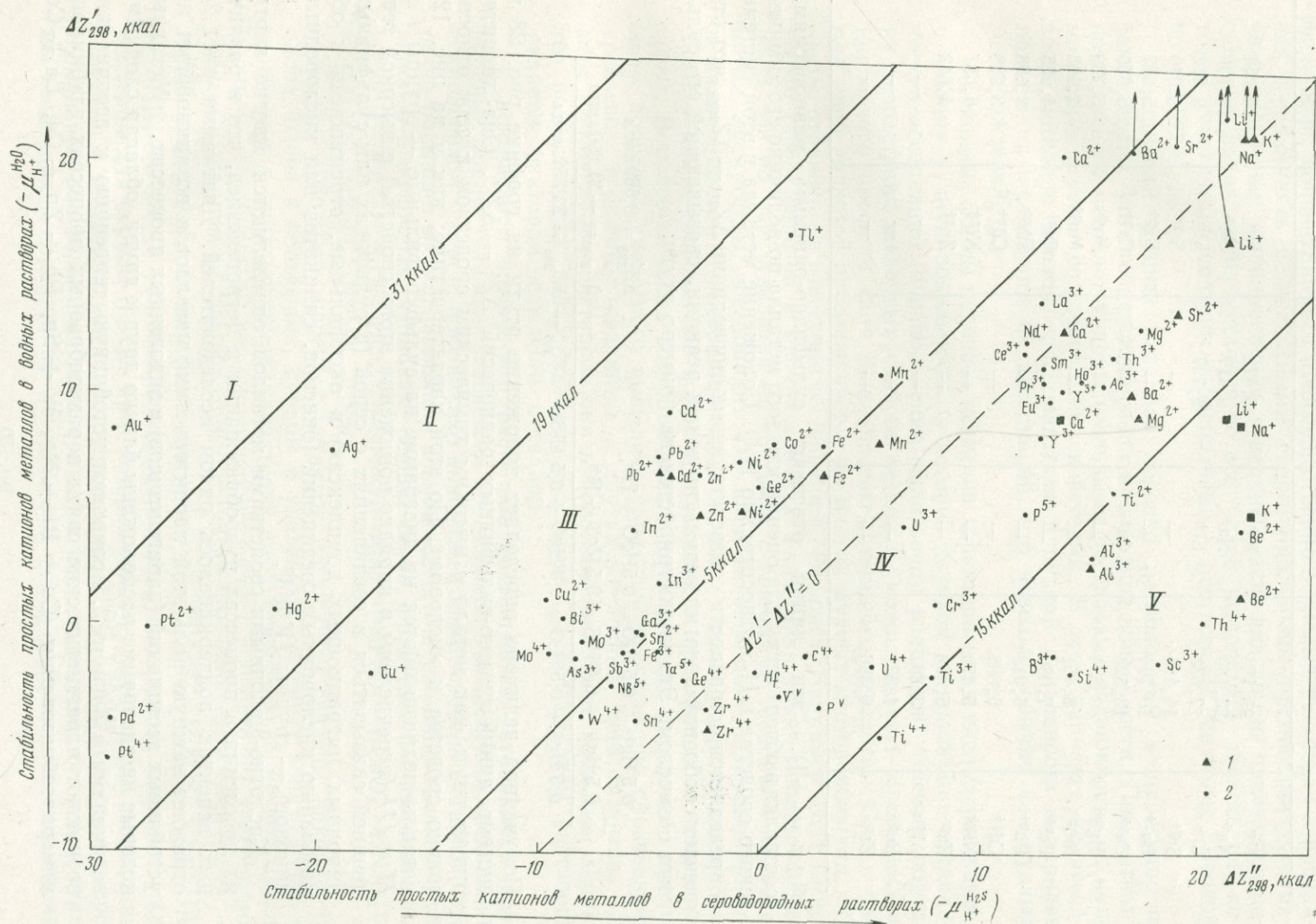


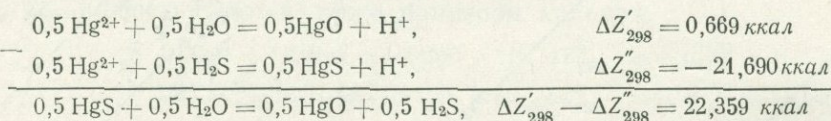
Рис. 28. Диаграмма средства к протону и миграционной способности металлов в форме простых катионов в растворах различного состава — водных (по оси ординат) и сероводородных (по оси абсцисс)
 1 — средство к протону в силикатных; 2 — в алюмосиликатных средах

Таблица 8

Показатели стабильности простых катионов в водных растворах, рассчитанные для стандартных условий по реакциям с различными минералами

Реакции с силикатами		Реакции с алюмосиликатами		Реакции с карбонатами	
ион	$\Delta Z_{298}^0 = -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$, ккал	ион	$\Delta Z_{298}^0 = -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$, ккал	ион	$\Delta Z_{298}^0 = -\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$, ккал
K ⁺	22,173	K ⁺	5,473	K ⁺	14,854
Na ⁺	22,139	Na ⁺	9,417	Na ⁺	11,909
Li ⁺	17,633	Li ⁺	9,797	Li ⁺	9,512
Sr ²⁺	14,415	—	—	Sr ²⁺	5,010
Ba ²⁺	10,744	—	—	Ba ²⁺	5,677
Ca ²⁺	13,523	Ca ²⁺	9,678	Ca ²⁺	5,656
Mg ²⁺	9,894	—	—	Mg ²⁺	5,789
Mn ²⁺	8,451	—	—	Mn ²⁺	4,403
Fe ²⁺	7,086	—	—	Fe ²⁺	4,955
Pb ²⁺	6,919	—	—	Pb ²⁺	2,193
Cd ²⁺	6,863	—	—	Cd ²⁺	3,768
Ni ²⁺	5,170	—	—	Ni ²⁺	6,687
Zn ²⁺	5,066	—	—	Zn ²⁺	4,642
Al ³⁺	3,287	—	—	—	—
Be ²⁺	1,879	—	—	—	—
Zr ⁴⁺	-4,356	—	—	—	—

($\text{tg } \alpha = +1$). Эти линии отвечают сульфидно-окисным равновесиям, составляя в общем сетку для оценки каждого металла по величине его химического сродства к H₂S относительно H₂O. Положение металла в этой системе определяется по разности соответствующих ему величин $\Delta Z'_{298} - \Delta Z''_{298}$, что отвечает свободной энергии результирующей реакции, связывающей его сульфид с окислом. Это иллюстрируется на примере ртути:



Полученная величина определяет положение ртути на графике рис. 28 в системе линий окисно-сульфидных равновесий $\Delta Z' - \Delta Z''$. Она характеризует ртуть как металл с высоким химическим сродством к сере относительно сродства к кислороду. По этой характеристике, как и на рис. 12, металлы подразделяются на диаграмме на сульфурофильные — группы I и II и III (перечислены в порядке понижения этого свойства) с высокой тенденцией связываться в соединениях с серой (в сульфидах или сульфидных анионных миграционных комплексах) и оксифильные, стремящиеся к образованию кислородных соединений (окислов, силикатов или кислородных анионов), — группы IV и V.

Кислотно-щелочными свойствами металлов определяются многие черты их поведения в процессах рудообразования и петрогенезиса, что в различных аспектах подчеркивалось рядом исследователей. Диаграмма рис. 28 отражает важную роль этой характеристики металлов в возникновении их устойчивых ассоциаций (парагенезисов) в эндогенных процессах. Металлы, которые на диаграмме расположены близко друг к другу, обладая сходными величинами $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$, проявляют устойчивую тенденцию к ассоциации, возникают парагенетические связи в разнообразных процессах глубинного минералообразования (Cu + Bi + Mo, W + Sn, Pb + Zn + Cd, La + Ce,

Be + Al + В и т. д.). Металлы, обладающие близкими величинами $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{O}}$, должны проявлять тенденцию к совместному накоплению в растворах, не содержащих серы, тогда как для металлов, сходных по $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$, вероятна ассоциация в условиях сероводородного метасоматоза. Сульфурофильные металлы концентрируются в основном в сероводородных растворах, а оксифильные — в растворах, бедных серой. Металлы с кислотными свойствами (вблизи начала координат и в нижней части диаграммы) являются ацидофильными, концентрируясь преимущественно в кислых растворах и расплавах и связываясь с кислотными гидротермальными процессами. От начала координат по направлению к верхней части диаграммы намечается последовательная смена металлов со все более щелочными свойствами, которые генетически связаны с расплавами и растворами все более высокой щелочности.

Ассоциации рудных металлов нередко расположены в пространстве закономерно, что отображается понятием рудной зональности. При катионном переносе металлов гидротермальными растворами подвижность их прямо коррелируется со щелочными свойствами. В этом варианте парагенезисы металлов должны располагаться в рудной зональности в порядке повышения щелочности их ассоциаций, что довольно обычно для рудных месторождений.

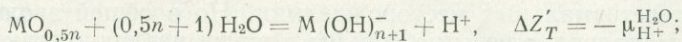
Катионные формы переноса металлов характерны для кислых растворов, и поэтому рудную зональность, в которой порядок расположения металлических ассоциаций (в направлении фильтрации растворов) отвечает порядку возрастания щелочных свойств металлов, можно назвать зональностью кислотного профиля (или зональностью катионного переноса). Она с той или иной полнотой прослеживается на многих рудных месторождениях, что нашло отражение в известном обобщении В. Эммонса. Например, В. И. Смирновым (1963) описана в месторождениях Тянь-Шаня такая последовательность зон по мере удаления от контакта с гранитами: скарны с молибденитом, висмутином, арсенопиритом — пирротиновые жилы с арсенопиритом и халькопиритом — арсенопиритовые залежи — галенит-сфалеритовые залежи — кварц-карбонатные жилы с галенитом и сфалеритом — кварцевые жилы. В тыловых зонах подобной зональности нередко интенсивно проявлены процессы кислотного выщелачивания, сопровождающие образование грейзенов, вторичных кварцитов и других кислотных метасоматитов. По мере просачивания растворов они приобретают все более щелочной характер вследствие их нейтрализации, что наряду с охлаждением растворов является фактором осаждения металлов.

С повышением щелочности растворов усложняются катионные миграционные формы металлов вследствие образования комплексных соединений с кислородом и серой, и возникают анионные формы переноса металлов, что резко повышает их миграционные возможности. Миграционная способность анионов в щелочных растворах, бедных серой, нарастает в последовательности: H_2PO_4^- — H_3SiO_4^- — HCuO_2^- — HHgO_2^- — AgO^- — HFeO_2^- — HCdO_2^- — HNiO_2^- — HMnO_2^- — HZnO_2^- — HPbO_2^- — HSnO_2^- .

С этими формами переноса металлов могут быть связаны накопления олова, олова и вольфрама, сурьмы в удаленных головных зонах. Ртуть и серебро и в этих условиях характеризуются относительно низкой миграционной способностью, но она резко возрастает с переходом к сероводородным растворам за счет образования сульфидных анионных комплексов — HgS_2^{2-} , AgS^- , AuS^- в щелочных растворах и HHgS_2^- , H_2HgS_2^- , $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$, $\text{Ag}(\text{SH})_2^-$, HAgs^0 в более кислых растворах. Аналогичные комплексы характерны для сурьмы (SbS_2^- и др.), которая образует устойчивую ассоциацию с ртутью в телетермальных месторождениях. Но в общей эволюции гидротермальных растворов поведение сурьмы и ртути различно, так как у сурьмы тенденция к образованию комплексных ионов выражена сильнее, прояв-

ляясь уже в кислой области растворов и нарастая по мере усиления их щелочности: $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{SbO}^+ \rightarrow \text{SbO}_2^-, \text{SbS}_2^-$. Этим обусловлено «скользящее» положение сурьмы в зональных рудных ореолах. У ртути подвижность в катионной форме очень низка (примерно соответствует трехвалентному катиону сурьмы), отсутствуют комплексные катионы, затруднено по сравнению с сурьмой образование кислородных анионов ($\text{NHgO}_2^-, \text{HgO}_2^{2-}$). Однако по тенденции к образованию устойчивых сульфидных комплексов в щелочной области (HgS_2^{2-} и др.) ртуть превосходит сурьму, накапливаясь вместе с сурьмой в сероводородных щелочных растворах и мигрируя совместно с ней на большие расстояния. Помимо ртути, сурьмы, серебра, свинца, существенна роль сульфидных миграционных форм для многих других металлов. В результате неоднородности форм миграции металлов создаются сложные рудные ореолы, в которых в направлении просачивания растворов щелочность металлов вначале нарастает, а затем снижается. Такой тип зональности кислотно-щелочного профиля отвечает катионно-анионному переносу металлов, причем более кислотные металлы, переносимые в анионах, концентрируются во внешних зонах, нередко на значительном удалении от менее миграционных металлов, образующих катионные формы переноса. Примером могут служить многие полиметаллические рудные зоны, окруженные ореолами ртутного, сурьмяного, золотого оруденения, а также ртутные ореолы вокруг зон словянского оруденения (Некрасов, 1964). Сложные миграционные взаимоотношения металлов прослеживаются в зонах оловянно-ртутного и оловянно-золотого оруденения (Некрасов, 1964). В кислых растворах миграционная способность металлов (катионный перенос) невелика, и весь спектр металлов высаживается на сравнительно коротком расстоянии, что приводит к эффективно выраженной зональности. Но основную роль в миграции на большие расстояния играет, по-видимому, анионный перенос металлов. Высокая подвижность анионов по сравнению с катионами усиливается еще фильтрационным эффектом, щелочно-кислотная природа которого обоснована в настоящее время теоретически и экспериментально (Жариков, 1968). Более высокая подвижность анионных миграционных форм по сравнению с катионными усматривается, например, в размещении оруденения на магнетит-боратовых месторождениях. Боратовое оруденение на них тяготеет к внешним, а магнетитовое — к внутренним зонам рудных ореолов (Маракушев, 1963), что связано с большей подвижностью анионов бора (HBO_3^{2-} и др.) по сравнению с катионами железа. Как отмечалось, у металлов с относительно низким химическим сродством к сере более выражена склонность к образованию кислородных анионных комплексов (олово, уран и др.), у металлов с более высокой тенденцией к соединениям с серой легче образуются сульфидные комплексы (ртуть, золото, серебро, молибден, свинец, медь). Это может служить одной из причин пространственного разобщения металлов в процессах миграции. Зональность телетермального (удаленного) оруденения, полностью обусловленного анионным переносом металлов в относительно щелочных растворах (зональность щелочного профиля), выражена обычно неясно, но, по-видимому, имеет региональное распространение. В этой зональности последовательность расположения ассоциаций металлов в направлении движения растворов должна в какой-то мере отвечать ряду нарастания их кислотных свойств. Однако в данном случае вопрос связан с образованием сложных комплексных соединений, а способность металлов к комплексообразованию не коррелируется однозначно с их кислотно-щелочными свойствами (Гаррелс, Крайст, 1968).

Чтобы приблизиться к сопоставлению миграционной способности металлов в анионных формах, рассчитаем стандартные для всех металлов реакции, определяющие условную стабильность этих форм в водных и сероводородных растворах (рис. 29):



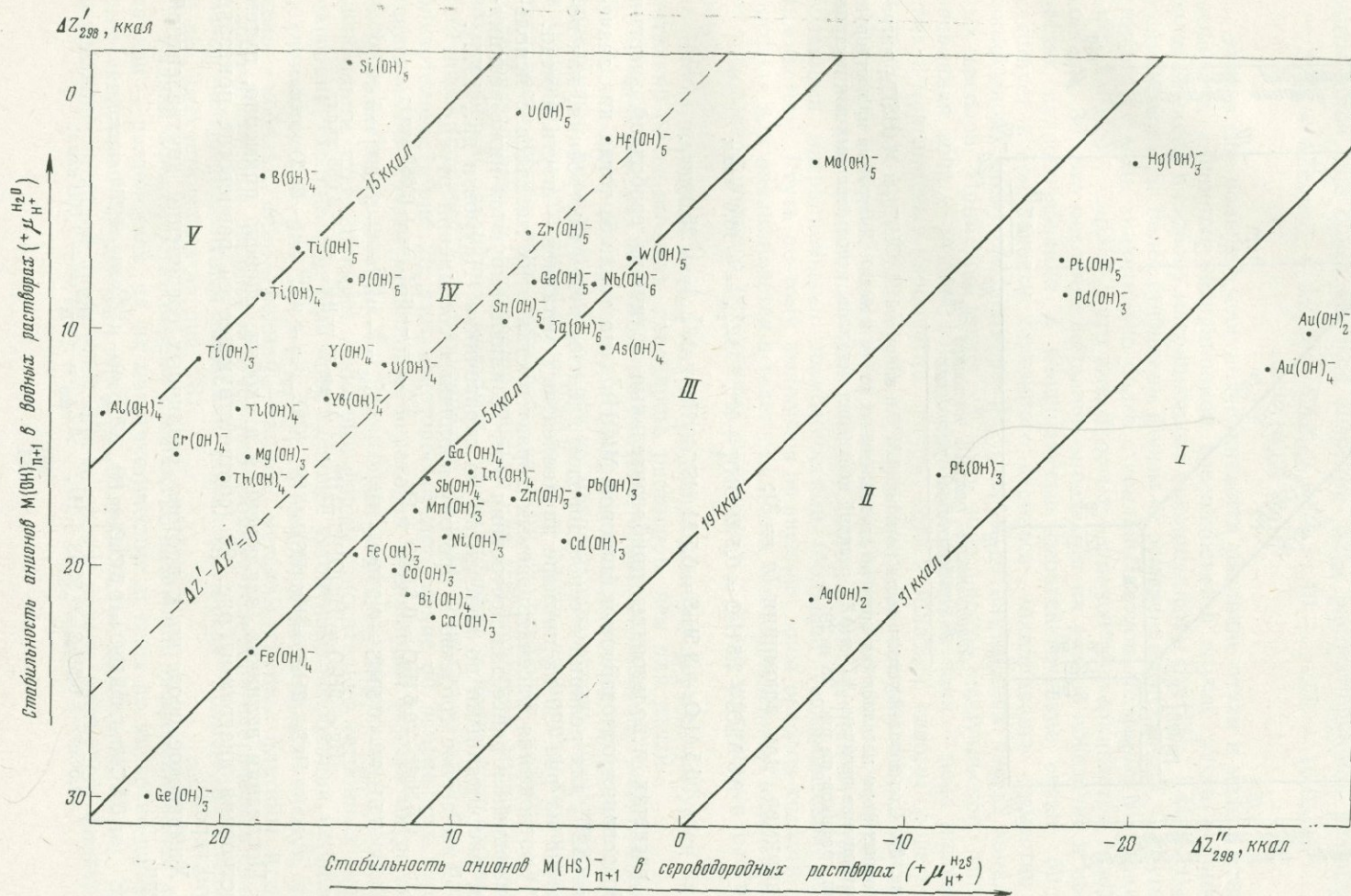


Рис. 29. Схематическая диаграмма миграционной способности металлов в форме однозарядных анионов в водных растворах $M(\text{OH})_{n+1}^-$ (по оси ординат) и в сероводородных растворах $M(\text{HS})_{n+1}^-$ (по оси абсцисс)

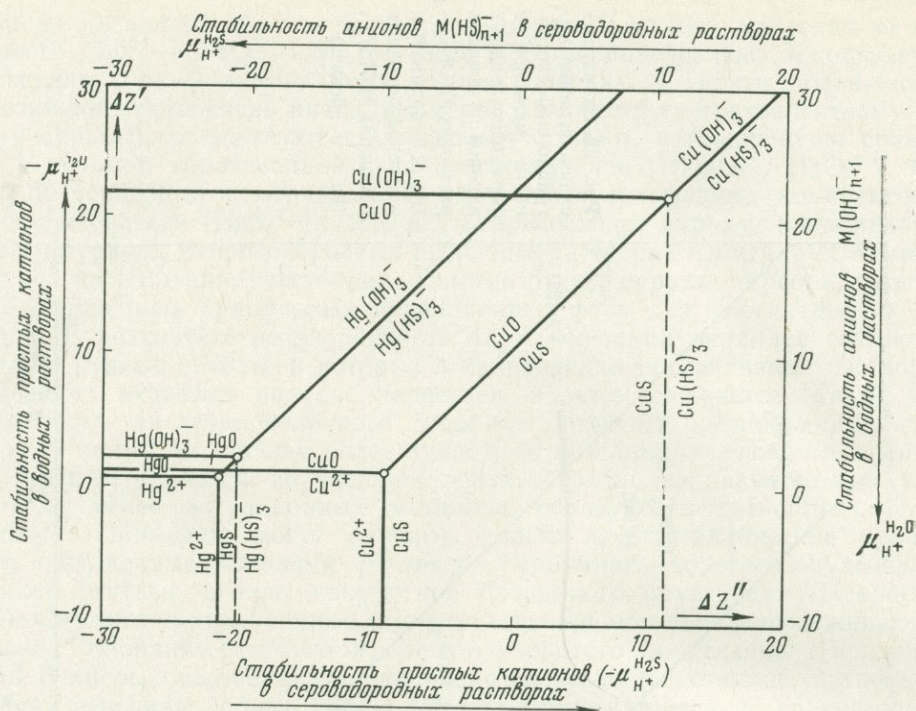
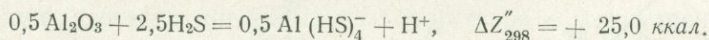
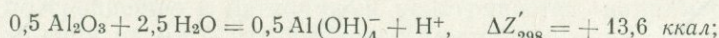


Рис. 30. Схема полей устойчивости катионной M^{n+} и анионной $M(\text{OH})_{n+1}^-$ и $M(\text{HS})_{n+1}^-$ миграционных форм металлов (на примере двухвалентных ртути и меди). Диаграмма иллюстрирует соотношение величин $\Delta Z'$ и $\Delta Z''$ реакций ионизации металлов, использованных для построения графиков на рис. 28 и 29

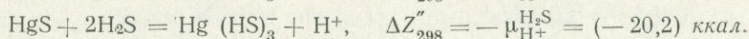
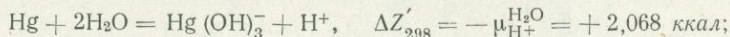
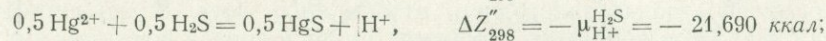
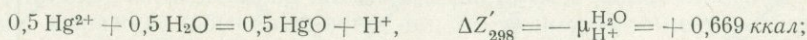
Например, для алюминия ($n = 3$):



В расчетах использованы приблизительные величины свободной энергии образования однозарядных анионов $M(\text{OH})_{n+1}^-$ по табл. 5, тогда как значения $\Delta Z'_{298}$ для реакций с сероводородом найдены путем построения, как показано на рис. 30 на примере двухвалентных металлов — ртути и меди.

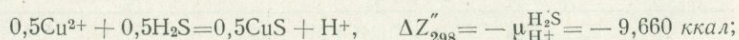
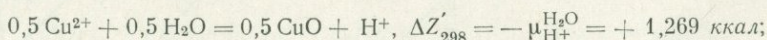
Соотношения рассматриваемых характеристик этих металлов с использованными ранее для построения рис. 28 иллюстрируются ниже реакциями, рассчитанными по константам из справочника (Наумов и др., 1971).

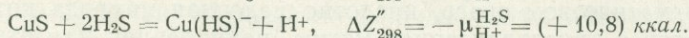
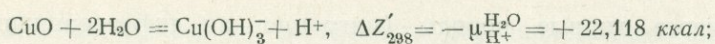
Химическое сродство к протону различных соединений ртути:



Последняя величина, заключенная в скобки, оценена примерно, путем построения диаграммы рис. 30 (соответствующее ей равновесие показано пунктиром).

Химическое сродство к протону различных соединений двухвалентной меди:





Как для ртути и всех других металлов величина $\Delta Z'_{298} = + 10,8$ приблизительно оценена графически по схеме рис. 30. Однако двухвалентная медь находится в числе немногих металлов, для которых известно экспериментальное значение свободной энергии образования иона $\text{Cu}(\text{HS})_3^-$, $\Delta Z^0_{298} = - 11,1 \text{ ккал}$ (Наумов и др., 1971). С использованием этой величины рассчитывается еще более высокое значение $\Delta Z''_{298}$ рассматриваемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta Z''_{298} &= \Delta Z_{\text{Cu}(\text{HS})_3^-} - \Delta Z_{\text{CuS}} - 2\Delta Z_{\text{H}_2\text{S}} = - 11,10 + 11,72 + 16,03 = \\ &= + 16,65 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

Этим в еще большей мере подчеркивается различие ртути и меди в отношении их анионной миграционной способности: в случае ртути реакции более смещены в сторону миграционных анионных форм $\text{Hg}(\text{HS})_3^-$ и $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$, в случае же меди более стабильны формы ее осаждения CuO и CuS . С другой стороны, у меди значительно более стабильны катионные формы миграции Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HS})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$, что для простых катионов подчеркивается графиком рис. 30. Это различие металлов определяет их разное поведение в процессах рудообразования и неодинаковые парагенетические связи. Медь участвует в зональности катионного переноса, накапливаясь совместно с молибденом, висмутом, вольфрамом, оловом во внутренних частях зональных ореолов. Примером может служить зональность корнуэльского типа: оловянная зона — медная зона — свинцово-цинковая зона — зона железистых и марганцевых карбонатов. Ртуть, хотя и обладает слабым сродством к протону (см. рис. 29, табл. 6), во внутренних (кислотных) частях зональности этого типа не накапливается вследствие сильной тенденции к образованию анионных комплексов (см. рис. 30), которые отличаются от катионов большими миграционными возможностями (большей геохимической подвижностью). Ртуть поэтому выносится во внешние зоны ореолов кислотного профиля или накапливается в телетермальных месторождениях (удаленных от рудогенерирующего источника), связанных с более щелочными растворами.

Чтобы перевести медь в анионную миграционную форму, требуется значительно более высокая щелочность растворов, чем для ртути.

Следует еще раз заметить, что расчеты, суммированные на графиках рис. 28—30, не дают оценку реальной миграционной способности металлов (не определяют реальную стабильность их миграционных форм). Они относятся к стандартным условиям ($T = 298^\circ \text{K}$, $P = 1 \text{ атм}$, единичная химическая активность ионов всех металлов), далеким от реальных условий минералообразования, и необходимы только для сопоставления миграционных возможностей различных металлов, чтобы подойти к пониманию их парагенетических связей. Сопоставление рис. 28 и 29, несмотря на крайнюю приблизительность рис. 29, дает некоторое представление об изменениях парагенетических связей металлов с переходом к анионным формам миграции, которые в общем связаны с флюидами более щелочного характера (повышение щелочности стабилизирует анионные формы относительно катионных форм миграции, см. рис. 30). При этом наиболее устойчивые ассоциации металлов сохраняются (см. рис. 28 и рис. 29). К ним относятся: медь — висмут, никель — кобальт, цинк — кадмий — свинец, металлы группы платины и др. С другой стороны, на рис. 29 отчетливо проявляются парагенетические связи между четырехвалентным оловом и танталом, между хромом и магнием и др., отсутствующие на рис. 28.

Рудная зональность связана с кислотно-щелочной дифференциацией металлов — разделением их на парагенетические группы по кислотно-щелочным свойствам (сродству к протону в данной геохимической среде). Это разделение металлов происходит или в едином потоке растворов, фильтру-

ющихся через горные породы (миграционная дифференциация), или во флюидно-магматическом очаге, кислотно-щелочная природа которого изменяется в связи с кристаллизацией магмы, накоплением или отделением летучих компонентов, вариациями окислительно-восстановительных условий. В последнем случае рудная зональность связывается с пульсационным (С. С. Смирнов) или, точнее, стадийным (В. И. Смирнов) отделением рудоносных флюидов от магматического очага. Но и в случае пульсационного отделения растворов пространственное размещение металлов обусловлено различиями их миграционной способности в соответствии с рассмотренными выше кислотно-щелочными характеристиками. Поэтому отложение металлов как из единого потока растворов, так и при пульсационном отделении растворов различной щелочности приводят к зональности аналогичного характера.

На разных стадиях развития флюидно-магматических очагов происходит генерация рудоносных растворов различного металлического состава, причем особенно эффективно в регрессивный период магматической эволюции. При этом тенденция к совместной концентрации должна проявляться у тех металлов, у которых проявляются сходные кислотно-щелочные свойства (химическое сродство к протону) в данных геохимических условиях. Так, для водно-фторидного метасоматоза типичны парагенезисы металлов: $\text{Sn} + \text{W} + \text{Mo} + (\text{Bi}, \text{As}), \text{Sn} + \text{Fe}, \text{Sn} + \text{W} + \text{Bi} + \text{Ta} + \text{Nb}, \text{Sb} + \text{Hg} + \text{As}, \text{Nb} + \text{Ta} + \text{P} + \text{Zr}, \text{Li} + \text{Be} + \text{Ce} + \text{La} + \text{Y}$; для сероводородно-хлоридного: $\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Pb} + (\text{Au}, \text{Ag}, \text{Hg}), \text{Au} + \text{Ag} + \text{Tl} + \text{As}, \text{Pb} + \text{Zn} + \text{Ag} + \text{Au} + \text{Tl}, \text{Fe} + \text{Co} + \text{Cu}, \text{Ni} + \text{Co} + \text{Pt}$ и т. д.

Генерация относительно концентрированных (рудоносных) растворов во многом зависит от свойств металлов, способствующих их комплексообразованию. Повышение комплексообразования благоприятствует экстракции и фазовой концентрации металлов.

Чтобы приблизиться к пониманию процессов, которые ведут в этих условиях к флюидной концентрации рудогенных металлов (к генерации рудоносных гидротермальных растворов различного металлического состава), обратимся к опыту, накопленному в экстрактивной гидрометаллургии (Flett, 1970).

В системах, используемых в экстрактивной металлургии, участвуют водный раствор металлов и экстрагент, образующий обособленную фазу и представленный разнообразными веществами: эфирами, спиртами, кетонами и другими углеводородными соединениями с кислородом, фосфором (бутилфосфаты), серой (бутилсульфиды, сульфоксиды) и др. В природных системах магматический расплав может рассматриваться в качестве фазы, содержащей рудогенные металлы в рассеянном состоянии, но концентрация их повышается по мере кристаллизационной дифференциации расплава. Экстрагентами являются флюиды, обособляющиеся в отдельную фазу. Они имеют сложный состав, вариациями которого обусловлена различная селективность экстракции (и концентрации) рудогенных металлов. Как показывает опыт, накопленный в гидрометаллургии, эффективность флюидной рудной экстракции должна быть особенно высокой при наличии во флюидах углеводородных соединений, т. е. в сильно восстановительной обстановке. Такая обстановка вполне допустима, учитывая глубинное (подкорое) происхождение трансмагматических флюидов (Маракушев, Перчук, 1974). Как показывают экспериментальные исследования (Holland, 1972; Рябчиков, 1973 и др.), водные растворы галогеноводородных кислот являются экстрагентами рудогенных металлов по отношению к магмам гранитного состава. Эффект флюидной экстракции и концентрации рудогенных металлов должен возрасти с вхождением во флюиды углеводородных соединений. При этом ввиду их многообразия по составу и структуре должна усилиться избирательность флюидной экстракции металлов.

Процессы генерации рудоносных растворов, связанных с гранитоидами и другими магматическими породами, вероятно, очень сложны и многооб-

разны, и наиболее важные их особенности обусловлены окислительно-восстановительными условиями развития флюидно-магматических систем. В относительно окисленных условиях (например, в мощных толщах терригенных слоистых пород) роль углеводородных компонентов в растворах может быть совершенно ничтожной. Для таких условий характерна концентрация оксифильных и фторофильных металлов, большей частью ацидофильного характера. В другом предельном случае развития магматизма в восстановительных условиях (например, в поясах фемического профиля) среда рудной генерации может иметь углеводородный или сероводородный состав и способствовать концентрации сульфурофильных или хлорофильных металлов. Но и в ходе эволюции отдельных флюидно-магматических очагов режим не выдержан и эволюционирует обычно в направлении усиления роли H_2O и HF относительно CO_2 , HCl . Это обусловлено неодинаковой прочностью связей летучих компонентов с силикатным расплавом. Более прочно связанные компоненты (HF , H_2O) отделяются во флюидную фазу позднее (на более поздних стадиях кристаллизационной дифференциации расплавов) по сравнению с менее прочно связанными компонентами (HCl , CO_2 и др.), концентрация которых во флюидах высока уже на ранних стадиях флюидного отделения. Соответственно должен изменяться по стадиям и набор металлов, экстрагирующихся из расплавов во флюидную фазу. При этом в более общем случае вначале накапливаются наиболее ацидофильные металлы (например, четырехвалентное олово, вольфрам, молибден, мышьяк, медь и др.), затем концентрируются металлы со все более щелочными свойствами (свинец, цинк, таллий, барий и др.). Рудоотложение обычно характеризуется также усилением роли сероводородных флюидов в ходе эволюции очагов рудообразования, что ведет к развитию в поздние стадии парагенезисов сульфурофильных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены почти все известные химические элементы в различных валентных состояниях (степенях окисления). Для всех главных химико-термодинамических характеристик элементов прослеживается периодическая зависимость от их порядкового номера или атомного веса (см. рис. 4—6, 9—11, 24, 27 и др.), позволяющая критически рассмотреть экспериментальные величины и приблизительно оценить те величины, которые экспериментально не определялись. Наиболее фундаментально химические элементы разделяются по величинам их химического сродства к сере и кислороду, определяющего их отношение к сульфидам, окислам, силикатам и алюмосиликатам и общую тенденцию выделяться в самородном (металлическом) состоянии, накапливаться в восстановительной сероводородной обстановке или в окислительной среде. Систематика металлов в этом отношении рассмотрена в работе особенно детально в широком диапазоне термодинамических условий (см. рис. 7, 8, 12, 13, 17, 18, 22, 23). Важную роль в анализе закономерностей флюидной концентрации металлов имеет их химическое сродство к хлору и фтору (см. рис. 26) и протону (иону водорода), определяющее миграционные возможности металлов (см. рис. 28—30), условия их совместного осаждения (концентрации) или рассеяния в процессах гидротермального минералообразования.

Графики, которые в относительно сжатой форме суммируют разделение химических элементов в отношении перечисленных параметров, представлены на рис. 31. На них намечены группы металлов I—V в направлении усиления химических связей с фтором и кислородом и ослабления связей с хлором и сероводородом (они соответствуют рис. 12). Эта характеристика дополнена кислотно-щелочными показателями металлов, определенными по величинам их химического сродства к протону ($\mu_{H^+}^{H_2O}$) в соответствии с рис. 28, исходя из реакций, рассчитанных на 1 протон. На диаграмме выделены металлы, химическое сродство к протону и кислороду для которых опре-

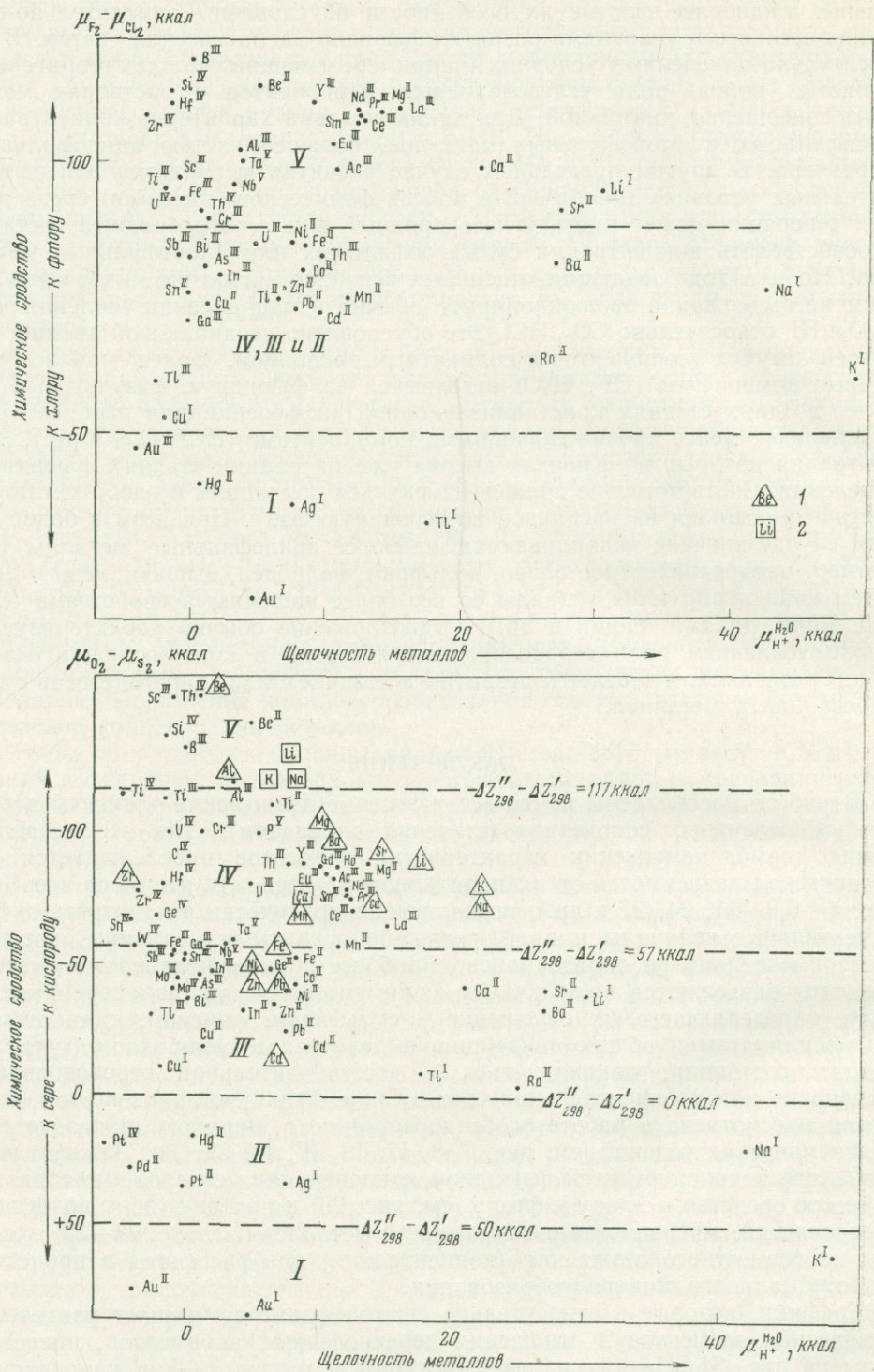


Рис. 31. Парагенетические группы металлов, намеченные по величинам их относительного сродства к фтору, хлору, кислороду и сере и по щелочной характеристике — сродству к протону, определяющему стабильность катионных миграционных форм

1 — силикатные; 2 — алюмосиликатные равновесия

делено из реакций с участием силикатов или алюмосиликатов. Кислотно-щелочные показатели металлов важны для понимания наиболее общих закономерностей поведения металлов в гидротермальных и магматических процессах — их концентрации и рассеяния. При переносе металлов кислыми растворами и осаждении их при нейтрализации миграционная способность металлов должна находиться в прямой зависимости от их щелочных свойств (см. рис. 28). Обратные соотношения должны существовать при переносе металлов щелочными растворами, способствующими образованию анионных миграционных форм (см. рис. 29).

С ростом кислотности металлов нарастает их тенденция к образованию комплексных соединений (понижается возможность переноса в форме простых катионов), но эта зависимость не строгая (осложняется способностью металлов к комплексообразованию, см. рис. 30). При этом возникают комплексы с такими элементами, к которым данный металл проявляет наиболее сильное химическое сродство. Выделяется большая группа металлов с преимущественной тенденцией к образованию хлоридных комплексов: Cu(I), Ag(I), Au(I), Tl(I), Hg(I), Pd, Pt(II), Cd, Hg(II), Tl(III), Pt(IV); металлы с промежуточными свойствами: Sn(II), Cu(II), Ni, Pb, Rh(III), Ir(III), Sb(III), Bi и металлы с высокой тенденцией к вхождению в комплексы с фтором: La, Ce, Be, Mg, Mn(II), Al, Sc, Fe(III), As(III), Ga, Cr, In, Ti(IV), Zr, Th, Ge, Sn(IV), Nb, Ta, U(VI), V(IV).

Стабильность комплексных миграционных форм металлов зависит также от общего взаимодействия компонентов в растворе, общие черты которого можно оценить, исходя из данных о химическом сродстве элементов. Миграционные комплексы металлов с кислородом, серой, хлором, фтором должны разрушаться с добавлением в раствор других металлов, обладающих высоким химическим сродством к перечисленным элементам. Например, добавление в раствор калия должно ограничивать миграционные возможности золота в комплексах с хлором и стимулировать его восстановление до металлического состояния в результате реакций такого типа: $\text{HAuCl}_4 + 4\text{K}(\text{OH}) = \text{Au} + 4\text{KCl} + 2,5 \text{H}_2\text{O} + 0,75 \text{O}_2$.

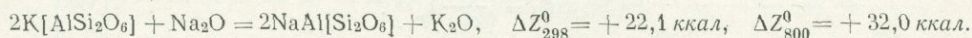
Концентрация или рассеяние химических элементов в системах минералообразования определяется в основном их фазовым разделением между флюидами, магматическими расплавами, окружающими горными породами и формирующимися минералами. Каждая фаза представляет геохимическую среду, благоприятную или неблагоприятную для концентрации того или иного металла, что является суммарным выражением взаимного химического сродства между элементами. Подобно тому, как теплота изотермически распределяется неравномерно между средами с различной теплоемкостью, металлы распределяются неодинаково между фазами, обладающими различной емкостью в отношении того или иного компонента (в условиях выравнивания их химических потенциалов, температуры и давления). Функции химической емкости геохимических сред описываются уравнениями (Маракушев, 1972₃), выражающими связь изменения содержания компонента (n_i) с его химическим потенциалом (μ_i):

$$C_i = \left(\frac{\partial n_i}{\partial \mu_i} \right)_{T, P}$$

С помощью таких уравнений можно определять количество компонента, необходимое для повышения его химического потенциала в фазе на единицу измерения. Эти функции характеризуют способность флюидов, расплавов, минералов концентрировать те или иные металлы. Фазы с высокой C_i могут рассматриваться как концентраторы данного металла i . При низкой C_i небольшое повышение концентрации компонента i сопровождается значительным возрастанием его химического потенциала, что ограничивает дальнейшее вхождение компонента в данную фазу. Например, хлоридные, сероводородные растворы обладают высокой емкостью в отношении металлов I и II групп (см. рис. 31), тогда как фторидные растворы являются благоприятной геохими-

ческой средой для накопления металлов IV и V групп. Для силикатных расплавов (и минералов) «концентрирующий эффект» ослабевает в порядке понижения номеров групп, обозначенных на диаграмме рис. 25 арабскими цифрами (5 → 1). Сильнее всего он выражен для щелочных и щелочноземельных металлов, слабее всего — для таких металлов, как серебро, золото. Разделение металлов между силикатными магматическими расплавами и флюидами различного состава определяет генетические связи гидротермального оруденения с интрузиями горных пород. Компонентный состав флюидов, особенно в отношении хлора, фтора, углеводородных соединений, сероводорода, и их кислотно-щелочная природа должны влиять на направление магматической эволюции, приводя к выносу тех металлов, к которым эти компоненты проявляют сильное химическое сродство (в соответствии с графиками рис. 31). Магматические расплавы при этом должны обедняться соответствующими металлами вследствие флюидной экстракции, а накопление металлов во флюидах может привести к развитию оруденения соответствующего металлического состава в последующий период охлаждения.

Различная емкость минералов по отношению к химическим элементам связана с особенностями их атомной структуры (Соболев, 1948; Ramberg, 1952; Маракушев, 1965, 1970; Перчук, 1971 и др.). Процессы фазовой концентрации петрографически прослеживаются, например, по «ореолам осветления», которые образуются в горных породах вокруг порфиробластических выделений минералов-концентраторов железа (и других рудных металлов) — сульфидов, шпинели, граната, турмалина и др. Многие рудогенные металлы по геохимическим характеристикам близки к железу (см. рис. 12, 28, 29, 31) и концентрируются в минералах, обладающих наиболее высокой феррофильностью. Например, в метаморфических породах Алданского щита (Маракушев, 1965) выявляется особое положение шпинели, в которой наряду с железом концентрируются цинк (2480—4040 $г/м$), медь (13—46 $г/м$), свинец (9—39 $г/м$). Она резко отличается по содержанию этих элементов от равновесных с ней силикатов — диопсида (Zn — 30—60, Cu — 5—13, Pb — 2—10 $г/м$) и флогопита (Zn — 30—60, Cu — 7—12, Pb — 1,4 $г/м$). В силикатных равновесиях характер распределения многих рудогенных компонентов отличается от характера распределения железа. Намечается следующий ряд убывания в минералах меди и цинка: биотит (и мусковит) — роговая обманка — гранат — полевые шпаты. В этом ряду наиболее феррофильным минералом является гранат, но концентраторами большинства рудных металлов (медь, цинк, олово) служат силикаты слоистой структуры (биотит, мусковит), свинец накапливается преимущественно в полевых шпатах. Фактором концентрации и рассеяния металлов в кристаллических фазах (минералах) является химическое сродство их к определенным атомным структурам, которое можно выразить величинами свободной энергии соответствующих обменных реакций. Например, петрологически очень важно различие в химическом сродстве щелочных металлов, с одной стороны, к структурам силикатов алюминия (с алюминием в шестерной координации), с другой стороны, к алюмосиликатным структурам (с алюминием в четверной координации), что может характеризоваться такой обменной реакцией (Маракушев, Безмен, 1972):



Реакция резко смещена в сторону алюмосиликата калия. Это высокое химическое сродство калия к алюмосиликатным структурам и сильная затрудненность его вхождения в состав силикатов алюминия, которые обычно являются чисто натриевыми минералами (жадеит), имеет важное петрологическое значение в исследованиях глубинных зон Земли, где высокое давление благоприятно для образования силикатов алюминия (минералов более плотной структуры) и неблагоприятно для алюмосиликатов. Давление, как следует из этих соотношений, должно способствовать миграции калия в верхние горизонты (в силикатных расплавах и флюидных потоках) и, наоборот, связыванию натрия в глубинных зонах.

Высокое химическое сродство к определенным атомным структурам может порождать парагенетические связи между металлами, различными по общим геохимическим характеристикам (см. рис. 12, 28, 31). Например, двухвалентные цинк и бериллий (металлы, относящиеся к III и V геохимическим группам, см. рис. 31) в процессах кристаллизации минералов могут вести себя аналогично благодаря ярко выраженной тенденции к образованию тетраэдрической атомной структуры (Be_2SiO_4 и Zn_2SiO_4 кристаллизуются в структуре фенакита). В метаморфических породах концентратом этих элементов является ставролит; особая роль ставролита как ярко выраженного концентратора цинка

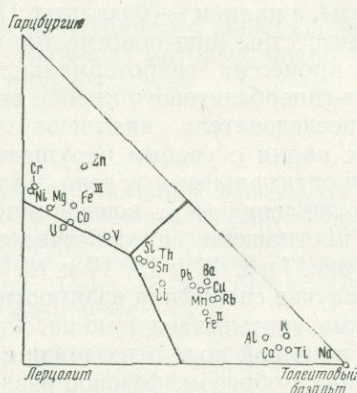
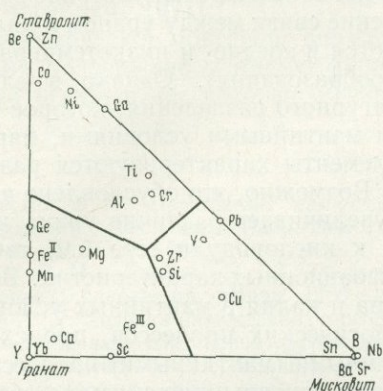


Рис. 32. Диаграмма метаморфического распределения металлов между ставролитом, пиропальмандиновым гранатом и мусковитом (в атомн.%)

Рис. 33. Диаграмма распределения металлов (в атомн.%) между толеитовыми базальтами и гипербазитами (лерцолитами и гарцбургитами) по средним составам пород из срединных океанических хребтов (Дмитриев, 1973)

подчеркивалось Олби (Albee, 1972). На рис. 32 показано распределение металлов между сосуществующими минералами — ставролитом, гранатом и мусковитом в метаморфических породах северного Айдахо (США) по данным Хиетанен (Hietanen, 1969). При построении графика содержания химических элементов в рассматриваемых трех сосуществующих минералах были пересчитаны на атомные количества и затем вычислены атомные проценты, которые отражены на треугольной диаграмме. Она показывает, что ставролит относительно обогащен цинком, бериллием, кобальтом, никелем, галлием, титаном, хромом; мусковит — щелочными металлами, барием, стронцием, бором, оловом, медью, свинцом, ванадием, цирконием; гранат — иттрием, иттербием, скандием, кальцием, железом, марганцем, германием, магнием.

Цинк и бериллий в гранате и мусковите отсутствуют (не улавливаются анализом), а в ставролите содержится (ан. 2096) : Be — 15, Zn — 2000 g/m . В образовании парагенезисов химических элементов, представленных на диаграмме рис. 32, важную роль играли кристаллохимические факторы, которые здесь не рассматриваются.

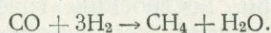
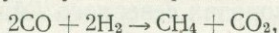
Интересны также аналогичные диаграммы распределения металлов применительно к горным породам, связанным в магматической серии (ассоциации или формации). Но в этом случае интерпретация диаграмм, с точки зрения фазового разделения, во многом условна, так как взаимоотношения горных пород, даже входящих в единые комплексы, всегда остаются гипотетичными. На рис. 33 представлена диаграмма распределения металлов между базальтами и ультраосновными породами (шпинелевыми гарцбургитами и лерцолитами), входящими в состав срединных океанических хребтов (по средним составам пород, рассчитанным Л. В. Дмитриевым, 1973). В толеитовых базальтах сконцентрировались щелочные металлы, кальций, барий, алюминий, титан, железо, марганец, медь, свинец, олово. В ультраосновной среде в гарцбургитах и лер-

цолитах совместно с магнием накапливаются хром, никель, кобальт, уран, цинк, ванадий. Носителем цинка является шпинель. Привлекают внимание торий, уран и калий, которые характеризуются следующими содержаниями (в g/m):

	Th	U	K
Лерцолит	0,15	0,698	250
Гарцбургит	0,15	0,641	208
Базальт	0,18	0,20	2000

Торий распределен равномерно, но ураном явно обогащены ультраосновные породы, а калием — базальты. Парагенетические связи между ураном и калием общеизвестны (они повсеместно прослеживаются в средне- и низкотемпературных процессах гидротермального минералообразования). Однако в случае базит-гипербазитового крайне высокотемпературного разделения, которое многие исследователи связывают с глубинными мантийными условиями, парагенезис калия с ураном нарушается, и эти элементы характеризуются различными оптимальными условиями накопления. Возможно, это обусловлено влиянием давления (P_s), воздействие которого увеличивает различие урана и калия в отношении их химического сродства к кислороду и сере (см. табл. 2 и 3, рис. 7 и 8, 12 и 13, 17 и 18, 22 и 23) и миграционных характеристик. В любом случае специфика взаимоотношений урана и калия в мантийных условиях должна учитываться при рассмотрении геологических процессов, происходящих в земной коре в их связи с более глубинными (мантийными) процессами.

Таким образом, фазовое разделение является основным механизмом, обеспечивающим парагенетическое накопление химических элементов или их рассеяние при минералообразовании. Следует отметить, что эффект экстракции металлов широко используется в промышленности на основе специально подобранных экстрагентов, обладающих высокой емкостью относительно того или иного элемента (экстрактивная металлургия или гидрометаллургия). При этом используют большей частью очень эффективные углеводородные растворители (Flett, 1970), роль которых в эндогенных процессах в земной коре не оценена еще в должной мере. В условиях высокой и средней температуры при низком давлении углеводородные компоненты во флюидах неустойчивы. Однако повышение давления стабилизирует углеводородные группировки во флюидах:



При этом роль углеводородов (наряду с H_2S , Cl_2 , F_2) в глубинной флюидной экстракции рудогенных металлов должна возрастать.

В заключение необходимо подчеркнуть большую важность исследования химического сродства металлов не только в отношении компонентов, рассмотренных в этой работе (O_2 , S_2 , H_2O , H_2S , Cl_2 , F_2 , SiO_2), но также многих других (CO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , NO_3 , CN и др.), несомненно, влияющих на их миграционные возможности, концентрацию и рассеяние. Эти важные геохимические характеристики металлов позволяют подойти к анализу парагенезисов химических элементов, наблюдаемых в природе, с целью воссоздания вероятных геохимических и термодинамических условий, приведших к их образованию. Например, в геохимии нередко фиксируется тесная парагенетическая связь между галлием и алюминием. Ее можно объяснить близостью этих элементов по величинам — $\mu_{H^+}^{H_2O}$ (галлий —0,109, алюминий +3,469 ккал; см. табл. 6, рис. 28), которые с повышением температуры еще более сближаются. Эти величины показывают также, что галлий обладает более кислотными свойствами по сравнению с алюминием (имеет меньшую катионную миграционную способность), чем обусловлено преимущественное замещение галлием алюминия, входящего в четверную координацию (отношение галлий : алюминий у силикатов алюминия ниже, чем у равновесных с ними алюмосиликатов; см. Маракушев, 1965). Но подобные соотношения сохраняются лишь в геохимических средах, не

содержащих в существенном количестве сероводорода или хлора, отношение к которым у галлия и алюминия резко различно (контрастно), о чем можно судить по положению металлов на диаграммах рис. 31 и по величинам $\mu_{\text{H}^+}^{\text{H}_2\text{S}}$ в табл. 7: галлий $-5,424$, алюминий $+15,036$ ккал. Развитие сульфидного оруденения резко повышает миграционную способность алюминия, который легко выносится сероводородными растворами, и, наоборот, снижает подвижность галлия, который накапливается в зонах сульфидного оруденения совместно с многими халькофильными металлами. Именно здесь возникают промышленные концентрации галлия (он добывается из цинковых концентратов; Магакьян, 1971).

Геохимическое поведение металлов в процессах глубинного минералообразования подвержено влиянию многих факторов, из числа которых важно правильно выбрать те, которые играли главную роль. |

Л и т е р а т у р а

- Вернадский В. И.* Парагенезис химических элементов в земной коре. Избр. соч. Т. I. Изд-во АН СССР, 1954.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. «Мир», 1968.
- Генкин А. Д.* Условия нахождения и особенности минералов платиновой группы в рудах Норильского месторождения.— Геол. рудн. месторожд., 1959, № 6.
- Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. Гостехтеоретиздат, 1950.
- Годлевский М. Н.* Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. Гостеолтехиздат, 1959.
- Гольдшмидт В. М.* Основные работы по геохимии и кристаллохимии. Л., 1933.
- Дмитриев Л. В.* Геохимия и петрология коренных пород срединных океанических хребтов. Автореф. докт. дисс. М., ГЕОХИ АН СССР, 1973.
- Жариков В. А.* Условия образования скарных руд.— В кн. «Генетические проблемы руд». Гостеолтехиздат, 1960.
- Жариков В. А.* Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. III. Электрокинетический механизм и возможная геохимическая роль.— В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». «Наука», 1968.
- Заварицкий А. Н.* Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд-во АН СССР, 1950.
- Зимин С. С.* Парагенезисы офиолитов и верхняя мантия. «Наука», 1973.
- Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л.* Основные термодинамические константы неорганических веществ. «Химия», 1968.
- Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Кузнецов Ю. А.* Главные типы магматических формаций. «Недра», 1964.
- Магакьян И. Г.* Редкие и рассеянные редкоземельные элементы. Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1971.
- Маракушев А. А.* Петрология Таежного железорудного месторождения в архее Алданского щита. Магадан, 1958.
- Маракушев А. А.* Инфильтрационная зональность магнетито-боратового оруденения и условия ее образования.— В кн. «Проблемы постмагматического рудообразования». Прага, Изд-во Чехословацкой Акад. наук, 1963.
- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. «Наука», 1965.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. «Наука», 1968.
- Маракушев А. А.* Теплоемкость, энтропия и химические связи в минералах.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. I. «Наука», 1969.
- Маракушев А. А.* О термодинамических исследованиях в минералогии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 1.
- Маракушев А. А.* Некоторые связи термодинамических свойств и кристаллохимических особенностей минералов.— В кн. «Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии». «Наука», 1970.
- Маракушев А. А.* Миграционная способность и геохимическая систематика металлов.— Вестник АН СССР, 1972, № 6.
- Маракушев А. А.* К термодинамике кислот и оснований.— В кн. «Проблемы геологии, петрологии, рудогенеза (чтения им. А. Н. Заварицкого)». Свердловск, 1972.
- Маракушев А. А.* Термодинамические аспекты концентрации и рассеяния металлов в эндогенных процессах.— В кн. «Научные основы геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых». Апатиты, 1972.
- Маракушев А. А., Безмен Н. И.* Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. «Наука», 1972.
- Маракушев А. А., Перчук Л. Л.* Термодинамическая модель флюидного режима Земли.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1974.
- Моисеенко В. Г., Щека С. А., Фатьянов И. И., Иванов В. С.* Геохимические особенности распределения золота в породах Тихоокеанского пояса. «Наука», 1971.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.

- Некрасов И. Я.* Ртутное оруденение на Северо-Востоке Якутии.— Сов. геология, 1964, № 1.
- Нестеренко Г. В.* Халькофильные элементы в процессе дифференциации основной магмы.— В кн. «Тезисы докладов Международного геохимического конгресса». Т. I. М., 1971.
- Перчук Л. Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. «Наука», 1964.
- Перчук Л. Л.* Кристаллохимические проблемы в теории фазового соответствия.— Геохимия, 1971, № 1.
- Рябчиков И. Д.* Минеральные равновесия с участием флюидной фазы (на примере кислых магматических систем). Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1973.
- Смирнов В. И.* Порядок эндогенной зональности.— В кн. «Проблемы постмагматического рудообразования». Прага. Изд-во Чехословацкой Акад. наук, 1963.
- Соболев В. С.* Энергия кристаллической решетки и законы распределения ионов в минералах.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1948, № 2.
- Albee A. L.* Metamorphism of pelitic schists: reaction relations of chloritoid and staurolite.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, 83, № 11.
- Dissanyake C. B., Vincent E. A.* Zinc in rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, East Greenland.— Chem. Geol., 1972, 9, № 4.
- Flett D. S.* Solvent extraction in extractive metallurgy.— Min. Sci. Engin., 1970, 2, № 3.
- Goldschmidt V. M.* Geochemische verteilungsgesetze der Elemente. IX.— Skrift. Norske Vidensk. Akad. Oslo, mat.-nat., 1937, 1, № 4.
- Goldschmidt V. M.* Geochemistry. Oxford, Clarendon Press, 1954.
- Hietanen A.* Distribution of Fe and Mg between garnet, staurolite and biotite in aluminum rich schist in various metamorphic zones north of the Idaho Batholith.— Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Holland H. D.* Granites, solutions and base metal deposits.— Econ. Geol., 1972, 67, № 3.
- Ramberg H.* Chemical bonds and distribution of cations in silicates.— J. Geol., 1952, 60, № 4.
- Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25° C) at one atmosphere (1,013 bars) pressure and higher temperatures.— Bull. Geol. Sur. Amer., 1968, № 1259.

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ТИЛЛИТА И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $PbS - SnS - HCl$ (ПРИ 300—400°C)

В рудах касситерит-сульфидных и полиметаллических месторождений Боливии, Таиланда, Приморья, Забайкалья и Северо-Востока СССР наряду с касситеритом и станнином довольно часто встречается тиллит. Обычно он образуется в парагенезисе с пиритом и сфалеритом или с касситеритом и галенитом, реже ассоциирует с франкениом, буланжеритом, джемсонитом, станнином и простыми сульфидами олова (беридтитом и оттеманитом). Его теоретический состав соответствует формуле $PbSnS_2$, но в природных образцах это соотношение ($PnS : SnS = 1$), как правило, не выдерживается, и содержание Pb может измениться от 24 до 53%, а Sn — от 30 до 56%. По существу в рудах встречаются соединения любого состава между крайними членами ряда — тиллитом ($PbSnS_2$) и герценбергитом (SnS). Существование серии непрерывных твердых растворов между $PbSnS_2$ и SnS единого структурного типа D_{2h}^{16} в настоящее время можно считать доказанным (Некрасов и др., 1974; Hoffman, 1935; Chung, Brice, 1971 и др.). Синтез тиллита из растворов в условиях, близких к природным, до постановки наших исследований никем не проводился. Не исследовались ранее также и фазовые соотношения тиллита с сульфидами, окислами и хлоридами Pb и Sn. Частные разрезы сухой системы $PbS - SnS$ изучали многие исследователи, но при этом получены довольно противоречивые результаты. Так, одни исследователи считали, что между $PbSnS_2$ и SnS существует серия непрерывных твердых растворов (Krebs, Lander, 1964; Stemprock, Moh, 1969; Chung, Brice, 1971), а другие отрицали возможность полной смешимости между ними (Морозов, Ли Чи Фа, 1963; Кузнецов, Ли Чи Фа, 1964). Это и побудило нас изучить фазовые соотношения во всей системе $PbS - SnS$ при температуре выше 400°С методами ДТА и отжига (Некрасов и др., 1974). В результате этого были подтверждены представления Хоффмана, Штемпрока и Мо, а также Чанга и Брайса о существовании серии твердых растворов на основе тиллита и определен предел растворимости SnS в PbS при $t = 400-836^\circ C$ (до t его плавления).

Исследования сухой системы $PbS - SnS$ не позволяют, однако, определить фазовые соотношения тиллита с касситеритом и оценить влияние рН, a_{S_2} и других физико-химических факторов на стабильность $PbSnS_2$. Кроме того, только в гидротермальных условиях можно моделировать важные природные реакции образования тиллита за счет касситерита под воздействием на него Pb-содержащих сероводородных растворов и разложения тиллита на агрегат $SnO_2 + PbS$ в растворах повышенной щелочности. Эти реакции имеют место в ряде касситерит-сульфидных месторождений Боливии и СССР.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Опыты по гидротермальному синтезу тиллита и изучению фазовых соотношений в псевдобинарной системе $PbS - SnS$ (в растворах HCl) проводили в автоклавах из титанового сплава ВТ-8 объемом 15 и 18 см³. Частично для исследования фазовых равновесий в данной системе и для уточнения линии моновариантного равновесия реакции образования тиллита из $SnO_2 + PbS$ использовали золотые ампулы ($\varnothing = 5$ мм), которые помещали в реакторе (ЭИ-437Б) установки УВД.

Температуру опытов измеряли хромель-алюмелевой термопарой и регистрировали на потенциометре КСП-4 с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$. Опыты на равновесия осуществляли в безградиентных условиях. Синтез тиллита проводили как в безградиентных условиях, так и с небольшим градиентом ($5\text{--}10^\circ \text{C}$) между зонами роста и растворения. Давление в автоклавах оценивали по коэффициенту заполнения, оно составило 1000 атм. При постановке опытов в золотых ампулах на УВД давление измеряли манометром с точностью ± 50 атм. Исходными материалами для синтеза тиллита служили металлы (Pb и Sn марки ос. ч.) и элементарная, очищенная путем ректификации сера. Для изучения равновесий и частично для синтеза использовали также смеси, состоящие из синтетических PbS и SnS и из реактива SnO₂ (марки ос. ч.). Синтез PbS, SnS и соединения, близкого по составу к тиллиту (PbSnS₂), осуществляли сухим путем. Условия синтеза SnS (α - и β -модификаций) сухим путем и из гидротермальных растворов описаны нами ранее (Некрасов, Сипавина, 1974). Галенит синтезирован в вакуумированных кварцевых ампулах при 600°C за 12—15 суток. Аналогичным способом получено и соединение, соответствующее по дифрактограммам тиллиту, но с составом, отклоняющимся от формулы PbSnS₂ в сторону большего содержания SnS (на 1,5—2% против стехиометрии). Поэтому при 600°C тиллит (PbSnS₂) мы получили из шихты состава 56 мол. % PbS и 44 мол. % SnS.

При изучении фазовых равновесий в системе PbS — SnS — HCl из синтетических соединений готовили смеси соответствующего состава (через 2—5 мол. % SnS), которые спекали при 700°C , затем истирали и вновь спекали. Таким образом удавалось получить гомогенные смеси, состав которых уточняли затем аналитическим путем.

Наконец, следует особо отметить, что для оценки a_{S_2} в системе при изучении моновариантного равновесия реакции образования тиллита из касситерита и галенита мы использовали уже описанную буферную методику (Некрасов, Сипавина, 1974). Буферами служили сульфиды Co, Ni и Fe, а также простые сульфиды Sn (Sn₂S₃ и SnS₂), получаемые в автоклавах или ампулах в процессе опытов с заданной моновариантной ассоциацией из соответствующих металлов (марки ос. ч.) и элементарной серы.

Для предотвращения загрязнения продуктов синтеза закалочными фазами и окисью Ti, возникающей на стенках и дне автоклава при взаимодействии его с HCl, смеси помещали в специальные контейнеры из сплавов ВТ-8 или 4321, которые подвешивали к обтюратуру.

Закалку автоклавов и реакторов с ампулами осуществляли холодной водой за 1—2 мин. Растворы после вскрытия автоклавов были прозрачными. После стояния на воздухе в течение 10—15 час из них нередко выпадал осадок Sn(OH)₄, PbO и PbCl₂, который при анализе вновь переводился в раствор. Как правило, растворы после опытов анализировали на Pb и Sn. Анализ олова осуществляли объемным и фотокалориметрическим методами с фенолфлюороном, а Pb — полярографическим методом. В качестве растворителей при синтезе тиллита использовали NH₄Cl, NaOH и HCl. При изучении равновесий в псевдобинарной системе растворителем служила только HCl.

Твердые фазы после опытов сначала изучали в полированных шлифах под микроскопом МИН-9 и «Neophot». Затем на дифрактометре ДРОН-1 идентифицировали фазовый состав продуктов. Выборочно состав твердых фаз определяли на рентгеновском микроанализаторе МjX-3 и химическими анализами. Для Sn-содержащего галенита и тиллита были рассчитаны параметры элементарной ячейки. Параметр a галенита определяли по отражению 200 и уточняли по отражению 400. Параметр a исходного синтетического PbS (не содержащего Sn) равен $5,932 \pm 0,004$. Параметр b тиллита и твердых растворов на его основе определяли по отражению 200. Запись углов отражения вели по точкам через $0,01^\circ$ с выводом данных на цифропечать. Записи обрабатывали по максимуму угла отражения. Точность определения параметра b тиллита $\pm 0,008 \text{ \AA}$.

При изучении фазовых соотношений в системах важное значение имеет контроль за достижением равновесия. Предварительными опытами установле-

но, что в данной системе (в точках с шихтой $PbS : SnS = 50 : 50$ и $82 : 18$ мол.%) равновесие при $400^{\circ}C$ достигается за 20—25 суток, а при $300^{\circ}C$ — только за 55—60 суток. Поэтому все опыты по изучению системы $PbS - SnS - HCl$ при $400^{\circ}C$ проведены в течение 565 и 714 час, а при $300^{\circ}C$ — в течение 1485 и 1960 час. О достижении равновесия в системе мы судили по неизменности состава твердых фаз после опыта и концентрации Pb и Sn в закалочных растворах при разной экспозиции экспериментов.

УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ТИЛЛИТА

По аналогии с герценбергитом (SnS) гидротермальный синтез тиллита осуществлен из хлоридных растворов в умеренно восстановительной среде. Восстановительные условия создавали за счет HCl , а иногда и добавлением в систему щавелевой кислоты. Условия постановки опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза тиллита из растворов

№ опыта	Исходные вещества, мг					Раствор			t, °C	Длительность, час	Продукты синтеза, объемн.%	
	Sn	Pb	S	PbS	SnS	объем, мл						концентрация, %
						NH ₄ Cl	HCl	NaOH				
1	—	—	—	625	390	16	—	—	5	300	2160	Тиллит (95), SnO ₂
2	—	—	—	625	390	16	—	—	8	300	2160	Тиллит (90), SnO ₂
3	—	—	—	625	390	16	—	—	10	300	2160	Тиллит (85), SnO ₂
4	320	530	170	—	—	—	16	—	1	300	2160	Тиллит
5	320	530	175	—	—	—	16	—	2	300	2160	»
6	320	530	170	—	—	—	16	—	0,5	300	2160	»
7	320	530	170	—	—	—	16	—	0,1	300	2160	Тиллит, SnO ₂ (10)
8	320	530	172	—	—	—	—	16	0,1	300	2160	SnO ₂ (70), PbS (30)
9	—	—	—	625	390	12,5	—	—	10	400	576	Тиллит (95), SnO ₂ (5)
10	—	—	—	625	385	12,3	—	—	5	400	576	Тиллит (85), SnO ₂ (15)
11	320	536	170	—	—	—	12,5	—	2	400	576	Тиллит
12	320	530	170	—	—	—	12,5	—	1	400	576	Тиллит, SnO ₂
13	320	530	170	—	—	—	12,5	—	0,5	400	576	Тиллит (70), SnO ₂ (30)
14	320	530	165	—	—	—	10,4	—	2	500	192	SnO ₂ , PbS
15	—	—	—	625	395	—	10,4	—	1	500	192	SnO ₂ , PbS
16	320	535	162	—	—	10,4	—	—	10	500	192	SnO ₂ , PbS, PbCl ₂

Примечание. В опытах 1, 7 и 11 добавляли щавелевую кислоту.

Из нее видно, что для получения тиллита оптимальна температура $300^{\circ}C$. Тиллит, по составу близкий к $PbSnS_2$ (см. табл. 2, обр. 4 и 5), при этой температуре получен в растворах NH_4Cl (10%) и HCl (0,5—2 н.). В растворе $NaOH$ (0,1 н.) тиллит при данной температуре не получен. Более того, при pH, близкой к 6—7,5 (растворы NH_4Cl и 0,01 н. $NaOH$), он легко разлагается на $SnO_2 + PbS$. Что же касается температуры $400^{\circ}C$, то чистый тиллит не удается получить даже в 1 н. HCl . Только в опыте 11 (2 н. HCl) получен практически мономинеральный тиллит. При $500^{\circ}C$ $PbSnS_2$ не образуется даже в растворе 2 н. HCl , а вместо него кристаллизуются SnO_2 , PbS и иногда $PbCl_2$.

В нейтральных и слабощелочных растворах тиллит оказался неустойчивым при всех изученных температурах. Так, в опыте 8 (0,1 н. $NaOH$) при $300^{\circ}C$

Таблица 2
Состав синтетических тиллита и Sn-содержащего галенита

Компоненты	Галенит			Тиллит					
	16	24	30	4	5	6	34	38	42
Sn	2,8	1,52	1,68	30,26	32,08	32,80	29,89	30,74	57,40
Pb	86,0	83,80	82,72	52,74	51,69	50,67	53,28	53,35	25,27
S	12,9	13,18	13,23	15,72	16,83	16,03	15,96	15,91	17,43
Ti	Не ан.	0,05	0,03	Не ан.	Не ан.	Не ан.	0,07	Сл.	—
Сумма	101,7	98,53	97,66	98,72	100,60	99,50	99,20	100,00	100,40

Примечание. За исключением обр. 42, все анализы выполнены на рентгеновском анализаторе МЖ-3 В. Н. Дорониным; обр. 42 проанализирован химическим путем В. И. Тихомировой.

Таблица 3
Дифрактограммы синтетических соединений серии тиллит — герценбергит.
Условия съемки: λK_{α} -Cu, Ni-фильтр

Тиллит (оп. 31)		Тиллит (оп. 41)		Тиллит-монтезит (оп. 42)		Герценбергит синтетический	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
2	4,12	12	4,11	7	4,026	3	4,03
4	3,99	—	—	7	3,941	6	3,92
11	3,42	11	3,42	13	3,414	11	3,412
13	3,329	13	3,317	17	3,297	16	2,246
16	2,948	20	2,944	14	2,942	7	2,923
100	2,856	100	2,850	100	2,820	100	2,803
25	2,329	29	2,327	25	2,323	11	2,303
7	2,099	10	2,094	5	2,090	8	2,060
13	2,052	10	2,047	12	2,041	7	2,020
4	2,009	—	—	7	2,006	6	1,987
5	1,861	—	—	3	1,858	4	1,852
5	1,845	—	—	4	1,840	—	—
11	1,804	10	1,803	12	1,799	6	1,780
6	1,726	—	—	8	1,722	5	1,711
12	1,686	10	1,682	8	1,679	7	1,675
5	1,660	2	1,655	2	1,650	3	1,622
8	1,427	9	1,426	8	1,423	7	1,399

вместо тиллита кристаллизуются галенит и касситерит. То же происходит и при 400 и 500° С. В общем случае с повышением температуры для получения тиллита требуются все более кислые растворы. В природе тиллит образуется в сравнительно низкотемпературных условиях (ниже 300° С). Следовательно, можно предположить, что при $t < 300^{\circ} \text{C}$ его кристаллизация возможна из слабокислых, а также нейтральных растворов.

Синтезированный из растворов тиллит образует пластинчатые или игловидные (псевдотетрагональные) кристаллы длиной до 5 мм и толщиной до 0,8 мм. В отраженном свете он белый со слабым кремовым оттенком, анизотропен, нередко имеет хорошо образованные двойники. Спектроскопически в нем обнаружены сотые и тысячные доли процента Ti. Состав тиллита из опы-

тов 4—6 приведен в табл. 2. Тиллит (опыты 5 и 6) характеризуется повышенным содержанием Sn против стехиометрии. Рентгенограммы тиллитов разного состава приведены в табл. 3.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ PbS — SnS — HCl

При температуре выше 400°C в сухой бинарной системе стабильны только три фазы: PbS (α -фаза со структурой NaCl), способная растворять до 15% SnS при 836°C ; соединение переменного состава на основе PbSnS_2 со структурой герценбергита (β -фаза) и высокотемпературная (при $t \geq 582^{\circ}\text{C}$) модификация герценбергита (α -SnS). Соединение, соответствующее стехиометрической формуле PbSnS_2 , в сухой системе получено при 400°C из шихты с соотношением 53% PbS : 47% SnS. При повышении температуры граница между полем существования PbSnS_2 (β -фазы) и двухфазной областью ($\alpha + \beta$) смещается под крутым углом в сторону увеличения соотношения PbS : SnS, и при 800°C тиллит состава PbSnS_2 образуется из шихты с соотношением $\text{PbS} : \text{SnS} = 56 : 44$. В сухой системе PbS — SnS нами (Некрасов и др., 1974) определен и предел растворимости SnS в галените, который при 400°C составил 3—3,5%, а при 836°C достиг 15%.

При добавлении к системе PbS — SnS водного растворителя, в частности HCl, фазовые соотношения существенно усложняются вследствие того, что система уже не является бинарной. Фактически мы имеем дело уже с четырехкомпонентной системой Pb — Sn — S — O, и в зависимости от соотношения серы и кислорода в этой системе будут кристаллизоваться сульфиды олова или касситерит. Общеизвестно, что химическое сродство Sn к кислороду более высокое, чем к сере (особенно при повышенной температуре), и поэтому в водных растворах, содержащих O_2 , SnO_2 кристаллизуется раньше, чем сульфиды олова. Избежать присутствия SnO_2 удастся только в восстановительных условиях (Некрасов и др., 1971), которые создаются добавлением в раствор HCl, а иногда и щавелевой кислоты. Однако при использовании HCl высокой

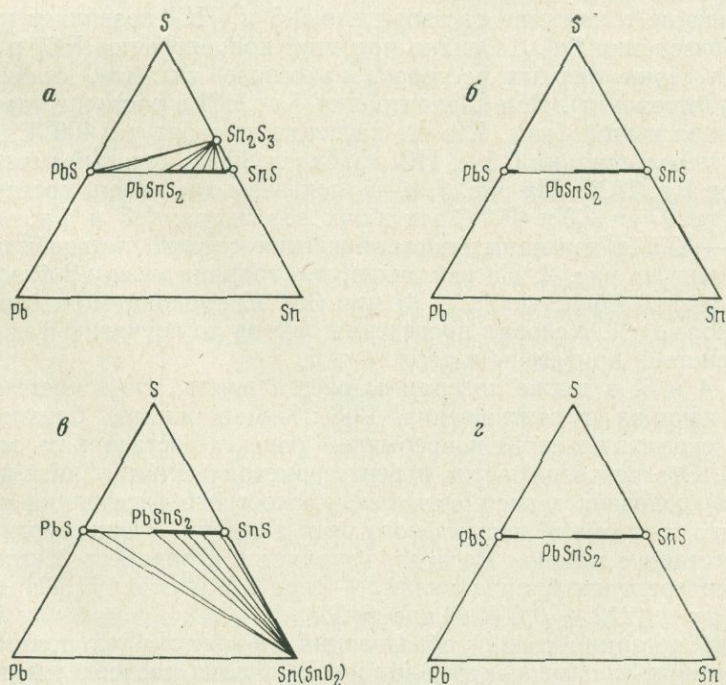


Рис. 1. Диаграммы состав — парагенезис в системе PbS — SnS — HCl

а — при 300°C в растворе 0,5 н. HCl; б — 300°C в растворе 1 н. HCl; в — 400°C в растворе 0,5 н. HCl; г — 400°C в растворе 1 н. HCl

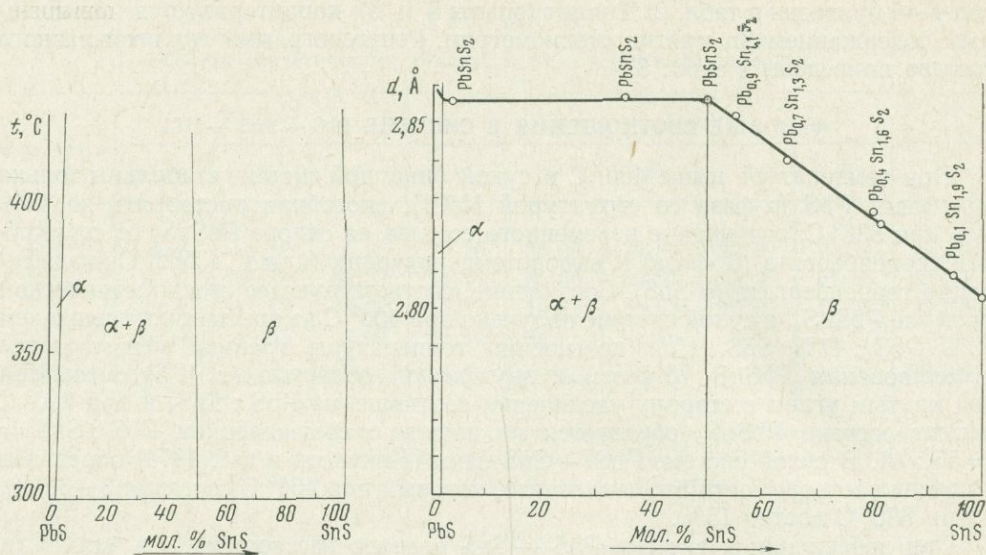


Рис. 2. Диаграмма фазовых соотношений в системе PbS — SnS — 1 н. HCl; α -фаза — PbS; β -фаза — серия твердых растворов тиллит — герценбергит

Рис. 3. Зависимость величины межплоскостного расстояния (d , Å) отражения (200) от состава соединений ряда тиллит — герценбергит (фазы β) при 300°С

концентрации (более 2 н.), кроме усиления коррозии титанового сплава, появляется опасность высаживания из раствора Pb в виде $PbCl_2$. Поэтому для изучения фазовых соотношений в системе PbS — SnS — HCl оптимальны растворы 0,5 и 1 н. HCl

Использование в качестве растворителя 0,5 н. HCl позволяет при 300°С избежать образования SnO_2 . Однако при этой концентрации HCl в растворе, кроме PbS и серии твердых растворов на основе тиллита, стабильна еще и фаза Sn_2S_3 (оттеманит). При концентрации 1 н. HCl в растворе удается избежать появления и этой фазы. Что же касается температуры 400°С, то в этом сечении при использовании 0,5 н. HCl стабилен SnO_2 , который исчезает только в растворе 1 н. HCl. На рис. 1, а—г показаны диаграммы состав — парегенезис в системе при 300 и 400°С для обоих вариантов: 0,5 и 1 н. HCl. Диаграмма $T - X$ для изученных изотермических сечений псевдобинарной системы приведена на рис. 2. На ней видно, что граница между β -фазой (тиллитом) и двухфазной областью ($\alpha + \beta$) при 300°С проходит при соотношении PbS : SnS около 1 : 1. Условия проведения опытов по изучению фазовых соотношений в системе приведены в табл. 4 и 5.

Из табл. 4 и 5, а также диаграммы рис. 2 видно, что в системе PbS — SnS — HCl, начиная с соотношения PbS : SnS в шихте, близком к 50 : 50 мол.%, существует серия непрерывных твердых растворов на основе тиллита $PbSnS_2$. Это подтверждается и рентгенометрическими данными. На графике (рис. 3) показана зависимость межплоскостного расстояния отражения 200 от состава соединений изоморфного ряда тиллит — герценбергит. Линейно, в соответствии с законом Вегарда, изменяется и параметр b кристаллической решетке соединений ряда тиллит — герценбергит: от $11,424 \pm 0,008$ Å для $PbSnS_2$ до $11,212 \pm 0,008$ Å для SnS.

Для интерпретации условий образования Sn-содержащих полиметаллических и касситерит-сульфидных руд интересен анализ распределения Pb и Sn между твердыми фазами и раствором. Для растворов с 0,5 н. HCl нами построены два графика (рис. 4 и 5), на которых отражено изменение концентрации Sn и Pb в зависимости от соотношения PbS : SnS в исходной шихте. Эти данные

Таблица 4

Условия постановки и результаты опытов по изучению фазовых соотношений в системе PbS — SnS — HCl при 300° С и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	Исходная навеска (0,5 г) и соотношение в ней компонентов, мол. %		рН после опыта	Концентрация в растворе после опыта, мг/л		Состав фаз
	PbS	SnS		Pb	Sn	
Раствор 0,5 н. HCl (12 мл), исходная рН 0,44, продолжительность опыта 1960 час						
23	98	2	0,48	348	54,8	Галенит
24	97	3	0,47	217	15,2	»
25	95	5	0,45	429	106,0	Галенит (сл. тиллита)
26	94	6	0,48	208	159	Галенит, тиллит ($\approx 2-3\%$)
27	92	8	0,48	348	18,3	Галенит, тиллит
28	90	10	0,47	391	60,9	» »
33	86	14	0,47	83,3	27,5	» »
34	84	16	0,48	333	29,2	» »
35	80	20	0,48	542	71,7	» »
36	75	25	0,50	792	193	Галенит, тиллит, Sn ₂ S ₃ (сл.)
37	70	30	0,50	750	196	То же
38	65	35	0,50	583	88,3	» »
39	62,5	37,5	0,50	750	129	» »
40	57,5	42,5	0,52	2232	179	Тиллит, галенит и Sn ₂ S ₃ (сл.)
29	55	45	0,49	2957	280	Тиллит, галенит (3-5%)
30	50	50	0,50	4304	70,2	Тиллит, Sn ₂ S ₃ (сл.)
31	45	55	0,49	2652	56,5	То же
41	40	60	0,51	875	233	» »
42	25	75	0,50	750	173	Тиллит (β-фаза)
73	5	95	0,55	208	260	То же
72	4	96	0,59	40	253	» »
71	2	98	0,56	40	200	» »
74	18	82	0,56	667	176	» »
75	20	80	0,55	792	215	» »
76	25	75	0,58	958	130	» »
77	45	55	0,54	3375	73,3	» »
78	50	50	0,57	4333	69,2	Тиллит, Sn ₂ S ₃
79	55	45	0,56	2917	239,2	Тиллит, Sn ₂ S ₃ , PbS
Раствор 1 н. HCl (12 мл), исходная рН 0,1, продолжительность опыта 1485 час						
94	75	25	0,24	908	214,1	Галенит, тиллит
95	62,5	37,5	0,26	918	227,08	Тиллит, галенит
96	55	45	0,25	1504	201,33	Тиллит, галенит (сл.)
97	50	50	0,28	5760	120,4	Тиллит
98	45	55	0,28	4528	120,4	»
99	40	60	0,27	1225	128,4	Тиллит (β-фаза)
100	25	75	0,23	1081	255	То же
101	20	80	0,23	913	319	» »
102	5	95	0,25	358,5	527	» »
103	2	98	0,24	133,4	597	» »

могут быть использованы для оценки растворимости галенита и тиллита в хлоридных растворах.

Рассмотрим характер изменения концентрации Pb и Sn при 300 и 400° С в хлоридных растворах системы PbS — SnS — 0,5 н. HCl. Из данных табл. 4 и 5 и рис. 4 и 5 видно, что концентрация Pb и Sn в растворах изменяется в очень широких пределах в зависимости от соотношения PbS : SnS в исходной шихте.

Таблица 5

Условия постановки и результаты опытов по изучению фазовых соотношений в системе PbS—SnS—HCl при 400° С и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	Исходная навеска (0,5 г) и соотношение в ней компонентов, мол. %		рН после опыта	Концентрация в растворе опыта, мг/л		Состав фаз
	PbS	SnS		Pb	Sn	

Раствор 0,5 н. HCl (10 мл), рН 0,44, продолжительность 714 час

01	98	2	0,55	226,8	5,14	Галенит, PbCl ₂
02	97	3	0,54	144,3	9,28	То же
03	95	5	0,50	82,5	3,92	Галенит, SnO ₂ (сл.)
04	94	6	0,48	41,2	3,61	Галенит, тиллит, SnO ₂
05	92	8	0,48	30,9	3,09	То же
06	90	10	0,48	30,9	2,89	» »
011	88	12	0,61	16,5	3,40	» »
012	86	14	0,61	8,3	3,09	» »
013	84	16	0,60	11,3	3,09	» »
014	80	20	0,60	12,4	2,58	» »
015	75	25	0,60	22,7	4,12	» »
016	70	30	0,62	8,3	2,89	» »
17	65	35	0,62	14,39	13,56	» »
18	62,5	37,5	0,59	20,6	4,64	» »
19	57,5	42,5	0,76	53,26	2,58	Тиллит, галенит, PbCl ₂
07	55	45	0,47	10,3	2,58	Тиллит, галенит, SnO ₂ (сл.)
08	50	50	0,46	10,0	3,40	Тиллит, SnO ₂ , PbS (сл.)
09	40	60	0,46	8,3	4,64	Тиллит, SnO ₂
20	25	75	0,60	8	5,88	То же
21	20	80	0,59	< 8	8,56	Тиллит, SnO ₂
93	11	89	0,52	< 10	4,3	То же
92	5	95	0,49	< 10	16,5	» »
91	4	96	0,48	Не обн.	1,9	» »
90	2	98	0,50	Не обн.	2,2	» »

Раствор 1н. HCl (10 мл), рН 0,1, продолжительность 565 час

80	98	2	0,26	3600	4,0	Галенит
81	94	6	0,31	1550	5,0	Галенит, тиллит (сл.)
82	86	14	0,23	1920	163,0	Галенит, тиллит (10%)
83	70	30	0,23	3350	36	Галенит, тиллит
84	55	45	0,31	7500	46	Тиллит, галенит (сл.)
85	50	50	0,29	6900	52	Тиллит (β-фаза)
86	45	55	0,32	5600	140	Тиллит (β-фаза), SnS ₂ (сл.)
87	25	75	0,29	2500	273	То же
88	18	82	0,28	1250	328	» »
89	5	95	0,29	700	315	» »

Любопытно, что на кривых концентрации Pb и Sn в растворе системы PbS — SnS — 0,5 н. HCl отмечается несколько экстремумов, обычно соответствующих фазовым переходам в данной системе. Так, при 300° С первый экстремум на кривых концентрации Pb и Sn в растворе появляется при соотношении PbS : SnS в шихте около 98 : 2%. Это соответствует на диаграмме T — X границе между полем существования PbS, насыщенного до предела Sn, и двухфазной

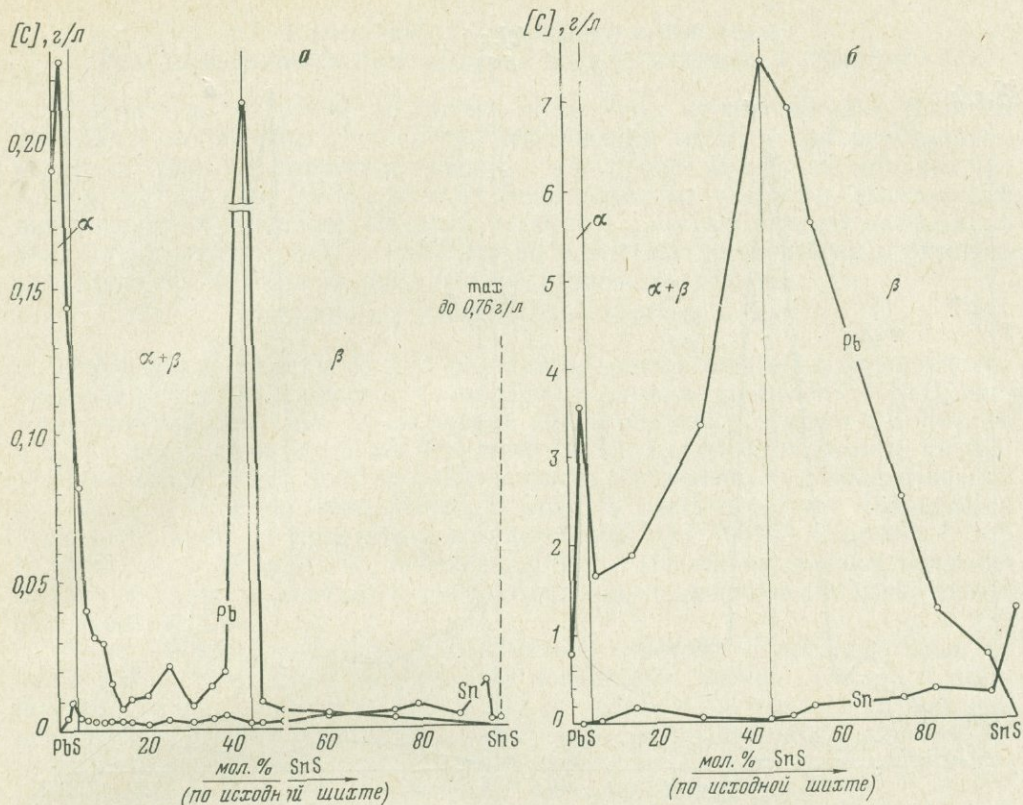


Рис. 4. График зависимости концентрации Pb и Sn в растворах HCl при 400° С от соотношения PbS : SnS в системе

а — в растворе 0,5 н. HCl; б — в 1 н. HCl

областью, в которой стабильны Sn-содержащий PbS и тиллит состава $PbSnS_2$. В пределах этой двухфазной области колебания концентрации Pb и Sn в растворах для разных составов шихты сравнительно невелики.

При соотношении PbS : SnS около 50 : 50 мол. % мы имеем дело с новым экстремальным значением концентрации Pb и Sn в растворе. В этой точке концентрация Pb резко возросла и достигла 4,3 г/л для Pb и 0,07 г/л для Sn. По существу эти цифры близки к истинным значениям растворимости мономинерального тиллита ($PbSnS_2$).

В дальнейшем содержание Pb сначала резко снижается, а концентрация Sn несколько увеличивается по мере возрастания в шихте мольной доли SnS и снижения PbS.

Аналогичная, но более сложная картина наблюдается и для изотермы 400° С (см. рис. 5). Здесь первый экстремум проявляется на кривых концентрации Pb и Sn также при соотношении PbS : SnS около 96 : 4. Его появление связано с началом кристаллизации тиллита совместно с галенитом, насыщенным до предела Sn (до 4% SnS). Иными словами, на этом отрезке кривой отражена растворимость чистого PbS и Sn-содержащего галенита. Кстати, различие растворимости чистого PbS и Sn-содержащего PbS при 300 и 400° С сравнительно невелико (0,1—0,4 г/л в 0,5 н. HCl и 0,7—3,6 г/л в 1 н. HCl соответственно).

В области совместного существования PbS и $PbSnS_2$ концентрация Pb и Sn в растворе 0,5 н. HCl сохраняется низкой (см. табл. 4). Для раствора 0,5 н. HCl она практически на порядок ниже, чем в тех же условиях при 300° С, что обусловлено кристаллизацией SnO_2 наряду с тиллитом уже начиная с 8%

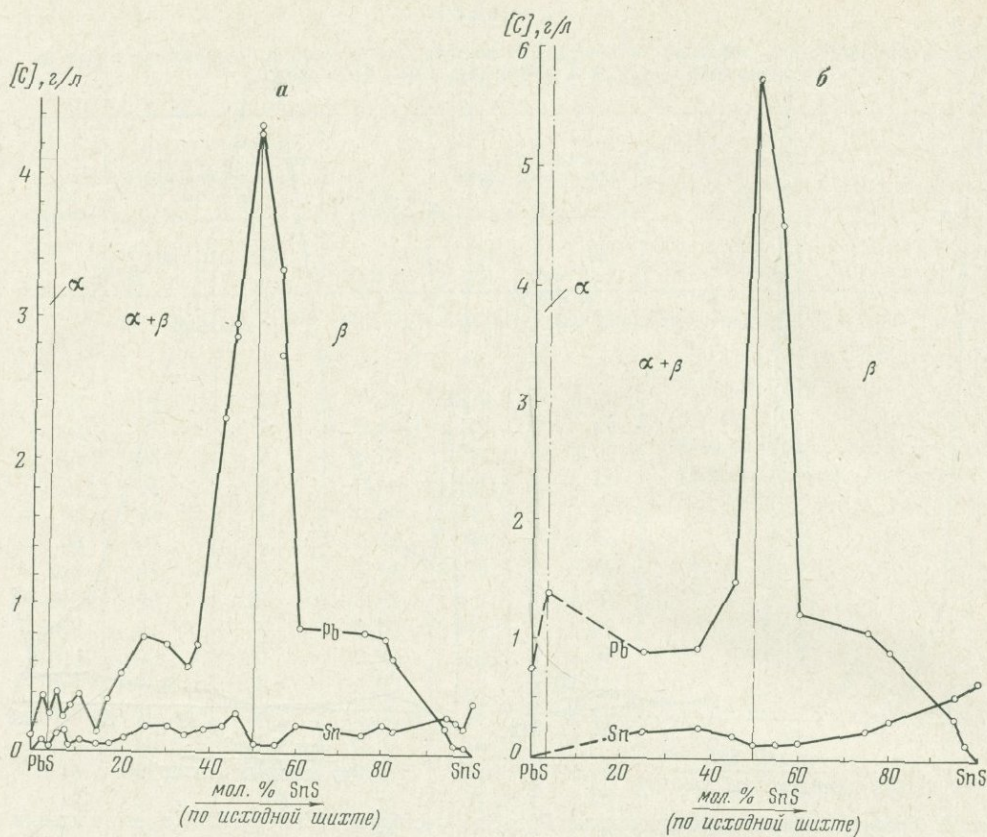


Рис. 5. График зависимости концентрации Pb и Sn в растворах HCl при 300° С от соотношения PbS : SnS в системе

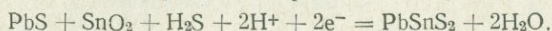
а — в растворе 0,5 н. HCl; б — в 1 н. HCl

SnS в шихте. При 400° С в растворе 0,5 н. HCl кислород, образующийся при диссоциации H_2O , играет роль своеобразного осадителя олова из раствора в виде касситерита. За счет этого количество тиллита в твердофазном продукте снижается, а избыточное количество Pb при этих параметрах выпадает во время закалки раствора в виде $PbCl_2$. При этом снижается резко и концентрация Pb в растворах, равновесных с твердыми фазами. Несмотря на упомянутые осложняющие факторы на кривой концентраций Pb и Sn все же проявляется отчетливо и второй экстремум, соответствующий границе полей существования $\alpha + \beta + SnO_2$ и $\beta + SnO_2$, т. е. и в данном случае появление экстремума на кривых концентраций компонентов в растворе связано с фазовым переходом в системе.

Использование вместо 0,5 н. HCl более концентрированной HCl (1 н. и выше) приводит к резкому увеличению концентрации Pb и Sn в растворе (см. табл. 4), так как при этом труднорастворимый SnO_2 не кристаллизуется и вместо него образуется тиллит разного состава. Зависимость концентрации Pb и Sn в растворе 1 н. HCl от соотношения PbS : SnS в исходной шихте в целом для всей системы пока еще исследована не так полно, как для раствора 0,5 н. HCl, но из табл. 4 и 5 видно, что растворимость всех сульфидных фаз в 1 н. HCl резко возросла по сравнению с растворимостью в 0,5 н. HCl.

**ИЗУЧЕНИЕ МОНОВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИЛЛИТА ИЗ КАССИТЕРИТА И ГАЛЕНИТА**

Как отмечалось ранее, во многих эндогенных месторождениях Боливии и СССР часто наблюдаются случаи образования тиллита при реакционном взаимодействии касситерита с галенитом или просто за счет касситерита при воздействии на него Pb-содержащих сероводородных растворов поздних стадий минералообразования. Не менее редко имеет место и реакция разложения тиллита на агрегат $\text{SnO}_2 + \text{PbS}$. Это побудило нас теоретически и экспериментально исследовать моновариантное равновесие реакции:



Наблюдая за кинетикой этой реакции, мы подметили, что в солянокислом растворе (0,5 н. HCl) процесс образования тиллита из смеси $\text{PbS} + \text{SnO}_2$ многоступенчатый (см. табл. 7). За первые 1,5—2 час SnO_2 реагирует с S (точнее, с H_2S) сначала с образованием берндтита (SnS_2), а затем и оттеманита (Sn_2S_3). Реакция образования SnS_2 из SnO_2 наиболее интенсивно протекает в первые 3—5 час, затем резко замедляется, и поэтому часть берндтита сохраняется нередко в конечном продукте опыта (особенно при 400°C). При 300°C SnS более легко, чем при 400°C , переходит в Sn_2S_3 . Последний, однако, медленно реагирует с PbS и нередко наряду с тиллитом сохраняется до конца опыта (см. табл. 4).

Такая многоступенчатость в образовании простых сульфидов олова из касситерита существенно препятствует полноте протекания суммарной реакции образования тиллита из PbS и SnO_2 , особенно в растворах с низкой концентрацией HCl (0,5 н. и ниже). В более концентрированных солянокислых растворах скорости этих реакций резко возрастают, и в конечном счете в 1 н. HCl из $\text{SnO}_2 + \text{PbS}$ образуется уже мономинеральный тиллит.

В связи с многоступенчатостью процесса образования тиллита из PbS и SnO_2 важно сопоставить константы равновесия суммарной и промежуточных реакций (см. табл. 7). Исходные величины для расчета K_p приведены в табл. 6. Для тиллита они получены нами впервые расчетным путем по методикам М. Х. Карапетьянца (1954) и Н. А. Ландия (1962), а также из экспериментальных данных. Точность полученных для тиллита термодинамических функций $\pm 10\%$. Во всех расчетах констант равновесия реакций принималось, что $C_p = \text{const}$. Если для реакций (1) и (3) (см. табл. 7) это допущение вполне

Таблица 6

Термодинамические величины соединений для расчета константы K_p

Соединение	$-\Delta H_{298,15}^0$, ккал/моль	$S_{298,15}^0$	$C_p^0(298,15)$, кал/моль·°	$-\Delta G_{298,15}^0$, ккал/моль	Литературный источник
SnO_2	138,82	12,50	12,57	124,26	Наумов и др. (1971)
SnS	25,46	18,36	11,77	25,00	Маракушев, Безмен (1972); Морозова и др. (1973)
Sn_2S_3	76,80	28,30	29	71,10	Там же
SnS_2	40,00	20,90	16,76	38,03	» »
PbS	23,35	21,84	11,83	22,96	» »
PbCl_2	85,90	32,50	18,4	75,08	Наумов и др. (1971)
PbSnS_2	54,21	35,40	23,60	51,93	Наши данные
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	68,32	16,71	17,99	56,69	Наумов и др. (1971)
$\text{H}_2\text{S}_{\text{ж}}$	9,50	29,00	31,50	6,66	Там же
$\text{Cl}^-_{\text{ж}}$	39,95	13,50	-32,60	31,37	» »
S_2r	-30,84	54,51	7,76	-19,12	» »

Таблица 7
Зависимость констант реакций от температуры

№ п/п	Реакция	$K_p(T, ^\circ\text{K})$									
		298	373	473	573	673	773	873	973	1073	1173
1	$\text{SnO}_2 + \text{PbS} +$ $+ \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}^+ +$ $+ 2\text{e}^- = \text{PbSnS}_2 +$ $+ 2\text{H}_2\text{O}$	8,38	5,56	3,24	1,77	0,75	0	-0,55	-1,00	-1,34	-1,60
2	$\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} =$ $= \text{SnS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	10,14	7,23	4,57	2,65	1,17	-0,02	-1,04	-1,89	-2,63	-3,25
3	$\text{SnS} + \text{PbS} = \text{PbSnS}_2$	2,91	2,11	1,44	1,01	0,70	0,47	0,30	0,16	0,05	-0,05
4	$\text{PbSnS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} +$ $+ 2\text{Cl}^- + 2\text{e}^- =$ $= \text{PbCl}_2 + \text{SnO}_2 +$ $+ 2\text{H}_2\text{S}$	-11,28	-6,78	-1,93	2,02	5,36	8,27				
5	$\text{SnS}_2 + \text{PbS} +$ $+ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- =$ $= \text{PbSnS}_2 + \text{H}_2\text{S}$	-1,76	-1,67	-1,33	-0,88	-0,42	0,04	0,48	0,89	1,28	1,65
6	$0,5\text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{PbS} +$ $+ \text{H}^+ + \text{e}^- =$ $= \text{PbSnS}_2 + 0,5\text{H}_2\text{S}$	-2,38	-1,89	-1,36	-0,90	-0,51	-0,16	0,15	0,43	0,69	0,92
7	$\text{SnS}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- =$ $= 0,5\text{Sn}_2\text{S}_3 + 0,5\text{H}_2\text{S}$	0,62	0,22	0,03	0,02	0,09	0,20	0,33	0,46	0,59	0,73
8	$0,5\text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{H}^+ +$ $+ \text{e}^- = \text{SnS} +$ $+ 0,5\text{H}_2\text{S}$	-5,29	-4,00	-2,80	-1,91	-1,21	-0,65	-0,14	0,27	0,65	0,97
9	$\text{PbS} + 2\text{H}^+ +$ $+ 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2 +$ $+ \text{H}_2\text{S}$	-2,90	-1,22	+1,31	3,79	6,11	8,27	-	-	-	-

удовлетворительное, так как C_p здесь мала, а ΔH_p^0 велика, то для всех остальных реакций и особенно для реакции (7) величина C_p существенно влияет на общий ход кривых равновесия.

Расчет K_p для различных температур проведен по уравнению Вант-Гоффа:

$$\lg K_{p(T)} = \frac{\Delta H_{p(298)}^0}{2,303} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[\frac{1}{2,303} \left(\frac{298}{T} - 1 \right) - \lg \frac{298}{T} \right] + \lg K_{p(298)}^0.$$

Зная экспериментально определенную температуру плавления тиллита (Некрасов и др., 1974), равную 1109°K , мы по уравнению Вант-Гоффа определили $\Delta C_{p(298)}^0$ реакции. Эта величина оказалась небольшой, и ею при дальнейших расчетах константы равновесия ($K_{p(T)}$) реакции образования тиллита можно пренебречь. Результаты расчета константы K_p суммарной реакции образования тиллита из SnO_2 и PbS , а также промежуточных реакций с учетом упомянутой выше многоступенчатости преобразования SnO_2 в SnS и тиллит через SnS_2 и Sn_2S_3 приведены в табл. 7. По данным этой таблицы построен график рис. 6.

Из рис. 6 следует, что суммарная реакция образования тиллита из $\text{SnO}_2 + \text{PbS}$ в сероводородных кислых растворах (0,5 — 1 н. HCl) реализуется лишь при температуре ниже 500°C . Это хорошо согласуется и с нашими экспериментальными данными, из которых следует, что при $t > 500^\circ\text{C}$ тиллит по этой реакции не кристаллизуется даже при 2 н. HCl (см. табл. 1), а вместо него устойчивы фазы SnO_2 и PbS . Этот же график позволяет оценить температурные условия протекания промежуточных реакций образования простых сульфидов олова при воздействии кислых сероводородных растворов на касситерит, а также условия возникновения PbCl_2 в виде стабильной фазы в высокосернистых растворах.

Наиболее важными физико-химическими параметрами рудообразования являются t , a_{S_2} и рН среды. Для количественной оценки этих величин при образовании тиллита мы провели несколько серий опытов по изучению моновариантного равновесия реакции (1). Моновариантное равновесие касситерит + галенит = тиллит изучено нами для двух изотермических сечений (300 и 400° С). Величина рН задавалась HCl разной концентрации, а a_{S_2} оценивали с помощью сульфидных буферов и индикаторов.

Условия постановки опытов по изучению этого моновариантного равновесия приведены в табл. 8 и 9, а результаты представлены на графиках рис. 7 и 8. Из них следует, что при 400° С реакция образования тиллита из $SnO_2 + PbS$ может протекать только в растворе 0,65 — 0,75 н. HCl. При концентрации 0,5 н. HCl стабильны касситерит и галенит. При 300° С линия моновариантного равновесия реакции (1) незначительно смещается в сторону увеличения рН и снижения a_{S_2} в растворах.

Благодаря использованию сульфидных буферов Co, Ni, Fe удалось оценить a_{S_2} данной реакции. Так, установлено, что при 400° С линия моновариантного равновесия находится в полях устойчивости FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , Ni_3S_4 , SnS_2 и ас-

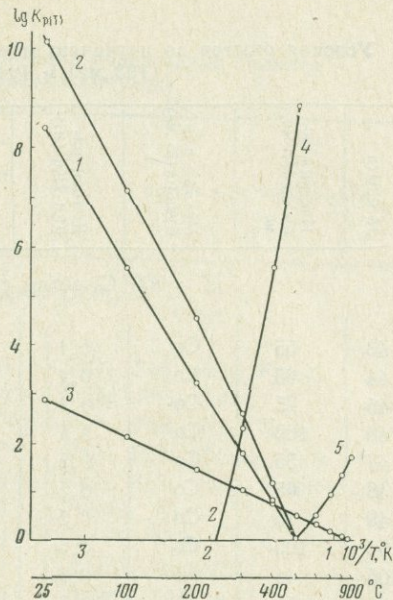


Рис. 6. Зависимость констант равновесия (K_p) реакций (см. табл. 7) от температуры

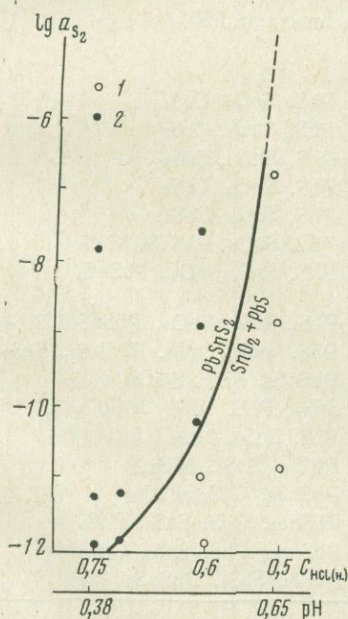


Рис. 7. График зависимости положения линии моновариантного равновесия реакции образования тиллита из касситерита и галенита от a_{S_2} и рН растворов при 300° С

1 — опыты с $PbS + SnO_2$; 2 — опыты с тиллитом

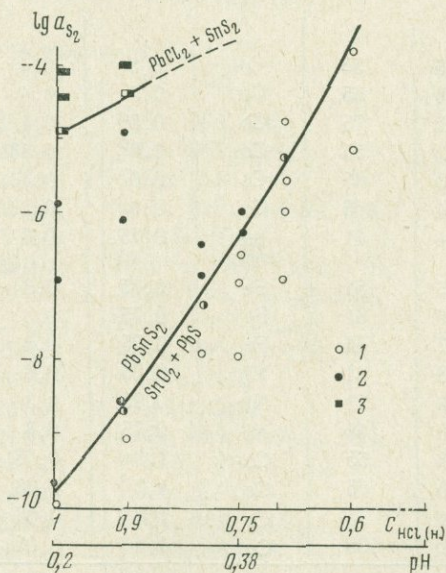


Рис. 8. График зависимости положения линии моновариантного равновесия реакции образования тиллита из касситерита и галенита от a_{S_2} и рН раствора при 400° С

1 — опыты с $PbS + SnO_2$; 2 — опыты с тиллитом; 3 — опыты с $PbCl_2$

Таблица 8

Условия опытов по изучению мочовариантной реакции образования тиллита из SnO_2 (193 мг) и PbS (307 мг) в автоклавах из ВТ-8

№ опыта	Навеска се- ры в системе, мг	Металл для буфера (25 мг)	Концентра- ция HCl (н.)	рН раствора		Состав фаз
				до опыта	после опыта	

$T = 300^\circ \text{C}$, объем раствора 12 мл, длительность 1960 час

43	55	Co	0,1	1,1	1,18	PbS , SnO_2 , CoS_2
44	65	Co	0,1	1,1	1,18	PbS , SnO_2 , CoS_2
45	75	Co	0,1	1,1	1,17	PbS , SnO_2 , CoS_2
46	106	Co	0,1	1,1	1,16	PbS , SnO_2 , CoS_2
47	55	Co	0,5	0,4	0,55	PbS , SnO_2 , SnS_2 , CoS_2
48	65	Co	0,5	0,4	0,60	PbS , SnO_2 , SnS_2 , CoS_2
49	75	Co	0,5	0,4	0,51	PbS , SnO_2 , SnS_2 , CoS_2
50	105	Co	0,5	0,4	0,53	PbS , SnO_2 , SnS_2 , CoS_2
105	41	Ni	0,6	0,33	0,34	PbSnS_2 , PbS , SnO_2 , Ni_3S_4
106	55	Fe	0,6	0,33	0,38	PbSnS_2 , Sn_2S_3 , FeS_2
107	65	Fe	0,6	0,33	0,38	PbSnS_2 , Sn_2S_3 , Fe_3O_4 , PbSO_4
108	75	Fe	0,6	0,33	0,39	PbSnS_2 , SnS_2 , Fe_3O_4 , PbSO_4
51	55	Co	1,0	0,08	0,23	PbSnS_2 , SnS_2 , TiO_2
52	65	Co	1,0	0,08	0,23	PbSnS_2 , CoS_2 , TiO_2
53	75	Co	1,0	0,08	0,22	PbSnS_2 , TiO_2
54	105	Co	1,0	0,08	0,24	PbSnS_2 , TiO_2

$T = 400^\circ \text{C}$, объем раствора 10 мл, длительность 650 час

55	55	Co	0,5	0,4	0,41	PbS , SnO_2 , CoS_2
56	65	Co	0,5	0,4	0,42	PbS , SnO_2 , CoS_2
57	75	Co	0,5	0,4	0,49	PbS , SnO_2 , CoS_2
112	55	Co	0,6	0,33	0,36	PbS , SnO_2 , CoS_2
113	65	Co	0,6	0,33	0,38	PbS , SnO_2 , CoS_2
114	105	Co	0,6	0,33	0,40	PbS , SnO_2 , PbSnS_2 , CoS_2
64	41	Без буфера	0,75	0,3	0,30	PbS , SnS , SnO_2 , PbSnS_2
65	51	Fe	0,75	0,3	0,35	PbS , SnS_2 , SnO_2 , PbSnS_2 , FeS_2
66	61	Fe	0,75	0,3	0,37	PbS , SnS_2 , SnO_2 , PbSnS_2 , FeS_2
67	71	Fe	0,75	0,3	0,28	PbSnS_2 , PbS , Fe_3O_4
68	91	Ni	0,75	0,3	0,32	SnS_2 , PbS , NiS_2
69	111	Ni	0,75	0,3	0,28	PbS , SnS_2 , NiS_2
70	141	Ni	0,75	0,3	0,37	PbCl_2 , SnS_2 , NiS_2
59	55	Co	1,0	0,08	0,19	PbSnS_2 , CoS_2 , TiO_2
60	65	Co	1,0	0,08	0,19	PbSnS_2 , PbS , SnS_2 , CoS_2
61	75	Co	1,0	0,08	0,17	PbSnS_2 , PbS , SnS_2 , CoS_2
62	105	Co	1,0	0,08	0,14	PbCl_2 , SnS_2 , PbSnS_2

социации $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{PbS}$. При 300°C эта линия пересекает, кроме того, поле устойчивости Sn_2S_3 . Положения линий равновесия буферов типа $\text{Ni}_3\text{S}_4 - \text{NiS}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{PbS} = \text{FeS}_2 + \text{PbSO}_4$, $\text{Sn}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$, а также $\text{FeS}_2 - \text{Fe}_{1-x}\text{S}$ хорошо известны, что дает возможность интерполировать положение линии равновесия исследуемой реакции (1), задавая в систему различное количество S° (см. табл. 8).

Таблица 9

Условия опытов по изучению моновариантной реакции образования тиллита из $\text{SnO}_2 + \text{PbS}$ с буферами (в золотых ампулах)

№ опыта	Раствор		Исходные вещества, мг			С ромб., мг	Буфер, мг	Состав фаз после опыта
	н.	мл	SnO_2	PbS	PbSnS_2			

300° С, продолжительность опытов 1150 час

115	0,5	0,3	19	30	—	—	20 (Fe)	SnO_2 , PbS, FeS_2 , Fe_{1-x}S
116	0,5	0,3	—	—	50	1,5	20 (Co)	SnO_2 , PbS, CoS_2
117	0,5	0,43	9	15	25	1,5	20,5 (Ni)	SnO_2 , PbS, NiS_2 , Ni_3S_4
118	0,5	0,3	9	15	25	4,5	24,5 (Fe)	SnO_2 , PbS, PbSnS_2 , FeS_2
119	0,6	0,3	10	15	25	—	20 (Fe)	SnO_2 , PbS, Sn_2S_3 , PbSnS_2
120	0,6	0,4	19	34	—	1,5	20 (Ni)	PbSnS_2 , Ni_3S_4
121	0,6	0,35	19	34	—	3,0	20 (Ni)	PbSnS_2 , NiS_2
122	0,6	0,35	10	15	25	4,5	20 (Ni)	PbSnS_2 , Sn_2S_3 , NiS_2
123	0,6	0,3	19	34	—	3,0	20 (Fe)	PbSnS_2 , PbS, SnO_2 , FeS_2
124	0,6	0,3	19,7	34	—	4,5	20 (Fe)	PbSnS_2 , Fe_3O_4 , PbSO_4
125	0,6	0,4	10	15	25	3,0	20 (Co)	PbSnS_2 , CoS_2 , Sn_2S_3
126	0,6	0,35	10	15	25	4,5	20 (Co)	PbSnS_2 , PbCl_2 , CoS_2
127	0,6	0,35	20	30	—	6,0	20 (Co)	PbCl_2 , SnS_2 , CoS_2
128	0,7	0,4	10	15	25	—	20 (Ni)	PbSnS_2 , SnO_2 , PbS, Ni_3S_4
129	0,7	0,4	10	15	25	1,5	20 (Ni)	PbSnS_2 , NiS_2
130	0,75	0,4	10	15	25	1,5	20 (Ni)	PbSnS_2 , NiS_2
131	0,75	0,4	20	30	—	3,0	20 (Fe)	PbCl_2 , SnS_2 , Fe_3O_4 , PbSO_4
132	0,75	0,3	10	15	25	4,5	20 (Fe)	PbCl_2 , SnS_2 , FeS_2

400° С, продолжительность опытов 640 час

133	0,70	0,25	12	22	25	1	25 (Fe)	SnO_2 , PbS, FeS_2
134	0,70	0,25	9	20	24	3	25 (Fe)	SnO_2 , PbS, FeS_2
135	0,70	0,25	19	31	—	3	25 (Ni)	SnO_2 , PbS, NiS_2
136	0,70	0,25	21	30	—	4,5	25 (Ni)	SnO_2 , PbS, PbSnS_2 , NiS_2
137	0,70	0,25	21	30	—	6,0	25 (Ni)	PbSnS_2 , NiS_2
138	0,60	0,25	20	32	—	6,5	25 (Pt)	PbSnS_2 , PbS, SnO_2 , PtS
139	0,75	0,18	12	15	25	—	25 (Fe)	SnO_2 , PbS, Fe_{1-x}S , FeS_2
140	0,75	0,18	22	28	—	1,5	25 (Ni)	SnO_2 , PbS, Ni_{1-x}S
141	0,75	0,18	21	34	—	3,0	25 (Ni)	SnO_2 , PbS, PbSnS_2 , NiS_2
142	0,75	0,18	20	30	—	6,0	25 (Ni)	PbSnS_2 , NiS_2
143	0,75	0,18	20	30	—	6,0	25 (Co)	PbSnS_2 , CoS_2
144	0,80	0,14	20	30	—	1,5	27 (Ni)	SnO_2 , PbS, PbSnS_2 , NiS_2
145	0,80	0,18	12	16	24	3,0	25 (Ni)	PbSnS_2 , NiS_2
146	0,80	0,16	8	12	27	6,0	24 (Pt)	PbSnS_2 , PtS
147	0,90	0,18	20	32	—	—	24 (Co)	SnO_2 , PbS, Co_3S_4
148	0,90	0,16	20	32	—	1,5	20 (Ni)	PbSnS_2 , Ni_{1-x}S
149	0,90	0,22	12	17	27	1,5	20 (Co)	PbSnS_2 , Co_3O_4 , CoS_2
150	0,90	0,22	12	15	25	6,0	25 (Co)	PbCl_2 , SnS_2 , PbSnS_2
151	0,90	0,25	12	15	26	9,0	25 (Co)	PbCl_2 , SnS_2 , PbSnS_2
152	1,0	0,44	18	32	—	—	20 (Ni)	SnO_2 , PbS, Ni_{1-x}S
153	1,0	0,44	12	17	24	1,0	25 (Ni)	PbSnS_2 , Ni_{1-x}S
154	1,0	0,44	10	16	—	4,5	22 (Co)	PbSnS_2 , PbCl_2 , SnS_2
155	1,0	0,44	12	15	—	8	25 (Co)	PbCl_2 , SnS_2 , CoS_2



Рис. 9. Прожилки карбоната с тиллитом пересекают пиритовые руды (месторождение Оруро, Боливия). Увел. 65

Полученные данные свидетельствуют о возможности образования тиллита за счет касситеритовых руд лишь в сугубо специфических условиях: в довольно кислых растворах при относительно высокой a_{S_2} . Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с геологическими наблюдениями. Так, ни в одном из имеющихся в нашем распоряжении образцов сульфидных руд с тиллитом из месторождений Боливии (Потоси, Оруро и Ляллагуа) и Северо-Востока СССР (Эге-Хая, Улахан-Эгелях, Депутатское и Бургавли) не установлена ассоциация $PbSnS_2 + Fe_{1-x}S$. В то же время парагенезисы тиллит + пирит, тиллит + галенит + касситерит и тиллит + сфалерит + галенит распространены повсеместно (рис. 9).

ВЫВОДЫ

1. Для синтеза тиллита в условиях, близких к природным, наиболее благоприятны хлоридные сероводородные растворы и температура $300^\circ C$ и ниже.

2. Фазовые соотношения в системе $PbS - SnS - HCl$ в значительной степени определяются концентрацией HCl (при заданной t). Так, в растворе 0,5 н. HCl при $300^\circ C$, кроме PbS и серии непрерывных твердых растворов на основе тиллита, стабилен Sn_2S_3 (оттеманит), который в растворах 1 н. HCl не образуется. Точно так же при $400^\circ C$ в растворе 0,5 н. HCl , кроме PbS и твердых растворов на основе тиллита, стабилен SnO_2 . В растворе 1 н. HCl касситерит уже на кристаллизуется.

3. Однозначно доказано существование серии непрерывных твердых растворов, конечными членами которой являются тиллит $PbSnS_2$ и герценбергит SnS . Определены пределы растворимости SnS в PbS при 300 и $400^\circ C$: 2—2,5 и 3—3,5% соответственно. Это является причиной повышенной оловоносности галенита многих полиметаллических и касситерит-сульфидных месторождений Тихоокеанского рудного пояса.

4. Впервые оценена концентрация Pb и Sn в растворах 0,5 — 1 н. HCl , равновесных с твердыми фазами системы, и показана их зависимость от соотношения $PbS : SnS$ в исходной шихте. Появление экстремальных значений концентраций Pb и Sn на этих кривых всегда связано с фазовыми переходами в про-

дуктах синтеза, что впервые отмечалось Р. А. Некрасовой для системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$. Оценена растворимость тиллита, галенита и герценбергита в 0,5—1 н. HCl .

5. В природных условиях тиллит может образоваться непосредственно из растворов или путем регенерации касситерита под воздействием кислых Pb -содержащих растворов с высокой активностью a_{S_2} . В связи с тем, что положение линии моновариантного равновесия реакции образования тиллита за счет $\text{SnO}_2 + \text{PbS}$ при снижении t смещается в область увеличения pH и уменьшения a_{S_2} , формирование тиллита по касситеритовым рудам возможно только в низкотемпературных условиях (при $t = 300^\circ \text{C}$). Разложение тиллита на агрегат $\text{SnO}_2 + \text{PbS}$ могло происходить в позднюю карбонатную стадию под воздействием растворов повышенной щелочности.

Исследование псевдобинарной системы $\text{PbS} - \text{SnS} - \text{HCl}$ и реакции образования тиллита из $\text{SnO}_2 + \text{PbS}$ позволяет на количественной основе уточнить один из интересных и важных аспектов генезиса касситерит-сульфидных месторождений.

Пользуемся случаем поблагодарить В. Н. Доронина и В. И. Тихомирову за содействие в выполнении анализов галенита и тиллита, а также Л. И. Красного за предоставленные в наше распоряжение ценные образцы руд с тиллитом из месторождений Боливии.

Литература

- Карепетьянц М. Х. О приближенных методах расчета энтропии.— Труды Химико-тех. ин-та, 1954, вып. 18.
- Кузнецов В. Г., Ли Чи Фа. Рентгенографическое исследование системы $\text{SnS}-\text{PbS}$.— Ж. неорг. хим., 1964, 9, вып. 5.
- Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Изд-во АН Груз. ССР, 1962.
- Маракушев А. А., Безмен Н. И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. «Наука», 1972.
- Морозов И. С., Ли Чи Фа. Взаимная система $\text{SnCl}_2 + \text{PbS} = \text{SnS} + \text{PbCl}_2$.— Ж. неорг. хим., 1963, 8, вып. 7.
- Морозова М. И., Столярова Т. Н., Некрасов И. Я. Теплота образования простых сульфидов олова.— Ж. физ. хим., 1973, № 11.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. Атомиздат, 1971.
- Некрасов И. Я., Сипавина Л. В. Фазовые соотношения в системе $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ при $300-500^\circ \text{C}$.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1974.
- Некрасов И. Я., Кулаков М. П., Соколовская Ж. Н. Субсолидусные фазовые отношения в системе $\text{PbS} - \text{SnS}$.— Геохимия, 1974, № 1.
- Некрасов И. Я., Сипавина Л. В., Курьянов В. Н. Гидротермальный синтез простых сульфидов олова.— Докл. АН СССР, 1971, 200, № 4.
- Chung L. L., Brice W. R. The herzenbergite-teallite series.— Miner. Mag., 1971, 38, № 2.
- Hoffman G. Die Struktur von Zinnsulfur SnS und Teallit PbSnS_2 .— Z. Krist., 1935, 92-A.
- Krebs H., Lander D. Über Struktur und Eigenschaften der Mischkristallsysteme zwischen Halbleitenden Chalkogeniden der vierten Hauptgruppe 2.— Z. anorg. allgem. Chem., 1964, 37, № 1.
- Stemprock M., Moh G. Phase relations in the $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{S}$ system at 630°C .— Vestn. ustred. ustav geol., 1969, 44, № 6.

**ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА H_2O
НА ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В СИСТЕМЕ $La_2O_3 - SiO_2 - V_2O_5 - H_2O$**

В ранней работе (Некрасова, Некрасов, 1972) было показано, что в гидротермальной системе $La_2O_3 - SiO_2 - V_2O_5 - H_2O$ при изученных параметрах ($500^\circ C$ и 1000 атм) фазовый состав системы определяется соотношением масс компонентов шихты — La_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 при постоянной массе воды. Общая масса шихты ($m_k = m_{La_2O_3} + m_{SiO_2} + m_{V_2O_5}$) сохранялась постоянной, в то время как массы отдельных компонентов изменялись от 0 до k . Это условие означало, что соотношение $m_{H_2O} : m_k$ также сохранялось постоянным (оно было равно 11,4), следовательно, фазовое состояние системы зависело только от изменения масс компонентов шихты. Чтобы установить влияние относительного количества четвертого компонента — H_2O , была изучена система $La_2O_3 - SiO_2 - V_2O_5 - H_2O$ при ином соотношении $m_{H_2O} : m_k$.

Опыты проводили в автоклавах объемом 15 см^3 , количество заливаемой воды (бидистиллят) $7,95 \text{ см}^3$, вес шихты 100 мг , отсюда соотношение $m_{H_2O} : m_k = 79,5$. Snаряжение автоклава осуществлялось методом подвешенной шихты. Подробно методика эксперимента охарактеризована в работе Р. А. Некрасовой, И. Я. Некрасова (1972). Время достижения равновесий в системе $La_2O_3 - SiO_2 - V_2O_5 - H_2O$ изучено ранее (Nekrasova, Nekrasov, 1972).

В связи с небольшим общим количеством шихты особое внимание уделено выяснению равномерности механических смесей $La_2O_3 + SiO_2$.

В табл. 1 приведены данные анализов различных смесей, использовавшихся в эксперименте.

Кремнекислоту определяли спектрофотометрически, лантан — объемным методом с трилоном-Б (Телешова, 1972). Авторы благодарны Р. Л. Телешовой за постановку методики определения La_2O_3 и SiO_2 при их совместном содержании. Анализы выполнены Т. К. Лебедевой.

Сопряженные определения весового содержания окислов делали из одной навески смеси. Параллельные навески каждой смеси отбирали без предварительного квартования, следовательно, расхождения в параллельных определениях должны отражать степень неоднородности шихты. Навески смесей для анализа составляли $6-30 \text{ мг}$, что вполне сопоставимо с навесками, использованными в экспериментах.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что отклонения в составе смеси не превышают ошибки аналитического метода и даже возрастание на порядок относительной ошибки в определении содержания малокремнеземистых смесей не оказывает заметного влияния на конечный результат. Максимальное отличие в составе различных порций смеси $0,5 \text{ мол. \%}$. Это убеждает в том, что в нашем случае можно отказаться от сложных в изготовлении гелевых смесей и пользоваться механическими смесями $La_2O_3 + SiO_2$.

Навеску смеси $La_2O_3 + SiO_2$ помещали в контейнер, который подвешивали к обтюратору затвора автоклава, куда заливали и воду. В эксперименте использовали борную кислоту марки ос. ч. 5/4 и свежепрокипяченную для удаления растворенных газов и защищенную от атмосферного CO_2 натронной известью воду (бидистиллят).

Для приготовления смесей использовали La_2O_3 1 сорта (содержание основного вещества $99,98 \%$) и SiO_2 марки ч.д.а.

Таблица 1
 Результаты химических анализов смесей $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, приготовленных механическим путем

№ смеси	Содержание окислов, вес. %		Сумма, вес. %	Ошибка аналитического метода, относ. %	Ошибка препаративного метода, вес. %		Относительная ошибка препаративного метода, %		Мольное содержание окислов в смеси, %		Средний состав смеси, мол. %		Неравномерность, мол. %
	La_2O_3	SiO_2			La_2O_3	SiO_2	La_2O_3	SiO_2	La_2O_3	SiO_2	La_2O_3	SiO_2	
4	70,32 70,37	29,72 29,62	100,04 99,99	+0,04 -0,01	$\pm 0,025$	$\pm 0,050$	0,0035	0,17	30,38 30,46	69,62 69,54	30,42	69,58	$\pm 0,04$
7	77,54 76,24	23,94 24,22	101,48 100,46	+1,46 +0,46	$\pm 0,650$	$\pm 0,140$	0,84	0,58	37,39 36,73	62,61 63,27	37,06	62,94	$\pm 0,34$
1	79,64 79,66	20,89 20,37	100,53 100,03	+0,53 +0,03	$\pm 0,010$	$\pm 0,260$	0,012	1,26	41,28 41,90	58,72 58,10	41,59	58,41	$\pm 0,31$
9	84,08 83,81	15,17 15,75	99,25 99,56	-0,75 -0,44	$\pm 0,135$	$\pm 0,290$	0,16	1,87	50,55 49,53	49,45 50,47	50,04	49,96	$\pm 0,51$
11	93,27 92,54	6,853 7,086	100,12 99,62	+0,12 -0,38	$\pm 0,365$	$\pm 0,166$	0,39	2,38	71,51 70,66	28,49 29,34	71,14	28,86	$\pm 0,42$
Средняя ошибка, %				$\pm 0,42$	$\pm 0,54$	$\pm 0,18$	$\pm 0,28$					$\pm 0,324$	

После проведения опытов автоклава помещали в проточную воду таким образом, чтобы уровень воды не достигал края автоклава во избежание попадания закалочной воды в резьбу затвора и внутрь автоклава при открытии. Контейнер с шихтой просушивали при 110° С и взвешивали, а в растворе из автоклава анализировали V_2O_5 и SiO_2 . После взвешивания содержимое контейнера исследовали рентгенографически. Результаты приведены в табл. 2. Специально синтезированные чистые фазы проанализированы химически (табл. 3).

Анализ результатов показал, что при выбранном соотношении вода—шихта в системе остаются стабильными все ранее изученные (Некрасова, Некрасов, 1972) фазы: $\text{La}(\text{OH})_3$, LaBO_3 , $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, SiO_2 . Однако диаграмма состав шихты — фазовые соотношения претерпевает заметные изменения по сравнению с аналогичной диаграммой для сечения с меньшим содержанием воды (см. рисунок, а, б). Эти изменения — их можно назвать «эффектом разбавления системы» — носят двоякий характер. Первое, что привлекает внимание, — сдвиг всех фазовых границ в сторону более растворимых компонентов (SiO_2 и V_2O_5), что, в свою очередь, сопровождается сокращением полей устойчивости фаз, более богатых этими компонентами, с последовательным их исчезновением (в данном сечении исчезла избыточная фаза H_3BO_3). Наоборот, фазы с низким содержанием V_2O_5 и SiO_2 устойчивы в более широких пределах концентрации компонентов в системе. Такие сдвиги означают значительный отрыв полей устойчивости фаз от их фигуративных точек на диаграмме, как это произошло с полем устойчивости стилуэллита ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$). Это означает, что в заданном количестве воды равновесие этой фазы с раствором осуществляется при соотношении компонентов, значительно отличающемся от стехиометрических. Вблизи фигуративной точки стилуэллита устойчивы фазы боросиликат-Х ($2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{V}_2\text{O}_5$) и силикат-2 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); следовательно, в случае задания стехиометрических соотношений могло показаться, что стилуэллит при данной температуре неустойчив, если бы случайно было выбрано количество воды, близкое к описываемому.

Вторая особенность диаграммы (см. рисунок, б) менее заметна, но представляется не менее важной. Речь идет об общем расширении зоны мономинеральных полей устойчивости. Естественно предположить, что при сохранении той же тенденции с дальнейшим увеличением количества воды исчезнет поле избыточного α -кристобалита и всю часть диаграммы вправо от фигуративных точек стилуэллита и силиката-2 будут занимать однофазные поля, в то время как границы трехфазных и двухфазных полей с избыточным La_2O_3 в пределах точности эксперимента сохраняют свое положение на обеих сравниваемых диаграммах.

Названные особенности эффекта разбавления, касающиеся твердых фаз, находятся в непосредственной зависимости от поведения жидкой фазы — равновесного флюида. Приведенные в табл. 2 значения концентраций V_2O_5 в равновесных растворах свидетельствуют о сохранении закономерности их поведения, установленной для первого сечения по воде. При содержании La_2O_3 больше 50 мол. % (принимая за 100% $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$) V_2O_5 и SiO_2 в растворах практически отсутствуют. С повышением относительного количества SiO_2 и V_2O_5 постепенно нарастают концентрации вначале V_2O_5 , а затем (при соотношении $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 < 1 : 2$) и SiO_2 . Таким образом, сохранение положения границ двухфазных и трехфазных полей отражает высаживающее влияние La_2O_3 на V_2O_5 и SiO_2 при определенном избытке осадителя относительно этих компонентов и независимо от количества воды в системе. Следовательно, роль растворителя вода приобретает лишь тогда, когда в системе содержится не более половины (по сравнению с другими окислами) молекул La_2O_3 . По мере уменьшения содержания La_2O_3 в раствор постепенно переходит V_2O_5 . И только тогда, когда количество молекул La_2O_3 становится вдвое меньшим, чем количество молекул SiO_2 , в раствор начинает переходить и кремнекислота. При содержании в системе La_2O_3 в количестве, большем половины числа молекул

Таблица 2

Условия проведения и результаты экспериментов в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ($T = 500^\circ \text{C}$, $P = 1000$ атм, $m_k = 100$ мг, $m_{\text{H}_2\text{O}} = 7950$ мг)

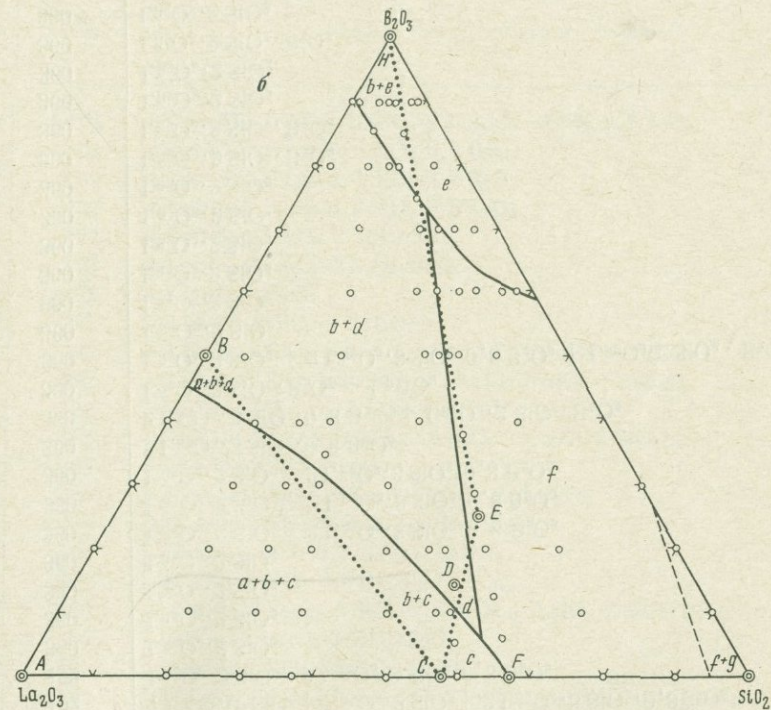
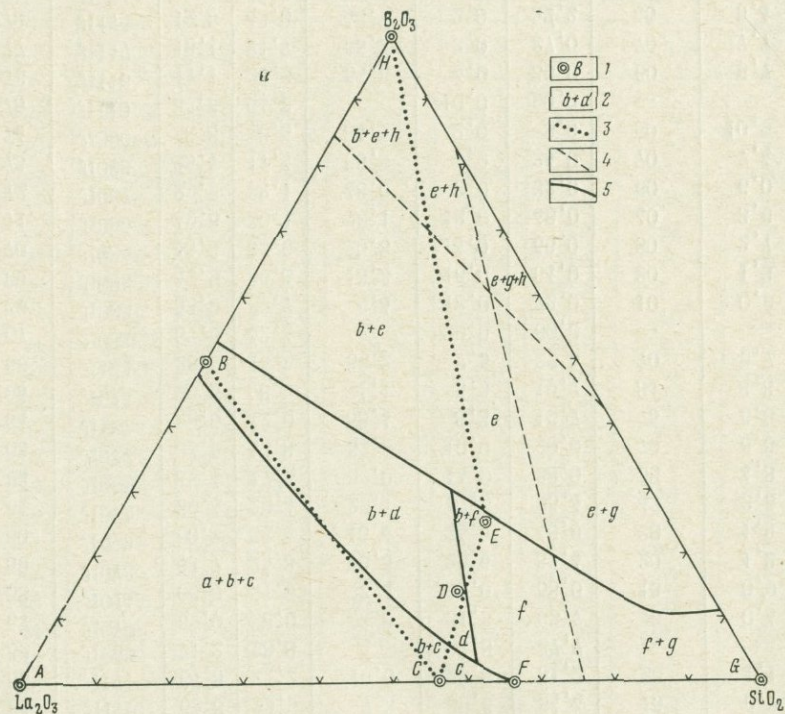
№ пп	№ опыта	Навеска окислов, вес. %			Мольное содержание, %			B_2O_3 в растворе, мг/мл	Продолжительность, час	Фазовый состав продуктов реакции
		La_2O_3	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3	SiO_2	B_2O_3			
1	Л33	94,4	—	5,1	80	—	20	0,0	197	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3$
2	Л34	91,6	—	8,4	70	—	30	0,0	197	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3$
3	Л35	87,5	—	12,5	60	—	40	0,0	197	$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{LaBO}_3$
4	Л36	82,5	—	17,6	50	—	50	0,2	197	LaBO_3
5	Л37	75,5	—	24,3	40	—	60	1,2	197	LaBO_3
6	Л38	66,7	—	33,3	30	—	70	2,4	197	LaBO_3
7	Л39	53,9	—	46,1	20	—	80	4,5	197	LaBO_3
8	Л40	34,2	—	65,8	10	—	90	7,4	197	LaBO_3
9	Л20	95,6	4,4	—	80	20	—	—	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2$
10	Л21	92,5	4,3	2,8	72	18	10	0,0	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3$
11	Л22	89,9	4,2	6,0	64	16	20	0,0	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3$
12	Л23	86,1	4,0	9,9	56	14	30	0,0	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3$
13	Л24	81,7	3,8	14,5	48	12	40	0,4	192	$\text{LaBO}_3 + 2 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 0,8 \text{B}_2\text{O}_3$
14	Л45	79,5	1,6	18,9	45	5	50	1,7	192	$\text{LaBO}_3 + 2 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 0,8 \text{B}_2\text{O}_3$
15	Л031	54,1	2,5	43,4	20,0	5,0	75	4,2	192	$\text{LaBO}_3 + 2 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 0,8 \text{B}_2\text{O}_3$
16	Л048	50,3	1,0	48,2	18,0	2,0	80	5,7	192	$\text{LaBO}_3 + 2 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 0,8 \text{B}_2\text{O}_3$
17	Л049	31,7	0,6	67,7	9,0	1,0	90	8,0	192	$\text{LaBO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
18	Л009	92,7	7,3	—	70,0	30,0	—	—	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2$
19	Л002	86,6	6,8	6,6	56,0	24,0	20	0,0	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3$
20	Л003	82,7	6,5	10,8	49,0	21,0	30	0,0	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3$
21	Л004	77,9	6,2	15,9	42,0	18,0	40	0,6	192	$\text{LaBO}_3 + 2 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 0,8 \text{B}_2\text{O}_3$
22	Л010	90,0	10,0	—	62,5	37,5	—	—	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2$
23	Л011	87,1	9,6	3,3	56,2	33,8	10	0,0	192	$\text{La}(\text{OH})_3 + 7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3$
24	Л012	83,6	9,3	7,1	50,0	30,0	20	0,0	192	$7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3$
25	Л013	79,6	8,8	11,6	43,6	26,2	30	0,2	192	$7 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SiO}_2 + \text{LaBO}_3 + 2 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 0,8 \text{B}_2\text{O}_3$

Таблица 2 (продолжение)

№ пп	№ опыта	Навеска окислов, вес. %			Мольное содержание, %			В ₂ O ₃ в растворе, мг/мл	Продолжительность, час	Фазовый состав продуктов реакции
		La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃			
26	Л019	77,3	8,5	14,2	40,6	24,4	35	0,9	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
27	Л014	74,7	8,3	17,0	36,5	22,5	40	1,0	192	LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
28	Л042	52,4	5,8	41,8	18,8	11,2	70	4,0	192	LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
29	Л041	40,3	4,5	55,2	12,5	7,5	80	5,8	192	LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
30	Л138	32,8	3,6	63,6	9,4	6,6	85	7,2	192	LaBO ₃ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
31	Л055	23,9	2,6	73,5	6,2	3,8	90	8,3	192	LaBO ₃ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
32	Л056	84,4	15,6	—	50,0	50,0	—	—	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂
33	Л057	81,2	15,0	3,8	45,0	45,0	10	0,2	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + LaBO ₃
34	Л058	77,4	14,3	8,3	40,0	40,0	20	0,35	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
35	Л059	73,1	13,5	13,4	35,0	35,0	30	0,8	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
36	Л063	45,8	8,5	45,7	15,0	15,0	70	4,9	192	LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
37	Л064	34,5	6,4	59,1	10,0	10,0	80	6,4	192	LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
38	Л091	80,8	19,2	—	43,8	56,2	—	—	360	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂
39	Л092	77,4	18,4	4,2	39,4	50,6	10	0,4	360	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
40	Л093	73,6	17,4	9,0	35,0	45,0	20	0,7	360	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃ + LaBO ₃
41	Л095	64,0	15,2	20,8	26,2	33,8	40	2,0	360	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃ + LaBO ₃
42	Л098	42,0	10,0	48,0	13,1	16,9	70	5,2	360	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃ + LaBO ₃
43	Л099	31,4	7,4	61,2	8,8	11,2	80	7,7	360	LaBO ₃ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
44	Л100	17,8	4,2	78,0	4,4	5,6	90	9,1	360	LaBO ₃ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
45	Л080	78,3	21,7	—	40,0	60,0	—	—	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
46	Л164	76,6	21,2	2,2	38,0	57,0	5	0,2	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
47	Л165	74,9	20,7	4,4	36,0	54,0	10	0,35	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
48	Л166	72,9	20,2	6,9	34,0	51,0	15	0,5	192	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
49	Л167	70,9	20,2	9,5	32,0	48,0	20	0,8	192	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
50	Л177	52,0	17,1	30,9	18,0	32,0	50	3,2	192	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
51	Л969	48,0	13,3	38,6	16,0	24,0	60	4,6	192	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
52	Л168	73,6	24,1	2,3	34,2	60,8	5	0,3	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃

Таблица 2 (окончание)

№ пп	№ опыта	Навеска окислов, вес. %			Мольное содержание, %			В ₂ O ₃ в растворе, мг/мл	Продолжительность, час	Фазовый состав [продуктов реакции]
		La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃			
53	Л169	71,8	23,5	4,7	32,4	57,6	10	0,5	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8B ₂ O ₃
54	Л170	69,8	22,9	7,3	30,6	54,4	15	0,7	192	7 La ₂ O ₃ ·9 SiO ₂ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8B ₂ O ₃
55	Л171	67,8	22,2	10,0	28,8	51,2	20	1,1	192	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ +2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
56	Л069	71,2	28,8	—	33,3	67,7	—	—	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
57	Л070	69,0	28,0	3,0	31,3	62,7	6	0,4	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
58	Л071	66,6	27,0	6,4	29,0	58,0	13	0,9	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
59	Л072	63,7	25,8	10,5	26,6	53,4	20	1,2	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
60	Л073	60,2	24,4	15,4	24,0	48,0	28	1,9	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
61	Л075	50,4	20,4	29,1	17,6	35,4	47	3,5	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
62	Л076	43,4	17,6	39,0	14,0	28,0	58	4,8	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
63	Л077	33,9	13,8	52,3	10,0	20,0	70	6,6	360	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃
64	Л137	29,6	12,0	58,4	8,3	16,7	75	6,6	360	2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
65	Л078	20,6	8,3	71,1	5,3	10,7	84	8,8	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃ + LaBO ₃
66	Л141	28,2	15,6	56,2	7,5	22,5	70	6,7	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + 2 La ₂ O ₃ ·3 SiO ₂ ·0,8 B ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
67	Л081	57,6	42,4	—	20,0	80,0	—	—	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
68	Л082	53,9	39,7	6,4	18,0	72,0	10	0,9	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
69	Л083	49,9	36,8	13,3	16,0	64,0	20	1,3	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
70	Л084	45,6	33,6	20,8	14,0	56,0	30	2,7	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
71	Л085	40,8	30,1	29,1	12,0	48,0	40	3,6	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
72	Л087	29,9	22,1	48,0	8,0	32,0	60	6,0	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
73	Л088	23,7	17,4	58,9	6,0	24,0	70	7,4	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
74	Л090	8,8	6,5	84,7	2,0	8,0	90	10,9	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
75	Л110	37,6	64,2	—	10,0	90,0	—	—	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
76	Л116	17,1	28,3	54,6	4,0	36,0	60	6,7	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
77	Л117	13,1	21,7	65,2	3,0	27,0	70	7,7	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃
78	Л174	12,5	43,8	43,7	2,8	52,2	45	5,4	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂
79	Л1974	9,2	32,1	58,7	2,0	38,0	60	6,8	360	La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ + La ₂ O ₃ ·2 SiO ₂ ·B ₂ O ₃



Диаграммы состав шихты — фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 500°C , 1000 атм и отношении $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{K}} = 11,4$ (а), $79,5$ (б)

1 — фигуративные точки фаз: А — $\text{La}(\text{OH})_3$, В — LaBO_3 , С — $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$, D — $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 0,8 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, E — $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, F — $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, G — SiO_2 , H — H_3BO_3 ; 2 — поля устойчивости фаз; 3 — границы избыточных фаз при избытке осадителя; 4 — границы избыточных фаз при насыщении ими системы; 5 — границы фазовых переходов

Таблица 3

Результаты химического анализа синтезированных фаз (в вес.%)

Оксиды	Обр. 523—525	Обр. 530—532	Обр. 536	Обр. 529	Обр. 527—528
La ₂ O ₃	21,58	25,68	29,20	16,28	19,77
B ₂ O ₃	13,77	—	0,30	5,85	6,08
P ₂ O ₅	0,44	0,47	0,55	0,55	—
SiO ₂	63,60	71,97	68,50	76,26	74,30
H ₂ O	0,31	0,13	0,37	0,78	—
CO ₂	—	0,13	0,39	0,25	—
Сумма	99,70	98,62	99,72	99,32	100,15

окислов, вода практически не является растворителем, и ее количество не изменяет фазовых соотношений, которые полностью подобны твердофазовым.

Все изложенное заставляет по-особому подходить к вопросу растворимости сложных соединений типа силикатов и боросиликатов, поведение которых в воде, видимо, существенно отличается от поведения обычных электролитов. Как видно из анализа равновесных растворов, уровни концентрации основных компонентов во всех экспериментальных точках различны. Концентрация La₂O₃ на несколько порядков ниже, чем содержание двух других компонентов и по существу не поддается определению с помощью современных методов анализа, чувствительность которых 10⁻⁶ г в анализируемом объеме. Концентрации SiO₂ и B₂O₃ независимо от характера их изменений в целом различаются на порядок в каждом отдельном случае. Следовательно, ни одно из сложных соединений в рамках изученной системы не может определяться какой-то величиной растворимости в H₂O, поскольку состав раствора ни в одной точке диаграммы не характеризуется стехиометрическими соотношениями, т. е. раствор не может считаться насыщенным какой-либо из фаз. Более того, любая из фаз, предварительно синтезированная и выдержанная в воде при заданных параметрах (500° С и 1000 атм), разлагается с образованием нескольких фаз, иногда совершенно отличных по составу. Если мы можем изучить растворимость в воде простых соединений, представляющих систему при данных параметрах: SiO₂, B₂O₃ и La(OH)₃ (или La₂O₃), т. е. в углах изученных диаграмм, то для сложных соединений мы не можем определить растворимость в воде в обычном смысле этого слова. Относительно всех внутренних точек диаграммы состояния системы мы уже должны говорить о концентрации каждого из компонентов в отдельности. При этом рассмотрение состава раствора сводится к анализу в нем B₂O₃ и SiO₂, поскольку концентрация La₂O₃ исчезающе мала. В этом случае концентрацию растворов в каждой точке системы мы можем считать насыщенной при данном составе системы, поскольку каждый из компонентов присутствует в твердой фазе. Прохождение же состава растворов через экстремальные концентрации (что особенно четко заметно на более бедном водой разрезе системы) можно сопоставить с постепенным пересыщением, сопровождающимся перестройкой растворимых комплексов и формированием новых твердофазовых ассоциаций.

ВЫВОДЫ

1. Как показывает экспериментальное изучение многокомпонентных гидротермальных систем, на фазовые соотношения в них влияет не только соотношение окислов, но и относительное количество H₂O, или «степень обводненности системы». Это особенно характерно для систем с резко различным уровнем растворимости индивидуальных компонентов в воде.

2. Эффект разбавления систем заключается в постепенной замене фаз, обогащенных более растворимыми компонентами, фазами, в которых эти компоненты присутствуют в меньшем количестве.

3. Разбавление системы ведет к расширению мономинеральных полей устойчивости (по концентрации).

Л и т е р а т у р а

Некрасова Р. А., Некрасов И. Я. Фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 500°C и 100 атм. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. III. «Наука», 1972.

Телешева Р. Л. Дифференциальный спектрофотометрический микрометод определения кремнекислоты в силикатных минералах

и горных породах.— В кн. «Методы химического анализа горных пород и минералов». «Наука», 1972.

Nekrasova, R. A., Nekrasov I. Ja. Phase equilibria and kinetics of reactions in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.— 24th Session of Intern. Geol. Congress, Section 14. Ottawa, 1972.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
ПРИ $100 \leq P \leq 10000$ бар и $100 \leq t \leq 1000^\circ\text{C}$

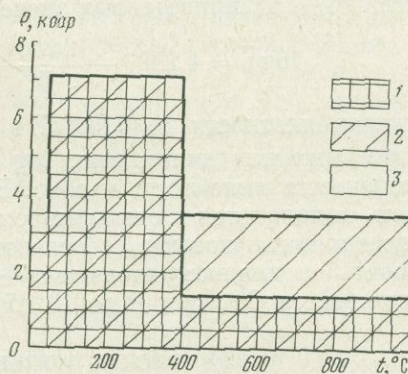
ВВЕДЕНИЕ

Изучение метаморфизма и магматизма показало (Коржинский, 1940; Герасимовский, Поляков, 1970; Маракушев, Перчук, 1971; Перчук, 1971, 1973; Dawson, 1962; Kporing, Bois, 1961; Roedder, 1965 и др.), что давление углекислоты определяет многие реакции минералообразования в глубинных частях земной коры и в верхней мантии. Расчет этих реакций невозможен из-за отсутствия термодинамических данных о свойствах CO_2 при высоких температуре и давлении.

Энтропии, свободные энергии и фугитивности CO_2 обычно рассчитываются на основе $P - V - T$ данных. Экспериментальное определение сжимаемости

Рис. 1. Состояние изученности V_{CO_2} в зависимости от t и P

1 — экспериментальные данные;
2 — расчетные данные; 3 — данные $P - V - T$ рассчитаны в настоящей работе



CO_2 приведено в области относительно низких температур (до 400°C) для интервала $1-7090$ бар и в области высоких температур (до 1000°C) и относительно низких давлений (Michels et al., 1935; Kennedy, 1954; Jůza et al., 1965; Вукалович, Алтунин, 1965; Циклис и др., 1969, 1970 и др.). Теоретические обобщения, расчет свойств и уравнения CO_2 приведены в работах Крамера (Kramer, 1963), Кеннеди и Тодоса (Kennedy, Thodos, 1960), И. К. Карпова и др. (1971), В. В. Алтунина и О. Г. Гадецкого (1971). В двух последних статьях, а также в работе чешских исследователей (Jůza et al., 1965) содержится очень подробный обзор состояния изученности $P - V - T$ свойств CO_2 . Он обобщен нами в виде традиционной $P - t$ схемы на рис. 1, где видно, что наиболее интересная, с петрологической точки зрения, область температур и давлений осталась не изученной. Для нее практически отсутствуют даже приближенные данные по важнейшим термодинамическим свойствам углекислого газа.

В статье приняты следующие условные обозначения:

T — температура, $^\circ\text{K}$, t — температура, $^\circ\text{C}$,

P — общее давление газа, бар,

P_{CO_2} — парциальное давление углекислоты, бар,

f_{CO_2} — фугитивность CO_2 , бар,

γ_{CO_2} — коэффициент фугитивности CO_2 ,

G_T^P — молярная свободная энергия CO_2 при данных T и P ,

$(G_T^0 - G_0^0)$ — изменение молярной свободной энергии CO_2 при $P = 1$ бар от 0°K до данного значения T ,

ΔG_T^P — изменение свободной энергии образования CO_2 из элементов в зависимости от T и P ,

$(S_T^0 - S_0^0)_{\text{CO}_2}$ — изменение молярной энтропии CO_2 при $P = 1$ бар от 0°K до данного значения T ,

S_T^P — молярная энтропия CO_2 при данных T и P ,

ρ — плотность, г/см^3 ,

z — сжимаемость,

V_{CO_2} — объем CO_2 , $\text{см}^3/\text{моль}$.

Еще в первых теоретических работах (Newton, 1935; Nelson, Obert, 1954 и др.) было подмечено, что при относительно низких значениях T и P для CO_2 хорошо выполняется принцип соответствия, отражаемый формулой:

$$\frac{\bar{\rho}_2}{\bar{\rho}_1} = \frac{z_1 \bar{T}_1}{z_2 \bar{T}_2} \cdot \frac{\bar{P}_2}{\bar{P}_1},$$

где $\bar{\rho} = \rho/\rho_c$, $\bar{T} = T/T_c$ и $\bar{P} = P/P_c$, т. е. приведенные параметры $\bar{\rho}$, \bar{T} и \bar{P} равны отношению заданных ρ , T и P к критическим $\rho_c = 0,467 \text{ г/см}^3$, $T_c = 304,2^\circ \text{K}$ и $P_c = 73,797 \text{ бар}$ соответственно. Индексы 1 и 2 в формуле обозначают два состояния газа при двух заданных значениях T и P .

Кеннеди и Тодос (Kennedy, Thodos, 1960) вывели эмпирическое уравнение зависимости ρ_{CO_2} от приведенных значений T и P :

$$\log \bar{\rho} = 4,2397 - \frac{4,4229}{\bar{T}} - 5,3795 \log \bar{T} + 0,1832 \frac{\bar{P}}{\bar{T}}$$

и рассчитали плотности до 6000°C в интервале давления $200 - 3600 \text{ бар}$. На построенных ими диаграммах $\log \bar{T} - \log \bar{\rho}$ легко заметить, что выше 250°C намечается линейность изобар. В дальнейшем оказалось, что эта закономерность выполняется в очень широком интервале T и P . В предлагаемой статье предпринята попытка обосновать отмеченную выше закономерность, использовать ее для экстраполяции V_{CO_2} в область высоких T и P и перейти к расчету свойств CO_2 при P до 10 кбар и $t = 1000^\circ \text{C}$.

РАСЧЕТ МОЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ ПРИ ВЫСОКИХ ЗНАЧЕНИЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Вычисления V_{CO_2} в зависимости от интервала изменения давления проводились в широком диапазоне температуры по трем различным уравнениям, полученным на базе статистической обработки экспериментальных или теоретических данных.

Крамер (Kramer, 1963) обработал экспериментальные данные по плотностям CO_2 (Kennedy, 1954) и получил эмпирическое уравнение $V_{\text{CO}_2} = f(\Delta, P)$ для интервалов $25 < P < 1400 \text{ бар}$ и $200 < t < 1000^\circ \text{C}$:

$$V_{\text{CO}_2} = (A_1 + A_2 T + A_3 T^2 + 0,987 P (A_4 + A_5 T + A_6 T^2) + \frac{1,0132}{P} \cdot (A_7 + A_8 T) + A_9 T^2). \quad (1)$$

Значения коэффициентов приведены в табл. 1; оценка точности — в работе Крамера (Kramer, 1963).

На основе расчетных данных Кеннеди и Тодоса (Kennedy, Thodos, 1960) проведены вычисления некоторых термодинамических свойств CO_2 (Карпов и др., 1971). При этом было получено эмпирическое уравнение:

$$V_{\text{CO}_2} = 0,41837 [A_1 + A_2 \bar{P} + A_3 \bar{T} + A_4 \bar{P} \bar{T} + A_5 (\bar{T})^2 + A_6 \bar{P} (\bar{T})^2 + A_7 (\bar{P})^2 (\bar{T})^2 + A_8 (\bar{T})^3 + A_9 (\bar{T})^3 \bar{P}], \quad (2)$$

где $\bar{P} = P/73,797 \text{ бар}$ и $\bar{T} = T/304,2^\circ \text{K}$; цифры в знаменателе — критические величины давления и температуры. Значения коэффициентов A_1, A_2, \dots, A_9 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов в уравнениях (1) — (3)

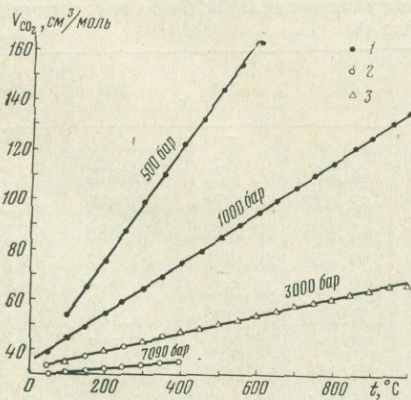
A_i	(1), Крамер (1963)	(2), Карпов и др. (1971)	(3), настоящая работа
1	-103,41	-53,290534169354	35,478189120476
2	0,21175	159,541572007583	49,181129051430
3	$-9,2163 \cdot 10^{-6}$	8,248051631962	0,516630640267
4	$9,8330 \cdot 10^{-2}$	-9,403398100257	-0,678218851491
5	$-1,6366 \cdot 10^{-4}$	-0,213755005024	-0,002495765016
6	$7,2981 \cdot 10^{-8}$	0,230845725774	0,00278613229
7	-1482,1	-0,00051863952	—
8	84,503	0,0011822206553	—
9	$-7,4185 \cdot 10^{-4}$	-0,001922750861	—

Экспериментальные и расчетные данные в изученной области давлений показывают, что изобарические зависимости V_{CO_2} от температуры близки к линейным. Этот эффект иллюстрируется на диаграмме рис. 2 для давления 500, 1000, 3000 и 7090 бар. При более высоких значениях: $7090 \leq P \leq 10000$ бар проведена линейная изотермическая экстраполяция функции ($1/V_{CO_2}$) от логарифма давления (рис. 3).

Можно ожидать, что данные линейной экстраполяции V_{CO_2} по температуре в области высоких значений давления окажутся удовлетворительными для проведения термодинамических расчетов в петрологии. Диаграмма, иллюстрирующая эту экстраполяцию, представлена на рис. 4. При $3000 \leq p \leq 10000$ бар с этой диаграммы снято 48 точек в изотермических ее сечениях 100, 300, 500, 700, 900 и $1000^\circ C$ через 1000 бар. Программой многошаговой регрессии на БЭСМ-4 по этим точкам найдено уравнение:

$$V_{CO_2} = 0,41837(A_1 + A_2x + A_3y + A_4xy + A_5y^2 + A_6xy^2), \quad (3)$$

где $x = T/304,2$, $y = P/73,79705$, а значения коэффициентов A_1, A_2, \dots, A_6 приведены в табл. 1. Для них рассчитаны квадратичные отклонения $\bar{\sigma}_a$ и отношения A_i ($i = 0,1,2,\dots,5$) к этим отклонениям (табл. 2).

Рис. 2. Линейная изобарическая зависимость V_{CO_2} от температуры

1 — по данным Кеннеди (Kennedy, 1954); 2 — по данным Д. С. Циклиса и др. (1969); 3 — по данным И. К. Карпова и др. (1971)

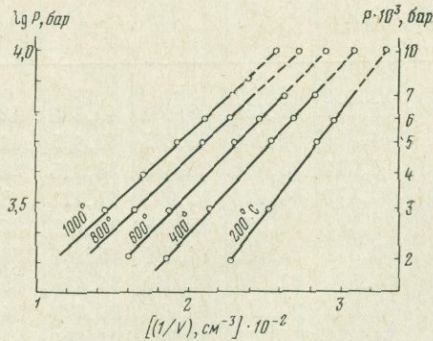
Рис. 3. Изотермическая зависимость $1/V_{CO_2}$ от логарифма давления при $P \geq 2500$ бар. Пунктиром намечена область линейной экстраполяции при $7090 \leq P \leq 10000$ бар

Таблица 2

Статистические оценки точности коэффициентов в уравнении (3)

i	A_i	\bar{A}_i	A_i/\bar{A}_i	i	A_i	\bar{A}_i	A_i/\bar{A}_i
0	35,47818912	4	8,336	3	-0,67821885	0,03	19,47
1	49,18112905	1,4	34,713	4	-0,00249576	0,00058	4,25
2	0,51663064	0,1	4,938	5	0,00278561	0,00019	14,25

Все значения A_i/\bar{s}_a больше 2,6. Следовательно, коэффициенты A_0, \dots, A_5 можно считать вполне надежными. Кроме того, скорректированное значение коэффициента множественной регрессии равно $r = 0,9985$, а квадратичное отклонение от гиперповерхности регрессии $\bar{s}_r = 0,000498 \text{ см}^3/\text{моль}$.

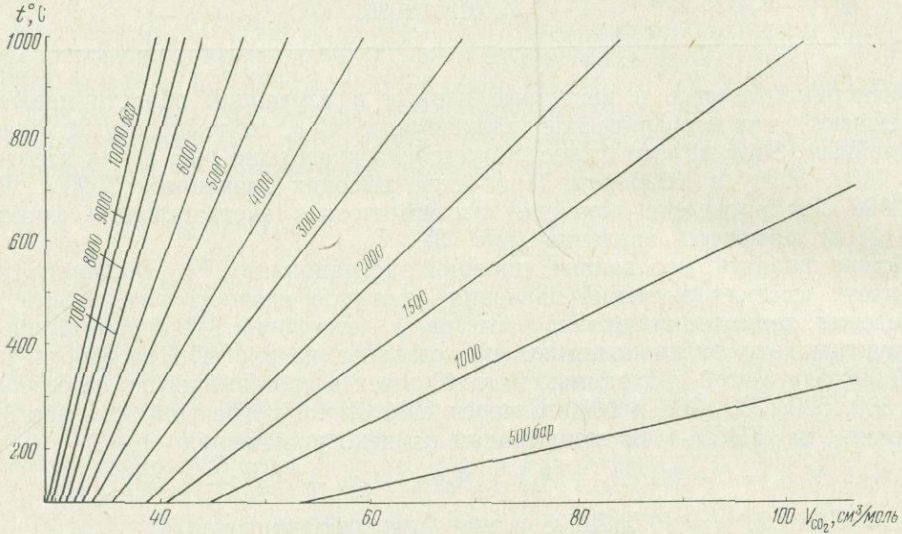
Рис. 4. Мольные объемы углекислоты (V_{CO_2}) при высоких t и P (см. табл. 3)

Таблица 3

Мольные объемы CO_2 (в $см^3/\text{моль}$) при давлениях выше 3000 бар, рассчитанные по уравнению (3)

P , бар	100° C	150	200	250	300	350	400	450	500° C
3 000	35,357	37,159	38,962	40,764	42,567	44,370	46,172	47,975	49,777
3 500	34,693	36,294	37,895	39,495	41,096	42,697	44,298	45,899	47,500
4 000	34,064	35,481	36,898	38,315	39,731	41,148	42,565	43,982	45,399
4 500	33,471	34,721	35,972	37,222	38,472	39,723	40,973	42,223	43,474
5 000	32,913	34,015	35,116	36,218	37,319	38,420	39,522	40,623	41,725
5 500	32,391	33,361	34,331	35,301	36,271	37,241	38,211	39,181	40,152
6 000	31,904	32,760	33,617	34,473	35,329	36,186	37,042	37,898	38,755
6 500	31,452	32,213	32,973	33,733	34,493	35,253	36,013	36,774	37,534
7 000	31,036	31,718	32,399	33,081	33,763	34,444	35,12635	35,807	36,489
7 500	30,655	31,276	31,897	32,517	33,138	33,758	34,379	35,000	35,620
8 000	30,310	30,887	31,464	32,041	32,619	33,196	33,773	34,350	34,928
8 500	30,000	30,551	31,103	31,654	32,205	32,757	33,308	33,860	34,411
9 000	29,725	30,268	30,811	31,355	31,898	32,441	32,984	33,527	34,071
9 500	29,486	30,038	30,591	31,143	31,696	32,248	32,712	33,254	33,700
10 000	29,282	29,861	30,441	31,020	31,600	32,179	32,610	33,102	33,585

Таблица 4]

Сопоставление выборочных рассчитанных значений молярных объемов ($V_{CO_2}^1$) по уравнению (3) с исходными данными (V_{CO_2}'')

P , бар	t , °C	$V_{CO_2}^1$, см ³ /моль	V_{CO_2}'' , см ³ /моль	$V'' - V'$, см ³ /моль
3 000	100	35,32	35,36	+0,04
4 000	300	39,70	39,73	+0,03
5 000	500	41,40	41,72	+0,32
6 000	600	40,55	40,47	-0,08
7 000	700	39,30	39,21	-0,09
8 000	800	39,10	38,39	-0,71
9 000	900	38,95	38,42	-0,53
10 000	1000	38,90	39,71	+0,81

По уравнению (3) в табл. 3 рассчитаны величины V_{CO_2} . Сопоставление их (V_{CO_2}'') с исходными данными ($V_{CO_2}^1$) для диагональной выборки приведено в табл. 4. Видно, что в этой выборке расчетные отклонения не превышают $\pm 0,5\%$ от исходного объема $V_{CO_2}^1$.

Уравнения (1) — (3) позволяют провести расчет целого ряда термодинамических величин для углекислоты в широких интервалах температуры и давления.

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ CO_2

Энтропия рассчитывалась по уравнению:

$$S_T^P = (S_T^0 - S_0^0) - \int_{P_1}^{P_2} (dV_{CO_2}/dT)_P dP, \quad (4)$$

где приращение энтропии при повышении температуры и $P = 1$ бар описы-

P , бар	550° C	600	650	700	750	800	850	900	950	1000° C
3 000	51,580	53,383	55,185	56,988	58,790	60,593	62,395	64,198	66,001	67,803
3 500	49,101	50,702	52,303	53,904	55,505	57,106	58,706	60,307	61,908	63,509
4 000	46,816	48,232	49,649	51,066	52,483	53,900	55,317	56,733	58,150	59,567
4 500	44,724	45,974	47,225	48,475	49,725	50,976	52,226	53,476	54,727	55,978
5 000	42,826	43,927	45,029	46,130	47,232	48,333	49,434	50,536	51,637	52,739
5 500	41,122	42,032	43,062	44,032	45,002	45,972	46,942	47,912	48,882	49,852
6 000	39,611	40,467	41,324	42,180	43,036	43,893	44,749	45,605	46,462	47,318
6 500	38,294	39,054	39,814	40,574	41,335	42,095	42,855	43,615	44,375	45,136
7 000	37,171	37,852	38,534	39,215	39,897	40,579	41,260	41,942	42,623	43,305
7 500	36,241	36,862	37,482	38,103	38,723	39,344	39,965	40,585	41,206	41,827
8 000	35,505	36,082	36,659	37,237	37,814	38,391	38,968	39,545	40,123	40,700
8 500	34,962	35,514	36,065	36,617	37,168	37,720	38,271	38,822	39,374	39,925
9 000	34,614	35,157	35,700	36,243	36,620	37,130	37,610	38,216	38,616	39,202
9 500	34,202	34,745	35,301	35,681	36,210	36,721	37,180	37,600	38,079	38,600
10 000	34,045	34,550	35,008	35,400	35,950	36,458	36,830	37,196	37,618	38,111

Таблица 5

Мольные энтропии S_T^P (кал/моль·град) углекислого газа до $P = 1400$ бар

P , бар	50° С	100	150	200	250	300	350	400	450	500° С
100	42,206	43,493	44,713	45,869	46,964	48,002	48,986	49,920	50,806	51,848
200	40,469	41,777	43,018	44,195	45,311	46,370	47,375	48,330	49,237	50,100
300	39,346	40,673	41,932	43,127	44,262	45,340	46,364	47,337	48,263	49,144
400	38,491	39,834	41,110	42,322	43,474	44,568	45,608	46,598	47,541	48,439
500	37,795	39,153	40,444	41,671	42,837	43,946	45,001	46,006	46,963	47,876
600	37,211	38,582	39,885	41,125	42,304	43,426	44,495	45,512	46,482	47,408
700	36,712	38,094	39,409	40,660	41,850	42,983	44,062	45,091	46,072	47,009
800	36,283	37,675	38,999	40,259	41,459	42,601	43,689	44,727	45,718	46,664
900	35,915	37,314	38,645	39,913	41,120	42,270	43,366	44,411	45,410	46,364
1000	35,600	37,004	38,342	39,615	40,828	41,984	43,085	44,137	45,140	46,100
1100	35,334	36,742	38,083	39,361	40,578	41,737	42,843	43,898	44,906	45,869
1200	35,112	36,523	37,867	39,146	40,365	41,527	42,635	43,692	44,702	45,667
1300	34,934	36,345	37,688	38,968	40,188	41,350	42,458	43,516	44,526	45,492
1400	34,795	36,205	37,547	38,826	40,044	41,204	42,311	43,367	44,376	45,341

вается эмпирическим уравнением:

$$S_T^0 - S_0^0 = 50,48172 + 27,55112(t \times 10^{-3}) + 3,94163(t \times 10^{-3})^3 - 14,47099(t \times 10^{-3})^2, \text{ кал/моль·град.} \quad (5)$$

В формуле (4) функция V_{CO_2} в зависимости от выбранного интервала давления

Таблица 6

Мольные энтропии (кал/моль·град) углекислого газа в интервале давления 1000—10 000 бар

P , бар	100° С	200	300	400	500	600	700	800	900	1000° С
1000	37,004	39,615	41,984	44,137	46,100	47,901	49,566	51,121	52,532	54,008
1500	36,044	38,666	41,045	43,208	45,182	46,993	48,669	50,234	51,716	53,142
2000	35,381	38,005	40,387	42,554	44,531	46,346	48,024	49,593	51,078	52,507
2500	34,855	37,485	39,873	42,044	44,027	45,847	47,530	49,104	50,595	52,029
3000	34,387	37,025	39,420	41,600	43,590	45,418	47,109	48,691	50,189	51,631
3500	33,981	36,618	39,014	41,193	43,184	45,011	46,702	48,284	49,783	51,225
4000	33,621	36,258	38,653	40,833	42,823	44,651	46,342	47,924	49,422	50,864
4500	33,302	35,940	38,335	40,515	42,505	44,332	46,024	47,605	49,104	50,546
5000	33,021	35,659	38,054	40,234	42,224	44,052	45,743	47,325	48,823	50,265
5500	32,774	35,412	37,807	39,987	41,977	43,804	45,496	47,078	48,576	50,018
6000	32,556	35,194	37,589	39,769	41,759	43,587	45,278	46,860	48,358	49,800
6500	32,363	35,001	37,396	39,576	41,566	43,394	45,085	46,667	48,165	49,607
7000	32,192	34,829	37,224	39,404	41,394	43,222	44,913	46,495	47,993	49,435
7500	32,036	34,674	37,069	39,249	41,239	43,066	44,758	46,340	47,838	49,280
8000	31,893	34,531	36,926	39,106	41,096	42,924	44,615	46,197	47,695	49,137
8500	31,759	34,396	36,792	38,971	40,962	42,789	44,480	46,062	47,561	49,003
9000	31,628	34,266	36,661	38,841	40,831	42,659	44,350	45,932	47,430	48,872
9500	31,498	34,135	36,531	38,710	40,700	42,528	44,219	45,801	47,300	48,742
10 000	31,363	34,000	36,396	38,575	40,565	42,393	44,084	45,666	47,165	48,607
$S_T^0 - S_0^0$	53,185	55,502	57,576	59,435	61,105	62,611	63,982	65,243	66,421	67,542

P , бар	550° С	600	650	700	750	800	850	900	950	1000° С
100	52,450	53,244	53,944	54,644	55,316	55,964	56,591	57,200	57,796	58,380
200	50,922	51,707	52,459	53,179	53,872	54,541	55,189	55,819	56,436	57,041
300	49,986	50,789	51,559	52,298	53,010	53,697	54,364	55,013	55,648	56,272
400	49,297	50,117	50,904	51,659	52,387	53,092	53,775	54,441	55,092	55,733
500	48,749	49,584	50,385	51,156	51,899	52,617	53,315	53,996	54,662	55,318
600	48,294	49,142	49,956	50,739	51,495	52,227	52,938	53,631	54,311	54,979
700	47,906	48,765	49,590	50,385	51,152	51,895	52,617	53,321	54,012	54,691
800	47,570	48,439	49,273	50,077	50,853	51,606	52,337	53,051	53,751	54,440
900	47,277	48,153	48,995	49,806	50,590	51,350	52,089	52,810	53,517	54,214
1000	47,019	47,901	48,749	49,566	50,355	51,121	51,865	52,592	53,305	54,008
1100	46,792	47,678	48,530	49,350	50,144	50,913	51,662	52,393	53,110	53,816
1200	46,593	47,480	48,334	49,157	49,953	50,724	51,475	52,208	52,927	53,636
1300	46,418	47,306	48,160	48,985	49,779	50,551	51,302	52,036	52,755	53,464
1400	46,265	47,152	48,005	48,827	49,621	50,392	51,141	51,873	52,592	53,299

описывается соответствующими эмпирическими уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} 25 \leq P \leq 1400 & \text{ — уравнением (1)} \\ 1500 \leq P \leq 3000 & \text{ — } \gg \text{ (2)} \\ 3000 \leq P \leq 10\,000 & \text{ — } \gg \text{ (3)} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Крамер (Kramer, 1963) получил эмпирическое уравнение для S_T^P при $25 \leq P \leq 1400$ бар и $200 \leq t \leq 1000^\circ \text{C}$ на основе экспериментальных данных Кеннеди (Kennedy, 1954) по $P - V - T$ зависимостям. Табуляция S_T^P для CO_2 им не проводилась. Для облегчения термодинамических расчетов в табл. 5 с помощью формулы (4) проведен расчет $(S_T^P)_{\text{CO}_2}$ до 1400 бар и 1000°C с интервалом в 100 бар и 50° соответственно.

В табл. 5 и 6 представлены рассчитанные значения S_T^P для $1000 \leq P \leq 10\,000$ бар (с шагом через 500 бар) и $100 \leq t \leq 1000^\circ \text{C}$ (с шагом через 100°C).

На рис. 5 приведены изобары температурной зависимости молярной энтропии CO_2 в интервалах $P = 100 - 10000$ бар и $t = 50 - 1000^\circ \text{C}$.

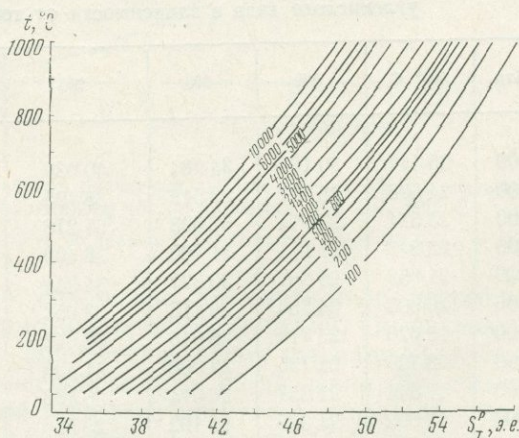


Рис. 5. Молярная энтропия углекислого газа S_T^P при высоких t и P (по данным табл. 6)

МОЛЯРНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ CO₂

Зависимость молярной свободной энергии Гиббса для CO₂ от температуры и давления описывается уравнением:

$$G_T^P = (G_T^0 - G_0^0) + \int_{P_1}^{P_2} V_{CO_2} dP, \quad (7)$$

где V_{CO_2} определяется в зависимости от $P_2 - P_1$ соотношениями (6). Величины $(G_T^0 - G_0^0)$ табулированы в широком интервале температур во многих справочных изданиях. Основываясь на данных справочника Л. В. Гурвича, Г. А. Хачкуразова и др. (1962), мы получили эмпирическое уравнение для $(G_T^0 - G_0^0)$ в интервале температур 25—1327° С:

$$(G_T^0 - G_0^0)_{CO_2} = 2,08506(t \times 10^{-3})^3 - 11,33525(t \times 10^{-3})^2 - 51,21957(t \times 10^{-3}) - 11,67175 \text{ ккал/моль}. \quad (8)$$

Квадратичная ошибка составляет $\Sigma \varepsilon^2 = 0,00985$ ккал/моль, а максимальное отклонение 0,0029 ккал/моль.

Величины G_T^P редко используются в термодинамических расчетах метаморфических реакций. Поэтому они табулированы нами с относительно большим шагом по температуре и давлению (табл. 7). Значительно большее значение имеет функция

$$G_T^P - (G_T^0 - G_0^0) = \int_{P_1}^{P_2} V_{CO_2} dP = RT \ln f_{CO_2}, \quad (9)$$

представляющая относительный химический потенциал CO₂. Результаты расчетов этой функции в зависимости от температуры и давления приведены в табл. 8, а также на графике (рис. 6).

При хорошей сходимости величин V_{CO_2} , измеренных многими авторами (Kennedy, 1954; Jůza et al., 1965; Циклис и др., 1969), значения относительных химических потенциалов CO₂ не согласуются между собой. На графиках рис. 7 видно, что по расчетам различных авторов при хорошей сходимости V_{CO_2} невозможно совместить однозначные изотермы зависимости G_T^P ($G_T^0 - G_0^0$). Наши данные хорошо согласуются с расчетами В. В. Доливо-Добровольского (1965) и Кларка (Handbook of physical constants, 1966), но отличаются от дан-

Таблица 7

Изменение отрицательных значений [$-G_T^P$] (в кал/моль) молярной свободной энергии углекислого газа в зависимости от температуры и давления

P, бар	400° С	500	600	700	800	900	1000° С
500	25 417	30 107	34 984	40 026	45 215	50 537	55 973
1 000	24 308	28 817	33 519	38 395	43 422	48 582	53 861
1 500	23 521	27 914	32 508	37 278	42 203	47 264	52 446
2 000	22 843	27 171	31 700	36 406	41 267	46 263	51 381
3 000	21 659	25 892	30 327	34 941	39 711	44 618	49 648
4 000	20 600	24 756	29 115	33 652	37 985	43 176	48 128
5 000	19 620	23 716	28 015	32 942	37 126	41 896	46 789
6 000	18 706	22 755	27 008	41 439	36 025	40 750	45 596
7 000	17 844	21 857	26 074	30 468	35 018	39 706	44 516
8 000	17 022	21 005	25 192	29 556	34 076	38 734	43 514
9 000	16 225	20 182	24 342	28 680	33 174	37 805	42 559
10 000	15 440	19 371	23 504	27 815	32 343	36 888	41 615

Таблица 8

Молярные свободные энергии $G_T^P - (G_T^0 - G_0^0)$ углекислого газа (в кал/моль) при высоких температурах и давлениях

<i>P</i> , бар	50° C	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000° C
100	2 665	3 180	3 700	4 215	4 722	5 222	5 714	6 201	6 683	7 160	7 634	8 106	8 576	9 045	9 512	9 979	10 446	10 913	11 381	11 849
200	2 975	3 608	4 225	4 828	5 420	6 000	6 572	7 136	7 694	8 247	8 796	9 342	9 886	10 428	10 968	11 508	12 047	12 586	13 125	13 665
300	3 138	3 849	4 529	5 188	5 831	6 462	7 082	7 693	8 297	8 896	9 490	10 081	10 669	11 255	11 839	12 422	13 004	13 586	14 168	14 751
400	3 244	4 018	4 745	5 447	6 129	6 797	7 453	8 090	8 737	9 369	9 996	10 620	11 240	11 857	12 473	13 087	13 701	14 314	14 927	15 540
500	3 321	4 148	4 916	5 652	6 367	7 065	7 749	8 423	9 089	9 748	10 401	11 050	11 695	12 338	12 979	13 618	14 256	14 894	15 531	16 169
600	3 380	4 255	5 058	5 825	6 567	7 290	7 999	8 697	9 386	10 067	10 742	11 413	12 080	12 743	13 405	14 065	14 724	15 382	16 039	16 697
700	3 428	4 346	5 181	5 975	6 742	7 488	8 218	8 937	9 645	10 346	11 041	11 730	12 415	13 097	13 777	14 454	15 131	15 806	16 481	17 156
800	3 468	4 427	5 292	6 110	6 899	7 665	8 415	9 152	9 879	10 597	11 308	12 014	12 716	13 414	14 109	14 803	15 494	16 185	16 875	17 565
900	3 502	4 500	5 392	6 234	7 043	7 828	8 595	9 349	10 092	10 826	11 552	12 273	12 989	13 702	14 412	15 119	15 825	16 530	17 234	17 937
1 000	3 532	4 567	5 485	6 348	7 176	7 979	8 763	9 532	10 290	11 038	11 778	12 513	13 243	13 969	14 691	15 412	16 130	16 847	17 564	18 280
1 100	3 558	4 630	5 573	6 456	7 302	8 121	8 920	9 704	10 475	11 237	11 990	12 738	13 480	14 218	14 953	15 685	16 415	17 144	17 871	18 598
1 200	3 583	4 689	5 656	6 558	7 421	8 256	9 069	9 866	10 651	11 425	12 191	12 950	13 703	14 453	15 199	15 942	16 683	17 422	18 160	18 898
1 300	3 605	4 745	5 735	6 656	7 535	8 384	9 212	10 022	10 818	11 604	12 381	13 152	13 916	14 676	15 432	16 186	16 937	17 686	18 434	19 182
1 400	3 626	4 800	5 811	6 751	7 645	8 508	9 348	10 171	10 979	11 776	12 564	13 345	14 119	14 889	15 656	16 419	17 179	17 938	18 695	19 452
1 500	3 719	4 900	5 920	6 867	7 769	8 641	9 489	10 319	11 135	11 940	12 736	13 525	14 307	15 085	15 859	16 630	17 399	18 165	18 931	19 695
2 000	4 166	5 380	6 433	7 413	8 349	9 253	10 134	10 997	11 845	12 683	13 512	14 333	15 148	15 958	16 764	17 567	18 367	19 166	19 963	20 759
2 500	4 594	5 834	6 914	7 920	8 881	9 811	10 718	11 606	12 481	13 343	14 197	15 043	15 883	16 718	17 549	18 376	19 201	20 024	20 845	21 665
3 000	5 008	6 272	7 374	8 404	9 388	10 341	11 270	12 181	13 077	13 962	14 837	15 705	16 566	17 422	18 274	19 122	19 968	20 811	21 653	22 493
3 500	5 406	6 691	7 813	8 863	9 868	10 841	11 790	12 721	13 638	14 543	15 439	16 327	17 208	18 085	18 957	19 826	20 691	21 555	22 417	23 277
4 000	5 799	7 101	8 242	9 310	10 333	11 324	12 291	13 240	14 175	15 098	16 012	16 918	17 817	18 712	19 602	20 489	21 372	22 254	23 134	24 012
4 500	6 187	7 505	8 662	9 746	10 784	11 791	12 774	13 739	14 690	15 629	16 559	17 481	18 396	19 306	20 212	21 115	22 015	22 912	23 808	24 702
5 000	6 569	7 902	9 072	10 170	11 223	12 244	13 241	14 220	15 185	16 138	17 082	18 018	18 947	19 871	20 792	21 708	22 622	23 533	24 443	25 352
5 500	6 947	8 292	9 475	10 585	11 650	12 683	13 693	14 685	15 662	16 627	17 583	18 531	19 473	20 410	21 342	22 271	23 198	24 121	25 043	25 964
6 000	7 320	8 676	9 870	10 991	12 067	13 111	14 132	15 134	16 122	17 098	18 065	19 024	19 977	20 925	21 868	22 808	23 745	24 680	25 613	26 545
6 500	7 689	9 054	10 258	11 389	12 474	13 528	14 558	15 570	16 568	17 554	18 531	19 499	20 462	21 419	22 372	23 322	24 268	25 213	26 155	27 097
7 000	8 054	9 428	10 640	11 780	12 874	13 936	14 975	15 995	17 002	17 996	18 981	19 959	20 930	21 896	22 857	23 815	24 771	25 724	26 675	27 625
7 500	8 415	9 796	11 017	12 164	13 266	14 336	15 382	16 411	17 425	18 427	19 420	20 405	21 384	22 358	23 327	24 293	25 256	26 217	27 176	28 033
8 000	8 772	10 161	11 388	12 542	13 651	14 729	15 782	16 818	17 839	18 848	19 848	20 841	21 827	22 808	23 784	24 757	25 727	26 695	27 661	28 626
8 500	9 126	10 521	11 755	12 916	14 032	15 116	16 176	17 219	18 246	19 263	20 269	21 268	22 261	23 249	24 232	25 212	26 088	27 063	28 036	29 008
9 000	9 476	10 878	12 119	13 286	14 408	15 499	16 566	17 615	18 649	19 672	20 685	21 691	22 690	23 684	24 674	25 660	26 643	27 624	28 604	29 582
9 500	9 823	11 232	12 479	13 653	14 782	15 879	16 952	18 008	19 048	20 078	21 098	22 110	23 115	24 116	25 112	26 105	27 090	28 083	29 069	30 053
10 000	10 168	11 581	12 837	14 018	15 153	16 257	17 337	18 399	19 447	20 483	21 509	22 528	23 541	24 548	25 551	26 551	27 547	28 542	29 534	30 526

ФУГИТИВНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ФУГИТИВНОСТИ

В некоторых расчетах приходится использовать фугитивности CO_2 или же величины γ_{CO_2} . Расчет этих функций осуществлялся по формулам

$$f_{\text{CO}_2} = \exp \left[\frac{\int_{\bar{P}_1}^{\bar{P}_2} V_{\text{CO}_2} d\bar{P}}{RT} \right]; \quad (10)$$

$$\gamma_{\text{CO}_2} = f_{\text{CO}_2}/P. \quad (11)$$

Результаты вычислений приведены в табл. 9 и 10. Графики изотермических зависимостей γ_{CO_2} от давления представлены на рис. 8.

Б. Н. Рыженко и В. П. Волков (1971) рассчитали коэффициенты фугитивности CO_2 на основе рассмотренного выше принципа соответственных состояний (Newton, 1935), т. е. на базе эмпирической связи между сжимаемостью и приведенными значениями \bar{T} и \bar{P} . Они получили эмпирические уравнения зависимости z от t и P для интервалов 1000—3500 бар и 100—1000° С. Однако при расчете γ_{CO_2} с помощью формул типа (10) и (11) они интегрировали

Таблица 9

Фугитивности f_{CO_2} углекислого газа (в бар)

P, бар	100° С	200	300	400	500	600	700	800	900	1000° С
100	72	88	98	103	105	106	107	107	107	108
200	129	169	194	207	214	217	219	220	221	221
300	179	249	291	314	327	333	337	338	339	340
400	225	328	390	426	445	455	460	462	464	465
500	268	408	494	543	569	583	590	593	595	596
600	310	490	602	666	701	718	727	731	733	734
700	351	575	716	797	840	863	873	878	880	881
800	391	664	837	936	989	1 016	1 029	1 034	1 035	1 035
900	432	757	966	1 085	1 148	1 180	1 194	1 199	1 200	1 199
1 000	473	855	1 103	1 244	1 318	1 355	1 371	1 376	1 375	1 373
1 100	515	959	1 249	1 414	1 501	1 542	1 559	1 564	1 562	1 558
1 200	557	1 070	1 406	1 597	1 696	1 743	1 761	1 764	1 760	1 754
1 300	601	1 187	1 574	1 793	1 906	1 958	1 977	1 978	1 971	1 962
1 400	647	1 313	1 755	2 005	2 132	2 189	2 207	2 206	2 196	2 183
1 500	741	1 486	1 972	2 240	2 372	2 428	2 442	2 436	2 421	2 403
2 000	1 416	2 657	3 375	3 718	3 848	3 868	3 835	3 781	3 720	3 661
2 500	2 615	4 554	5 511	5 864	5 944	5 825	5 682	5 526	5 375	5 237
3 000	4 716	7 620	8 775	9 011	8 846	8 531	8 180	7 841	7 533	7 263
3 500	8 293	12 419	13 609	13 498	12 916	12 208	11 522	10 903	10 364	9 903
4 000	14 432	19 976	20 796	19 895	18 531	17 162	15 935	14 880	13 989	13 243
4 500	24 870	31 740	31 342	28 891	26 181	23 738	21 671	19 960	18 550	17 396
5 000	42 461	49 864	46 643	41 390	36 462	32 348	29 026	26 361	24 218	22 485
5 500	71 867	77 525	68 617	58 567	50 130	43 497	38 347	34 330	31 168	28 647
6 000	120 651	119 387	99 894	81 962	68 129	57 795	50 046	44 155	39 603	36 032
6 500	201 025	182 273	144 079	113 580	91 654	75 995	64 621	56 178	49 773	44 820
7 000	332 607	276 140	206 105	156 054	122 219	99 029	82 680	70 814	61 970	55 225
7 500	546 795	445 496	292 744	212 852	161 769	128 074	104 981	88 579	76 559	67 516
8 000	893 668	621 476	413 317	288 573	212 822	164 631	132 484	110 122	94 004	82 035
8 500	1 452 897	924 891	580 704	389 367	278 673	210 644	166 427	136 283	114 903	99 231
9 000	2 350 974	1 370 744	812 802	523 517	363 685	268 660	208 426	168 159	140 042	119 692
9 500	3 788 461	2 024 931	1 134 629	702 296	473 701	342 063	260 620	207 202	170 465	144 204
10 000	6 083 141	2 984 298	1 581 412	941 179	661 631	435 401	325 877	255 355	207 570	173 832

Таблица 10

Коэффициенты фугитивности углекислого газа при высоких температурах и давлениях

P , бар	100° С	200	300	400	500	600	700	800	900	1000° С
100	0,729	0,885	0,980	1,031	1,057	1,069	1,075	1,077	1,079	1,082
200	0,649	0,850	0,971	1,037	1,072	1,090	1,099	1,103	1,106	1,109
300	0,599	0,831	0,970	1,049	1,091	1,112	1,123	1,129	1,132	1,135
400	0,564	0,820	0,977	1,065	1,113	1,138	1,150	1,157	1,160	1,163
500	0,538	0,817	0,989	1,086	1,139	1,167	1,180	1,187	1,190	1,193
600	0,518	0,818	1,004	1,111	1,168	1,198	1,213	1,220	1,223	1,225
700	0,502	0,822	1,024	1,139	1,201	1,233	1,248	1,255	1,258	1,259
800	0,490	0,831	1,047	1,171	1,237	1,271	1,287	1,293	1,295	1,295
900	0,481	0,842	1,073	1,206	1,276	1,312	1,328	1,333	1,334	1,333
1 000	0,473	0,856	1,103	1,244	1,319	1,356	1,371	1,376	1,376	1,374
1 100	0,468	0,873	1,136	1,286	1,365	1,403	1,418	1,422	1,420	1,417
1 200	0,465	0,892	1,172	1,331	1,414	1,453	1,468	1,470	1,467	1,462
1 300	0,463	0,914	1,211	1,380	1,467	1,506	1,521	1,522	1,517	1,510
1 400	0,462	0,938	1,254	1,432	1,523	1,564	1,577	1,576	1,569	1,560
1 500	0,494	0,991	1,315	1,493	1,582	1,619	1,629	1,625	1,614	1,603
2 000	0,708	1,329	1,688	1,859	1,924	1,934	1,918	1,891	1,860	1,831
2 500	1,046	1,822	2,205	2,346	2,366	2,330	2,273	2,211	2,150	2,095
3 000	1,572	2,540	2,925	3,004	2,949	2,844	2,727	2,614	2,511	2,421
3 500	2,370	3,548	3,889	3,857	3,690	3,488	3,292	3,115	2,961	2,830
4 000	3,608	4,994	5,199	4,974	4,633	4,291	3,984	3,720	3,497	3,311
4 500	5,527	7,053	6,965	6,420	5,818	5,275	4,816	4,436	4,123	3,866
5 000	8,492	9,973	9,329	8,278	7,293	6,470	5,805	5,272	4,844	4,497
5 500	13,067	14,095	12,476	10,649	9,115	7,909	6,972	6,242	5,667	5,209
6 000	20,109	19,898	16,649	13,660	11,355	9,633	8,341	7,359	6,601	6,005
6 500	30,927	28,042	22,166	17,474	14,101	11,692	9,942	8,643	7,658	6,895
7 000	47,515	39,449	29,444	22,293	17,460	14,147	11,812	10,116	8,853	7,889
7 500	72,906	55,400	39,033	28,380	21,569	17,077	13,998	11,811	10,208	9,002
8 000	111,709	77,685	51,665	36,072	26,603	20,579	16,561	13,765	11,751	10,254
8 500	170,929	108,811	68,318	45,808	32,785	24,782	19,580	16,033	13,518	11,674
9 000	261,219	152,305	90,311	58,169	40,410	29,851	23,158	18,684	15,560	13,299
9 500	398,785	213,151	119,435	73,926	49,863	36,007	27,434	21,811	17,944	15,179
10 000	608,314	298,430	158,141	94,118	61,663	43,540	32,588	25,536	20,757	17,382

$\int_0^P V_{\text{CO}_2} dP$ в интервале до 10 000 бар. Это кажется нам не вполне оправданным,

так как коэффициенты в эмпирических уравнениях справедливы лишь для выбранного при их расчете интервала по t и P . Это очевидно из сопоставлений в табл. 11. В ней сравниваются три результата работ: два теоретических и один экспериментальный. Однако следует помнить, что в нашей работе приняты (см. рис. 4) те же $P - V - T$ данные, что и у Д. С. Циклиса и др. (1970), а расхождение здесь обусловлено лишь методическими ошибками при расчетах. Из табл. 11 следует, что при хорошей сходимости величин f_{CO_2} при $P \leq 2000$ бар в области высокого давления ($P \geq 4000$ бар) данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова (1971) резко занижены, причем с увеличением давления расхождение возрастает.

Расчет коэффициентов фугитивности при высоких значениях давления показал, что углекислый газ по своим свойствам резко отличается от идеального и от целого ряда других газов. Например, при максимальных значениях $P = 10\,000$ бар и $t = 1000^\circ \text{C}$ $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1,826$ (Burnham et al., 1969), а при тех же

Таблица 11

Сопоставление фугитивностей CO_2 , рассчитанных различными авторами

P , бар	t , °С	f_{CO_2} , бар		
		Д.С. Циклис и др. (1970)	Б.Н. Рыженко и В. П. Волков (1971)	настоящая работа (см. табл. 10)
6 000	300	135 340	73 200	99 894
4 000	400	30 780	18 200	19 895
7 000	400	245 750	88 900	156 054
8 000	800	—	68 240	110 122
10 000	1000	—	107 000	173 823
2 000	200	3 228	3 376	2 657
1 000	200	—	824	856

параметрах $\gamma_{\text{CO}_2} = 17,38$ (см. табл. 10). При $P = 10\,000$ бар и $t = 400^\circ\text{C}$ $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,618$, а $\gamma_{\text{CO}_2} = 94,1$.

В термодинамических расчетах нередко приходится использовать величину $(\Delta G_T^P)_{\text{CO}_2}$, т. е. значение молярной свободной энергии образования CO_2 из элементов в зависимости от температуры и давления:

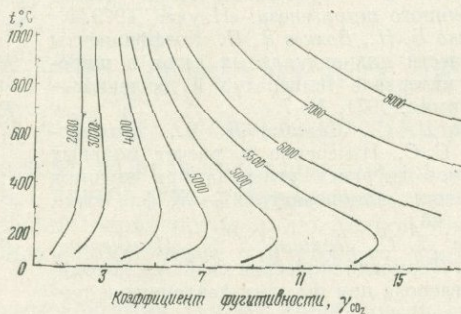
$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \int_1^P V_{\text{CO}_2} dP, \quad (12)$$

где ΔG_T^0 — изменение свободной энергии в зависимости от температуры, начиная с 298°K , при $P = 1$ бар. Это изменение описывается эмпирическим уравнением:

$$\Delta G_T^0 = -94\,233 - 772(t \times 10^{-3}) + 401(t \times 10^{-3})^2 - 67(t \times 10^{-3})^3 \text{ кал/моль} \quad (13)$$

(при $\Sigma \varepsilon^2 = 0,47$ кал/моль), составленным по данным Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968.)

Рис. 8. Коэффициенты фугитивности CO_2 при высоких температурах и давлении (по данным табл. 10)



Настоящая статья написана в 1971 г. Позднее появилась расчетная работа Ю. П. Мельника (1972) по коэффициентам фугитивности CO_2 до $10\,000$ бар и 1500°K . Экстраполяция осуществлялась им по методу соответственных состояний. Однако результаты расчетов значительно лучше согласуются с нашими, нежели величины, полученные Б. Н. Рыженко и В. П. Волковым (1971).

Недавно в Институте экспериментальной минералогии АН СССР В. М. Шмоновым и К. И. Шмуловичем (1974) завершено экспериментальное измерение молярных объемов CO_2 в интервалах давления 2000 — 8500 бар и температуры 400 — 700°C . Результаты этих измерений практически точно совпадают с нашими экстраполяциями (среднее отклонение $\pm 1\%$). Уравнение состояния следующее:

$$V_{\text{CO}_2} = 17,771 - 25,28856 \lg(P - 1233) + 0,1479286 T + \lg(P - 1447) \cdot \\ \cdot (27,40306 - 0,0354434 T) \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Литература

- Алтунин В. В., Гадецкий О. Г. Уравнение состояния и термодинамические свойства жидкой и газообразной двуокиси углерода.— *Теплоэнергетика*, 1971, № 3.
- Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, 1965.
- Герасимовский В. И., Поляков А. И. Вулканические породы рифтовых зон Восточной Африки.— *Геохимия*, 1970, № 4.
- Гурвич Л. В., Хачкуразов Г. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Изд-во АН СССР, 1962.
- Доливо-Добровольский В. В. Термодинамический расчет реакций метаморфизма с участием воды и углекислоты.— В кн. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». «Наука», 1965.
- Карпов И. К., Киселев А. И., Халиуллина О. А. Термодинамические свойства CO₂ (газ) в области высоких температур и давлений.— *Геол. рудн. месторожд.*, 1971, № 4.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— *Труды Ин-та геол. наук АН СССР*, 1940, вып. 12.
- Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Происхождение и эволюция метаморфических и трансмагматических флюидов.— В кн. «Тезисы докладов. Международный геохимический конгресс». Т. II. М., 1971.
- Мельник Ю. П. Термодинамические свойства сжатых газов и некоторые особенности метаморфических реакций с участием воды и двуокиси углерода.— *Геохимия*, 1972, № 6.
- Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. «Наука», 1973.
- Рыженко Б. Н., Волков В. П. Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком интервале температур и давлений.— *Геохимия*, 1971, № 7.
- Циклис Д. С., Линищ Л. Я., Циммерман С. С. Измерение и расчет мольных объемов двуокиси углерода при высоких давлениях и температурах.— *Ж. физ. хим.*, 1969, 43.
- Циклис Д. С., Линищ Л. Я., Циммерман С. С. Термодинамические свойства двуокиси углерода при высоких давлениях и температурах.— *Ж. физ. хим.*, 1970, 44, вып. 10.
- Шмонов В. М., Шмулович К. И. Мольные объемы и уравнение состояния CO₂ в интервале 100—1000° С и 2000—10000 бар.— *Докл. АН СССР*, 1974, 212, № 2.
- Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. Thermodynamic properties of water to 1000° C and 10 000 bars.— *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 1969, № 132.
- Dawson I. B. Sodium carbonate lavas from Oldoino Lengal, Tanganyika.— *Nature*, 1962, 195, № 4846.
- Handbook of physical constants. Ed. Clark S.P., jr.— *Geol. Soc. Amer.*, 1966, Memoir 97.
- Juza J., Kmonicek V., Sifner O. Measurements of the specific volume of carbon dioxide on the range of 700 to 4000 bar and 50 to 475° C.— *Physica*, 1965, 31, № 12.
- Kennedy G. C. Pressure-volume-temperature relations in CO₂ at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1954, 252, № 4.
- Kennedy J. T., Thodos G. Reduced density correlation for carbon dioxide-gaseous and liquid states.— *J. Chem. Eng. Data*, 1960, 5, № 3.
- Knorring O. V., Bois C. G. B. Carbonatitic lava from Fort Portal area in western Uganda.— *Nature*, 1961, 192, p. 1064.
- Kramer J. R. Curve fitting to thermochemical data.— *Amer. J. Sci.*, 1963, 261, p. 780—785.
- Michels A., Michels C., Wouters H. Isotherms of CO₂ between 70 and 3000 atmospheres.— *Proc. Roy. Soc.*, 1935, 153, p. 214—224.
- Nelson L. C., Obert E. F. Generalized P—V—T properties of gases.— *Trans. ASME*, 1954, 76, p. 1057—1066.
- Newton R. H. Activity coefficients of gases.— *Industr. Eng. Chem.*, 1935, 27, № 2.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K (25° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— *Bull. Geol. Surv. Amer.*, 1968, № 1259.
- Roedder E. Liquid CO₂ inclusions in olivine bearing nodules and pherocrysts from basalts.— *Amer. Miner.*, 1965, 50, № 10.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ ИЗОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ

Метод ИК-спектроскопии в настоящее время уже достаточно широко используется для изучения состава и строения различных неорганических веществ и минералов. В основе метода лежит анализ ИК-спектров поглощения, природа которых связана с возникновением в молекуле (как строительной единице вещества) под воздействием возбуждающего электромагнитного поля (ИК-радиации) колебательных движений, сопровождающихся поглощением энергии.

Согласно теории малых колебаний, энергию молекулы, все атомы которой совершают малые колебания около положения равновесия, можно описать в первом приближении гамильтонианом вида:

$$H = T + U = \sum \frac{1}{2} (M_{ii} \dot{q}_i^2 + K_{ii} q_i^2),$$

где T — кинетическая энергия, U — потенциальная энергия, q_i — координаты смещения.

Таким образом, колебание сложной многоатомной молекулы представляет суперпозицию колебаний, которые совершаются по закону гармонического осциллятора, так называемых нормальных колебаний. Движение гармонического осциллятора описывается уравнением вида:

$$q_i = q_{oi} \sin \left(\sqrt{\frac{K_i}{M_i}} t + \delta_i \right),$$

где K — силовая постоянная, $M = \frac{m_{1i} \cdot m_{2i}}{m_{1i} + m_{2i}}$ — приведенная масса. Частота его колебаний определяется как $\omega_i = 2\pi\nu_i = \sqrt{\frac{K_i}{M_i}}$. Следовательно, ИК-спектр поглощения многоатомной молекулы состоит из ряда полос поглощения, соответствующих ее отдельным нормальным колебаниям, разрешенным правилами квантово-механического отбора (условие неравенства нулю первой производной дипольного момента по нормальной координате для каждого данного осциллятора).

Если не принимать во внимание взаимодействия данной колеблющейся пары атомов (осциллятора) с ближайшими соседствующими атомами в молекуле или структуре (фактор ангармоничности), то частота будет определяться только силовой постоянной K и приведенной массой M . Силовая постоянная зависит от физико-химических свойств взаимодействующей пары атомов, типа связи, степени ее ковалентности, электроотрицательности атомов, их ионных радиусов, типа структуры и др.

При изоморфном замещении одного атома на другой будет меняться силовая постоянная и приведенная масса, что вызовет изменение частоты колебаний новой пары атомов по сравнению с исходной. Различные атомы имеют свои геометрические и химические особенности, поэтому попадая при изоморфизме в равные условия, определяемые структурой вещества, катионы могут деформировать окружающую их анионную упаковку в ИК-спектре.

Значит, с позиций метода ИК-спектроскопии изоморфизм веществ, в том числе и минералов, можно рассматривать как изоморфизм атомов (Пятенко, 1965). К сожалению, из-за того, что в подавляющем большинстве случаев не-

известны силовые постоянные и рассчитать частоты колебаний многоатомных молекул не представляется возможным, метод ИК-спектроскопии остается пока преимущественно эмпирическим. Однако в отдельных случаях изоморфизма минералов, сопоставляя физико-химические свойства замещающих атомов, можно качественно охарактеризовать те изменения, которые проявятся в ИК-спектре.

Работ, посвященных изучению изоморфизма минералов методом ИК-спектроскопии, сравнительно немного, тем более работ обобщающего типа (Ахманова, Алехина, 1971). Приводимые спектры ограничиваются в основном областью $4000-400\text{ см}^{-1}$, охватывающей валентные и деформационные колебания основных анионных комплексов, входящих в структуру минералов. Далеко не все изоморфные замещения, имеющие место в минералах и их синтетических аналогах, отражены в опубликованных в литературе ИК-спектрах. Наиболее подробно эти явления исследованы для силикатов.

При изучении методом ИК-спектроскопии изоморфных замещений в минералах целесообразно разграничить их на изоморфизм в анионной и в катионной частях структуры. Первый отражается главным образом на колебаниях анионного комплекса, второй проявляется в ИК-спектрах в виде косвенного влияния на колебания связей анионного радикала. Непосредственное наблюдение полос поглощения, отвечающих колебаниям связей $\text{Me}-\text{O}$ («внешние» колебания относительно аниона), пока затруднено, так как эти полосы лежат в области $100-600\text{ см}^{-1}$ и, кроме того, они могут перекрываться полосами поглощения деформационных колебаний анионной группы.

В твердых растворах с анионным замещением частоты внутренних колебаний сложных анионов (по крайней мере в области частот валентных колебаний) сохраняют неизменные значения, соответствующие частотам в спектрах крайних членов ряда, если различия в собственных частотах велики. Если же частоты колебаний замещающих анионных комплексов сравнительно близки, то при образовании твердого раствора происходит смещение частот колебания в сторону их сближения и размывание полос. Примерами замещений такого рода могут служить замещения Si на Ge , Si на Ti , Si на Al .

Анионное изовалентное замещение Si на Ge в синтетических ортосиликатах и ортогерманатах подробно освещено в ряде работ (Tarte, 1965). Проявление этого замещения сказывается на форме и положении полос валентных колебаний связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Ge}-\text{O}$ в виллемитах (рис. 1). При постоянном возрастании содержания Ge в системе валентные полосы $\text{Si}-\text{O}$ изменяют форму, и в более низкочастотной области появляется полоса, соответствующая колебаниям $\text{Ge}-\text{O}$ связи. В дальнейшем интенсивность этой полосы увеличивается, и она расщепляется, а полосы $\text{Si}-\text{O}$ ослабевают. В области деформационных колебаний картина не столь четкая, так как частоты тетраэдров SiO_4 и GeO_4 частично перекрываются.

Наблюдаемый в группе Ti -гранатов эффект замещения Si на Ti (Гневушев, Федорова, 1962) аналогичен описанному выше и в ИК-спектрах природных и синтетических гранатов проявляется в виде новых полос поглощения в области $750-650\text{ см}^{-1}$, отвечающих Ti в тетраэдрической координации (рис. 2). Рост содержания титана сопровождается увеличением интенсивности этих полос поглощения, а также увеличением диффузности полос валентных колебаний групп SiO_4 (андрадит, меланит, шорломит, иваарит).

Примером изовалентного анионного изоморфизма могут служить также гидроксил-апатиты, в которых группа OH замещает F ; в отличие от последнего группа OH хорошо проявляется в ИК-спектре четкой, но малоинтенсивной полосой с максимумом 3578 см^{-1} . Изменение содержания гидроксила сказывается на интенсивности полосы (Кнубовец, 1970).

На примере ИК-спектров фосфатов (Adler, 1968) прослежены расщепление и сдвиг частот при замещении PO_4^{3-} — AsO_4 . Вхождение в миметизит меньшего по размеру иона PO_4^{3-} вызывает понижение его локальной симметрии и разрешение полосы деформационных антисимметричных колебаний на три составляющие.

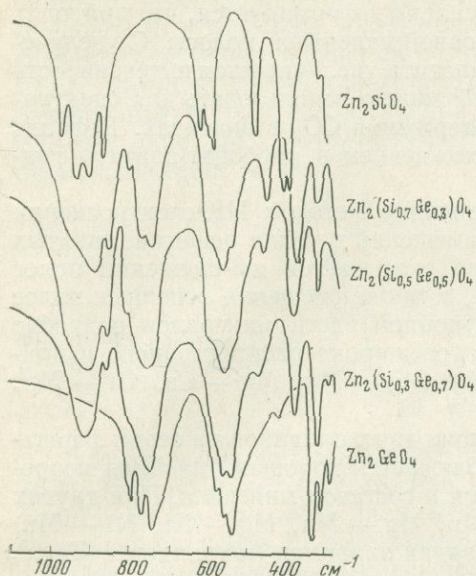


Рис. 1. ИК-спектры виллемитов с различным содержанием Ge (в %)

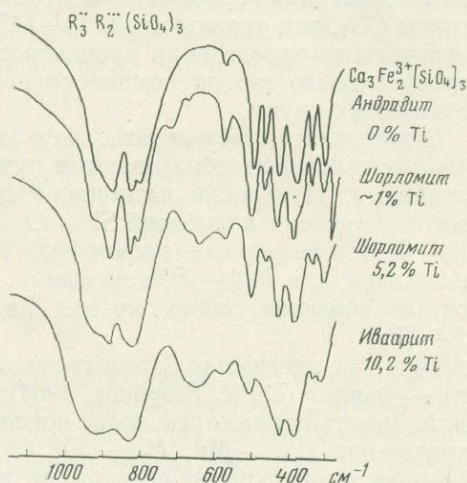


Рис. 2. ИК-спектры гранатов, содержащих Ti в тетраэдрической координации

В анионном комплексе наиболее распространены гетеровалентный изоморфизм Si — Al³⁺. Он исследован на природных минералах: биотитах, флогопитах, мусковитах, лепидолитах и хлоритах (Tuddenham, Lyon, 1959; Liese, 1963; Stubičan, Roy, 1961), а также на синтезированных рядах: тальк-сапонитов, флогопитов, биотитов, бейделлитов, мусковит-фенгитов и хлоритов (Ковалева и др., 1968). Анализ ИК-спектров всех перечисленных природных или синтетических минералов показывает, что при увеличении степени замещения Si на Al наблюдаются больший или меньший сдвиг к низким частотам максимумов на основной полосе, соответствующей валентным колебаниям сложного анионного комплекса, и изменение формы основной полосы — она размывается (рис. 3). Интенсивность и резкость других полос в спектре также уменьшается. Объясняют эти изменения (Лазарев, 1968) тем, что при статистическом замещении Si на Al практически одинаковые массы их атомов и меньшее значение динамических коэффициентов связей Al—O по сравнению с Si—O приводят к неупорядоченности в структуре и к меньшей четкости спектра.

По данным Милки (Milky, 1960), аналогичные явления наблюдаются в каркасных силикатах при замещении Si на Al. И. И. Плюснина (1967) на примере турмалинов показала, что размывание и сдвиг максимумов основной полосы можно считать следствием изоморфного вхождения Al на место кремния. Кроме того, поскольку изоморфизм Si — Al гетеровалентный, то параллельно с ним идет изоморфизм в катионной части минералов (Al — Mg) для компенсации появляющегося избытка отрицательных зарядов. Это вызывает неизбежно большие нарушения в структуре, что также отражается на ИК-спектре. Очевидно поэтому оказались неудачными попытки определить количество тетраэдрического Al на основе изменения в ИК-спектрах. Только для некоторых рядов диоктаэдрических слоистых минералов (тальк-сапонитов) наблюдается линейная зависимость между сдвигом некоторых полос и содержанием тетраэдрического Al (Farmer, Russel, 1964).

В ИК-спектрах карбонат-апатитов, которые являются примером гетеровалентного изоморфного замещения PO₄ на CO₃, по нашим данным, появляется характерная раздвоенная полоса с максимумом 1455—1430 см⁻¹, соответствующая колебаниям группы CO₃ (рис. 4). Очевидно, при замещении в струк-

туре апатита групп PO_4 на CO_3 последняя сильно деформируется, что приводит к снятию вырождения и расщеплению основной валентной полосы. С увеличением содержания карбонат-иона в составе апатита увеличивается интенсивность полосы CO_3 , так что полосы $1430\text{--}1455\text{ см}^{-2}$ можно использовать для спектрометрического определения процентного содержания CO_3 в апатитах. Дефицит отрицательного заряда компенсируется вхождением в карбонат-apatиты гидроксильных групп.

Существенные результаты дает исследование методом ИК-спектроскопии твердых растворов, образованных путем замещений в узлах решетки, занятых катионами. Изменение катионного состава сказывается на смещении полос соответствующих колебаний Si — O — Me , а также смещении основных полос Si — O . Изовалентный изоморфизм в катионной части минералов подробно исследован для Mg — Fe замещения, которое широко распространено в природных объектах, а также для Fe — Mn , Mg — Mn , Mg — Ca , Ca — Mn , Al — Sc .

Mg — Fe замещение рассмотрено для природных оливинов на серии форстерит — фаялит (Duke, Stephens, 1964). Наблюдается хорошая линейная корреляция между положением полос поглощения и составом минерала. При других замещениях (Fe — Mn , Mg — Ca , Ca — Mn , Mg — Mn , Mg — Ni , Ni — Mn) основная конфигурация спектра во всех рядах оливинов сохраняется (Tarte,

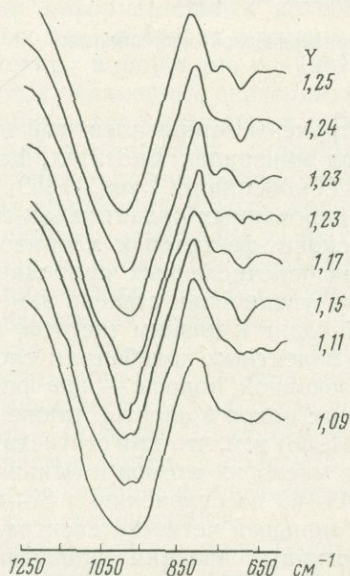
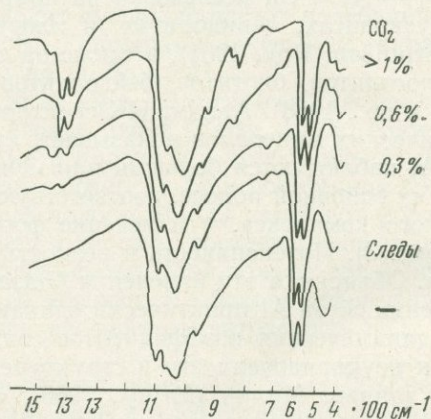


Рис. 3. ИК-спектры биотитов с различным содержанием Al^{IV} (число Y)

Рис. 4. ИК-спектры карбонат-апатитов с различным содержанием групп CO_3

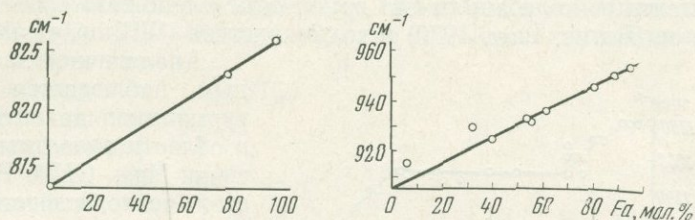


1965), однако возрастание в составе минерала катиона с большим радиусом и массой ведет неизменно к понижению всех частот колебаний комплекса SiO_4 . Вместе с тем изменение частоты не всегда является линейной функцией состава, что подтверждается отсутствием в данной серии непрерывного ряда твердых растворов (рис. 5).

В обширной группе пироксенов примером изовалентных изоморфных замещений может служить замещение Mg — Fe в ряду диопсид — геденбергит. Моноклинные пироксены в интервале $600\text{--}750\text{ см}^{-1}$ дают полосы (Лазарев, 1968), которые могут заметно смещаться по частоте в зависимости от замещения в катионном составе минерала. Так, в ряду диопсид — геденбергит частоты изменяются соответственно от 672 до 663 и от 635 до 624 см^{-1} , т. е. замена магния более тяжелым и более электроотрицательным железом ведет к сдвигу полос поглощения симметричных колебаний Si — O — Si в сторону более низких частот.

Хорошо прослеживается изоморфное замещение Mg — Fe в амфиболах. На примере минералов группы тремолит — ферриактинолит и куммингтонит — грюнерит (Burns, Strens, 1966) показано, что в области валентных колебаний гидроксидов обнаруживаются резкие изменения полосы при переходе от чисто магниевых разновидностей к железистым. Для тремолита наблюдается одна узкая интенсивная полоса 3673 см^{-1} , при замещении Fe появляются три дополнительных пика $3660, 3648, 3625 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых растет с увеличением количества железа.

Рис. 5. ИК-спектры серии форстерит — фаялит



Для куммингтонит-грюнеритовой серии полосы несколько смещены: $3665, 3650, 3635, 3615 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6). Расщепление основной полосы валентных колебаний OH на четыре в промежуточных членах рядов связано с различными положениями ионов Mg и Fe, которые они могут занимать в структуре этих минералов. Соотношение интенсивностей пиков может быть использовано для оценки распределения Fe между разными кристаллографическими позициями

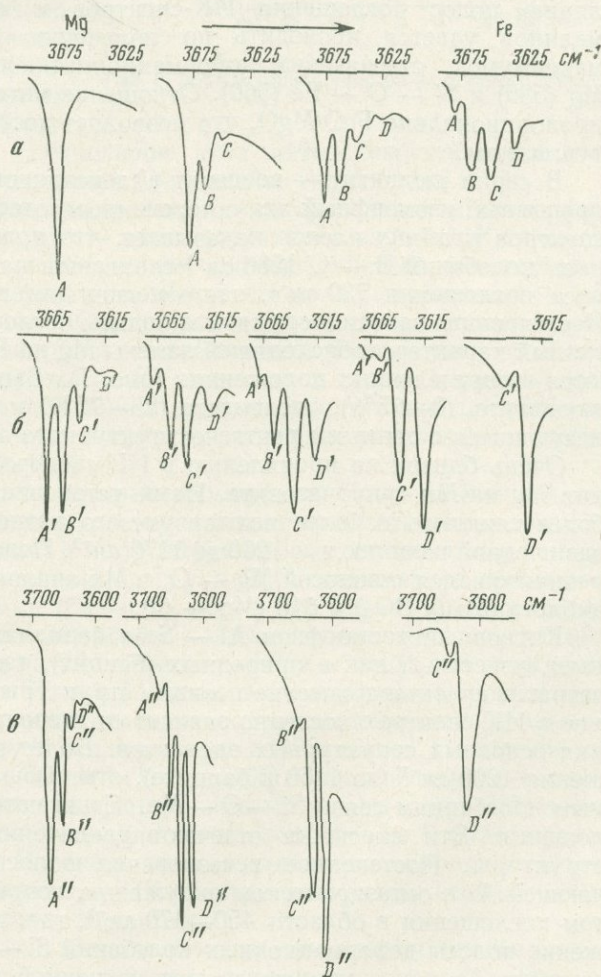


Рис. 6. ИК-спектры Mg — Fe клиноамфиболов в области валентных колебаний OH

а — тремолит — ферроактинолит;
б — куммингтонит — грюнерит;
в — кроцидолит — рибекит

в тремолит-ферроактинолитовой и куммингтонит-грюнеритовой сериях при условии, что общее содержание железа известно.

В минералах группы рибекит — крокидолит (Addison, White, 1968) изоморфное замещение Mg — Fe проявляется в ИК-спектрах также изменением положения полос валентных колебаний гидроксильных групп, связанных с тем или иным катионом. Если полоса поглощения 3620 см^{-1} относится к OH группам, связанным с Fe, то более высокочастотная компонента вызвана замещением Fe менее электроотрицательным Mg. Распределение катиона по валентным колебаниям OH групп определено также для антофиллитов и жедритов (Burns, Law, 1970) и гольмквистита (Wilkins et al., 1970).

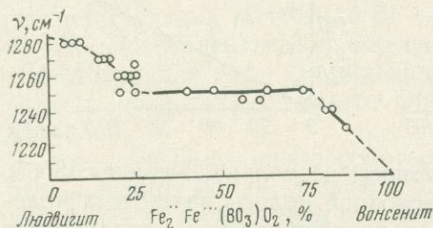


Рис. 7. Сдвиг полосы поглощения 1280 см^{-1} в серии людовигит — вонсенит

Аналогичное замещение, по нашим данным, наблюдается в минералах группы турмалина: драгитах и шерлах. Однако в области валентных колебаний OH групп связи Mg — OH и Fe — OH не различаются столь четко вследствие наложения и близости соответствующих им частот, тогда как связи Al — OH и Li — OH достаточно обособлены. Интенсивность полосы 3600 см^{-1} возрастает с увеличением содержания Li в турмалинах шерл-эльбаитового ряда. Параллельно уменьшается интенсивность полосы 3570 см^{-1} (Mg, Fe — OH). Корреляцию

полос поглощения ИК-спектров и степени магнезиальности турмалинов удается проводить по изменению относительной интенсивности максимумов, отвечающих деформационным колебаниям связей Si — O — Mg (580) и Si — O — Fe (560). Отношение интенсивностей этих полос прямо пропорционально FeO/MgO, что позволяет достаточно четко диагностировать турмалины.

В серии людовигит — вонсенит (Александров и др., 1965) существует непрерывный изоморфный ряд с переменным содержанием Fe. Сопоставление ИК-спектров крайних членов показывает, что полоса антисимметричных валентных колебаний В — O 1280 см^{-1} сдвигается на 50 см^{-1} . Сдвигается также полоса поглощения 730 см^{-1} , занимающая для вонсенита положение 705 см^{-1} . Исследование зависимости сдвига полосы поглощения позволяет выявить дискретный характер происходящей замены Mg на Fe, при котором ионы размещаются в определенных положениях (рис. 7). Выделяются подгруппы магнезиолюдовигита (0—25%), людовигита (25—75%) и вонсенита (75—100% Fe), согласующиеся с данными рентгеноструктурного анализа.

Очень близок по проявлению в ИК-спектрах эффект изоморфного замещения Mg на Mn в курчатовите. Нами установлено, что появление в структуре более тяжелого и более поляризуемого катиона, такого как Mn, вызывает сдвиг одной из полос ν_3 с 1200 до 1170 см^{-1} . Полоса ν_4 в Mg-курчатовите, перекрещивающаяся с полосой Mg — O, в Mn-аналоге обособляется с образованием дублета 625 ($\nu\text{ BO}_3$) и 610 (Mn — O).

Катионный изоморфизм Al — Sc в бериллах (Плюснина, 1967; наши данные), известный как в природных (бацит), так и в синтетических образцах, затрагивает октаэдрические позиции структуры. Вследствие этого его отражение в ИК-спектрах косвенно зависит от степени влияния на полосы поглощения основных структурных элементов. Более всего сдвигается полоса поглощения 1200 см^{-1} (до 1150 в баците), отвечающая антисимметричным валентным колебаниям связи Si — O — Me. Сдвигаются также и другие полосы поглощения. Эти смещения отвечают увеличению горизонтальных параметров структуры. Постепенное исчезновение полосы поглощения 525 см^{-1} , отвечающей Al в октаэдрическом окружении, сопровождается значительным ростом поглощения в области 450 — 470 см^{-1} , где, по-видимому, происходит наложение полосы деформационных колебаний Si — O на полосу Sc — O. Следует заметить, однако, что отсутствие изученной в ИК-спектрах полной серии

Al — Sc бериллов не позволяет решить вопрос о степени ограниченности этого изоморфного замещения.

Структура берилла дает яркий пример и гетеровалентного изоморфизма, а именно Be — Li, при котором замещение в тетраэдрических позициях структуры сопровождается компенсационным вхождением в полые каналы структуры крупных ионов щелочей (Na, Sc). Этот изоморфизм может быть прослежен по ИК-спектрам поглощения двумя путями. Во-первых, подобные замещения, затрагивая тетраэдрические позиции, отражаются и на характере связей кремнекислородного кольца. Это приводит к заметному сдвигу ряда полос поглощения: 1210—1170, 830—807, 455—435 $см^{-1}$. Однако подобные изменения в спектрах бериллов могут быть вызваны и замещениями в октаэдрических позициях структуры, поэтому однозначный ответ о типе изоморфных замещений может быть дан только с учетом изменений, происходящих в каналах структуры, — изменений положения молекул воды в зависимости от окружающей среды. Рост тетраэдрического замещения в бериллах ведет к тому, что молекулы воды в каналах оказываются все более окруженными щелочными ионами. Это приводит к изменению их ориентации и перераспределению интенсивностей полос поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний воды (соответственно 3610 и 3710 $см^{-1}$).

Соотношение этих интенсивностей изменяется от 3 до 0, что позволяет достаточно четко определять тип берилла.

Влияние на ИК-спектр изменения состава при гетеровалентном изоморфизме Na — Al — CaMg в ряду жадеит — диопсид детально изучено (Кузнецова, Москалева, 1968). Наблюдаются неизменная система сильных максимумов в области 800—1100 $см^{-1}$ и две переменные по частоте полосы поглощения в интервалах 635—662 и 674—748 $см^{-1}$. Смещение последней частоты почти линейно зависит от содержания жадеитовой составляющей. График на рис. 8 позволяет определять состав пироксена по ИК-спектрам и судить о степени изоморфных замещений. Однако приведенных данных недостаточно для установления полноты изоморфизма в ряду жадеит — диопсид и уничтожения разрыва смесимости в интервале 60—80%.

Исследованный нами гетеровалентный изоморфизм Mg — Al в мелилитах (ряд акерманит — геленит) неизменно сопровождается компенсационным изоморфизмом Si — Al. В связи с этим в структуре происходят заметные изменения, так как затрагивается и положение групп Si_2O_7 , неизменное при изовалентном катионном изоморфизме (Ca — Sr, Mg — Zn, Mg — Co). Поскольку Mg в структуре акерманита занимает особое положение, находясь в тетраэдрическом окружении, замена Mg на 2Al может привести к тому, что в «особом» тетраэдре будет находиться или Si, или Al. Это повлечет за собой образование в структуре изолированных или конденсированных в зигзагообразные замкнутые цепочки групп AlO_4 , что должно найти отражение в ИК-спектре. Появление ряда новых полос в области 850—700 $см^{-1}$ (Tarte, 1965) свидетельствует о конденсации Al-тетраэдров. Кроме того, в спектре вместо полосы деформационных колебаний Si — O — Mg 643 $см^{-1}$ появляется полоса 650 $см^{-1}$, относящаяся к связи Si — O — Al (рис. 9). Перенесение этих данных на природные объекты позволяет определять по характеру ИК-спектра близость минерала к тому или иному конечному члену изоморфного ряда.

Гетеровалентный изоморфизм в катионной части слоистых силикатов (слюды, хлоритов и монтмориллонитов) связан с замещениями типа Al — Mg (Farmer,

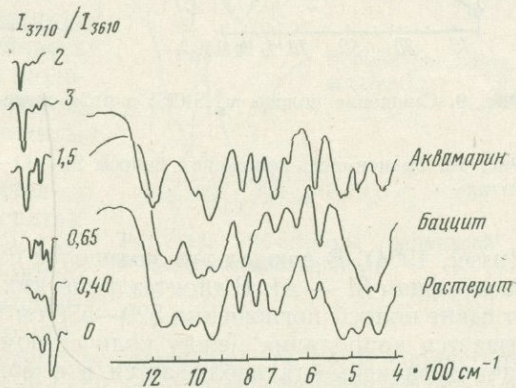


Рис. 8. ИК-спектры бериллов различного состава

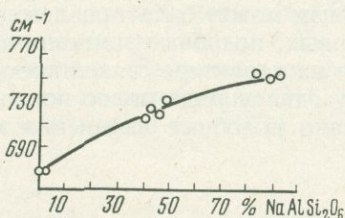


Рис. 9. Смещение полосы ν_s SiOSi в ряду жадеит — диопсид

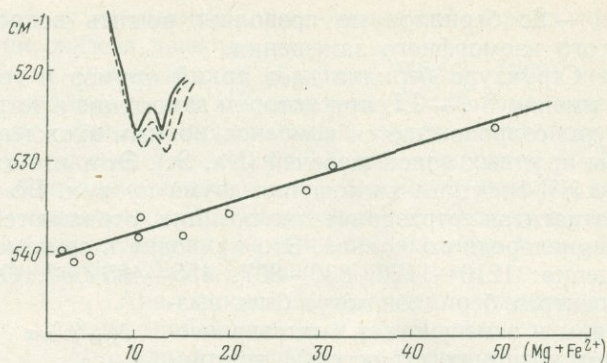


Рис. 10. Зависимость положения полосы Si—O—Al^{VI} от содержания (Mg + Fe) в мусковитах

Russel, 1964). В слюдах это замещение сопровождается обычно гетеровалентный изоморфизм Si — Al. В диоктаэдрических слюдах замещение Al на Mg вызывает сдвиг полосы поглощения 520—530 $см^{-1}$ в сторону меньших частот. Устанавливается корреляция между количеством ионов и смещением полосы. Аналогичная зависимость наблюдается и в монтмориллонитах (рис. 10). В слюдах отмечается также замещение Mg на Li и Na (Farmer, Russel, 1964). В последнем случае наблюдается значительное раздвоение максимума основной полосы валентных колебаний связей Si—O (1020—990—1100 $см^{-1}$), что, по-видимому, обусловлено поляризующими свойствами катионов Li и Na.

Изучение ИК-спектров плагиоклазов альбит-анортитового ряда показало существование корреляции между положением поглощения и составом минерала (Hafner, Laves, 1961). Однако построение графика зависимости частоты

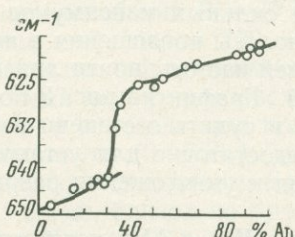


Рис. 11. Смещение полосы ν_s SiOSi в ряду альбит — анортит

650—618 $см^{-1}$ от процентного содержания анортитовой составляющей обнаруживает отсутствие непрерывности в данном ряду (рис. 11). Линейная корреляция сохраняется в областях составов, близких к альбиту и анортиту. Максимальное нарушение линейности в области An № 28—33 отвечает структурной перестройке и разрыву смесимости. Таким образом, для плагиоклазов серии альбит — анортит ИК-спектры достаточно чувствительны к изоморфным замещениям в стехиометрическом составе минерала. При этом по изменению положения некоторых полос поглощения можно судить о непрерывности в изоморфном ряду (как это было показано и для группы людовигита — вонсенита).

Явления порядок — беспорядок при изоморфных замещениях также отражены в ИК-спектрах (Tarte, Preudhomme, 1963). Различие в распределении катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям структуры шпинели достаточно четко проявляется в ИК-спектрах. Природные и синтетические шпинели различаются по степени упорядоченности в расположении Mg и Al. Во всех случаях при упорядоченном распределении катионов наблюдаются хорошо разрешенные четкие полосы поглощения: 752, 685, 578, 521 $см^{-1}$, а неупорядоченные образцы дают спектр с двумя диффузными полосами большой полуширины: 690 и 538 $см^{-1}$. Сопоставление ИК-спектров образцов, закаленных при различных температурах, позволило авторам сделать вывод о переходе от упорядоченного размещения Mg и Al соответственно по тетраэд-

рическим и октаэдрическим позициям к неупорядоченному распределению при высоких температурах.

В группе калиевых полевых шпатов установлено, что упорядоченное распределение в низкотемпературных формах переходит в неупорядоченное в высокотемпературных модификациях (Milky, 1960). Это явление сопровождается следующими изменениями в ИК-спектрах: уменьшается интенсивность и разрешение полос 1140, 1020, 769 и 730 см^{-1} и, кроме того, уменьшаются по интенсивности и смещаются полосы 649 (до 632) и 537 см^{-1} (до 525). Ортоклаз дает обычно картину, промежуточную между санидином и микроклином. Отмеченные изменения в спектрах позволяют определять степень разупорядоченности и оценивать температуру образования калиевых полевых шпатов, имея в виду, что нагревание микроклинов приводит к тем же явлениям разупорядоченности в ИК-спектре.

Аналогичная картина наблюдается в синтетических и природных кордиеритах и индиалитах (Langer, Schreyer, 1969). Последние, будучи гексагональной полиморфной модификацией кордиерита, представляют собой пример неупорядоченного статистического распределения в структуре Al, замещающего Si. В кордиерите же позиции Al фиксированы в той или иной мере (в зависимости от условий его образования), что приводит к достаточно четкой разнице в ИК-спектрах: природные и синтетические индиалиты дают менее разрешенный спектр, особенно в области 900—1000 см^{-1} , а ромбические кордиериты имеют две четкие полосы 905 и 950 см^{-1} .

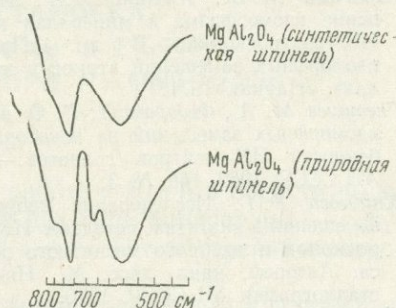


Рис. 12. ИК-спектры природной и синтетической шпинели

ВЫВОДЫ

Рассмотрение ИК-спектров показывает, что при достаточно большом различии физико-химических свойств изоморфных ионов, входящих в структуру, каждый из них дает характерные для него полосы поглощения, интенсивность которых находится в зависимости от содержания компонентов. С уменьшением различия между изоморфными ионами и с усложнением структуры проявление изоморфизма в ИК-спектрах становится менее четким.

Большой эффект в ИК-спектрах при анионном замещении по сравнению с катионным объясняется тем, что это замещение, даже не нарушая кристаллической структуры, неизбежно резко меняет взаимодействие между отдельными анионными группировками, что сказывается на форме и положении полос.

Степень влияния на ИК-спектры различна также для изовалентного и гетеровалентного катионного изоморфизма. Последний, будучи связан с компенсацией валентностей, часто приводит к более заметным изменениям спектров, поскольку затрагивает и анионный комплекс.

О полноте изоморфного замещения можно судить по отсутствию или наличию линейной корреляции между положением полос поглощения и составом минерала. При наличии непрерывного ряда твердых растворов и строгой линейной корреляции возможно определение состава природных образцов по ИК-спектрам.

Для успешного применения метода ИК-спектроскопии при изучении изоморфизма необходимо проводить анализ физико-химических свойств замещающихся атомов, чтобы представить себе степень возможных изменений в ИК-спектрах. Кроме того, важно проводить методические исследования на природных и синтетических изоморфных сериях с известным соотношением компонентов.

Л и т е р а т у р а

- Александров С. М., Ахманова М. В., Карякин А. В. Исследование с помощью ИК-спектроскопии боратных минералов серии людовгита — вонсенита.— *Геохимия*, 1965, № 9.
- Ахманова М. В., Алехина Л. Г. Исследование изоморфизма в минералах методом ИК-спектроскопии.— В кн. «Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах». «Наука», 1971.
- Гневушев М. А., Федорова Л. Г. О влиянии изоморфных замещений на некоторые особенности ИК-спектров гранатов.— *Докл. АН СССР*, 1962, 146, № 3.
- Кнубовец Р. Г. Исследование изоморфных замещений в апатитах методами ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. Автореф. канд. дисс. М., Ин-т кристаллографии АН СССР, 1970.
- Ковалева Л. Г., Бобр-Сергеев А. А., Григорьева Г. Н., Архипенко Д. И. О тетраэдрическом Al в синтетических флогопитах.— В кн. «Физико-химические исследования гидрослюд». Новосибирск, «Наука», 1968.
- Кузнецова Л. Г., Москалева В. Н. Инфракрасные спектры поглощения пироксенов изоморфного ряда диопсид — жадеит.— *Записки Всес. мин. об-ва*, 1968, 97, вып. 6.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. «Наука», 1968.
- Лебедев В. И. О некоторых общих вопросах изоморфизма.— *Записки Всес. мин. об-ва*, 1964, 93, вып. 2.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ, 1967.
- Поваренных А. С. О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов.— *Мин. сб. Львовск. геол. об-ва*, 1964, № 18, вып. 2.
- Пятенко Ю. А. Об изоморфизме атомов.— *Геохимия*, 1965, № 4.
- Addison W. E., White A. D. Spectroscopic evidence for the siting of Li ions in a riebeckite.— *Miner. Mag.*, 1968, 36, № 281.
- Adler H. Infrared spectra of phosphate minerals: splitting and frequency shifts associated with substitution of PO_4^{3-} for AsO_4^{3-} in mimetite.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, № 9—10.
- Burns R. G., Law A. D. Hydroxyl stretching frequencies in the infrared spectra of antophyllites and gedrites.— *Nature*, 1970, 226, № 5240.
- Burns R. G., Strens R. G. J. Infrared study of the hydroxyl bands in clinoamphiboles.— *Science*, 1966, 153, № 3738.
- Duke D. A., Stephens J. D. Infrared investigation of the olivine group minerals.— *Amer. Miner.*, 1964, 49, № 9—10.
- Farmer V. C., Russel J. D. The infra-red spectra layer silicates.— *Spectroch. Acta*, 1964, 20, № 7.
- Hajner S., Laves F. Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption.— *Z. Krist.*, 1961, 115, Ht. 5—6.
- Langer K., Schreyer W. Infrared and powder X-ray diffraction studies of the polymorphism of cordierite.— *Amer. Miner.*, 1969, 54, № 9—10.
- Liese H. C. Tetrahedrally coordinated Al in some natural biotites: an infrared absorption analysis.— *Amer. Miner.*, 1963, 48, № 9—10.
- Lyon R. J., Tuddenham W. M. Determination of tetrahedral Al in mica by infrared absorption analysis.— *Nature*, 1960, 85, № 4710.
- Milky R. G. Infrared spectra of some tectosilicates.— *Amer. Miner.*, 1960, 45, № 9—10.
- Stubičan V., Roy R. Infrared spectra of layer-lattice silicates.— *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1961, 44, № 12.
- Tarte P. Etude et interpretation du spectra infrarouge des silicates et des germanates.— *Acad. royale, Belg. Miner.*, 1965, 35, f. 4.
- Tarte P., Preudhomme J. Infrared spectrum and cation distribution in spinels.— *Acta Cryst.*, 1963, 16, № 3.
- Tuddenham W. M., Lyon R. J. P. Relation of infrared spectra and chemical analysis for some chlorites and related mineral.— *Anal. Chem.*, 1959, 31, p. 377.
- Wilkins R. W. T., Davidson L. R., Ross J. R. Occurrence and infrared spectra of holmquistite and hornblende from Western Australia.— *Contrib. Miner. Petrol.*, 1970, 28, № 4.

**ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТАНОВКА
С ПАРАМЕТРАМИ $P=8000$ кг/см² и $T=700^{\circ}\text{C}$.
ДЕГИДРАТАЦИЯ ПИРОФИЛЛИТА ПРИ $P=6000$ кг/см²**

Для экспериментальных исследований при работе с водой в области высоких давлений и температур обычно используют два типа аппаратуры — сосуды с наружным нагревом реакционного объема и сосуды с внутренним нагревом.

Низкая стоимость изготовления и эксплуатации аппаратуры с наружным нагревом делает ее более широко применимой в исследованиях по сравнению с сосудами, нагреваемыми изнутри. Однако рабочий интервал ее применения ограничен пределом прочности материалов при данной температуре и обычно при температуре выше 650°C не превышает 2—3 тыс. атм. Между тем существует аппаратура такого типа для работы при давлении до 10 тыс. атм и температуре до 750°C . Прочность сплава Rene-41, применяемого в этой аппаратуре, достаточна для работы при таких параметрах в течение недели (Luth, Tuttle, 1963).

Перед нами стояла задача конструирования близкой по своим параметрам установки на основе отечественных материалов, с подбором и испытанием которых и возникли основные трудности.

Ниже дается описание установки высокого давления для работы с водой при температурах до 700°C и давлениях до 8000 кг/см²; реакторы с холодным затвором, нагреваемые снаружи (рис. 1).

Установка монтируется в защитном сейфе и состоит из двух рабочих точек и пресса высокого давления (5000 кг/см²), соединенных капиллярами. Каждый из реакторов (1) присоединяется к вентильному узлу (2) через чечевицу (4) гайкой (3), охлаждаемой проточной водой. После создания предварительного давления реактор вместе с манометром (5) отсекается от пресса иглой (8) вентили (7). Дальнейшее повышение давления в рабочем объеме создается нагревом реактора печью (6). Для предохранения манометров от коррозии они закрываются силиконовым маслом и присоединяются к вентильному узлу через разделитель с плавающим вкладышем.

Для нагрева реактора применяли двухсекционную печь с различным сопротивлением обмоток, обеспечивающую безградиентную температурную зону до 50 мм по длине реактора.

Чечевица изготовлена из сталей 9X18 или X17H2, термообработанных до твердости HRC 40—45 ед.

Вентильные узлы сначала изготавливали из стали 2X13 с последующей термообработкой. Однако после эксплуатации их в течение 1—2 недель при нагрузке 5000 — 6000 кг/см² они разрушались. Употребление нетермообработанной стали 2X13 (повышенной пластичности) тоже не оправдало себя вследствие низкой ее прочности.

Встал вопрос о применении стали, не подвергающейся коррозии водой, с большим пределом прочности и текучести. Была опробована нержавеющая сталь типа «Марейджинг» (ЭП-678), имеющая в термообработанном состоянии $\sigma_b = 160$ — 170 и $\sigma_{0,2} = 145$ — 155 кг/мм². Несколько вентильных узлов, изготовленных из этой стали, проработали в опытах при давлениях 4—8 тыс. кг/см² до 1200 час. Применение их возможно при давлениях порядка $10\ 000$ кг/см² и выше.

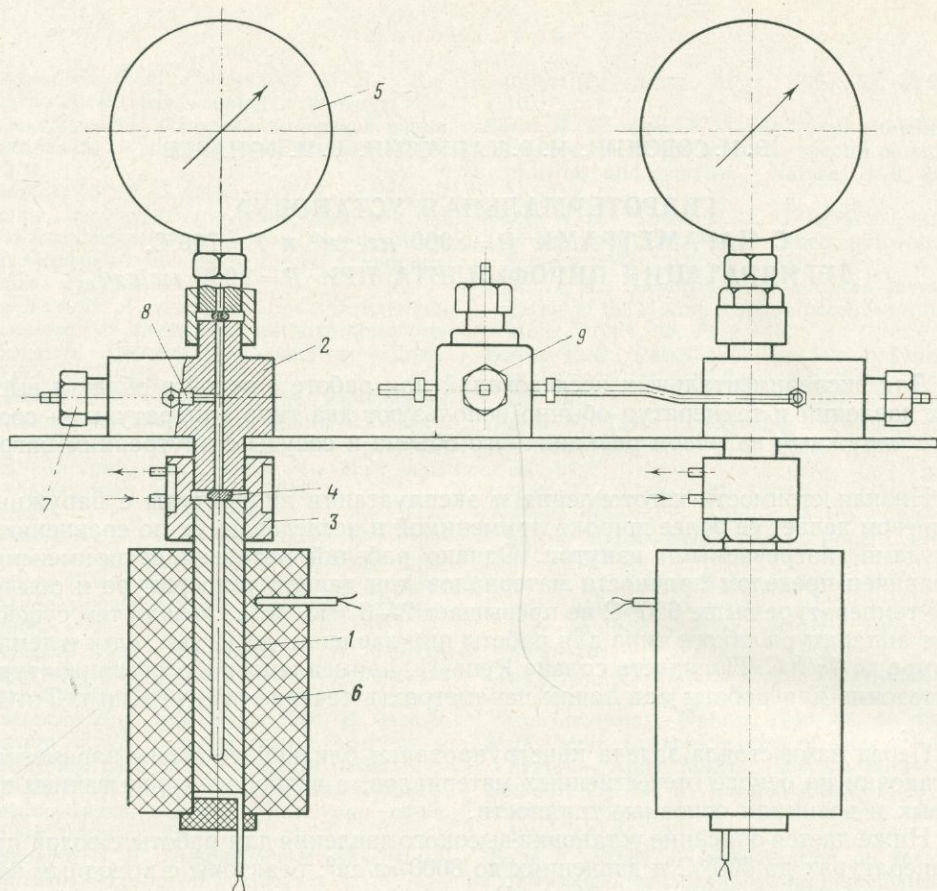


Рис. 1. Схема установки УВД-8000

1 — реактор; 2 — узел вентильный; 3 — гайка; 4 — чечевичка; 5 — манометр; 6 — печь; 7 — вентиль; 8 — игла вентиля; 9 — пресс ручной

Нержавеющая сталь этого типа выгодно отличается от сталей мартенситного и аустенитного классов большей прочностью и лучшей технологичностью в изготовлении. В то время, как большинство обычных нержавеющих сталей термообработываются после механической обработки, что ведет к образованию поводок посадочных и резьбовых отверстий и окалине, сталь ЭП-678 закаливается перед механической обработкой. Обрабатываемость в таком состоянии не хуже, чем у стали IX18H9T в состоянии поставки, а последующее старение не вызывает ни поводок, ни окисления. Преимущество этой стали перед сплавами на никелевой основе, применяемыми для таких же целей, заключается, кроме легкой обрабатываемости, и в более низкой стоимости.

Кроме вентильных узлов, из стали ЭП-678 изготовлены также разделители.

Реакторы изготовляли из сплавов на никелевой основе; их внутренний диаметр 6 мм, наружный — 40 мм. На наружной поверхности реактора по длине выбиралась канавка глубиной 1,5 мм для ввода термопары. Были испытаны в интервале температур 500—800° С и давлений 5—8 тыс. кг/см² сплавы на никелевой основе ЭП-109, ЭП-220, ЭП-238, ЭИ-617, ЭИ-929, ЖС-6КП и ЭП-455А, имеющие высокие характеристики длительной прочности при температурах порядка 700—800° С. Наиболее подходящим сплавом для давлений до 8000 атм и T до 700° С является, как показали испытания, сплав ЭП-455А. Реакторы, изготовленные из этого сплава, работали более чем по 1000 час при 6000 атм и температурах 500—700° С. Они подвергались неоднократным, правда

Сравнительные данные испытаний реакторов из сплавов на никелевой основе

Марка сплава	Число реакторов	$\sigma_{100}^{700^\circ}$, кг/мм ²	P , кг/см ²	T , °С	Время работы до разрушения, час
ЭП-109	4	70	5500	750	16
ЭП-220	4	77	5500	700	10
ЭИ-617	2	70	6000	570	8
ЭИ-929	4	73	5500	700	15
ЖС-6КП	2	72	6300	770	3
ЭП-455А	3	70	6000	500—700	1000—1400 *
ЭП-455А	1	70	8000	700	106 **

* Два реактора за указанное время доведены до разрушения не были.

** Не учтено время работы реактора при 6000 кг/см², равное примерно 1000 час.

непродолжительным (до 12 час), нагрузкам до 8500 кг/см² при нагреве до 800° С. Для сравнения в таблице приведены данные по другим сплавам.

Достижение параметров работы порядка 6000—8000 кг/см² и температур 400—700° С требует применения источника предварительного давления до 5000 кг/см². Таким источником является ручной пресс с диаметром поршня 10 мм и ходом 45 мм (рис. 2). Поршень изготовлен из закаленной стали 9Х18, корпус пресса — из нетермообработанной стали 2Х13.

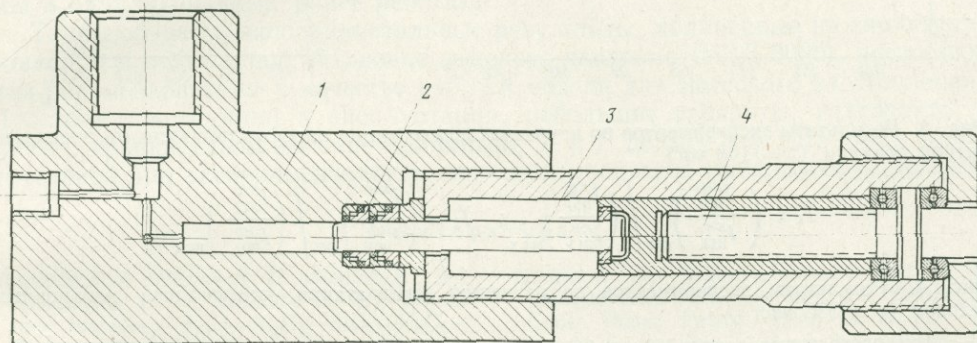


Рис. 2. Ручной пресс для давлений до 5000 кг/см²

1 — корпус; 2 — уплотнение; 3 — поршень; 4 — ходовой винт

Описанная установка была использована для изучения моновариантной реакции пиррофиллит (Пф) = кианит (Кн) + 3 кварц (Кв) + Н₂О при $P_{Н_2О} = P_{общ} = 6000$ кг/см² и в температурном интервале 485—605° С. В области таких давлений эта реакция была изучена ранее только Алтхаузом (Althaus, 1966), Матсусима и др. (Matsushima et al., 1967). В обеих работах использован метод моновариантной реакции для установления равновесия и получены (при $P = 6000$ кг/см²) соответственно температуры 520 и 530° С. При $P = 1000$ кг/см² (Жариков и др., 1969) для реакции Пф = андалузит (Анд) + Кв + Н₂О была найдена температура равновесия, равная 490° С. Экстраполяция этих данных путем термодинамических расчетов в область высоких давлений позволила авторам оценить температуру равновесия реакции Пф = Кн + 3Кв + Н₂О при $P = 6000$ кг/см² около 570° С. С этими результатами практически совпадают экстраполированные от давления 4000 кг/см² экспериментальные данные Арамаки и Роя (Aramaki, Roy, 1963). Целью наших экспериментов являлась проверка и уточнение всех результатов для весьма важной в петрологическом отношении реакции дегидратации пиррофиллита. Одновременно ста-

вилась задача испытания надежности работы описанной выше установки в режиме длительных опытов.

Эксперименты проводили двумя методами: изохронным и моновариантной реакции. В первом случае использовали аморфную смесь, отвечающую по составу пирофиллиту (СС-78). Методика приготовления такого типа смесей описана ранее (Жариков и др., 1969). Температуру дегидратации пирофиллита определяли по положению максимума на кривой количество фазы — температура (Фонарев, 1968). При использовании метода моновариантной реакции готовили смесь (СК-2), состоящую из кианита (37,2%), пирофиллита (41,7%) и кварца (21,1%). Первые два минерала — природные, третий — син-

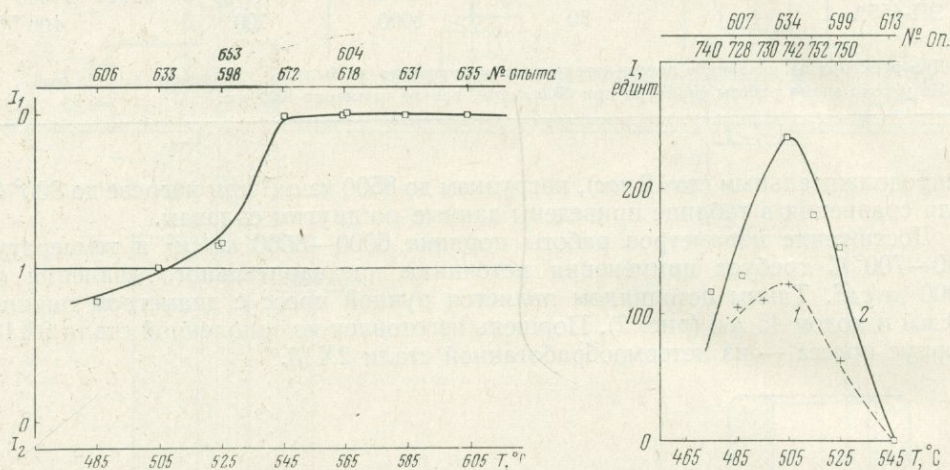


Рис. 3. Результаты экспериментов по изучению дегидратации пирофиллита методом моновариантной реакции ($\tau = 168$ час)

$$\bar{I}_1 = \left(\frac{I_{001}^{nf}}{I_{311}^{kn}} \right)_{оп} / \left(\frac{I_{001}^{nf}}{I_{311}^{kn}} \right)_{исх} ; \quad \bar{I}_2 = \left(\frac{I_{311}^{kn}}{I_{001}^{nf}} \right)_{оп} / \left(\frac{I_{311}^{kn}}{I_{001}^{nf}} \right)_{исх}$$

Рис. 4. Результаты экспериментов по изучению дегидратации пирофиллита изохронным методом ($\tau = 336$ час)

1 — опыты продолжительностью 162 час; 2 — 336 час

тетический. Приготовлению исходных смесей было уделено нами особое внимание. Минералы тщательно очищали от механических примесей в тяжелых жидкостях и вручную под биноклем. Затем их растирали и пропускали через сито с диаметром отверстий 60 мк. Размер зерен контролировали под микроскопом, он в общем был одинаков для всех минералов (в среднем 10—60 мк). Подготовленные таким образом фазы, взятые в необходимых количествах, тщательно перемешивали. Контроль за однородностью смеси осуществляли рентгеновским методом. Опыты проводили в герметизированных золотых ампулах ($d = 3$ мм, $l = 40$ мм), в которые помещали навеску (20 мг) вместе с необходимым количеством (0,1 мл) бидистиллированной воды. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой и регулировали по схеме включено — выключено с точностью $\pm 5^\circ$ С. Анализ изменения количества фаз после опыта проводили рентгеновским методом. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-1 на Си-излучение с Ni-фильтром. Условия съемки подбирали таким образом, чтобы свести к минимуму возможные флуктуации интенсивностей за счет аппаратуры. Каждый образец снимали с 3—4 перенабивками кюветы. Стабильность работы аппаратуры регулярно проверяли по эталонному образцу кремния. В необходимых случаях вводили поправку. При использовании метода моновариантной реакции отношение интенсивностей пиков пи-

рофиллита и кианита в продуктах опытов сравнивали с аналогичным отношением в исходных навесках (по четырем образцам). Всего в ходе изучения реакции $Pф = Kн + 3Кв + H_2O$ проведено около 30 опытов продолжительностью 168 час каждый и 20 опытов продолжительностью по 336 час.

На рис. 3 показаны результаты недельных опытов с использованием метода моновариантной реакции (исходная смесь СК-2). При температурах 545—605° С наблюдается полное разложение пирофиллита с образованием кианита и кварца. При температуре 525° С относительное количество пирофиллита заметно уменьшается по сравнению с исходной навеской. При температуре 505° С сдвига реакции в ту или иную сторону не наблюдается, в то время как при 485° С относительное количество пирофиллита увеличивается. Полученные данные позволяют фиксировать температуру равновесия изученной реакции при $505 \pm 5^\circ \text{C}$. Аналогичные результаты получены при использовании изохронного метода (исходная смесь СС-78).

На рис. 4 приведены результаты изохронных опытов продолжительностью 336 час (сплошная линия) и 162 час (пунктирная линия). Кривая изменения количества пирофиллита имеет максимум при $T = 505^\circ \text{C}$ независимо от времени эксперимента. При более высоких температурах количество его резко уменьшается, и в интервале 545—605° С пирофиллит не обнаруживается. Следует отметить, что при $T = 545^\circ \text{C}$ и выше наблюдается интенсивная кристаллизация метастабильной ассоциации кварц + корунд (на рис. 4 не показаны).

Параллельное использование двух независимых методов установления температуры равновесия реакции $Pф = Kн + 3Кв + H_2O$ при $P = 6000 \text{ кг/см}^2$ позволило, как нам кажется, получить более достоверные результаты, чем в опубликованных ранее работах.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные на сконструированной и отлаженной установке высокого давления (УВД-8000), позволяют нам рекомендовать ее в качестве рабочей модели для массового изготовления. Простота конструкции и эксплуатации, небольшие габариты, надежность в работе, сравнительно высокие параметры T и P делают эту установку перспективной при экспериментальном изучении процессов минералообразования.

Л и т е р а т у р а

- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Изучение системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. 2. «Наука», 1969.
- Фонарев В. И. Экспериментальное и теоретическое изучение фазовых равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Фонарев В. И. Кинетическое изучение условий фазовых равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— В кн. «Труды VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии и петрографии». Т. 2. «Наука», 1972.
- Althaus E. Der Stabilitätsbereich des Pyrophyllits unter dem Einfluss von Säuren.— Contr. Miner. Petrol., 1966, 13, № 1.
- Aramaki S. A., Roy R. A. A new polymorph of Al_2SiO_5 and further studies in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— Amer. Miner., 1963, 48, № 11—12.
- Luth W. C., Tuttle O. F. Externally heated cold-seal pressure vessels for use to 10000 bars and 750° C.— Amer. Miner., 1963, 48, № 11—12.
- Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J. A study of equilibrium relations in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ and $Al_2O_3-H_2O$.— Amer. J. Sci., 1967, 265, № 1.

ВЛИЯНИЕ ОЛОВА НА ОБРАЗОВАНИЕ КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

В литературе по аналитической химии кремния (Мышляева, Краснощеков, 1972) указывается, что гидролизующиеся элементы типа олова, сурьмы и др. мешают определению Si фотометрическим методом по кремнемолибденовому комплексу из-за образования осадков при pH 2—4; при этом возникает кремнемолибденовая кислота (КМК). При попытке определить кремний в оловосодержащих растворах и минералах аналитик сталкивается с рядом трудностей, вызванных особенностями разложения оловосодержащих минералов и свойствами олова как гидролизующегося элемента переменной валентности. Для полного разложения оловосодержащих минералов обычно применяют сплавление с перекисью натрия. Последняя же после выщелачивания дает с молибдатом аммония желтое надперекисное соединение и таким образом мешает колориметрированию по желтому кремнемолибденовому комплексу. Колориметрированию по окраске синего восстановленного комплекса мешает способность олова переходить в двухвалентную форму, что, в свою очередь, восстанавливает не только КМК, но и избыток молибдата, если количество олова в растворе неопределенно и достаточно велико. Это выражается в быстром изменении синей окраски восстановленной КМК. Попытки определить кремний в оловосодержащих минералах из микронавесок (3—10 мг) по желтому и синему кремнемолибденовому комплексу, даже после разложения избытка перекиси натрия и предотвращения гидролиза, привели к значительному разбросу в параллельных результатах (до 25%).

Взаимное влияние олова и кремнекислоты в оловосиликатных минералах, с одной стороны, и систематическое занижение аналитических результатов по кремнию в присутствии олова, с другой стороны, заставили более подробно изучить взаимное влияние молибдата, кремнекислоты и олова при образовании гетерополикислот.

В качестве метода исследования применяли снятие спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях на спектрофотометрах «Specord» фирмы Цейсс и СФ-4а.

Из литературы по гетерополикислотам (Никитина, 1962) известно, что кремнемолибденовая кислота образует в зависимости от кислотности среды две формы — α и β , что соответствует цис- и транс-положению кислородных атомов из аквогруппы, присоединенной координационно к центральному атому комплексообразователю. Нами выбраны жесткие условия для заведомого образования β -формы желтого кремнемолибденового комплекса, так как его поглощение примерно в 2 раза выше, чем у α -формы.

Растворы β -формы КМК готовили по методике, предложенной для микроопределения кремния Н. Е. Калининой и др. (1966). Условия выщелачивания и нейтрализации щелочного раствора до pH 2 (по тимоловому синему) обеспечивают нахождение кремневой кислоты в мономерной форме, в которой она быстро реагирует с молибдат-ионом с образованием желтого комплекса КМК, $H_8 [Si (Mo_2O_7)_6]$ или $H_4 [SiO_4 \cdot 12MoO_3]$.

Олово в виде $[SnCl_6]^{2-}$ в соляной кислоте вводили следующим образом: в мерную колбу на 50 мл сначала вводили кислый раствор четырехвалентного олова, затем его подщелачивали всегда одинаковым количеством щелочи NaOH — 700 мг (в методике микроопределения Si с таким количеством ще-

лочи сплавляется проба). Затем вводили щелочной стандартный раствор кремния с содержанием $0,05 \text{ мг SiO}_2$ на 1 мл . Нейтрализацию проводили быстро с помощью HCl (1 : 1) до покраснения индикатора тимолового синего (рН 2). Затем в объем раствора $\sim 40 \text{ мл}$ доливали 1 мл HCl (1 : 9), что обеспечивает рН $\sim 1,75$, и вводили 4 мл 10%-ного раствора молибдата аммония при активном перемешивании раствора. Раствор выдерживали в течение 15 мин для образования желтого кремнемолибденового комплекса, так как реакция идет сравнительно медленно. Если в раствор было введено олово, то при значительном его содержании на этой стадии приготовления раствора наблюдается муть из-за его гидролиза. Введение после 15-минутного выдерживания 3 мл конц. HCl растворяет гидроокись олова, не разрушая КМК и не отражаясь на спектре в видимой области. После доведения раствора до 50 мл водой поглощение света растворами замеряли на спектрофотометре.

На рис. 1 показаны спектры поглощения в видимой области кремнемолибденовой кислоты без добавления (кривая 1) и с добавлением олова (кривая 2), снятые относительно раствора, содержащего молибдат-ион и соляную кислоту таких же концентраций. Кривая 3 показывает очень малое поглощение в видимой области раствора олова ($0,1 \text{ мг/мл}$) и молибдат-иона без кремнекислоты. Обычно поглощение желтой КМК измеряют при $390\text{--}400 \text{ нм}$ (рис. 2, кривые 2 и 3), где уже не сказывается поглощение самого молибдат-иона, который сильно поглощает в ультрафиолетовой области с резким спадом поглощения к 400 нм , как видно из рис. 2 (кривая 1). Спектры, представленные на этом рисунке, сняты по отношению к раствору, содержащему только соляную кислоту (1 : 16) и воду. Кривая 4 показывает уменьшение светопоглощения желтой КМК, связанное с присутствием олова ($0,1 \text{ мг/мл}$). На вставном графике видно влияние увеличения концентрации олова в растворе на светопоглощение желтой КМК при $\lambda = 400 \text{ нм}$. Это влияние немонотонное, но с увеличением концентрации Sn поглощение раствора уменьшается.

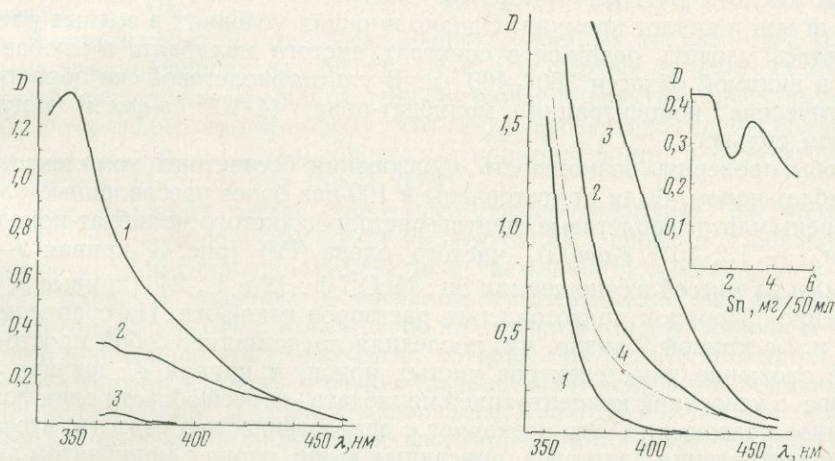


Рис. 1. Спектры поглощения растворов в видимой области, снятые на СФ-4а

1 — желтой КМК [SiO_2 — $0,01 \text{ мг/мл}$, MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$, HCl (1 : 16)]; 2 — желтой КМК в присутствии олова [SiO_2 — $0,01 \text{ мг/мл}$, MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$, Sn — $0,1 \text{ мг/мл}$, HCl (1 : 16)]; 3 — раствора олова [Sn — $0,1 \text{ мг/мл}$, MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$, HCl (1 : 16)]. Раствор для сравнения: MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$, HCl (1 : 16)

Рис. 2. Спектры поглощения растворов, снятые на СФ-4а относительно водного раствора HCl (1 : 16)

1 — MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$; 2 — SiO_2 — $0,01 \text{ мг/мл}$, MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$, HCl (1 : 16); 3 — SiO_2 — $0,03 \text{ мг/мл}$, MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$, HCl (1 : 16); 4 — SiO_2 — $0,01 \text{ мг/мл}$, MoO_4^{2-} — $6,5 \text{ мг/мл}$, Sn — $0,1 \text{ мг/мл}$, HCl (1 : 16). Вверху — снижение светопоглощения в зависимости от концентрации Sn , мг/50 мл

Представленные данные по влиянию олова на образование желтой кремнемолибденовой кислоты не раскрывают механизма этого процесса. Существует ряд работ аналитического характера, где показано влияние ионов хрома (III) и галлия (III) (Шахова, Дорохова, 1964), селена и теллура (IV) (Ку Тхань Лонг и др., 1964) на КМК, выражающееся в ослаблении ее желтой окраски. Авторы отмечали, что существует перегиб в ослаблении окраски при соотношении вводимого иона и молибдат-иона 1 : 6, на основании чего было высказано мнение, что Cr (III), Ga (III), Se и Te (IV) образуют с молибдат-ионом в водном растворе при pH 2 бесцветные гетерополионы. Характер сдвига спектра комплекса КМК в присутствии олова в данной работе такой же, как и в присутствии хрома (Шахова, Дорохова, 1964); однако трудно принять предположение

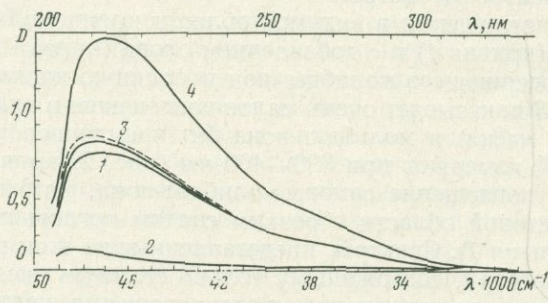


Рис. 3. Спектры поглощения растворов, снятые на спектрофотометре «Specord» относительно раствора HCl (1 : 16)

1 — MoO_4^{2-} — $1,2 \cdot 10^{-4}$ M, HCl (1 : 16); 2 — Sn^{4+} — 10^{-5} M, HCl (1 : 16); 3 — Sn^{4+} — 10^{-5} M, MoO_4^{2-} — $1,2 \cdot 10^{-4}$ M = 1 : 12, HCl (1 : 16); 4 — Sn^{4+} — 10^{-5} M, MoO_4^{2-} — $2,4 \cdot 10^{-4}$ M = 1,24, HCl (1 : 16). Пунктир — сумма светопоглощения 1 и 2 растворов

указанных авторов об образовании бесцветных комплексов перечисленных выше металлов с молибдат-ионом без дополнительных доказательств.

В старой работе Розенхейма (Никитина, 1962) говорилось об образовании олова с молибдатом аммония восьмизамещенной аммонийной соли оловомолибденовой кислоты $(\text{NH}_4)_8\text{Sn}[(\text{Mo}_2\text{O}_7)]_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, где олово выступает как центральный ион и аналог кремния. Однако в наших условиях в водных растворах не удалось уловить разницы в спектрах чистого молибдата и с добавлением олова в видимой области 350—400 нм. В ультрафиолетовой же области наши аналитические концентрации молибдат-иона ($4 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л) поглощают слишком сильно.

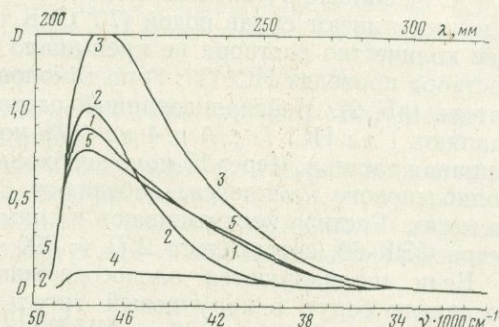
Чтобы проверить возможность образования бесцветных комплексов олова с молибдат-ионом, были приготовлены в 100 раз более разбавленные растворы и измерены ультрафиолетовые спектры растворов чистого молибдат-иона (рис. 3, кривая 1 — $1,2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л), чистого олова (IV) (рис. 3, кривая 2 — $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л) и их смесей в отношениях Sn : MoO_4^{2-} 1 : 12 и 1 : 24 (кривые 3, 4 соответственно). Порядок приготовления растворов такой же. Из сравнения кривых 1 и 2 с кривой 3 видно, что последняя представляет собой простое аддитивное сложение двух спектров чистых ионов, а кривая 4, дающая спектр раствора с удвоенной концентрацией молибдата, во всей области длин волн дает удвоенное поглощение. Это позволяет с определенностью считать, что в условиях приготовления растворов, описанных выше, олово с молибдатом аммония гетерополианиона не образует. По этим же соображениям оно не может выступать и как второй центральный атом, что было показано для железо-фосфорно-молибденовой кислоты (Шахова, Дорохова, 1965).

Остается искать причину влияния олова на окраску КМК в связях олова с кремнекислотой. Чтобы выяснить этот вопрос, были сняты ультрафиолетовые спектры поглощения растворов, содержащих олово и кремнекислоту и прошедших стадию совместной нейтрализации из щелочной области в кислую до pH 2, где обычно раствор выдерживается в течение 10—15 мин для завершения стадии образования крупного гетерополиона. Оказалось, что спектры растворов одинаковых концентраций олова и кремнекислоты различаются в зависимости от того, сколько времени находилось олово в стадии гидролиза в виде так называемой α-оловянной кислоты.

На рис. 4 приведены спектры поглощения растворов, где олово без SiO_2 (кривая 5) и с SiO_2 (кривая 1) выдерживали в стадии гидролиза 15 час, после чего в колбу добавляли соляную кислоту (3 мл на общий объем 50 мл). Муть, вызванная гидролизными формами олова, растворялась. Кривая 2 показывает спектр поглощения растворов олова и кремнекислоты таких же концентраций, но олово в стадии гидролиза при pH 2 выдерживали 15 мин, затем добавляли соляную кислоту. Кривая 4 показывает поглощение чистых растворов кремнекислоты при добавлении соляной кислоты также через 15 час. При сравнении кривых 1 и 2 видно, что основной максимум поглощения приходится на 210 нм, что по справочным данным (Справочник химика, 1967) соответствует форме комплексного иона $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Поглощение света при 235–240 нм,

Рис. 4. Спектры поглощения растворов олова и кремнекислоты, снятые относительно раствора HCl (1 : 16), на спектрофотометре «Specord»

1, 2 — $\text{Sn} - 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{SiO}_2 - 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 3 — $\text{Sn} - 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{SiO}_2 - 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 4 — $\text{SiO}_2 - 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 5 — $\text{Sn} - 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 1, 3, 4, 5 — снимали после выдержки при pH 2 в течение 15 час, 2 — после выдержки при pH 2 в течение 15 мин. Затем во все растворы добавляли HCl (1:16)



отчетливо заметно на кривой 1, где олово находилось в стадии гидролиза 15 час, позволяет предположить, что часть олова (основной максимум при 210 нм много меньше) находится в форме хлор-гидроксо соединений, которые в зависимости от условий их получения могут быть более или менее полимеризованы и дегидратированы, что называют «старением» α -оловянной кислоты (Баличева и др., 1970).

При обзоре литературы по исследованию оловянных кислот рядом методов, как чисто препаративных химических, так и новейших физических (спектры протонного магнитного резонанса, мессбауэровские спектры, дифракция электронов), авторы приходят к выводу, что гидролизовавшие гидроксидоловянные кислоты находятся в начальной стадии полимеризации, в первую очередь, в виде кислоты $\text{H}_2\text{Sn}_2\text{O}_5$ или $[\text{Sn}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]$.

В наших условиях олово, прошедшее стадию гидролиза, растворяется в HCl (1 : 16); что соответствует 0,7 M концентрации, вероятно, с образованием хлоридных и хлор-гидроксокомплексов с частичной полимеризацией. Связи кремния с оловом в условиях образования кремнемолибденовых кислот могут возникать только при pH 2, когда олово находится в стадии гидролиза и полимеризации аналогично иону молибдата, который при pH 2 в HCl проходит через изoeлектрическую точку с резким падением концентрации полианионных форм $[\text{Mo}_m\text{O}_n(\text{OH})_{x-y}\text{Cl}_y]$ (Бабко, Набиванец, 1957). В рамках настоящей работы нельзя утверждать определенно факт образования соединения Sn с SiO_2 , так как мы исследовали только молярное соотношение $\text{SiO}_2 : \text{SnO} = 1 : 2$ (или весовое $\text{SiO}_2 : \text{Sn} = 1 : 4$, вставной график рис. 2). Поэтому можно только предположить, что олово, прошедшее стадию гидролиза в растворах кремнекислоты, так координирует лиганды, что образуется α -КМК (цис-форма), обладающая вдвое меньшим светопоглощением, или входит в виде иона $[\text{Sn}_2\text{O}_5]^{2-}$ в состав смешанной гетерополикислоты на правах второго лиганда. Проверку этих предположений нужно вести другими методами.

Учитывая приведенные выше материалы, необходимо было разработать методику микроопределения кремния в присутствии олова. Было предложено оловосодержащие минералы разлагать прокаливанием с NH_4Br . Такое прокалывание способствует окислению и разложению проб, с другой стороны, одновременно удаляет олово в виде летучего татрабромидов SnBr_4 ($t_{\text{кип}} = 202^\circ \text{C}$,

$t_{пл} = 310^{\circ} \text{C}$). Конечное определение выполняется фотоколориметрически по окраске желтого или синего кремнемолибденового комплекса, если присутствует железо.

МЕТОДИКА¹

Навеску пробы в 3—5 мг, взятую в корундовый тигель, засыпают сверху 100 мг растертого NH_4Br . Накрывают тигель крышками из корунда и ставят в холодный муфель, постепенно нагревая его до 300°C . После 5 мин выдерживания при $300\text{--}320^{\circ} \text{C}$ и прекращения удаления белых паров SnBr_4 и NH_4Br тигель вынимают. В остывшие тигли добавляют 700 мг щелочи NaOH (х. ч.) и осторожно плавят щелочь при $t = 200^{\circ} \text{C}$. Сплавление пробы проводят при 300°C не больше 5 мин. Расплав должен быть прозрачным. Охлаждают тигель и выщелачивают сплав водой (70°C) в тефлоновый стаканчик так, чтобы общее количество раствора не превышало 30 мл. Нейтрализацию охлажденного раствора проводят HCl (1 : 1) по тимоловому синему до розовой окраски индикатора (рН 2). Нейтрализованный раствор переводят в колбу на 50 мл, прибавляют 1 мл HCl (1 : 9) и 4 мл 10%-ного молибдата аммония, хорошо перемешивая раствор. Через 15 мин, необходимых для образования желтого кремнемолибденового комплекса, добавляют 3 мл HCl (пл. = 1,19) и доводят объем до метки. Раствор перемешивают и снимают через 10—15 мин на фотоколориметре ФЭК-60, светофильтр 2 ($\lambda = 390 \text{ нм}$), кювета 10 мм.

Если анализируются оловосодержащие растворы, то аликвотную часть последних берут в корундовый тигель и выпаривают до объема 0,5—1 мл. После этого добавляют 100 мг NH_4Br и выпаривают на плитке почти досуха. Затем тигель переносят в муфель и далее анализ ведут так же, как и с твердыми образцами.

Специальными опытами со спектрально чистым кварцевым песком было показано (табл. 1), что предварительное прокаливание навесок с NH_4Br не влияет на количество самой кремнекислоты, необходимо только тщательно оберегать пробу от разбрызгивания при прокаливании.

Таблица 1
Результаты прокаливания навесок с NH_4Br

Взято SiO_2 , мг	Найдено SiO_2 , мг	Взято SiO_2 , мг	Найдено SiO_2 , мг
3,09	2,92	3,53	3,55
3,50	3,54	2,45	2,34

Таблица 2
Результаты определения SiO_2 в партии растворов

№ образца	Найдено SiO_2 (мг), среднее из трех определений	Отклонение от среднего, \pm мг	Относительная ошибка, %
105	3,53	$\pm 0,07$	1,98
109	2,26	$\pm 0,02$	0,88
110	2,17	$\pm 0,06$	2,76
120	1,96	$\pm 0,05$	2,55
121	1,81	$\pm 0,08$	4,42
124	1,71	$\pm 0,05$	2,92
			средняя
			2,57

¹ Разработка методики и практические микроопределения кремнекислоты проводились совместно с аналитиком химической группы ИЭМ Н. И. Мишиной.

Таблица 3

Результаты определения SiO_2 в твердых смесях

№ образца	Количество SiO_2 , вес. %	Отклонение, %	№ образца	Количество SiO_2 , вес. %	Отклонение, %
1	7,92	$\pm 0,20$	6	61,7	$\pm 0,48$
2	17,74	$\pm 0,35$	7	62,53	$\pm 0,80$
3	25,73	$\pm 0,62$	8	71,17	$\pm 0,95$
4	38,50	$\pm 0,52$	9	75,36	$\pm 0,42$
5	48,8	$\pm 0,70$			

Примечание. Наблюдаемый довольно значительный разброс в параллельных определениях связан с наложением ошибки взвешивания маленьких навесок (3—5 мг), что особенно заметно при больших содержаниях SiO_2 .

С каждой партией корундовых тиглей необходимо провести холостое определение со всеми применяемыми реактивами.

В табл. 2 и 3 приведены результаты определения SiO_2 в твердых оловосодержащих смесях и в партии оловосодержащих растворов.

Из таблиц видно, что микроопределение SiO_2 после отгонки олова возможно с ошибкой, не превышающей допустимую для спектрофотометрических измерений.

ВЫВОДЫ

Показано, что светопоглощение растворов кремнемолибденовой кислоты (КМК) в присутствии олова уменьшается с увеличением концентрации последнего. Ни в видимой, ни в ультрафиолетовой областях не обнаружено образование растворимого комплекса оловомолибденовой кислоты.

Показано, что при низкой кислотности хлоридных растворов (рН 2—4), необходимой для образования КМК, олово находится в виде частично полимеризованных гидроксикислот. Аналогичное состояние полимолибдат-ионов при тех же условиях позволяет высказать предположение, что влияние олова на светопоглощение КМК заключается в образовании смешанной кремнеоловомолибденовой кислоты с разными лигандами, что может иметь значение для объяснения совместного транспорта кремнеоловянных и кремнеоловомолибдатных соединений в хлоридных гидротермальных растворах.

Литература

- Бабко Л. К., Набиванец Б. И. Изучение состояния молибдатов в растворе.— Ж. неорг. хим., 1957, 2, вып. 9.
- Баличева Т. Г., Петрова Г. А., Рой Н. И., Шарко Е. Д. О формах существования и структуре оксикислот олова (IV), сурьмы (V), иода (V, VII) и их солей в конденсированном состоянии и в водных растворах.— В кн. «Проблемы современной химии координационных соединений». Вып. 3. Изд-во ЛГУ, 1970.
- Калинина Н. Е., Гилева К. Г., Хомутова Е. Г. Микроанализ силикатов.— В кн. «Исследования природного и технического минералообразования». «Наука», 1966.
- Ку Тхань Лонг, Судакон Ф. П., Шахова З. Ф. Фотометрическое определение теллура по ослаблению окраски раствора кремнемолибденовой кислоты.— Ж. анал. хим., 1964, 19, вып. 6.
- Мышляева Л. В., Краснощекон В. В. Аналитическая химия кремния. «Наука», 1972.
- Никитина Е. А. Гетерополисоединения. Госхимиздат, 1962.
- Справочник химика. Т. 4. «Химия», 1967.
- Шахова З. Ф., Дорохова Е. Н. Фотометрическое определение хрома по ослаблению окраски кремнемолибденовой кислоты.— Вестник МГУ, серия химия, 1964, № 5.
- Шахова З. Ф., Дорохова Е. Н. Образование фосфорномолибденовой и германомолибденовой гетерополикислот.— Ж. неорг. хим., 1965, вып. 9.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

В настоящее время для измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и температурах получил распространение метод Барнетта (Burnett, 1936). Этот метод имеет большое преимущество, так как не требует определения объема пьезометра, что, как известно, дает наиболее существенную ошибку в конечных результатах. Метод Барнетта основан на перепуске газа из одного пьезометра в другой (предварительно откакумированный) с поддержанием постоянной температуры и измерением давления до перепуска и после него. Тем самым абсолютное значение объема пьезометра заменяется в дальнейших расчетах соотношением объемов двух пьезометров.

Для более высоких температур и давлений применим метод вытеснения (Циклис, Поляков, 1970), основанный на замене определения объема пьезометра определением объема металлического цилиндра, помещенного в пьезометр.

Предлагаемый метод измерения сжимаемости (мольных объемов) имеет целью полностью избавиться от измерения экстенсивных параметров и свести все непосредственные измерения к определению давлений и температур. Практически предлагаемый метод является комбинацией двух выше названных способов измерения термодинамических свойств газов.

В пьезометр высокого давления помещают исследуемый газ при постоянной температуре ($550 \div 1100^\circ \text{K}$) и некотором давлении $P = 0,5 \div 1$ ГПа. После выдержки, необходимой для стабилизации параметров и их измерения, порцию газа выпускают в аналитическую установку (рис. 1). Особенностью газоаналитической части является строго постоянный (но не калиброванный) объем приемного цилиндра (1). В этом случае количество газа, выпущенного в цилиндр, определяют по изменению давления, измеряемого ртутным манометром (2). В дальнейшем, как и в методе вытеснения, определяют зависимость давления в пьезометре от количества газа, выпущенного в газоанализатор, причем последняя величина измеряется манометром газоанализатора в еди-

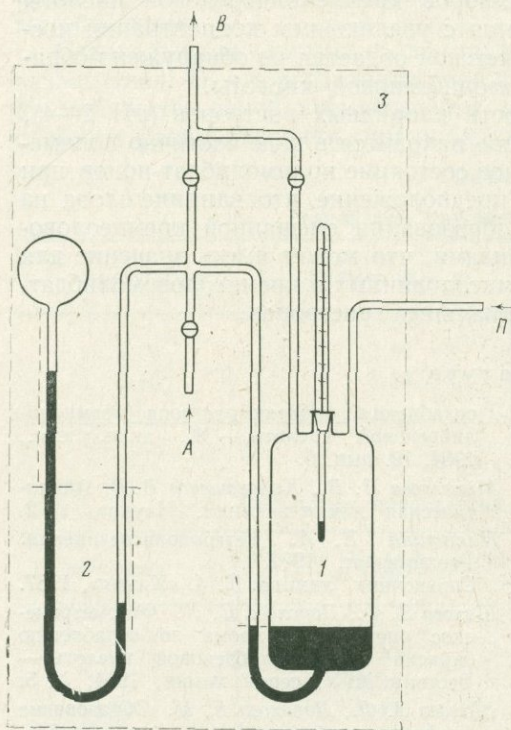


Рис. 1. Аналитическая часть установки для измерения сжимаемости

1 — приемный цилиндр; 2 — ртутный манометр; 3 — термостат; А — в атмосферу; В — вакуумная система; П — от пьезометра. После поступления порции газа в цилиндр 1 открывают линию А и подводят уровень ртути в цилиндр 1 к нулевой отметке, т. е. $V = \text{const}$

ницах давления. Аналогичную операцию на той же изотерме проводят с пьезометром другого объема. Изменение объема обусловлено помещением цилиндрического вкладыша из металла с известной сжимаемостью в безградиентную зону пьезометра. В результате получают две кривые (рис. 2), характеризующие зависимость давления (P) в пьезометре от количества выпущенного газа, измеренного в мм рт. ст. (p), т. е. $P = F_1(p)$ и $P = F_2(p)$. Отсюда графическим или аналитическим способом можно получить зависимость $P = F_1(p) - F_2(p) = F_3(p)$. Зависимость $P = F_3(p)$ характеризует изотермическое изменение давления газа в объеме вкладыша при изменении количества этого газа. Поскольку объем вкладыша зависит от давления (эта зависимость известна для материала вкладыша), можно ввести поправку функций $F_{3'}$ (p) и получить функцию:

$$P = F_{3'}(p) + F_{3''}(p) = F_3(p). \quad (1)$$

Если $P = F_3(p)$ удовлетворительно экстраполируется к значению p , близкому к нулю, то для этой функции производная

$$\frac{\partial P}{\partial p} = \left(\frac{\partial(F_3(p))}{\partial(p)} \right)_T = F_4(p) \quad (2)$$

в точке $p = 0$ представляет собой зависимость давления идеального газа от его количества для объема, равного объему вкладыша, помещенного в пьезометр.

Для любого газа $P = ZnRT/V$; для идеального газа $Z = 1$. Согласно изложенному n выражается через p . Таким образом, для одного и того же значения p величины $P_{\text{реал}}$ и $P_{\text{ид}}$ определяются уравнениями (1) и (2). Отсюда $P_{\text{реал}}/P_{\text{ид}} = F_3(p)/F_4(p) = Z$. Возможен и другой способ определения $F_4(p)$. В области давлений, для которой имеются надежные данные по сжимаемости исследуемого газа для любого $P_{\text{реал}}$, можно получить значение $P_{\text{ид}} = P_{\text{реал}}/Z$ при одном и том же количестве газа p . Прямая, соединяющая начало координат с точкой $P_{\text{ид}}$, p и будет искомой функцией $F_4(p)$.

Преимуществом предлагаемого метода по сравнению с методом Барнетта является возможность его применения в области более высоких температур и давлений (до 1100°K и $1,0 \div 1,2 \text{ ГПа}$). Кроме того, по сравнению с обычным методом вытеснения предлагаемый метод имеет то преимущество, что отпадает необходимость в калибровке объемов вкладыша, а определение количества газа, связанное с калибровкой объемов газоаналитической части, заменено более точным и удобным измерением давления газа, выпущенного в цилиндр строго постоянного объема. Таким образом, предлагаемая методика позволяет получать величины мольных объемов (сжимаемость) газов при высоких давлениях и температурах без объемных измерений, которые заменены определением интенсивных параметров. Это позволяет понизить ошибку, обусловленную объемными измерениями, по крайней мере на порядок.

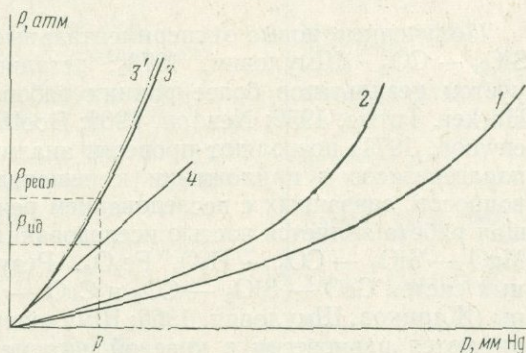


Рис. 2. Кривые зависимости P от p .
 1 — $P = F_1(p)$; 2 — $P = F_2(p)$; 3 — $P = F_3(p)$;
 3' — $P = F_3(p)$; 4 — $P = F_4(p)$

Литература

Циклис Д. С., Поляков Е. В. Определение сжимаемости газов методом вытеснения.— В кн. «Физические константы и свойства веществ». Вып. 2. Изд-во Госкомитета стандартов, 1970.

Burnett E. S. Sompcompressibility determinations without volume measurements.— J. Appl. Mech., 1936, 3, № 4.

**ДИАГРАММА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$**

Полученные новые экспериментальные данные по системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ (Шмулович, 1973₂; детально будут опубликованы отдельно) с учетом результатов более ранних работ (Хейс, 1971; Харкер, Таттл, 1963; Harker, Tuttle, 1956; Newton, 1966; Boettcher, 1970; Storre, 1970; Gordon, Greenwood, 1971) позволяют провести анализ условий образования минеральных парагенезисов в приложении к решению принципиальных петрологических вопросов, связанных с исследованием режима CO_2 при метаморфизме. Настоящая работа является частью исследования более общей системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 . Результаты изучения двух других частных систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ и $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ уже опубликованы (Жариков, Шмулович, 1969; Шмулович, 1973), поэтому в работе не рассматриваются равновесия в краевой системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ за исключением реакций диссоциации кальцита и образования волластонита.

Минеральные равновесия в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ в последние 15 лет исследовались с возрастающей интенсивностью, и в настоящее время определены параметры кривых равновесия первых семи реакций из табл. 1. Эти реакции полностью определяют топологию диаграммы состояния и позволяют ее рассчитать с повышенной точностью. Общая диаграмма включает одну газообразную фазу CO_2 (фаза и компонент) и восемь твердых фаз (рис. 1):

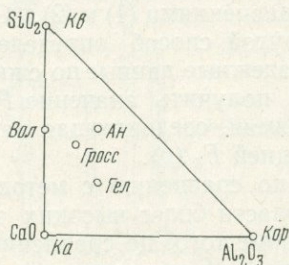


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$. Показаны только фазы, ассоциации которых обсуждаются в статье. Ассоциации Ca с силикатами глинозема неустойчивы

кальцит CaCO_3 (*Ка*), кварц SiO_2 (*Кв*), корунд Al_2O_3 (*Кор*), волластонит CaSiO_3 (*Вол*), анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (*Ан*), гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (*Гросс*), геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (*Гел*) и известь CaO . Цоизит, пренит, силикаты глинозема и скаполит-мейонит в работе не рассматриваются, поскольку первые две фазы относятся к низкотемпературной области метаморфизма, требующей специального исследования, силикаты глинозема не встречаются в карбонатных ассоциациях, а по скаполиту пока отсутствуют какие-либо экспериментальные данные (Gordon, 1973). Удобной схемой расчета данной мультисистемы является определение по экспериментальным данным значений изменения свободной энергии Гиббса в реакции образования фазы из слагающих окислов (ΔG_i^T). При этом для кварца, корунда, извести и CO_2 $\Delta G_i^T = 0$ при любых T , а число неизвестных величин при $T = \text{const}$ уменьшается до 5. В таком случае имеется даже некоторая «избыточная» информация, позволяющая повысить точность проводимых расчетов. Используя полученные значения ΔG_i^T для разных температур, можно рассчитать положение остальных реакций (см. табл. 1, № 8—13).

Таблица 1

Уравнения стабильных реакций в системе CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — CO₂

№ реакции	Уравнение реакции	Литературный источник
1	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 2 \text{CaSiO}_3$ гроссуляр + кварц = анортит + 2 волластонит	Newton (1966), Boettcher (1970), Storre (1970)
2	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ гроссуляр + корунд = анортит + геленит	Newton (1966), Boettcher (1970)
3	$2 \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 3 \text{CaSiO}_3$ 2 гроссуляр = анортит + геленит + 3 волластонит	Шмулович (1973 ₂), Хейс (1971)
4	$3 \text{CaCO}_3 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 3 \text{CO}_2$ 3 кальцит + анортит + корунд = 2 геленит + 3 CO ₂	Шмулович (1973 ₂)
5	$2 \text{CaCO}_3 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 2 \text{CO}_2$ 2 кальцит + анортит = волластонит + геленит + 2 CO ₂	Шмулович (1973 ₂)
6	$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ кальцит + кварц = волластонит + CO ₂	Харкер, Таттл (1963)
7	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ кальцит = известь + CO ₂	Харкер, Таттл (1963)
8	$\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 2 \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ кальцит + гроссуляр = геленит + 2 волластонит + CO ₂	Расчет
9	$3 \text{CaCO}_3 + 2 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 3 \text{CO}_2$ 3 кальцит + 2 анортит = гроссуляр + геленит + 3 CO ₂	»
10	$3 \text{CaCO}_3 + \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 3 \text{CO}_2$ 3 кальцит + гроссуляр + 2 корунд = 3 геленит + 3 CO ₂	»
11	$3 \text{CaCO}_3 + 3 \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = 2 \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}_2$ 3 кальцит + 3 анортит = 2 гроссуляр + корунд + 3 CO ₂	»
12	$\text{CaCO}_3 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CaSiO}_3 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{CO}_2$ кальцит + анортит + волластонит = гроссуляр + CO ₂	»
13	$2 \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2 \text{CO}_2$ 2 кальцит + кварц + анортит = гроссуляр + 2 CO ₂	»

Более того, анализируя изменение функции ΔG_i^T с температурой, можно определить степень смещения моновариантных кривых при $P_{\text{общ}} > P_{\text{CO}_2}$ и при участии в реакциях твердых растворов с миналами, входящими в данную систему.

Следует отметить, что в отличие от большинства измерений физических величин ошибка в определении положения равновесия (обычно $T \pm n^\circ \text{C}$) моновариантной кривой при исследовании минеральных равновесий имеет не гауссовское распределение плотности вероятностей, а ближе к равноплотностному распределению. Это означает, что в действительности равновесие может с равной вероятностью находиться в любой точке интервала $2n^\circ$ по обе стороны от среднего значения T (конечно, это не относится к случаю неправильного определения температуры равновесия). Поэтому в пределах точности эксперимента ($\pm n^\circ$) существует возможность произвольного выбора положения моновариантной кривой. Координаты кривой равновесия реакции удовлетворяют уравнению:

$$\sum_i k_1 \Delta G_i^T + \int_1^P \Delta v dP = 0 \quad (1)$$

или

$$\sum_i k_1 \Delta G_i^T + \Delta v^s \cdot P + k_2 \int_1^P v_{\text{CO}_2} \cdot dP = 0, \quad (2)$$

где Δv^s — алгебраическая сумма мольных объемов твердых фаз с учетом стехиометрических коэффициентов (k);

$$\int_1^P v_{\text{CO}_2} dP = \Delta G_{\text{CO}_2}^P = RT \ln f_{\text{CO}_2}. \quad (3)$$

Координаты равновесия моновариантных реакций (1), (2) и (3), известные по экспериментальным данным, можно представить уравнениями:

$$P_1 = 25,8T - 20640; \quad (4)$$

$$P_2 = 26,66T - 26933; \quad (5)$$

$$P_3 = 26,43T - 29600; \quad (6)$$

где P — в бар, T — в °К. С учетом данных по мольным объемам минералов и алгебраического преобразования уравнений (2), (4) — (6) получаем следующие зависимости (в кал/моль):

$$\Delta G_{\text{Гел}}^T = 2\Delta G_{\text{Вол}}^T - 6,04T + 10207; \quad (7)$$

$$\Delta G_{\text{Грос}}^T = 3\Delta G_{\text{Вол}}^T + 11,69T - 15\,907; \quad (8)$$

$$\Delta G_{\text{Ан}}^T = \Delta G_{\text{Вол}}^T - 7,86T - 266. \quad (9)$$

Кроме того, можно показать, что

$$3\Delta G_{\text{CO}_2,4}^P - 3\Delta G_{\text{CO}_2,5}^P + \Delta v_4^s P_4 - 1,5\Delta v_5^s P_5 = \Delta v_2^s P_2 - 0,5\Delta v_3^s P_3; \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{Вол}}^T = \Delta G_{\text{Ка}}^T - \Delta v_6^s P_6 - \Delta G_{\text{CO}_2}^P; \quad (11)$$

$$\Delta G_{\text{Вол}}^T = \Delta G_{\text{Ка}}^T - \Delta G_{\text{CO}_2,5}^P - 0,5\Delta v_5^s P_5 - \Delta v_1^s P_1 + 0,5\Delta v_3^s P_3. \quad (12)$$

Индексы внизу обозначают фазу и номер реакции по табл. 1.

Уравнения (7—9) позволяют рассчитать значения изменения ΔG_i в реакции образования из окислов геленита, гроссуляра и анортита по значениям аналогичной функции для волластонита и координатам (или уравнениям) экспериментальных кривых. С помощью уравнения (10) можно оценить согласованность экспериментальных данных по карбонатным равновесиям и результатов исследования твердофазовых реакций. По уравнениям (11) и (12) в принципе можно определить ΔG^T образования волластонита, однако в уравнения (10) — (12) входит величина $\Delta G_{\text{CO}_2}^P$ [уравнение (3)], точность определения которой в настоящее время неудовлетворительна: расхождение в данных И. К. Карпова и С. А. Кашика (1968) и Роби (Robie, 1966) достигает 0,5 ккал/моль. Поэтому для расчета термодинамических параметров фаз использованы лишь две калориметрические величины: стандартное значение $\Delta G_{\text{Ка}}^0$, рассчитанное по справочнику Роби и Вельдбаума (Robie, Waldbaum, 1968), и зависимость $\Delta G_{\text{Вол}}^T$ от температуры. Первая величина определена с достаточно высокой точностью, а изменение $\Delta G_{\text{Вол}}^T$ с T крайне мало: от 298 до 1400° всего 0,15 ккал/моль. Аналогичная слабая зависимость ΔG_i^T в реакции образования из окислов наблюдается для ряда простых силикатов Са и Mg (Термодинамические свойства..., 1965).

Значения $\Delta G_{\text{Ка}}^T$ получены линейной интерполяцией между $\Delta G_{\text{Ка}}^{298,15} = 31,30$ ккал/моль и точками равновесия реакции (7) (Харкер, Таттл, 1963). Углекислота при параметрах экспериментальной кривой реакции (7) с высокой степенью точности характеризуется соотношением $\Delta G_{\text{CO}_2}^{P,T} = RT \ln P$, т. е. близка к идеальному газу (выше 1200° К и ниже 60 бар). Значения мольных объемов минералов взяты из работы И. К. Карпова и др. (1971), но мольный объем волластонита уменьшен на 1% (0,4 см³) в предположении относительной малости его термического расширения. Это предположение согласуется с результатами

Таблица 2

Расчетные значения изменения свободной энергии Гиббса в реакции образования i фазы из окислов (ΔG_i^T) при 1 бар

№ пп	Фаза	Мольный объем, кал/бар	$-\Delta G_i^{298}$ (Robie, Waldbaum, 1968)	$-\Delta G_i^T$ Фаз, ккал/моль									Среднее значение S_i^0 кал/°К · моль
				298,15°К	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300°К	
1	CaCO ₃ кальцит	0,883	31,299±0,33 *	31,299	19,94	16,18	12,42	8,66	4,90	1,13	-2,63	-6,39	22,96
2	CaSiO ₃ волластонит	0,945	21,265±0,88	20,655	20,712	20,715	20,713	20,698	20,670	20,635	20,612	20,604	19,16
3	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ анортит	2,409	23,90±1,1	23,263	25,694	26,483	27,267	28,038	28,796	29,547	30,310	31,088	49,15
4	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ геленит	2,157	33,0±0,96	32,903	34,841	35,451	36,051	36,625	37,173	37,707	38,265	38,853	46,66
5	Ca ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₃ гроссуляр	2,995	75,91±1,88	74,388	71,029	69,869	68,694	67,480	66,227	64,953	63,715	62,522	57,98

* Соответствует неопределенности в ΔG_i^{298} образования фазы из элементов.

прямых измерений (Физические константы..., 1969). Гипотеза об относительно малой величине термического расширения для волластонита по сравнению с другими фазами (и с псевдоволластонитом) объясняет несоответствие между расчетными и экспериментальными данными по кривой инверсии волластонит — псевдоволластонит (Куширо, 1971).

За опорное значение для расчета остальных функций принято $\Delta G_{\text{Вол}}^{1100^\circ} = 20,635$ ккал/моль. Используя зависимость этой функции от T (пересчитана по Robie, Waldbaum, 1968), рассчитаны значения $\Delta G_{\text{Вол}}^T$ в интервале 298—1400° К. Эта зависимость аппроксимирована линейной функцией, точно выполняемой в интервале 800—1200° К, т. е. именно в том температурном интервале, для которого имеются данные по минеральным равновесиям. Остальные функции рассчитаны по уравнениям (7) — (9). Результаты и интерполяционные значения $\Delta G_{\text{Ка}}^T$ приведены в табл. 2. Сопоставляя вычисленные по экспериментальным данным значения ΔG_i^{298} для волластонита, геленита и анортита, можно видеть, что во всех случаях имеется очень хорошее соответствие и расчетные значения лежат в пределах неопределенности термохимических измерений. Отклонение значений $\Delta G_{\text{Грос}}^T$ от рассчитанных Дж. Ф. Хейсом (1971), а именно эти данные позволили протабулировать $\Delta G_{\text{Грос}}^T$ (Robie, Waldbaum, 1968), обусловлено изменением наклона кривой реакции (1) — повышение температур равновесия в области малых давлений, что обсуждается в отдельной работе (Шмулович, 1974). Полученные величины по меньшей мере точно описывают экспериментальные результаты, абсолютная точность их в значительной степени определяется точностью эксперимента. Полученные значения ΔG_i^T позволяют рассчитать среднее значение ΔS_i реакций образования фазы из окислов в экспериментально изученном температурном интервале (см. табл. 2). Особый интерес представляет значение $S_{\text{Гел}}^0$ в связи с недавней публикацией (Waldbaum, 1973). С учетом энтропий окислов (Robie, Waldbaum, 1968) стандартная энтропия геленита оценивается по данным табл. 2 в $46,66 \pm 1,5$ кал/°К · моль. Справочное значение $S_{\text{Гел}}^0 = 47,4 \pm 0,4$ кал/°К · моль. Совпадение следует признать очень хорошим. Можно полагать, что геленит в опорных экспериментах имел «нормальную» (антиупорядоченную) структуру (Waldbaum, 1973). Минимальная поправка на конфигурационную энтропию неупорядоченности в случае «инверсной» геленитовой структуры, т. е. когда нормальную имеет другой конечный член меллитовой серии — акерманит,

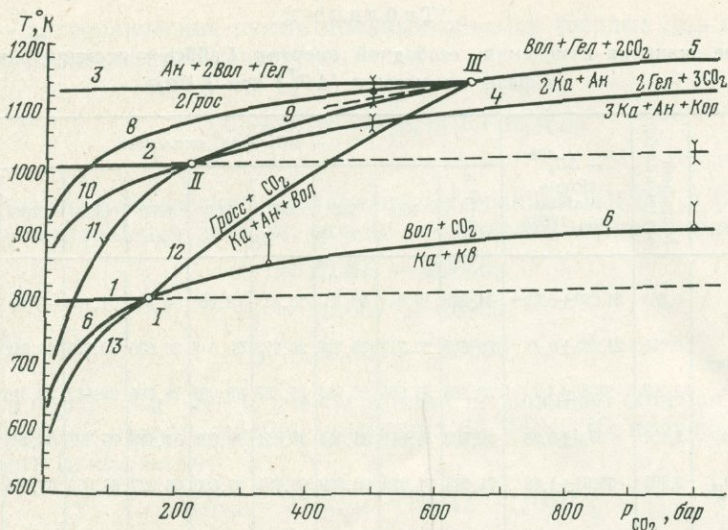


Рис. 2. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$, построенная по данным табл. 2. Номера реакций — по табл. 1. Вертикальные значки — пределы неопределенности экспериментальных данных

оценивается в $2,75 \text{ кал}^\circ\text{К} \cdot \text{моль}$. В случае инверсной структуры геленит будет иметь значительно большую зависимость $\Delta G_{\text{Гел}}$ от T . Поскольку

$$\Delta G_{\text{Гел}}^T = 2\Delta G_{\text{Вол}}^T + \Delta v_1^s P_1 - \Delta v_2^s P_2, \quad (13)$$

то при инверсной геленитовой структуре необходимо увеличить наклон к оси давлений реакции (1) или уменьшить наклон реакции (2). Учитывая возможную ошибку экспериментальных данных, следует считать сделанный вывод недостаточно строгим. Однако очевидно, что с достаточной степенью точности при термодинамических расчетах можно пользоваться калориметрическими значениями энтропии геленита без поправки на разупорядоченное распределение Si и Al по позициям T_1 и T_2 в мелилитовой структуре (весь Si в позиции T_1).

По данным табл. 1 рассчитана диаграмма мультисистемы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ в координатах $P_{\text{CO}_2} - T$ (рис. 2). Уравнения равновесия для реакций (3) — (6) и (8) — (13) в виде:

$$k_1 \Delta G_{\text{CO}_2}^P + \Delta v_i^s P_i = \sum_i k_i \Delta G_i^T, \quad (14)$$

где k_1 — стехиометрический коэффициент CO_2 , решались для изотерм 600, 700, ..., 1300° К с 2—3 итерациями по обычной схеме (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961, стр. 290). На диаграмму нанесены также пределы неопределенности экспериментальных данных.

На рис. 2 видно, что кривая волластонитовой реакции (6) проходит несколько ниже, чем позволяет предел неопределенности эксперимента.

Это может быть обусловлено следующими причинами. Значения функции — $\Delta G_{\text{Вол}}^T$ в табл. 1, рассчитанные по кривым равновесия реакций (1), (3) и (5) [см. уравнение (20)], несколько завышены, например на 30—40° завышены температуры равновесия реакции (5). Табулированные значения функции $\Delta G_{\text{CO}_2}^P$ при высоких температурах дают несколько завышенные величины (Карпов, Кашик, 1968; Физические константы..., 1969). Экспериментальное определение положения равновесия кривой реакции (6) (Harker, Tuttle, 1956) дает завышенные температуры. Анализ исходных данных позволяет предположить, что, вероятнее всего, расхождение обусловлено второй причиной, хотя весьма возможно (это следует учитывать при петрологических построениях), что температуры волластонитовой кривой по Харкеру и Таттлу несколько завышены.

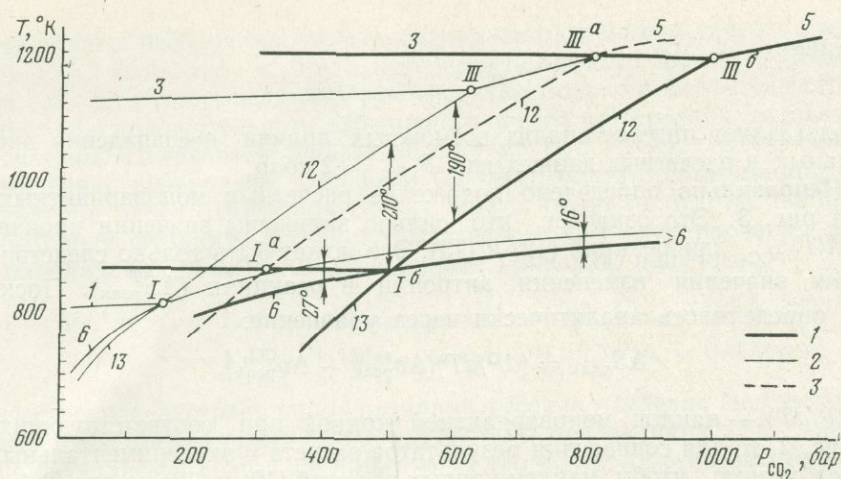


Рис. 3. Схематическая диаграмма $P_{CO_2} - T$ для $P_{общ} = 2$ кбар. Номера реакций — по табл. 1
 1 — положение моновариантных кривых при $P_{общ} = 2$ кбар в предположении идеальности флюида;
 2 — при $P_{общ} = P_{CO_2}$ (см. рис. 2); 3 — экспериментальные данные для 2 кбар, $P_{общ} = P_{CO_2} + P_{H_2O}$
 (Gordon, Greenwood, 1971)

Увеличение количества только кальцита в опытах этих авторов вследствие особенно высокой скорости его кристаллизации при возможной некоторой предварительной декarbonатизации исходного материала не является достаточным основанием для суждения о направленности реакции в сторону образования низкотемпературной ассоциации.

Диаграмма на рис. 2 имеет три стабильные неинвариантные точки с координатами: I — (Ка, Кв, Вол, Грос, Ан) 150—170 бар CO_2 , $810 \pm 10^\circ K$; II — (Ка, Кор, Гел, Ан, Грос) 200—220 бар CO_2 , $1020 \pm 15^\circ K$; III — (Ка, Ан, Гел, Вол, Грос) 620—650 бар CO_2 , $1150 \pm 10^\circ K$. Точки I и III характеризуют максимальные давления CO_2 , при которых может быть устойчив чистый гроссуляр при соответствующих температурах. Кривые реакций (4) и (10) (см. табл. 1), проходящие через точку II, ограничивают предельные значения давления CO_2 поля стабильности чистого геленита. Кроме того, полученная диаграмма позволяет с помощью изобарических сечений определить последовательность смены минеральных парагенезисов и температурные границы их устойчивости при любом геологически реальном P_{CO_2} (Шмулович, 1973₂).

Данные рис. 2 позволяют провести сопоставление результатов, полученных при исследовании системы под давлением чистой углекислоты (Шмулович, 1973₂) и смеси $H_2O + CO_2$ (Gordon, Greenwood, 1971).

По данным Гордона и Гринвуда, координаты неинвариантной точки I при общем давлении 2000 бар оцениваются в $590^\circ C$ ($863^\circ K$) и $N_{CO_2} = 0,15$, т. е. парциальное давление $CO_2 = 300$ бар. Используя ранее опубликованную схему расчета (Шмулович, 1973₁) и значения из табл. 1, можно определить смещение температуры равновесия с увеличением разности между $P_{общ}$ и P_{CO_2} . Для реакции (12) значение производной $(\partial P_{общ} / \partial T)_{P_{CO_2}}$ изменяется в зависимости от температуры и давления от 5,5 до 7,5 бар/град в интервале $680 - 1100^\circ K$ и 100—600 бар. В том же интервале значения этой производной изменяются от 20 до 30 бар/град для реакции (13) и от 47 до 68 для реакции (6). Положение твердофазовых реакций (1), (2) и (3) не зависит от соотношения между $P_{общ}$ и P_{CO_2} .

Расчетная диаграмма $P_{CO_2} - T$ для изобарического сечения при $P_{общ} = 2$ кбар показана на рис. 3, 1. Практически то же получается при решении уравнения (2), если во втором члене уравнения $P = P_{общ}$. Для сравнения на рис. 3, 2 показана схематически часть диаграммы при $P_{общ} = P_{CO_2}$ и на рис. 3, 3 — экспериментальные данные (Gordon, Greenwood, 1971), пересчитанные по

уравнению:

$$P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}} \cdot x_{\text{CO}_2} \quad (15)$$

Представляет интерес анализ возможных причин несовпадения экспериментальных и расчетных данных для $P_{\text{общ}} = 2$ кбар.

1 Неправильно определено положение расчетных моновариантных кривых на рис. 3. Это означает, что сильно занижены значения производной $(dP_{\text{общ}}/dT)_{P_{\text{CO}_2}}$ для реакций (12) и (13). Это может быть только следствием завышения значения изменения энтропии в реакциях $(\Delta S_{\text{реак}}^T)$. Поскольку $\Delta S_{\text{реак}}^T$ определялось аналитически через уравнение:

$$\Delta S_{\text{реак}}^T = (dP/dT)(\Delta v_{\text{реак}}^s + \Delta v_{\text{реак}}^{\text{CO}_2}), \quad (16)$$

где (dP/dT) — наклон моновариантной кривой при соответствующих P и T на рис. 2, то для совпадения результатов расчета и экспериментальных данных необходимо, чтобы наклон кривых реакций (12) и (13) на рис. 2 был значительно меньше, т. е. кривая (12) должна быть практически параллельна кривой реакции (6). Приближенный подсчет показывает, что значения производной $(dP_{\text{общ}}/dT)_{P_{\text{CO}_2}}$ для совпадения результатов реакций (12) и (13) должны быть почти на порядок больше. В действительности положение неинвариантных точек I и III однозначно определено по экспериментальным данным и может варьировать на рис. 2 лишь в пределах неопределенности эксперимента. Поскольку положение точки I определено (100—200 бар, 150 бар на рис. 2), положение точки III также известно (Шмулович, 1973₂), а кривая реакции (12) проходит через обе эти точки, следовательно, существенного изменения наклона этой кривой на диаграмме рис. 2 при дальнейшем уточнении экспериментальных результатов ожидать трудно. Маловероятно также, что ошибка обусловлена неточностью измерения мольных объемов твердых фаз или CO_2 , поскольку требуемое исправление их далеко выходит за пределы ошибки измерений. Таким образом, следует признать, что расхождение между экспериментальными и расчетными данными не может быть обусловлено неточностью исследования системы при $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$.

2. Ошибочно определены значения мольных долей CO_2 в экспериментах Гордона и Гринвуда (Gordon, Greenwood, 1971). Авторы дают точность определения $x_{\text{CO}_2} \pm 0,03$, что почти на порядок ниже предполагаемой ошибки. Следует подчеркнуть, что используемый авторами метод определения x_{CO_2} является наиболее строгим и точным из всех, применяемых в экспериментах с системой $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Поэтому следует признать данные Гордона и Гринвуда достаточно надежными.

3. Если определение положения моновариантных кривых на рис. 2 и определения x_{CO_2} в работе Гордона и Гринвуда не содержат значительных ошибок, то расхождение между кривыми реакций (12) и (13) на рис. 3, проходящими через точки $I^a - III^a$ и $I^b - III^b$, можно объяснить лишь одним: система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при $P_{\text{общ}} = 2$ кбар значительно отличается от идеальной смеси. При расчете кривой реакции (12), проходящей через точки $I^b - III^b$, предполагалось, что летучесть CO_2 на кривых $I - III$ и $I^b - III^b$ приблизительно одинакова при постоянном значении P_{CO_2} . Иными словами, кривая $I^b - III^b$ характеризует положение кривой реакции (12) при добавлении в систему летучего компонента до $P_{\text{общ}} = 2$ кбар, образующего с CO_2 смесь без избыточного объема (объема смешения). Значительное расхождение между кривыми $I^a - III^a$ и $I^b - III^b$ на рис. 3 позволяет предположить неидеальность системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, настолько большую, что ее нельзя не учитывать. Неидеальность системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ можно оценить величиной соотношения:

$$\gamma_1 = f_{\text{CO}_2} / f_{\text{CO}_2}^* \cdot x_{\text{CO}_2}, \quad (17)$$

где $f_{\text{CO}_2}^*$ — летучесть чистой углекислоты при тех же P и T , что и f_{CO_2} — летучесть углекислоты в смеси с H_2O . Для совпадения экспериментальных и рас-

четных данных необходимо, чтобы значения коэффициента γ_1 при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} = 2 \text{ кбар}$, $x_{\text{CO}_2} < 0,3$, в интервале температур 800—1100° К были порядка 1,5—1,7. Такая величина γ_1 может быть только в случае значительного (до 10—15%) положительного избыточного объема при средних составах бинарной системы. Имеющиеся данные по системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (Greenwood, 1969), к сожалению, ограничены давлением 0,5 кбар; более старые данные, анализ которых дан ранее (Шмулович, 1973₁), имеют точность того же порядка, что и избыточная функция. Методом графического дифференцирования для расчета парциальных объемов CO_2 , по данным Гринвуда, получено:

$$800^\circ \text{ К } \gamma_1 = 1,35 - 1,25(x_{\text{CO}_2} = 0,1 - 0,2), \quad P_{\text{общ}} = 0,5 \text{ кбар};$$

$$900^\circ \text{ К } \gamma_1 = 1,15 - 1,10(x_{\text{CO}_2} = 0,1 - 0,2), \quad P_{\text{общ}} = 0,5 \text{ кбар}.$$

Количественная экстраполяция на более высокие давления невозможна, поскольку в настоящее время бинарные системы при высоких P и T практически не изучались и поведение избыточных функций для этих растворов с увеличением давления может быть различным. Однако, учитывая, что с увеличением $P_{\text{общ}}$ от 0,1 до 0,5 кбар происходит некоторое возрастание значений γ_1 от 1 до величин, приведенных выше, можно полагать, что при 2 кбар значения γ_1 достигнут величины $\sim 1,5$. В этом случае действительным положением невариантных точек при 2 кбар для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ будет I^a и III^a , т. е. расчетные и экспериментальные данные совпадут. Для $x_{\text{CO}_2} > 0,3$ величина γ_1 при давлениях до 0,5 кбар значительно меньше и в пределах точности измерений неотличима от 1. По-видимому, при таких концентрациях растворов $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ парциальный мольный объем CO_2 мало отличается от мольного объема чистой углекислоты. Этим обусловлен вывод Гринвуда (Greenwood, 1967) об идеальности растворов в системе вода — углекислота, сделанный на основании изучения смещения равновесия реакции (6) при изменении x_{CO_2} , причем основные результаты относятся к $x_{\text{CO}_2} > 0,2$.

Приведенный выше анализ несоответствия результатов расчета положения реакции в предположении идеальности флюида с экспериментальными данными показывает, что пренебрежение этим эффектом может привести к ошибочным петрологическим выводам о высокой доле CO_2 в метаморфизирующем флюиде. Например, при 2 кбар устойчивость парагенезиса $Ka + Kc + Gr_{\text{ос}}$ ограничена $x_{\text{CO}_2} \approx 0,15$, хотя без учета неидеальности свойств флюида эта оценка повышается до 0,25, т. е. почти вдвое.

Оценки P_{CO_2} и T на рис. 3 относятся к чистой системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$. При переходе к анализу условий образования природных парагенетических ассоциаций, в которых обычно гроссуляр, геленит и анортит являются лишь миналами серий твердых растворов, следует иметь в виду, что смещение температур равновесия реакций определяется не только разностью общего давления и давления углекислоты, но и константой равновесия соответствующей реакции.

Литература

- Жариков В. А., Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$. — Геохимия, 1969, № 9.
- Карпов И. К., Кашик С. А. Новые значения $Z_P - Z_{P-1}$ для CO_2 в интервале 20—1000° С и 10—600 бар. — Геол. рудн. месторожд., 1968, № 1.
- Карпов И. К., Киселев А. М., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971.
- Куширо И. Инверсия $\text{Wol} - \text{PWol}$. — В кн. «Экспериментальная петрология и минералогия». «Недра», 1971.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, 1965.
- Физические константы горных пород. «Мир», 1969.
- Харкер Р. И., Тамм О. Ф. Исследование системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{CO}_2$. — В кн. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ, 1963.
- Хайс Дж. Ф. Известь — глинозем — кремнезем. — В кн. «Экспериментальная минералогия и петрология». «Недра», 1971.

- Шмулович К. И. Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ и некоторые ее приложения к процессам контактового метаморфизма.— В кн. «Фазовые равновесия и процессы минералообразования». «Наука», 1973.
- Шмулович К. И. Минеральные равновесия в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$.— Тезисы докл. на IX Всес. совещании по эксперим. и технич. минер. и петрографии. Иркутск, 1973.
- Шмулович К. И. Минеральные равновесия в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$.— Геохимия, 1974, в печати.
- Boettcher A. L. The system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at high pressure and temperatures.— *J. Petrol.*, 1970, 11, № 2.
- Gordon T. M. Determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiments.— *J. Geol.*, 1973, 81, № 2.
- Gordon T. M., Greenwood H. J. The stability of grossularite in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ mixtures.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, p. 1694—1688.
- Greenwood H. J., Wollastonite: Stability in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ mixtures and occurrence in a contact metamorphic aureole near Salmo British Columbia Canada.— *Amer. Miner.*, 1967, 52, p. 1669—1680.
- Greenwood H. J. The compressibility of gaseous mixtures of carbon dioxide and water between 0 and 500 bars pressure at 450° and 800° C.— *Amer. J. Sci.*, 1969, 267-A.
- Harker R. I., Tuttle O. F. Experimental data on the $P_{\text{CO}_2}-T$ curve of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide.— *Amer. J. Sci.*, 1956, 25, № 8.
- Newton R. C. Some calc-silicate equilibrium relations.— *Amer. J. Sci.*, 1966, 264.
- Robie R. A. Thermodynamic properties of minerals.— *Handbook of physical constants.*— *Publ. Geol. Soc. Amer.*, 1966, Mem. 97.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15° K (25° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1968, № 1259.
- Storre B. Stabilitätsbedingungen Grossur-führender Paragenesen in System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.— *Contr. Miner. Petrol.*, 1970, 29.
- Waldbaum D. R. The configurational entropies of $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7-\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$ melilites and related minerals.— *Contr. Miner. Petrol.*, 1973, 39.

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ ГРАНАТОВ
ЧИСТОГО РЯДА ГРОССУЛЯР — АНДРАДИТ

Исследования минеральных равновесий с участием фаз переменного состава предъявляют высокие требования к чистоте исходных материалов и точности используемых диаграмм состав — свойство. Анализ литературных данных по синтезу гранатовgrossуляр-андрадитового ряда и по зависимости параметра решетки от состава показал: 1) вообще отсутствуют данные по синтезу достаточно чистых гранатов промежуточных составов; 2) чистота гранатов, использованных для построения корреляционных диаграмм, либо не контролировалась, либо была недостаточной (Skinner, 1956; Yoder, 1950; Michel-Levy, 1956; Abrahams, Geller, 1958); 3) корреляционные зависимости, рассчитанные по данным для природных анализированных гранатов, могут иметь систематическую погрешность, обусловленную сложным изоморфизмом в гранатовой группе, т. е. почти постоянным присутствием дополнительных ионов (Fe^{2+} , Ti , OH^- и т. д.) (Гневушев и др., 1956; Гиллер, 1962; Жариков, 1965; Novak, Gibbs, 1971).

Таблица 1

Параметры гранатов по данным различных авторов

№ пп	Литературный источник	Фаза	a , Å
1	Skinner (1956)	Грос Анд	11,851±0,001 12,048±0,001
2	Yoder (1950)	Грос	11,884
3	Michel-Levy (1956)	Грос Анд Грос Анд	11,847±0,010 12,038±0,005 11,86 * 12,050 *
4	Abrahams, Geller (1958)	Грос	11,874±0,004
5	Stockwell (1927)	Грос Анд	11,864 ** 12,004 **
6	Fleicher (1937)	Грос Анд	11,864 ** 12,069 **
7	М. А. Гневушев и др. (1956)	Грос Анд	11,8639 * 12,064 *
8	В. А. Жариков (1965)	Грос Анд	11,84 * 12,04 *
9	Novak, Gibbs (1971)	Грос Анд	11,845 * 12,062 *
10	Я. Л. Гиллер (1962)	Грос Анд	11,8659 * 12,0653 *
11	К. И. Шмулович (1973)	Грос	11,859±0,003

* Получено в результате статистической обработки измерений природных анализированных гранатов.

** Получено линейной экстраполяцией от промежуточных гранатов.

Таблица 2

Химический состав гелевых смесей ряда гроссуляр — андрадит (в вес. %)

Окислы	Грос	80 Грос + + 20 Анд	60 Грос + + 40 Анд	40 Грос + + 60 Анд	20 Грос + + 80 Анд	Анд
CaO	37,315 *	36,230	35,563	34,644	33,700	32,925
	37,35	36,41	35,53	34,69	33,87	33,11
Al ₂ O ₃	22,585	17,855	12,719	8,599	4,608	—
	22,64	17,65	12,91	8,41	4,10	—
Fe ₂ O ₃	—	6,770	13,551	19,682	25,513	31,072
	—	6,92	13,50	19,76	25,72	31,43
SiO ₂	40,100	39,145	38,167	37,075	36,179	35,003
	40,01	39,02	38,06	37,14	36,31	35,46

* В числителе — результаты химического анализа смеси, пересчитанные на 100%, в знаменателе — расчетные составы гранатов.

Таблица 3

Условия синтеза гранатов ряда гроссуляр — андрадит и их параметры элементарных ячеек

№ пп	№ опыта	Исходный материал	Т°, С	Продолжитель- ность, сутки	Элементы в ам- пульном раст- воре (в форме MeCl _x), мг			H ₂ O ₂ , мг	Измеренный параметр <i>a</i> , Å ± 0,003	Вычислен- ный пара- метр <i>a</i> по уравнению (1)	Δ <i>a</i>	Примеси (не более 2%)
					Ca	Al	Fe					
1	84	Анд	750	5	0,23	—	1,15	0,0465	12,0560	12,0608	-0,0048	Гем
2	85	80 Анд 20 Грос	750	5	0,20	0,12	1,00	0,0465	12,0253	12,0202	0,0051	Нет
3	86	60 Анд 40 Грос	750	5	0,20	0,32	0,50	0,0465	11,9910	11,9796	0,0114	Гем, Ан
4	87	40 Анд 60 Грос	750	5	0,20	0,32	0,50	0,0465	11,9446	11,9389	0,0057	Вол (сл.)
5	88	20 Анд 80 Грос	750	5	0,20	0,40	0,30	0,0465	11,9047	11,8983	0,0058	Нет
6	89	Грос	750	5	0,20	0,52	—	0,0465	11,8532	11,8577	-0,0045	Вол
7	132	Анд	650	18	0,40	—	0,56	0,040	12,0599	12,0608	-0,0009	Нет
8	131 ^б	80 Анд 20 Грос	650	18	0,40	0,11	0,56	0,040	12,0191	12,0202	-0,0011	»
9	130 ^б	60 Анд 40 Грос	650	18	0,40	0,32	0,44	0,040	11,9845	11,9796	0,0049	Гем (сл.)
10	129 ^б	40 Анд 60 Грос	650	18	0,40	0,54	0,34	0,040	11,9374	11,9389	-0,0015	Нет
11	128 ^б	20 Анд 80 Грос	650	18	0,56	0,54	0,11	0,040	11,8956	11,8983	-0,0027	Вол, Ан
12	127 ^б	Грос	650	18	0,40	0,54	—	0,040	11,8590	11,8577	0,0013	Вол

Наиболее точные измерения параметров решетки гроссуляра и андрадита (Skinner, 1956) проведены с погрешностью $\pm 0,001$ Å (метод не указан, оценка автора). Однако сопоставление наших данных по синтетическим гранатам с результатами этой работы показало систематическое различие на 0,006—0,010 Å (табл. 1 и 3).

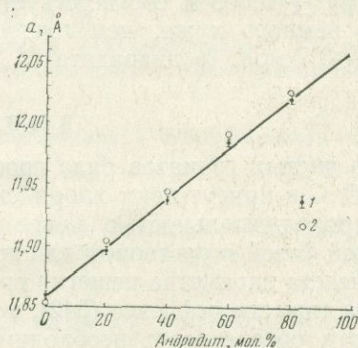
Целью настоящей работы было: 1) разработать метод синтеза достаточно чистых гранатов гроссуляр-андрадитового ряда заданного состава, 2) дать корреляционную зависимость, позволяющую достаточно точно определить составы этих гранатов по параметру решетки.

Синтез гранатов проводили из стехиометрических смесей, соответствующих шести составам через 20 мол. % (табл. 2). Всего проведено около 80 опытов с шестью составами. Наилучшие результаты получены следующим образом: навеску в 100 мг рентгеноаморфной смеси помещали на дно золотой ампулы (φ 5 мм, длина 50 мм), в ампулу через иглу заливали 2М растворы CaCl₂, AlCl₃ и FeCl₃, ампулу высушивали при 80° С в течение 12 час. Затем в ампулу

заливали перекись водорода (30% H_2O_2) для предотвращения восстановления Fe. В чистой H_2O или в случае разложения H_2O_2 вследствие нагрева при заварке ампулы всегда наблюдалось частичное восстановление Fe. Количество H_2O_2 рассчитывали для заданных P и T по таблицам Дж. Кеннеди и У. Холсера (1969) для H_2O на половину объема ампулы. Затем ампулу погружали на $\frac{4}{5}$ в холодную воду со льдом и заваривали. Все ампулы с различными смесями помещали в один автоклав, градиент по оси автоклава менее 2°C , точность поддержания температуры (ВРТ-3) не хуже $\pm 1^\circ\text{C}$. После закалки ампулы вскрывали, высушивали и навески отмывали от оставшихся хлоридов разбавленной (1 : 100) соляной кислотой, затем тридистиллированной водой и высушивали спиртом под вакуумом. Чистоту продуктов синтеза контролировали по данным рентгенофазового анализа, с помощью оптического микроскопа, ИК-спектрометра UR-10 и мессбауэровского спектрометра. Оптические ис-

Зависимость параметра a от состава граната по данным для синтетических гранатов ряда гроссуляр — андрадит

1 — синтез в течение 18 суток; 2 — в течение 5 суток (см. табл. 3)



следования показали, что гомогенность продуктов синтеза, полученных в серии опытов 127^б — 132^б, достаточна для экспериментальных задач. Количество примесных фаз не превышало 1—2% и уменьшалось до 0 в андрадитовых составах. Количество воды в структуре полученных гранатов меньше пороговой чувствительности спектрометра UR-10 в области 3200—3600 см^{-1} . Гамма-резонансная спектроскопия образцов 129^б, 130^б и 131^б (выполнена Г. В. Новиковым) показывает отсутствие двухвалентного железа на уровне разрешения метода.

Таким образом, чистоту полученных фаз можно считать удовлетворительной, наложение рефлексов на рентгенограммах отсутствует, и, следовательно, можно провести прямую корреляцию положения центров тяжести соответствующих пиков с составом граната.

Измерение параметра решетки граната. Дифрактометрию порошка проводили на аппарате TUR-M-62 с CoK_α . Оцифровка с накоплением импульсов в течение 15 сек, регистрация через $0,01^\circ$. Съемку всех образцов проводили в одной кювете $\phi 10$ мм, глубиной 0,1 мм. Положение центра тяжести рассчитывали на ЭЦВМ «Наири». Поправку положения пиков гранатов (642) и (640) определяли по внешнему стандарту Si (311). Стандарт снимали дважды (до и после образца), воспроизведение положения (311) в пределах $0,01^\circ\theta$.

Ошибка определения центра тяжести ($5 \cdot 10^{-4}$) $^\circ\theta$ (Зевин, Хейкер, 1965). Поскольку инструментальная ошибка при работе с внешним стандартом оценивается в $0,01^\circ\theta$, ошибкой в определении положения центра тяжести можно пренебречь без потери точности. Таким образом, точность полученных значений параметра решетки a составляет $\pm (2 \div 1) \cdot 10^{-3}$ Å.

Результаты измерения параметра a представлены в табл. 3 и на рисунке. Опорными для построения корреляционной зависимости являются определение параметра по положению пика (642). Пики (842), (840) и в меньшей степени (640) имели недостаточную интенсивность при заметной диффузности, поэтому точность определения a по этим пикам заметно ниже.

Зависимость параметра a от состава по данным для серии опытов 127⁶ — 132⁶ выражается уравнением:

$$a = 0,0020316X + 11,85767, \quad (1)$$

где X — андрадитовый минал, в мол. %.

Отклонение измеренного параметра a от рассчитанного по уравнению (1) для пяти образцов меньше погрешности измерения и лишь для образца 130⁶ разность больше этой величины (0,005 Å) при точности $\pm (2 \div 3) \cdot 10^{-3}$ Å. Таким образом, линейная зависимость параметра a от состава гранатов подтверждена прямыми экспериментальными результатами.

Уравнение (1) можно легко модифицировать для решения обратной задачи:

$$X = (4,922a - 58,36) \cdot 100\%, \quad (2)$$

т. е. для определения состава по известному параметру a . Точность определения параметра $\pm 0,003$ Å соответствует точности определения состава $\pm 1,5$ мол. %, что немного хуже, чем точность химического определения состава граната (0,5—0,7 мол. % андрадита).

ВЫВОДЫ

1. Синтез чистых гранатов ряда гроссуляра — андрадит проходит успешно при 600—700° С в присутствии хлоридов Ca, Al и Fe и H₂O₂ за 15—20 суток. В опытах продолжительностью менее 10 суток не достигается равновесия между твердой фазой и раствором для гранатов промежуточного состава.

2. Для расчета параметра решетки граната рекомендуется определять положение центра тяжести рефлекса (642), который даже при использовании внешнего стандарта обеспечивает необходимую точность.

3. Линейная зависимость параметра a от состава на основании полученной корреляционной зависимости позволяет определять состав граната с точностью $\pm 1,5\%$ минала.

Л и т е р а т у р а

- Гиллер Я. Л. К рентгеновской диагностике гранатов.— В кн. «Рентгенография минерального сырья». Т. 1. Госгеолтехиздат, 1962.
- Гневушев М. А., Калинин А. И., Михеев В. И., Смирнов Г. Н. Изменение размеров ячеек гранатов в зависимости от состава.— Записки Всес. мин. об-ва, серия 2, 1956, 85, вып. 4.
- Жариков В. А. Физико-химическая петрология скарновых месторождений. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1965.
- Зевин П. С., Хейкер Д. М. Рентгеновские методы исследования строительных материалов. Стройиздат, 1965.
- Кеннеди Дж., Холсер У. Соотношения между давлением, объемом и температурой для воды и двуокиси углерода.— В кн. «Справочник физических констант горных пород». «Мир», 1969.
- Шмулович К. И. Минеральные равновесия в системе CaO — Al₂O₃ — SiO₂ — CO₂.— Тезисы докл. на IX Всес. совещании по эксперим. и технич. минер. и петрографии. Иркутск, 1973.
- Abrahams S. C., Geller S. Refinement of structure of a grossularite garnet.— Acta Cryst., 1958, 11.
- Fleicher M. H. The relation between chemical composition and physical properties in the garnet group.— Amer. Miner., 1937, 22, p. 751—759.
- Michel-Levy M. Reproduction arthropicielle des grenats calciques: grossulaire et andradite.— Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1956, 79.
- Novak G. A., Gibbs G. V. The crystal chemistry of silicate garnets.— Amer. Miner., 1971, 56, № 5—6.
- Skinner B. J. Physical properties of end-members of the garnet group.— Amer. Miner., 1956, 41.
- Stockwell C. H. An X-ray study of the garnet group.— Amer. Miner., 1927, 12.
- Yoder H. S. Stability relations of grossularite.— J. Geol., 1950, 58, № 3.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Безмен Н. И., Егоров В. К., Новиков Г. В., Одинец Г. Ю., Чичагов А. В.</i>	
Исследование упорядочения вакансий в гексагональных пирротинах методом ЯГР	5
<i>Данилова С. Г., Эпельбаум М. Б., Ступакова Г. Д.</i>	
Разработка методики изучения диффузии воды в магматических расплавах при повышенном давлении и температуре и определение коэффициента диффузии воды в водно-альбитовом расплаве	9
<i>Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М.</i>	
Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Часть I. Взаимодействие окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатными средами	16
<i>Зырянов В. Н., Перчук Л. Л.</i>	
Экспериментальное исследование фазового соответствия в системе нефелин—щелочной полевой шпат	51
<i>Иванов И. П.</i>	
Экспериментальное изучение открытых систем с вполне подвижными компонентами, моделирующих минеральные равновесия при метаморфизме и метасоматозе	78
<i>Иванов И. П., Митирев П. А.</i>	
Гидротермальная установка с разным давлением на твердые фазы и водяной пар	106
<i>Курашкова Л. Д.</i>	
Экспериментальное изучение равновесий природного аксинита в зависимости от температуры и давления кислорода	111
<i>Маракушев А. А.</i>	
Термодинамическая основа образования парагенезисов химических элементов в процессах глубинного минералообразования	121
<i>Некрасов И. Я., Рядчиков А. П.</i>	
Условия синтеза тиллита и фазовые соотношения в системе $PbS-SnS-HCl$ (при 300—400°С)	195
<i>Некрасова Р. А., Каширцева Г. А.</i>	
Влияние относительного количества H_2O на фазовые равновесия в системе $La_2O_3-SiO_2-V_2O_5-H_2O$	212
<i>Перчук Л. Л., Карпов И. К.</i>	
Термодинамические свойства углекислого газа при $100 \leq P \leq 10\,000$ бар и $100 \leq t \leq 1000^\circ C$	221
<i>Рудницкая Е. С., Власова Е. В., Зиборова Т. А.</i>	
Возможности применения метода ИК-спектроскопии к изучению изоморфизма минералов	235
<i>Сорокин В. И., Капустин Н. В., Фонарев В. И.</i>	
Гидротермальная установка с параметрами $P = 8000$ кг/см ² и $T = 700^\circ C$. Дегидратация пиррофиллита при $P = 6000$ кг/см ²	245
<i>Тихомирова В. И.</i>	
Влияние олова на образование кремнемолибденовой гетерополикислоты	250
<i>Шмонов В. М., Шмулович К. И.</i>	
Метод измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и температурах	256
<i>Шмулович К. И.</i>	
Диаграмма минеральных равновесий в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$	258
<i>Шмулович К. И., Моисеева Л. С., Докина Т. Н.</i>	
Условия синтеза и параметры решетки гранатов чистого ряда гроссуляр—андрадит	267

Исследование упорядочения вакансий в гексагональных пирротинах методом ЯГР. Н. И. Безмен, В. К. Егоров, Г. В. Новиков, Г. Ю. Одинец, А. В. Чичагов. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Проведены мессбауэровские и рентгеноструктурные исследования пирротинов $Fe_{1-x}S$ в широкой области составов ($0,05 < x < 0,15$), полученных сухим синтезом из элементов с последующей закалкой. Показано, что в высокотемпературных гексагональных пирротинах ($T_{обр} > 320^\circ C$) наблюдается отклонение характера распределения вакансий от хаотического, и тем больше, чем выше концентрация вакансий. Причем при $x > 0,1$ пирротинам свойственно послонное упорядочение в отношении ближнего порядка аналогично их распределению в моноклинном пирротине Fe_7S_8 . Библ. 8 назв., Илл. 3.

УДК 542.63

Разработка методики изучения диффузии воды в магматических расплавах при повышенном давлении и температуре и определении коэффициента диффузии воды в водно-альбитовом расплаве. С. Г. Данилова, М. Б. Эпельбаум, Г. Д. Ступакова. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Разработана методика определения коэффициента диффузии воды в магматических расплавах в условиях высокой температуры и давления. Эксперимент состоит в наплавлении не содержащего водных включений расплава при относительно низком давлении и проведении диффузии при более высоком давлении воды. При помощи аналоговой вычислительной машины найдено решение задачи одномерной диффузии в нестационарном потоке при постоянной концентрации на поверхности расплава и некотором распределении концентрации по длине диффузионного пространства в начальный момент. Это позволило обработать полученные кривые распределения концентрации и получить значение коэффициента диффузии. Рассчитанный таким образом коэффициент диффузии воды в водно-альбитовом расплаве составляет не более $2,08 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ при температуре $1000^\circ C$, давлении 1000 атм и концентрации воды в расплаве $1,6 \div 4,7\%$. Библ. 10 назв. Илл. 3.

УДК 553.22.001.5

Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Часть II. Г. П. Зарайский, В. А. Жариков, Ф. М. Стояновская. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Экспериментально исследовано биметасоматическое взаимодействие окислов и карбонатов кальция и магния с алюмосиликатными средами в гидротермальных условиях при температуре $600^\circ C$ и давлении флюида 1000 кг/см^2 . В качестве алюмосиликатного материала использованы полевые шпаты, искусственные смеси алюмосиликатного состава, а также природные изверженные породы. Эксперименты проводили в присутствии $1,0 \text{ M}$ раствора $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$ и растворов сложного состава, приготовленных на основе $NaCl$ с добавлением $CaCl_2$, $MgCl_2$ и $FeCl_2$. Приведена характеристика синтезированных фаз, рассмотрено строение реакционных колонок в последовательности постепенного усложнения химического состава контактирующих исходных сред и растворов, оценена относительная миграционная активность и термодинамическая подвижность компонентов. В заключении на основании материала, изложенного в обеих частях, обсуждены некоторые общие закономерности строения, механизма и условий образования биметасоматических колонок. Табл. 4. Библ. 8 назв. Илл. 19.

УДК 541.12.017

Экспериментальное исследование фазового соответствия в системе нефелин — щелочной полевой шпат. В. Н. Зырянов, Л. Л. Перчук. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Экспериментально изучено распределение натрия и калия между нефелином, щелочным полевым шпатом и сосуществующими с ними водно-солевыми растворами и щелочногалоидными расплавами в диапазоне температур $400—1100^\circ C$. Обсуждаются вопросы методики и техники эксперимента, критерии равновесия фаз переменного состава, физические методы определения составов минералов. Дается вывод нефелин-полевошпатового геотермометра и приводятся примеры определения температур минеральных равновесий по оригинальным и литературным данным о составах сосуществующих нефелина и щелочного полевого шпата. Табл. 13. Библ. 39. Илл. 19.

УДК 541.123.6

Экспериментальное изучение открытых систем с вполне подвижными компонентами, моделирующих минеральные равновесия при метаморфизме и метасоматозе. И. П. Иванов. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Приведен систематический обзор экспериментальных работ по изучению фазовых равновесий в открытых системах с регулированием парциальных давлений летучих компонентов и активностей нелетучих компонентов в газовой фазе или флюиде (в открытых системах с вполне подвижными компонентами), которые были выполнены в химической технологии, металлургии и экспериментальной петрологии и геохимии. Рассмотрены особенности буферных систем, позволяющих регулировать химические потенциалы вполне подвижных компонентов в исследуемых системах. Проанализированы ранее применявшиеся методики по изучению равновесий реакций окисления-восстановления и др. с применением буферных систем. Предложены новые методики для исследования реакций гидратации с регулированием P_{H_2O} , реакций карбонатизации с регулированием P_{CO_2} и реакций «гидролиза» с регулированием pH и a_{K^+} в системе путем сопряжения исследуемых систем с буферными системами. Табл. 3. Библ. 89 назв. Илл. 17.

УДК 532.613.4

Гидротермальная установка с разным давлением на твердые фазы и водяной пар. И. П. Иванов, П. А. Митирев. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Описана гидротермальная установка с разным давлением на твердые фазы и водяной пар, позволяющая проводить метаморфические реакции гидратации-дегидратации при независимом поведении трех внешних параметров: температуры (T), давления паров воды (P_{H_2O}) и общего давления ($P_{общ}$), причем $P_{общ}$ должно быть больше P_{H_2O} . Давление паров воды создается специальным твердофазовым буфером, способным фиксировать в системе строго определенные значения P_{H_2O} при заданных значениях T и $P_{общ}$, и поддерживается точно таким же давлением водяного пара от внешнего источника давления. Давление на твердые фазы от внешнего источника давления передается на исследуемую навеску, помещенную в твердофазовый буфер, через гибкую шаровую оболочку, что практически исключает градиент давления. Установка имеет следующие параметры: $T = 700^\circ C$, $P_{H_2O} = 5-7 \text{ кбар}$, $P_{общ} = 10 \text{ кбар}$. Библ. 17 назв. Илл. 3.

УДК 04.00.02

Экспериментальное изучение равновесий природного аксинита в зависимости от температуры и давления кислорода. Л. Д. Куршакова. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Изложены результаты экспериментального изучения стабильности и разложения природного аксинита в различных условиях температуры и давления кислорода. На графике $\lg P_{O_2} - T$ установлено положение двух моновариантных линий разложения аксинита, ограничивающих поле его стабильности при постоянных выбранных условиях (природный аксинит определенного состава, постоянная концентрация $H_2BO_3 = 0,8$ моль, $P_{H_2O} = 1000 \text{ атм}$). Изученные моновариантные линии делят графики $\lg P_{O_2} - T$ на два поля, соответствующие высокотемпературным известковым скарнам и более низкотемпературным породам с аксинитом. Табл. 3. Библ. 10 назв. Илл. 2.

УДК 550.360 : 549.3 : 549.51

Термодинамическая основа образования парагенезисов химических элементов в процессах глубинного минералообразования. А. А. Маракушев. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Рассчитывается химическое сродство металлов к O_2 , H_2O , S_2 , H_2S , Cl_2 , F_2 , H^+ , SiO_4^{4-} , $AlSi_3O_8^-$ и на этой основе оцениваются их тенденции к концентрации в различных геохимических средах: во флюидах разного состава и кислотности, в силикатных и алюмосиликатных расплавах, в минералах различной структуры. Полученными зависимостями объясняется образование парагенезисов химических элементов (их совместная концентрация) в процессах петрогенеза и рудообразования. Табл. 8. Библ. 46 назв. Илл. 33.

УДК 549.121

Условия синтеза тиллита и фазовые соотношения в системе $PbS - SnS - HCl$ (при $300-400^\circ C$). И. Я. Некрасов, А. П. Рядчиков. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

В хлоридных растворах осуществлен гидротермальный синтез тиллита, по составу близкого к $PbSnS_2$. Показано, что для синтеза тиллита благоприятны кислые сероводородные растворы, восстановительная среда и температура $300^\circ C$ и ниже. Изучены фазовые соотношения в системе $PbS - SnS - HCl$ (0,5 и 1 н. концентрации). В растворах 0,5 н. HCl при $300^\circ C$, кроме PbS и серии непрерывных твердых растворов на основе тиллита, стабилен оттемнит (Sn_2S_2), а при $400^\circ C$ — касситерит. В растворах 1 н. HCl обе эти фазы исчезают и фазовые соотношения сопоставимы с таковыми для изученной нами ранее сухой системы $PbS - SnS$. Доказано существование серии непрерывных твердых растворов, крайними членами которой являются $PbSnS_2$ и SnS . Определен предел растворимости SnS в PbS (2,5 и 3,5% соответственно при 300 и $400^\circ C$). Оценена концентрация Pb и Sn в растворах 0,5 и 1 н. HCl , равновесных с твердыми фазами, и показано, что она сильно зависит от соотношения $PbS : SnS$ в системе. На кривых концентрации Pb и Sn отчетливо проявлены два экстремума, соответствующие фазовым переходам. Впервые определена растворимость тиллита в солянокислых растворах (в 0,5 н. HCl при $300^\circ C$ содержание Pb и Sn соответственно 4,3 и 0,07 г/л). Изучено моновариантное равновесие реакции образования тиллита из SnO_2 и PbS в зависимости от pH и a_{S_2} при $300-400^\circ C$. Рассмотрены особенности генезиса тиллитосодержащих руд и парагенезисы тиллита. Табл. 9. Библ. 14 назв. Илл. 9.

УДК 550.89

Влияние относительного количества H_2O на фазовые равновесия в системе $La_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - H_2O$. Р. А. Некрасова, Г. А. Каширцева. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

На примере сопоставления двух частных разрезов по содержанию воды в системе показана роль относительного содержания воды в поведении системы. При постоянных температуре ($500^\circ C$) и давлении (1000 атм) и меняющихся соотношениях масс шихты ($m_{H_2O} : m_k = 11,4$ до $m_{H_2O} : m_k = 79,5$) это ведет к значительным изменениям фазового состояния системы. Происходит сдвиг фазовых границ с заменой фаз, обогащенных более растворимыми компонентами, фазами, в которых эти компоненты находятся в меньшем количестве. Расширяется зона мономинеральных полей устойчивости. Табл. 3. Библ. 3 назв. Илл. 1.

Термодинамические свойства углекислого газа при $100 \leq P \leq 10\,000$ бар и $100 \leq t \leq 1000^\circ$ С. Л. Л. Перчук, И. К. Карпов. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

На основе экспериментальных данных определена линейность изобарической зависимости мольного объема CO_2 от температуры. Методом многошаговой регрессии получено эмпирическое уравнение $V_{\text{CO}_2} = j(T, P)$ в интервалах, указанных в заголовке статьи. В этих же пределах на основе найденных $P - V - T$ -зависимостей рассчитаны значения свободной энергии Гиббса, энтропии, летучести и коэффициентов летучести CO_2 . Все значения табулированы через 500 бар и $50 - 100^\circ$ С. Табл. 11. Библ. 23 назв. Илл. 8.

УДК 550.4

Возможности применения метода ИК-спектроскопии к изучению изоморфизма минералов Е. С. Рудницкая, Е. В. Власова, Т. А. Зиборова. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Рассмотрена природа ИК-спектров и определяющее значение в них типа химических связей в кристаллической структуре, а также значение атомного веса, ионного радиуса, электроотрицательности и симметрии координационных многогранников. Изоморфизм минералов с позиций метода ИКС рассматривается как изоморфизм атомов. На основе данных авторов и литературного материала можно определить проявления изоморфизма в ИК-спектрах. По характеру проявления различается изоморфизм в анионной и катионной частях структуры. Первый отражается главным образом на фундаментальной полосе анионного комплекса, второй — в виде косвенного влияния на колебания связей анионного каркаса. Катионный изовалентный изоморфизм менее характерен в ИКС. Гетеровалентный изоморфизм, связанный с компенсацией валентностей, часто приводит к более заметным изменениям спектров, затрагивая анионный комплекс. О полноте изоморфного замещения можно судить по линейной корреляции между положением полос поглощения и составом минерала. При наличии непрерывного ряда твердых растворов и строгой линейной корреляции возможно обратное определение состава природных образцов по ИК-спектрам. На ряде примеров показано, что упорядоченный изоморфизм приводит к увеличению степени разрешения ряда полос в ИК-спектре. Библ. 27 назв. Илл. 12.

УДК 541.12.017

Гидротермальная установка с параметрами $P = 8000$ кг/см² и $T = 700^\circ$ С. Дегидратация пиррофиллита при $P = 6000$ кг/см². В. И. Сорокин, Н. В. Капустин, В. И. Фонарев. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Описана гидротермальная установка высокого давления с наружным нагревом с параметрами $P = 8000$ кг/см² и $T = 700^\circ$ С. Установка использована для изучения реакции дегидратации пиррофиллита (пиррофилит = кианит + кварц + вода) при $P = 6000$ кг/см² и температуре $485 - 605^\circ$ С. Температура равновесия изученной реакции $505 \pm 5^\circ$ С. Табл. 1. Библ. 8 назв. Илл. 4.

УДК 55089 : 536775

Влияние олова на образование кремнемолибденовой гетерополикислоты. В. И. Тихомирова. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Отмечено влияние олова на светопоглощение кремнемолибденовой кислоты (КМК), выражающееся в снижении оптической плотности КМК в присутствии олова. Методом снятия спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях показано, что олово с молибдат-ионом в условиях образования КМК растворимого комплекса не образует. Установлено, что олово, находящееся длительно в стадии гидролиза при рН 2, после растворения в соляной кислоте обнаруживает новую область поглощения при $230 - 240$ нм, что, вероятно, соответствует частично полимеризованному хлорогидроксокомплексу олова. Аналогичное состояние полимолибдат-ионов при тех же условиях позволяет высказать предположение, что образуется смешанная кремнеоловомолибденовая кислота, где гидроксил-ион олова играет роль лиганда. Это может иметь значение для объяснения совместного транспорта кремнеоловянных и кремнеоловомолибдатных соединений в хлоридных гидротермальных растворах.

Разработана методика микроопределения кремнекислоты в присутствии олова, заключающаяся в отгонке тетрабромидо олова в процессе разложения пробы и последующем фотоколориметрическом определении кремнекислоты. Табл. 3. Библ. 9 назв. Илл. 4.

УДК 531.758

Метод измерения сжимаемости газов при высоких давлениях и температурах. В. М. Шмонов, К. И. Шмулович. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Предлагается метод, который является комбинацией методов переменного количества газа и вытеснения. Он позволяет полностью исключить объемную калибровку пьезометра и газоаналитической установки. Библ. 2 назв. Илл. 2.

УДК 552.161.553.241.8

Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$. К. И. Шмелов и ч. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Анализ имеющихся экспериментальных данных по минеральным равновесиям в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ позволил определить значения свободной энергии Гиббса для кальцита, геленита,grossуляра, волластонита и анортита. Полученная система данных внутренне самосогласована и наиболее точно соответствует экспериментальным данным. При расчетах использован минимум термодинамических констант (только ΔG° кальцита). Сопоставление результатов расчета диаграммы данной системы при $P_{\text{общ}} = 2 \text{ кбар}$ позволило прийти к выводу о значительной неидеальности растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ и оценить величину этой неидеальности для растворов с малой мольной долей углекислоты. Табл. 2, Библ. 22 назв. Илл. 3.

УДК 549.621.9

Условия синтеза и параметры решетки гранатов чистого ряда grossуляра — андрадит. К. И. Шмелович, Л. С. Моисеева, Т. Н. Доккина. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. V. М., «Наука», 1975.

Разработан метод синтеза практически чистых гранатов grossуляра-андрадитового ряда с количеством примесей, не превышающем 1—2% (по данным оптического анализа). Параметр решетки таких гранатов линейно зависит от состава. Максимальное отклонение параметра от линии регрессии для шести составов не превышает $0,005 \text{ \AA}$, среднее отклонение около $0,002 \text{ \AA}$. Корреляционная зависимость позволяет определять состав граната с точностью порядка 1,5 мол.%. Табл. 3. Библ. 12 назв. Илл. 1.

Очерки физико-химической петрологии

Вып. V

*Утверждено к печати Институтом
экспериментальной минералогии*

Редактор *С. П. Кориковский*
Редактор издательства *Т. А. Николаева*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технический редактор *Л. И. Куприянова*

Сдано в набор 13/VIII 1974 г. Подписано к печати 3/XII 1974 г.
Формат 70×108^{1/16}. Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 24,2
Уч.-изд. л. 25,4. Тираж 900. Т-13470. Тип. зак. 993
Цена 2 р. 86 к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

20307

18453



MEMORANDUM FOR THE RECORD