

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ
И ПРОЦЕССЫ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

с. Р. Усманов 2.9

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск III

19015



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1973



УДК 550.4

Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии, вып. 3). М., «Наука», 1972 г.

Сборник посвящен исследованию минеральных равновесий в силикатных и рудных системах, кинетики минералообразования и методическим разработкам по физико-химическим исследованиям.

Ответственный редактор

доктор геол.-мин. наук

И. П. ИВАНОВ

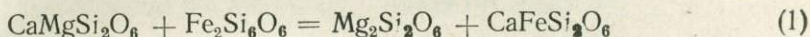
МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Л. Л. ПЕРЧУК

РАВНОВЕСИЕ Са-КЛИНОПИРОКСЕНА С ОРТОПИРОКСЕНОМ В ГЛУБИННЫХ ПОРОДАХ

Экспериментальному и теоретическому исследованию этого равновесия посвящено много работ (Muir, Tilley, 1958; Mueller, 1961; Bartholome, 1961, 1962; Bins, 1962, 1965; Brown, Vincent, 1963; Kretz, 1963; Green, Ringwood, 1964; Boyd, Schairer, 1957; Davis, Boyd, 1966; Philpotts, 1966; Kushiro, 1968; Маракушев, 1965, 1968; Перчук, 1968, 1970 и др.). Установлено два эффекта.

1. С возрастанием температуры обменное равновесие



смещается вправо; влияние давления на это равновесие незначительное.

2. С возрастанием температуры увеличивается растворимость Orx^1 в кальциевом Srx ; влияние давления на кривую субсолидуса также незначительно.

Эти эффекты явились основой для многочисленных попыток создания геотермометра. Однако приложение различных экспериментальных и теоретических моделей этого термометра к природным ассоциациям не имело успеха главным образом из-за поликомпонентности твердых растворов Orx и Srx . Влияние коэффициентов активностей Al , Fe^{3+} , Ca , Na и Mn на изотермическое распределение Fe и Mg столь существенно, что точность геотермометров достигла $\pm 200-300^\circ C$ и более. Еще существеннее оказалось влияние состава минералов (в отношении $Mg : Fe, Al, Na, Mn$) на форму кривой распада твердого раствора в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{FeSiO}_3$ (Green, Ringwood, 1966). Недавние эксперименты Муноца и Линдсли (Munoz, Lindsley, 1968) показали, что субсолидус системы $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{FeSiO}_3$ расположен на $450-600^\circ C$ ниже кривой субсолидуса магнезиальной системы. Близки к этим результатам оценки смещения кривой субсолидуса с изменением магнезиальности природных минералов (Перчук, 1970).

Учитывая эти обстоятельства, я обратился к двумерной корреляции составов природных Orx и $Ca-Srx$ на базе минералогических термометров (Перчук, 1968, 1970) и некоторых экспериментальных данных (Green, Ringwood, 1964, 1966; Green, 1969). После рассмотрения ряда зависимостей различных выражений коэффициента распределения Fe и Mg от температуры и состава Orx и Srx было решено остановиться на следующей.

¹ Здесь и далее приняты следующие обозначения минералов: $Ca-Srx$ (или Srx) — кальциевый клинопироксен, Orx — ромбический пироксен, Am — амфибол, Bi — биотит, Gr — гранат, Ol — оливин, Sp — шпинель, Pl_{4C} — плагиоклаз и его номер, Mt — магнетит, Il — ильменит, Qz — кварц, Fsp — щелочной полевошпат, Fa — фаялит, Fo — форстерит, Fs — ферросилит, En — энстатит, Wo — воластонит.

Анализ показал, что наиболее надежные корреляции устанавливаются лишь в магнезиальной части системы при $\bar{X}_{Mg} = 1/2 (X_{Mg}^{Orpx} - X_{Mg}^{Cpx}) \approx 0,61$. Этот параметр наряду с температурой существенно влияет на распределение Fe и Mg между *Orpx* и *Cpx*. Следовало ожидать, что коэффициент распределения $K_D^{Mg} = X_{Mg}^{Orpx} (1 - X_{Mg}^{Cpx}) / (1 - X_{Mg}^{Orpx}) \cdot X_{Mg}^{Cpx}$ в узком диапазоне изменения \bar{X}_{Mg} будет достаточно закономерно изменяться в связи с температурой. Однако хотя общая зависимость и наблюдается,

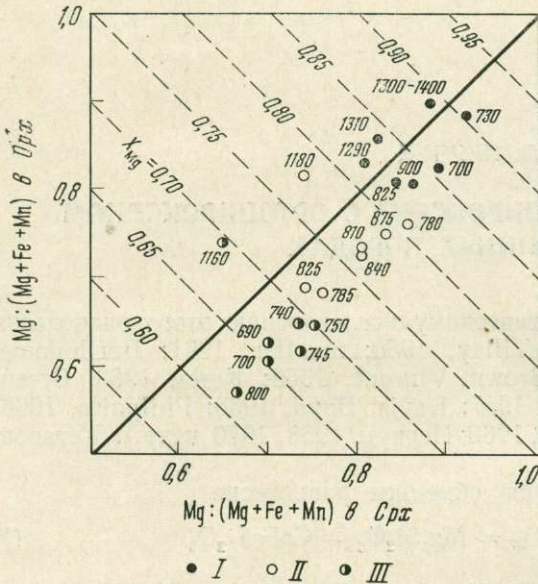


Рис. 1. Распределение магния между орто- и клинопироксеном из глубинных пород (см табл. 1). Пунктирные линии соответствуют магнезиальности парагенезиса $Orpx + Cpx$ ($\bar{X}_{Mg} = 0,5 (X_{Mg}^{Orpx} + X_{Mg}^{Cpx})$). Цифры у точек — значения температуры в табл. 1. I—III — группы парагенезисов в соответствии с табл. 1.

калибровать диаграмму практически невозможно (рис. 1). Значения температуры на этом рисунке и в табл. 1 приведены по экспериментальным данным и по данным минералогической термометрии парагенезисов $Am + Cpx + Orpx \pm Bi$ (Перчук, 1968, 1970).

За исключением точки II-8 (дацит) все ассоциации, показанные в табл. 1, относятся к глубинным метаморфическим и метасоматическим породам. Поскольку они преимущественно очень магнезиальны, можно рассмотреть распределение FeO между *Cpx* и *Orpx* на базе закона Нернста — Бертло — Юнгфлейша:

$$\bar{K} = \frac{c_{FeO}^{Cpx}, \text{ вес. \%}}{c_{FeO}^{Orpx}, \text{ вес. \%}} = - \exp \left[\frac{\Delta \bar{G}_{FeO}^{Cpx} - \Delta \bar{G}_{FeO}^{Orpx}}{RT} \right], \quad (2)$$

где c_{FeO} — концентрация FeO в *Cpx* и *Orpx*, а разность $\Delta \bar{G}_{FeO}^{Cpx} - \Delta \bar{G}_{FeO}^{Orpx}$ представляет изменение свободной энергии Гиббса, приходящейся на 1 г/моль FeO при бесконечно малом и обратимом смещении равновесия (1) и постоянных T и P . Влияние температуры на \bar{K} определяется дифференциальным уравнением:

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{K}}{\partial T} \right)_{P, \bar{X}_{Mg}} = \frac{\Delta \bar{H}_{FeO}^{Cpx} - \Delta \bar{H}_{FeO}^{Orpx}}{RT^2}, \quad (3)$$

где $\Delta \bar{H}_{FeO}^{Cpx}$ и $\Delta \bar{H}_{FeO}^{Orpx}$ — парциальные теплоты (энтальпии), приходящиеся на 1 г/моль FeO в соответствующем пироксене при постоянных X_{Mg} и P . Исследуем зависимость \bar{K} от t на основе данных табл. 2, полученных по диаграмме рис. 2 и по различным термометрам (включая экспериментальные данные). Для этого последовательно изучим два приближения.

Таблица 1

Составы и T - P -параметры равновесия Spx и Orx в метаморфических и изверженных породах

№ парагенезиса	№ обр.	Mg : (Mg + Fe + Mn)			t_1 , °C	FeO, вес. %		\bar{K}	\bar{X}_{Mg}
		Spx	Orx	Am		Spx	Orx		
I-1	—	0,880	0,895	—	1300	5,4	6,4	0,844	0,877
I-2	—	0,882	0,895	—	1400	6,0	6,4	0,938	0,888
I-3	—	0,882	0,896	—	1335	5,5	6,4	0,859	0,889
I-4	—	0,806	0,830	—	1290	9,0	9,7	0,928	0,818
I-5	—	0,821	0,853	—	1310	8,3	8,7	0,953	0,837
I-6	58-126	0,861	0,803	0,816	900	4,13	11,49	0,374	0,835
I-7	X-282	0,840	0,808	0,835	825	3,34	10,62	0,312	0,823
I-8	10270	0,888	0,817	0,818	760	2,83	12,29	0,230	0,852
I-9	10316	0,919	0,880	0,814	730	1,55	8,3	0,187	0,900
II-1	—	0,650	0,737	—	1160	14,4	14,8	0,973	0,695
II-2	—	0,739	0,811	—	1180	10,8	11,2	0,965	0,775
II-3	3709	0,802	0,731	0,742	810	4,48	15,28	0,294	0,768
II-4	90703	0,803	0,719	0,720	840	6,4	16,20	0,395	0,761
II-5	A-12	0,853	0,759	0,821	780	3,8	13,7	0,277	0,806
II-6	G-8	0,759	0,681	0,693	780*	5,35	17,09	0,313	0,722
II-7	28	0,830	0,745	0,750	875	4,74	14,01	0,338	0,787
II-8	Cal-13	0,741	0,687	0,665	900**	9,1	19,1	0,476	0,713
III-1	554	0,751	0,644	0,699	750	7,37	21,60	0,340	0,698
III-2	14	0,680	0,634	0,600	740	8,43	19,46	0,430	0,658
III-3	2270	0,699	0,603	0,655	700	7,94	23,01	0,344	0,651
III-4	155	0,699	0,624	0,663***	690	7,04	22,99	0,305	0,661
III-5	1	0,733	0,647	0,638***	740	8,08	20,72	0,390	0,690
III-6	128	0,735	0,610	0,667	745	7,97	19,92	0,400	0,675

* По амфибол-гранатовому термометру $t=620-640^\circ\text{C}$.

** Среднее: амфибол — пироксен, амфибол — гранат.

*** Приведена X_{Mg}^{Bi} температура по биотит-пироксеновому термометру.

I-1—I-5 — искусственная порода: $Ol \pm Gr$ (Green, Ringwood, 1964, 1966); I-6 — гнейс; Якутия, Анабарский массив (Луца, 1964); I-7 — перидотитовый гнейс: $Sp + Ol$, Скури, Шотландия (O'Naga, 1961); I-8 — гранатовый вебстерит; G, I-9 — гранатовый перидотит: $Gr + Ol$ Шотландия (O'Naga, Mercy, 1963); II-1 — II-2 — искусственная смесь (Green, 1969); II-1 — Pl_{46} , II-2 — Pl_{44} ; II-3 — ультраосновная порода: Sp , Мадрас, Индия (Howle, 1955); II-4 — гранулит; Pl , мыс Корнуэл, Южная Австралия (Green, 1964); II-5 — гранатовый пироксенит: Gr ; Квебек, Канада (Kranck, 1961); II-6 — пироксен-гранатовая порода; Гленелг, Шотландия (O'Naga, 1961); II-7 — кристаллосланец, р. Алдан, Восточная Сибирь (Кицул, 1966, 1, 2); II-8 — лацит: $Pl + Mt + Il + Am + Bi$, Калифорния (Carmichael, 1967); III-1 — III-2 — гранулит: $Pl + Bi$, Восточный Саян (Никитина, 1964); III-2 — $Pl_{73} + Bi + Gr + Qz + Fsp$, Якутия (Луца, 1964); III-3 — чарнокитовый гнейс: $Qz + Pl + Bi + Fsp + Mt + Il$, Мадрас, Индия (Howle 1955); III-4 — чарнокит: $Qz + Fsp + Pl + Am$, р. Токмак, Украина (Хмарук, Щербаков, 1965, III-5 — кварцевый диорит: $Fsp + Am + Pl + Qz$, Шотландия (Haslam, 1968); III-6 — габбро: $Pl_{88} + Bi + Il$, Сьерра-Невада, Калифорния (Best, Mercy, 1967).

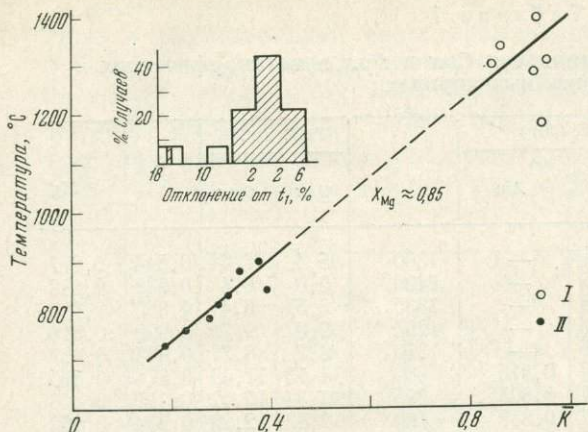
Первое приближение. Зададим изменение магнезиальности парагенезиса $\bar{X}_{Mg} = 0,75-0,90$ (I и частично II группы парагенезисов в табл. 1). На диаграмме рис. 2 видно, что при этом условии вопреки возможной линейности функции (3) аддитивность устанавливается в отношении $\bar{K} = f(t)$. Окончательно об этой зависимости судить нельзя, пока не появятся экспериментальные или термометрические данные в интервале $900-1150^\circ\text{C}$. Рассмотрим статистику в отношении той прямой, которая наметилась на диаграмме рис. 2. Гистограмма, приведенная в верхней части этого рисунка, построена по данным табл. 2. На ней видно, что корреляция достаточно высокая (точность $\pm 6,0\%$), но отклонения в частных случаях все же велики (до -16%). Они обусловлены прежде всего заданным постоянством величины \bar{X}_{Mg} . Статистика значительно улучшится, если ввести эту величину в качестве переменного параметра и расширить ее диапазон изменения до $0,65$.

Второе приближение. Легко заметить, что с возрастанием t при относительном постоянстве \bar{K} в общем случае увеличивается \bar{X}_{Mg} . Действительно

Таблица 2

Сравнительные цифры t , °C
для равновесия $Cpx-Orx$
(с $\bar{X}_{Mg} = 0,75-0,9$)

№ пара-генезиса	t_1	t_2	$\frac{\Delta t (\%) }{t_1}$
I-1	1300	1280	+1,54
I-2	1400	1370	+2,14
I-3	1335	1300	-2,62
I-4	1290	1350	-4,65
I-5	1310	1350	-3,06
I-6	900	865	+3,9
I-7	825	825	0
I-8	760	760	0
I-9	730	730	0
II-2	1180	1370	-16,1
II-3	810	805	0
II-4	840	895	-6,5
II-5	780	790	-1,3
II-7	875	850	+2,85

Рис. 2. Зависимость \bar{K} от t , °C при $\bar{X}_{Mg} = 0,85$
и статистика отклонений

I—II — группы парагенезисов в соответствии с табл. 1.

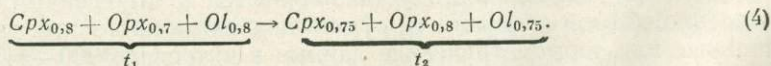
(см. табл. 1), при $\bar{K} = 0,94-0,97$ магнезиальность изменяется следующим образом (экспериментальные данные):

t , °C	1160	1180	1290	1310	1400
\bar{X}_{Mg}	0,695	0,775	0,818	0,837	0,888

То же наблюдается в природных парагенезисах. Например, при $\bar{K} = 0,34-0,36$ находим:

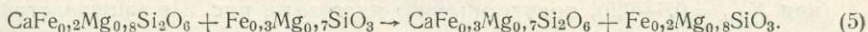
t , °C	700	750	875	900
\bar{X}_{Mg}	0,651	0,698	0,787	0,835

Эти закономерности свидетельствуют о том, что наряду с «обычным» перераспределением Mg из Cpx в Orx происходят сопряженные реакции обмена с участием третьего минерала. Например, с ростом t сместится вправо следующая реакция: $CaFe_{0,2}Mg_{0,8}Si_2O_6 + Fe_{0,3}Mg_{0,7}SiO_3 + (0,05MgO) = CaFe_{0,25}Mg_{0,75}Si_2O_6 + Fe_{0,2}Mg_{0,8}SiO_3 + (0,05FeO)$ или $Cpx_{0,8} + Orx_{0,7} + (0,05MgO) = Cpx_{0,75} + Orx_{0,8} + (0,05FeO)$. В левой ее стороне $\bar{X}_{Mg} = 0,75$, а в правой $\bar{X}_{Mg} = 0,775$. Параллельно осуществится другая реакция: $Fe_{0,2}Mg_{0,8}Si_{0,5}O_2 + (0,05FeO) = (0,05MgO) + Fe_{0,25}Mg_{0,75}Si_{0,5}O_2$ или $Ol_{0,8} + (0,05FeO) = (0,05MgO) + Ol_{0,75}$. Сумма обеих реакций даст: $CaFe_{0,2}Mg_{0,8}Si_2O_6 + Fe_{0,3}Mg_{0,7}SiO_3 + Fe_{0,2}Mg_{0,8}Si_{0,5}O_2 \rightarrow CaFe_{0,25}Mg_{0,75}Si_2O_6 + Fe_{0,2}Mg_{0,8}SiO_3 + Fe_{0,25}Mg_{0,75}Si_{0,5}O_2$, т. е.



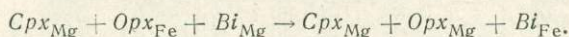
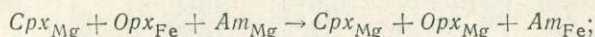
Таким образом, магнезиальность парагенезиса $Cpx + Orx$ с ростом t возросла, хотя \bar{X}_{Mg} всей ассоциации $Cpx + Orx + Ol$ не изменилась. Это произошло за счет снижения магнезиальности Ol . Действительно, при $\bar{X}_{Mg}^{Ol-Orx} > 0,5$ с увеличением t железо перераспределяется из Orx в Ol , а Mg — в противоположном направлении. Этот эффект установлен достаточно уверенно (Маракушев, 1968; Grover, Orville, 1969) и хорошо согласуется с приведенными здесь примерами.

Если бы сопряженная обменная реакция не происходила, имело бы место обычное перераспределение:



Объемный эффект реакций (4) и (5) складывается из парциальных объемов смешения их участников. В обоих случаях он равен $-1,2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Эта величина очень мала и свидетельствует о слабой зависимости этих реакций от давления.

Аналогичные зависимости должны наблюдаться в парагенезисах Cpx и Opx с любыми водусодержащими минералами. Несомненно, что с ростом температуры в породах, сложенных $\text{Opx} + \text{Am} + \text{Cpx}$ и $\text{Opx} + \text{Bi} + \text{Cpx}$, пройдут реакции:



При этом магнезиальность породы останется неизменной, а \bar{X}_{Mg} в парагенезисе $\text{Cpx} + \text{Opx}$ возрастет.

На диаграмме рис. 3 намечены линейные зависимости \bar{K} от t при разных значениях \bar{X}_{Mg} (исходные данные приведены в табл. 1). Здесь, как и для предыдущей диаграммы, не удастся установить линейность функции $(\ln \bar{K})_{\bar{X}_{\text{Mg}}} = f(1/t, ^\circ\text{C})$: она носит явно экспоненциальный характер. При этом производная $(d\bar{K}/dt)_{\bar{X}_{\text{Mg}}}$ с увеличением \bar{X}_{Mg} заметно возрастает.

Диаграмма на рис. 3 не расчетная, она представляет собой результат статистической обработки экспериментальных и геотермометрических данных. Степень ее относительной точности весьма велика, что очевидно из данных табл. 3, а также из гистограммы на рис. 3. Пределы отклонения температуры (закон нормальный) не превышают $\pm 7\%$ исходных данных, причем половина случаев соответствует точности $\pm 1\%$. Это очень высокая точность, но точность относительная, поскольку отсутствуют какие-либо экспериментальные данные по равновесию Opx и Cpx ниже 1100°C .

С помощью диаграммы рис. 3 можно приближенно оценивать температуру равновесия Cpx и Opx в изверженных и метаморфических породах высокой магнезиальности. Особенно большое значение она приобретает для двупироксеновых парагенезисов глубинных пород, не содержащих водных минералов (гиперстеновые эклогиты, перидотиты, нодулы перидотитов в базальтах и кимберлитах и т. п.). Для таких пород термометры практически отсутствуют¹, что очень затрудняет их парагенетический анализ.

В последние годы для определения температуры равновесий минералов из включений в кимберлитах и других трубках взрыва использовалась (Boyd, 1966) кривая расслоения твердых растворов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3$ при 30 кбар (Davis, Boyd, 1966). Эти оценки следует признать весьма приближенными. Выше уже отмечалось существенное влияние состава минералов на зависимость кальциевости Cpx , сосуществующего с Opx , от температуры, и в частности, от их железистости, глиноземистости и степени окисления Fe.

В табл. 4 помещены парагенезисы $\text{Cpx} + \text{Opx}$ из оливиновых и гранатовых нодулей, включенных в базальты и кимберлиты (Ross et al., 1954; O'Naga, Mercy, 1963; Лутц, 1964 и др. — выборка из справочника «Сосущест-

¹ Термометр Хекли и Райта (Häkli, Wright, 1967) для ультрабазитов достаточно эффективен, но пригоден лишь для парагенезиса $\text{Ol} + \text{Cpx}$ (распределение Ni как функция температуры) и в интервале $1000-1200^\circ \text{C}$.

Таблица 3

Сравнительные значения температуры для равновесия $Srx-Orx$ (при $\bar{X}_{Mg} = 0,6-0,9$), полученные по диаграмме рис. 3 и минералогическим термометрам (включая экспериментальные данные)

№ парагенезиса	$t_2, ^\circ C$	$\Delta t, ^\circ C^*$	$\frac{\Delta t (\%)}{t_1}$	№ парагенезиса	$t_2, ^\circ C$	$\Delta t, ^\circ C$	$\frac{\Delta t (\%)}{t_1}$
I-1	1300	0	0	II-4	835	+5	+0,6
I-2	1400	0	0	II-5	780	0	0
I-3	1335	0	0	II-6	760	+20	+2,6
I-4	1290	0	0	II-7	815	+60	+6,9
I-5	1335	-25	-19	II-8	860	+40	+4,4
I-6	880	+20	+2,2	III-1	750	0	0
I-7	820	+5	+0,6	III-2	745	-5	-0,7
I-8	770	-10	-1,3	III-3	690	+10	+1,4
I-9	760	-30	-4,1	III-4	690	0	0
II-1	1160	0	0	III-5	775	-35	-4,7
II-2	1245	-65	-5,5	III-6	755	-10	-1,3
II-3	770	+40	+4,9				

* $\Delta t = t_1 - t_2, ^\circ C$.

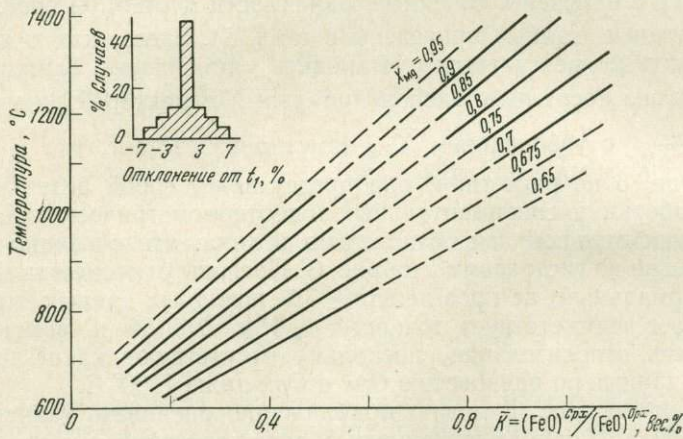


Рис. 3. Зависимость \bar{K} от $t, ^\circ C$ и магнезиальности парагенезиса $Srx + Orx$ (\bar{X}_{Mg}) и статистика отклонений. Диаграмма может использоваться в целях термометрии

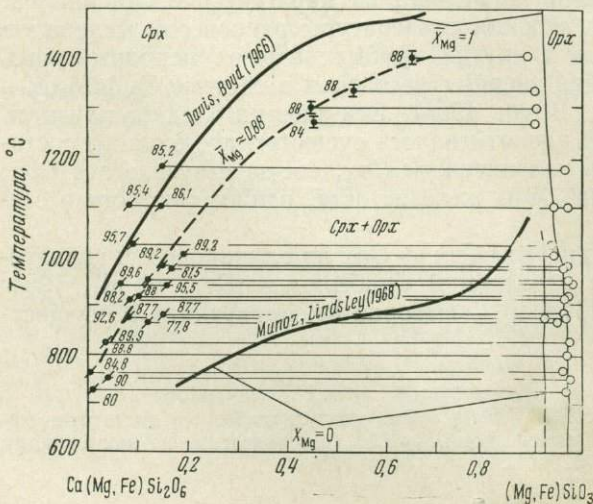


Рис. 4. Сопоставление значений температуры, полученных по диаграмме рис. 3 для глубоких парагенезисов $Srx + Orx$, с кривыми распада в системах $CaMgSi_2O_6 - MgSiO_3$ и $CaFeSi_2O_6 - FeSiO_3$ при $P = 20-30$ кбар. Цифры у точек — величины \bar{X}_{Mg}

Таблица 4

Состав и температура равновесий $Ca-Crx+Opx$ во включениях в базальтовых лавах и кимберлитах

№ парагенезиса	Mg : (Mg+Fe+Mn)		\bar{X}_{Mg}	FeO, вес. %		\bar{K}	Ca: (Ca+Fe ²⁺ +Mg)		t, °C по фиг. 3
	Crx	Opx		Crx	Opx		Crx	Opx	
I-10	0,882	0,907	0,895	2,14	5,93	0,352	0,458	0,02	910
I-11	0,880	0,894	0,887	2,57	6,83	0,375	0,447	0,015	915
I-12	0,877	0,899	0,886	2,66	6,21	0,339	0,427	0,019	880
I-13	0,892	0,903	0,898	2,87	6,10	0,471	0,405	0,026	1000
I-14	0,892	0,911	0,902	2,52	5,77	0,436	0,424	0,014	980
I-15	0,896	0,894	0,895	2,64	6,89	0,383	0,466	0,011	940
I-16	0,905	0,913	0,909	2,24	5,66	0,395	0,439	0,014	950
I-17	0,861	0,909	0,885	3,66	5,99	0,610	0,429	0,032	1100
I-18	0,926	0,882	0,904	2,42	7,75	0,312	0,468	0,019	875
I-19	0,852	0,893	0,872	4,70	6,67	0,705	0,430	0,019	1180
I-20	0,854	0,877	0,866	2,50	4,04	0,620	0,458	0,015	1100
I-21	0,933	0,901	0,917	2,31	6,47	0,357	0,421	0,020	940
I-22	0,897	0,874	0,885	2,01	5,99	0,335	0,460	0,040	885
I-23	0,898	0,892	0,895	2,51	5,81	0,432	0,488	0,015	975
I-24	0,848	0,783	0,815	3,23	12,65	0,255	0,507	0,018	765
I-25	0,815	0,828	0,822	4,02	7,63	0,528	0,417	0,104	975
I-26	0,778	0,730	0,754	7,7	17,50	0,440	0,429	0,025	865
I-27	0,899	0,858	0,878	2,07	9,39	0,220	0,482	0,010	815
I-28	0,936	0,927	0,931	1,08	3,86	0,280	0,472	0,017	870
I-29	0,957	0,945	0,951	1,05	2,41	0,433	0,434	0,032	1020
I-30	0,898	0,892	0,895	2,51	5,81	0,432	0,488	0,015	975

вующие минералы», 1971). Температура равновесий установлена по диаграмме рис. 3.

Точки нанесены на диаграмму рис. 4. На ней видно, что при магнезиальности $Crx \sim 0,82-0,95$ невозможно вывести достаточно четкую корреляцию; разброс значений t при одинаковой кальциевости Crx составляет $\pm 200^\circ C$. Вместе с тем, как было показано выше, коэффициент множественной корреляции $\bar{K} = f(t, ^\circ C)$ весьма высок.

Сравнительно невысокими оказались значения $t^\circ C$ для хондритовых метеоритов (табл. 5).

Эти данные, как и значения t из табл. 4, могут показаться низкими. Однако они подтверждаются при сопоставлении величин \bar{K} для парагенезисов глубинных пород и метеоритов с экспериментальными данными (см. табл. 1, I-1 — I-5).

Таблица 5

Средние составы сосуществующих минералов (в мол. %) для трех групп метеоритов (Schmus, Koffman, 1967)

Группа метеоритов	Оливин		Ортопироксен			Клинопироксен			t, °C
	Fa	Fo	Fs	En	Wo	Fs	En	Wo	
H (4)*	19,2	88,8	16,8	81,7	1,5	6,1	48,8	45,1	890
L (9)	24,6	75,4	20,7	77,5	1,8	7,7	47,7	44,6	800
LL (8)	30,9	69,1	24,5	73,3	2,2	9,7	46,7	43,6	850

* В скобках приведено число парагенезисов.

Предложенный минералогический термометр обладает достаточно высокой относительной точностью при $\bar{X}_{Mg} \geq 0,65$. В более железистой области эта точность быстро снижается. Для проверки его абсолютной точности необходимы экспериментальные исследования в интервале температур 700—1100° С.

ЛИТЕРАТУРА

- Кицун В. И. Оптические свойства и химический состав пироксенов из метаморфических пород иенгрской серии Алданского щита.— В кн. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966.
- Кицун В. И. Кристаллооптические свойства и химический состав амфиболов из метаморфических пород иенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита.— В кн. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966.
- Луцц Б. Г. Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. Изд-во «Наука», 1964.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А. Влияние температуры и давления на равновесия ортопироксен—клинопироксен и ортопироксен—оливин.— В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1968.
- Никитина Л. П. Метаморфизм Присаянской и Охотско-Бельской зон.— В кн. «Докембрий Восточного Саяна». Изд-во «Наука», 1964.
- Перчук Л. Л. Принцип влияния температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 12.
- Перчук Л. Л. Равновесия порообразующих минералов. Изд-во «Наука», 1970.
- Перчук Л. Л. Сосуществующие минералы. Изд-во «Недра», 1971.
- Хмарук Т. Г., Щербаков И. Б. Чарнокиты Западного Приазовья.— Геол. ж., 1965, 25, вып. 6.
- Bartholome P. Co-existing pyroxenes in igneous and metamorphic rocks.— Geol. Mag., 1961, 98.
- Bartholome P. Iron—magnesium ratio in associated pyroxenes and olivines. Petrological studies: a volume to honour A. F. Buddington, 1962.
- Best M. G., Mercy E. P. Composition and crystallization of mafic minerals in the Guadalupe igneous complex, California.— Amer. Mineralogist, 1967, 52, № 3—4.
- Binns R. A. Metamorphic pyroxenes from the Broken Hill district, New South Wales.— Mineral Mag., 1962, 33, № 259.
- Binns R. A. The mineralogy of metamorphosed basic rocks from the Willyama Complex, Broken Hill district, New South Wales. Part II. Pyroxenes, garnets, plagioclases and opaque oxides.— Mineral. Mag., 1965, 35, № 272.
- Boyd F. R. Electron probe study of diopside pyroxenes from kimberlites.— Annual Rept Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book 65, 1966.
- Boyd F. R., Schairer J. F. The join $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$.— Annual Rept Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book 56, 1957.
- Brown G. M., Vincent E. A. Pyroxenes from the late stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— J. Petrol., 1963, 4, № 2.
- Carmichael I. S. E. The mineralogy and petrology of the volcanic rocks from the Leucite Hills, Wyoming.— Contribs Mineral. Petr., 1967, 15, № 1.
- Davis B. T. C., Boyd F. R. The join $Mg_2Si_2O_6$ — $CaMgSi_2O_6$ at 30 kb pressure and its application to pyroxenes from kimberlites.— J. Geophys., 1966, 71.
- Green D. H. The metamorphic aureole of the peridotite at the Lizard, Cornwall.— J. Geol., 1964, 72, № 5.
- Green D. H., Ringwood A. E. Fractionation of basaltic magmas at high pressures.— Nature, 1964, 201, № 4926.
- Green D. H., Ringwood A. E. The genesis of basaltic magmas.— In: High pressure experimental investigation into of the Mohorovicic discontinuity. Austral. Nat. Univ. Publ., 1966, 444.
- Green T. H. High-pressure experimental studies on the origin of anorthosite.— Canad. J. Earth Sci., 1969, 6, № 3.
- Grover J. E., Orville Ph. M. The partitioning of cations between coexisting single- and multi-site phases with application to the assemblages: orthopyroxene—clinopyroxene and orthopyroxene—olivine.— Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, № 2.
- Häkli T. A., Wright Th. L. The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer.— Geochim. et cosmochim. acta, 1967, 31, № 5.
- Haslam H. W. The crystallization of intermediate and acid magmas at Ben Nevis, Scotland.— J. Petrol., 1968, 9, № 2.
- Howie R. A. The geochemistry of the charnockite series of Madras, India.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1955, 62, № 3.
- Kranck S. H. A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation.— J. Petrol., 1961, 2.
- Kretz R. Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages.— J. Geol., 1963, 71, № 6.
- Kuchiro I. Synthesis and stability of iron-free pigeonite on the system $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$ at high pressures.— Annual Rept Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book 67, 1968.
- Mueller R. F. Analysis of relations among Mg, Fe and Mn in certain metamorphic

minerals.— *Geochim. et cosmochim. acta* 1961, **25**, № 4.
 Muir I. D., Tilley C. E. The composition of coexisting pyroxenes in metamorphic assemblages.— *Geol. Mag.*, 1958, **95**, № 2.
 Munoz J. L., Lindsley D. H. Subsolidus relations on the join hedenbergite — ferrosilite at 20.— *Annual Rept Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington*, Year Book 67, 1968.
 O'Hara M. J. Zoned ultrabasic and basic gneiss masses in the early Lewisian metamorphic complex et Scourie, Sutherland.— *J. Petrol.*, 1961, **2** № 2.

O'Hara M. J., Mercy E. L. P. Petrology and petrogenesis of some garnet ferrous peridotites.— *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1963, **65**, № 12.
 Philpotts A. R. Origin of the anorthosite-mangerite rocks in Southern Quebec.— *J. Petrol.*, 1966, **7**, № 1.
 Ross C. S., Foster M. D., Myers A. T. Olivine of dunites and olivine-rich inclusion in basaltic rocks.— *Amer. Mineralogist*, 1954, **39**, № 9—10.
 Schmus von W. R., Koffman D. M. Equilibration temperatures of iron and magnesium in chondritic meteorites.— *Science*, 1967, **155**, № 2.

И. П. ИВАНОВ, В. Ф. ГУСЫНИН

***T — P*-РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2 — \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 — \text{Al}_2\text{O}_3 — \text{H}_2\text{O}$**

В области субсолидуса системы $\text{SiO}_2 — \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 — \text{Al}_2\text{O}_3 — \text{H}_2\text{O}$ равновесия реакций гидратации-дегидратации и твердофазовых реакций изучены достаточно полно. Поэтому можно рассмотреть общую *T — P*-диаграмму состояния этой системы. Последняя включает следующие фазы: кварц (*Кв*), пиррофиллит (*Пф*), каолинит (*Кл*), полиморфные разновидности Al_2SiO_5 [андалузит (*Анд*), силлиманит (*Сил*), кианит (*Кн*)], муллит (*Му*), корунд (*Кр*), диаспор (*Дс*), парагонит (*Прп*) и альбит (*Аб*). Диаграмма составов показана на рис. 1.

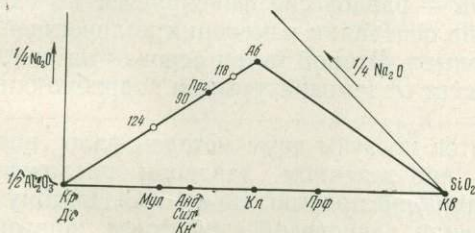
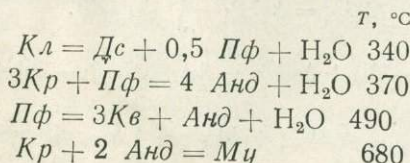


Рис. 1. Диаграмма составов системы $\text{SiO}_2 — \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 — \text{Al}_2\text{O}_3 — \text{H}_2\text{O}$. Символы фаз расшифрованы в тексте; 90, 118 и 124 — составы аморфных смесей

Топологически система $\text{SiO}_2 — \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 — \text{Al}_2\text{O}_3 — \text{H}_2\text{O}$ полностью аналогична ранее рассмотренной системе $\text{SiO}_2 — \text{KAlSi}_3\text{O}_8 — \text{Al}_2\text{O}_3 — \text{H}_2\text{O}$ (Жариков и др., 1969). Качественная схема общей *T — P*-диаграммы натриевой системы обсуждалась И. П. Ивановым (1970), поэтому здесь на ней останавливаться не будем.

Равновесия реакций в краевой системе $\text{Al}_2\text{O}_3 — \text{SiO}_2 — \text{H}_2\text{O}$, имеющей важное петрологическое значение, изучались многими исследователями, и результаты были обобщены в упомянутых работах. Выяснились расхождения между данными разных авторов; для решения спорных вопросов были выполнены специальные экспериментальные исследования (Жариков и др., 1969). Ниже приводятся уточненные значения температуры равновесия при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ для ряда реакций:



$T - P$ -соотношения для полиморфных разновидностей Al_2SiO_5 в нашей работе приняты по данным Ричардсона, Джильберта и Белла (Richardson et al., 1969). Координаты тройной точки: $T = 620^\circ C$, $P = 5,5$ кбар. Уравнения моновариантных линий:

$$\begin{aligned} \text{Анд} &= \text{Сил}, & P &= -0,0243T + 20,59 \text{ кбар}, \\ \text{Кн} &= \text{Сил}, & P &= 0,0243T - 9,63 \text{ кбар}, \\ \text{Кн} &= \text{Анд}, & P &= 0,0107T - 1,173 \text{ кбар}. \end{aligned}$$

Среди реакций с участием парагонита и альбита в рассматриваемой системе стабильны только две реакции: $\text{Прз} = \text{Аб} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Прз} + \text{Кв} = \text{Аб} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$, причем экспериментально ранее изучалась лишь первая реакция. Эйгстер и Йодер (Eugster, Yoder, 1954) исследовали ее в интервале температур $580-660^\circ C$ и при давлении до 2000 бар. Они установили, что при давлении 1000 бар температура разложения парагонита на альбит и корунд с выделением воды равна $625^\circ C$. Занд, Рой и Осборн (Sand et al., 1957) подтвердили результаты Эйгстера и Йодера. Наши экспериментальные исследования (Иванов, Гусынин, 1970) показали, что верхний предел устойчивости парагонита ($\text{Прз} = \text{Аб} + \text{Кр} + \text{H}_2\text{O}$) при 1000 кг/см^2 равен $540^\circ C$, что на $85^\circ C$ ниже, чем было установлено упомянутыми выше авторами.

Для равновесия реакции $\text{Прз} + \text{Кв} = \text{Аб} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ мы располагаем только нашими экспериментальными определениями. Температура разложения парагонита в ассоциации с кварцем на альбит и андалузит с выделением воды при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ равна $500^\circ C$ (Иванов, Гусынин, 1970).

При определении $T - P$ -координат моновариантных равновесий с участием парагонита и альбита мы проводили опыты с чистыми, специально синтезированными для этого кристаллическими фазами и с аморфными смесями заданного состава. Применяли два кинетических метода для установления кривой равновесия: метод моновариантной ассоциации и изохронный метод. Сущность первого хорошо известна — равновесие фиксируется по сдвигу реакции в ту или другую сторону на основании изменения количественных соотношений фаз в навеске после опыта. Второй метод основан на том, что скорость реакции существенно зависит от температуры; он подробно описан в работе В. И. Фонарева (1968).

Сопоставление результатов опытов по этим двум методам дало вполне удовлетворительные результаты: при заданном давлении расхождения в температуре равновесия одной реакции не превышали $\pm 10^\circ C$. Поэтому нам представляется, что наши определения равновесий с участием парагонита и альбита достаточно надежны и их можно использовать при термодинамических расчетах реакций гидратации. Определения Эйгстера и Йодера, а также Занда с соавторами являются неточными, так как эти авторы исследовали поле синтеза, а не поле стабильности парагонита.

Имеющиеся топологические и экспериментальные данные позволяют рассчитать и построить общую $T - P$ -диаграмму состояния мультисистемы $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Согласно топологической схеме эта диаграмма должна включать стабильные моновариантные равновесия, приведенные в таблице.

Расчеты $T - P$ -координат стабильных моновариантных линий (основанные на экспериментальных определениях) проводились по соотношениям:

$$\Delta G_{T_1}^0 = \Delta V_s P_1 - \int_1^{P_1} V_{\text{H}_2\text{O}} dP, \quad (1)$$

$$\Delta G_{T_2}^0 = \Delta G_{T_1}^0 + \Delta S_{298}^0 (T_1 - T_2) + \Delta a (A_1 - A_2) + \Delta b (B_1 - B_2) + \Delta c (C_1 - C_2), \quad (2)$$

$$\Delta G_{T_2, P_2} = \Delta G_{T_2}^0 + \Delta V_s P_2 + \int_1^{P_2} V_{\text{H}_2\text{O}} dP = 0, \quad (3)$$

**Стабильные моновариантные реакции в мультисистеме
SiO₂NaAlSi₃O₈—Al₂O₃—H₂O и исходные расчетные данные для них**

Моновариантная реакция	Координаты исходной точки		$-\Delta G_T^0$, ккал·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , ккал·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	ΔV_s , см ³ ·моль ⁻¹	$C_p = a + bT - cT^{-2}$		
	T, °C	P, кг/см ²				Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^{-5}$
<i>Кл</i> + 2 <i>Кв</i> = <i>Пф</i> + H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Кл</i> = 0,5 <i>Пф</i> + <i>Дс</i> + H ₂ O	340	1000	5830	36,7	-17,7	-2,03	-12,56	3,67
2 <i>Дс</i> = <i>Кр</i> + H ₂ O	365	1000	6520	40,4	-10,0	8,42	-3,53	5,14
0,25 <i>Пф</i> + 1,5 <i>Дс</i> = <i>Анд</i> + H ₂ O	360	765	6397	38,94	-69	13,85	-8,82	9,90
0,25 <i>Пф</i> + 1,5 <i>Дс</i> = <i>Кн</i> + H ₂ O	420	5520	8983	39,7	-9,40	11,93	-7,02	8,80
<i>Пф</i> + 3 <i>Кр</i> = 4 <i>Анд</i> + H ₂ O	370	1000	6940	34,4	2,6	30,21	-22,12	24,57
<i>Пф</i> + 3 <i>Кр</i> = 4 <i>Кн</i> + H ₂ O	460	3800	7473	25,2	-30,6	13,27	-2,85	16,06
<i>Анд</i> = <i>Кн</i>	}							
<i>Анд</i> = <i>Сил</i>								
<i>Кн</i> = <i>Сил</i>								
Экспериментальные данные (Richardson et al., 1969)								
<i>Пф</i> = 3 <i>Кв</i> + <i>Анд</i> + H ₂ O	490	1000	9090	34,1	-7,3	6,45	8,67	11,68
<i>Пф</i> = 3 <i>Кв</i> + <i>Кн</i> + H ₂ O	580	5150	11550	31,4	-15,6	6,25	9,27	11,92
<i>Прз</i> + <i>Кв</i> = <i>Аб</i> + <i>Анд</i> + H ₂ O	500	1000	9349	40,6	-3,6	8,30	-12,32	3,99
<i>Прз</i> = <i>Аб</i> + <i>Кр</i> + H ₂ O	540	1000	9921	40,5	-7,4	5,79	-7,54	2,95
2 <i>Анд</i> + <i>Кр</i> = <i>Му</i>	680	1000	92	+4,0	+3,8	1,36	-2,24	0,50
2 <i>Сил</i> + <i>Кр</i> = <i>Му</i>	720	3100	654	2,6	+9,0	5,20	-5,84	2,70
3 <i>Анд</i> + <i>Кв</i> + <i>Му</i>	710	1000	38	1,6	4,2	2,04	-3,72	-3,24
3 <i>Сил</i> = <i>Кв</i> + <i>Му</i>	730	2900	639	2,1	9,4	7,80	-9,12	0,10

Примечание. ΔG_T^0 — изменение стандартной свободной энергии Гиббса реакции в исходной точке; ΔS_{298}^0 — изменение стандартной энтропии реакции; ΔV_s — изменение объема твердых фаз в реакции; $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^{-2}$ — изменение теплоемкости реакции при заданной температуре. Значения S_{298}^0 и $C_p = a + bT - cT^{-2}$ для ряда фаз — см. в работах В. А. Жарикова и др. (1969) и И. П. Иванова и В. Ф. Гусынина (1970).

где $\int_1^{P_2} V_{H_2O} dP$ — член, учитывающий изменение свободной энергии Гиббса для воды при изменении давления от 1 до P бар (при температуре T); его значения находят из таблиц Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960); A , B и C — табулированные функции температуры (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961).

Метод термодинамического расчета равновесий по экспериментальным данным детально описан в работах В. А. Жарикова и др. (1969), И. П. Иванова (1970) и И. П. Иванова и В. Ф. Гусынина (1970). Поэтому здесь его не рассматриваем.

На рис. 2 приведена $T - P$ -диаграмма, рассчитанная в интервале температур до 800°С и давлений до 10 000 кг/см². На этой диаграмме оконтурены дивариантные поля стабильности фаз и их ассоциаций. Кривая $Кл = Пф + Дс$ ограничивает по температуре верхний предел поля стабильности каолинита (ассоциации полей с $Кл - 1$ и 2). Кривая $Дс = Кр$ разбивает диаграмму на две области — низкотемпературную, где устойчивы фазовые ассоциации с участием диаспора (поля 1—5), и высокотемпературную, где устойчивы ассоциации с корундом (поля 6—19).

Выделены поля устойчивости полиморфных разновидностей Al₂SiO₅. Поле андалузита ограничено реакциями: $Пф + Дс = Анд$; $Пф + Кр = Анд$; $Кн = Анд$; $Анд = Сил$ и $Анд = Му + Кв$ (поля стабильных

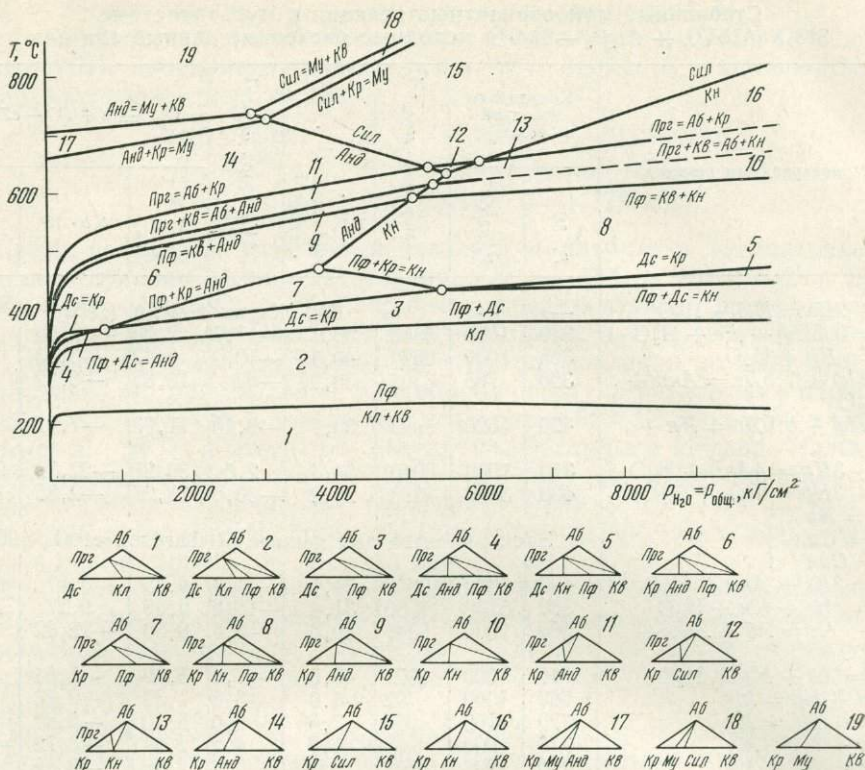


Рис. 2. Общая $T - P$ -диаграмма системы $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Моновариантные равновесия указаны в сокращенном виде. Зависимость дивариантных равновесий от состава представлена в виде треугольных диаграмм состав — парагенезис. Пунктиром показаны линии, где возможны явления плавления

ассоциаций с Анд : 6, 9, 11, 14, 17). Поле кианита ограничено реакциями: $\text{Пф} + \text{Дс} = \text{Кн}$; $\text{Пф} + \text{Кр} = \text{Кн}$; $\text{Кн} = \text{Анд}$ и $\text{Кн} = \text{Сил}$ (поля стабильных ассоциаций с Кн : 5, 8, 10, 13, 16), а поле силлиманита — реакциями: $\text{Кн} = \text{Сил}$; $\text{Анд} = \text{Сил}$ и $\text{Сил} = \text{Му} + \text{Кв}$ (поля стабильности ассоциаций с Сил : 12, 15, 18).

Оконтурировано поле устойчивости пирофиллита: кривые $\text{Пф} = \text{Кв} + \text{Анд}$ и $\text{Пф} = \text{Кв} + \text{Кн}$ представляют верхнюю, а кривая $\text{Кл} + \text{Кв} = \text{Пф}$ — нижнюю температурную границу этого поля, которое разбивается на поля стабильности ассоциаций с Пф : 2—8.

Кривая $\text{Прг} = \text{Аб} + \text{Кр}$ ограничивает сверху поле стабильности парагонита (поля ассоциаций с Прг : 1—13).

Кривые $\text{Анд} + \text{Кр} = \text{Му}$ и $\text{Сил} + \text{Кр} = \text{Му}$ очерчивают нижнюю границу поля стабильности муллита, которое разделяется на поля стабильности с Му : 17—19.

Таким образом, на диаграмме (см. рис. 2) представлены все равновесия, которые реализуются в области субсолидуса системы $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре до 800°C и давлении до $10\,000\text{ кг/см}^2$. К сожалению, сейчас практически полностью отсутствуют необходимые экспериментальные данные, которые позволили бы распространить эту диаграмму на область солидуса и ликвидуса системы.

В отличие от системы $\text{SiO}_2 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Жариков и др., 1969) в рассматриваемой системе верхняя граница поля устойчивости слюды проходит ниже по температуре примерно на $130\text{—}140^\circ\text{C}$. Этот эффект достигается только заменой калия на натрий в системе.

Общая $T - P$ -диаграмма может быть использована для выяснения $T - P$ -условий, контролирующих образование метаморфических фаций пород алюмосиликатного состава, а также для определения полей синтеза минералов, входящих в рассматриваемую мультисистему.

ЛИТЕРАТУРА

- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Исследование системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. II. Изд-во «Наука», 1969.
- Иванов И. П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. Изд-во ИХФ АН СССР, 1970.
- Иванов И. А., Гусынин В. Ф. Устойчивость парагонита в системе $SiO_2-NaAlSi_3O_8-Al_2O_3-H_2O$. — Геохимия, 1970, № 7.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Фонарев В. И. Изучение кинетики фазовых равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. В кн., «Экспериментальные исследования минералообразования». Изд-во «Наука», 1971.
- Eugster H. R., Yoder H. S. Stability and occurrence of pagaronite. — Bull. Geol. Soc. America, 1954, 65, № 12, pt. 2.
- Pistorius C. W., Sharp W. E. Properties of water in the range 10–1000°C and 1–250000 bars. — Amer. J. Sci., 1960, 258.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell R. M. Experimental determination of kyanite — andalusite and andalusite — sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Sand L. B., Roy R., Osborn E. F. Stability relations of some minerals in the $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system. — Econ. Geol. 1957, 52, № 2.

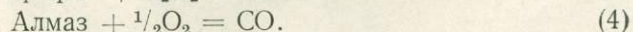
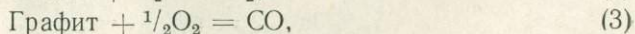
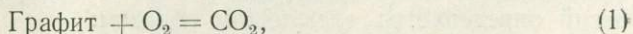
Л. Л. ПЕРЧУК, В. А. СУВОРОВА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФУГИТИВНОСТЕЙ CO И CO_2 В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ГРАФИТ — АЛМАЗ

Исследования глубинных пород показывают, что в процессах минералообразования в верхней мантии огромную роль играют газовые флюиды. Степень и скорость их окисления служит регулятором термического режима Земли (Маракушев, Перчук, 1971). В связи с этим возникает необходимость термодинамического расчета ряда газовой-минеральных равновесий, которые бы могли явиться критериями оценки парциальных давлений окисленных и восстановленных газов на разных глубинах Земли.

Известно, что включения в кимберлитах (перидотиты и эклогиты) содержат углерод в форме графита и алмаза. Следовательно, они вынесены с глубин, близких к области фазового перехода графит — алмаз. С другой стороны, приближенные оценки температуры равновесий в этих породах показывают, что они возникают в интервале 950–1300°С (Boyd, 1969).

Нами проведен расчет фугитивностей газовых компонентов для их смеси в системе $CO - CO_2 - O_2$ в равновесии с графитом и алмазом:



В общем случае мы имеем две реакции:

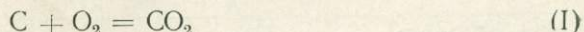


Таблица 1
Термодинамические константы CO₂, CO и C по данным Robie, Waldbaum (1968)

Газ, минерал	V, см ³	-ΔG _T (в ккал) при T, °K					
		600	800	1000	1200	1400	1600
CO ₂	—	94,445	94,539	94,609	94,657	94,688	94,710
CO	—	39,308	43,609	47,854	52,044	56,183	60,277
Графит	5,299	—	—	—	—	—	—
Алмаз	3,4167	-0,988	-1,205	-1,423	(-1,643)*	(-1,860)	(-2,080)

* В скобках указана линейная экстраполяция.

Таблица 2
Зависимость lg f_{CO₂} в реакции C + O₂ = CO₂ от температуры и давления

Продукт	lg f _{O₂}	P, бар	T, °K					
			600	800	1000	1200	1400	1600
Графит	-20	20000	1,364	6,553	1,254	-2,278	-4,804	-6,704
		40000	16,287	7,245	1,808	-1,816	-4,408	-6,357
	-40	20000	-4,636	-13,447	-18,746	-22,278	-24,804	-26,704
		40000	-3,713	-12,755	-18,192	-21,816	-24,408	-26,357
Алмаз	-20	40000	16,011	7,103	1,715	-1,844	-4,409	-6,313
		70000	16,901	7,773	2,251	-1,398	-4,027	-5,978
	-40	40000	-3,989	-13,897	-18,285	-21,844	-24,409	-26,413
		70000	-3,099	-12,227	-17,749	-21,398	-24,027	-25,978

Таблица 3
Зависимость lg f_{CO} в реакции C + 0,5O₂ = CO от температуры и давления

Продукт	lg f _{O₂}	P, бар	T, °K					
			600	800	1000	1200	1400	1600
Графит	-20	20000	5,620	3,033	1,334	0,252	-0,534	-1,124
		40000	6,543	3,725	1,888	0,714	-0,138	-0,777
	-40	20000	-4,380	-6,967	-8,666	-9,748	-10,534	-11,124
		40000	-3,457	-6,275	-8,112	-9,286	-10,134	-10,777
Алмаз	-20	40000	5,877	3,233	1,495	0,386	-0,419	-1,042
		70000	6,780	3,903	2,031	0,832	-0,037	-0,688
	-40	40000	-4,113	-6,767	-8,505	-9,614	-10,419	-11,042
		70000	-3,220	-6,097	-7,969	-9,168	-10,037	-10,688

Фугитивность окисно-углеродных газов в которых из констант их равновесий определяется следующим образом:

$$\ln f_{CO_2} = \ln f_{O_2} + \frac{\Delta G_{T,P}^I}{RT}, \quad (5)$$

$$\ln f_{CO} = \frac{1}{2} \ln f_{O_2} + \frac{\Delta G_{T,P}^{II}}{RT}, \quad (6)$$

где ΔG = ΣΔG_{исходи} - ΔG_{продуктов} в реакциях (I) и (II). С учетом влия-

19015

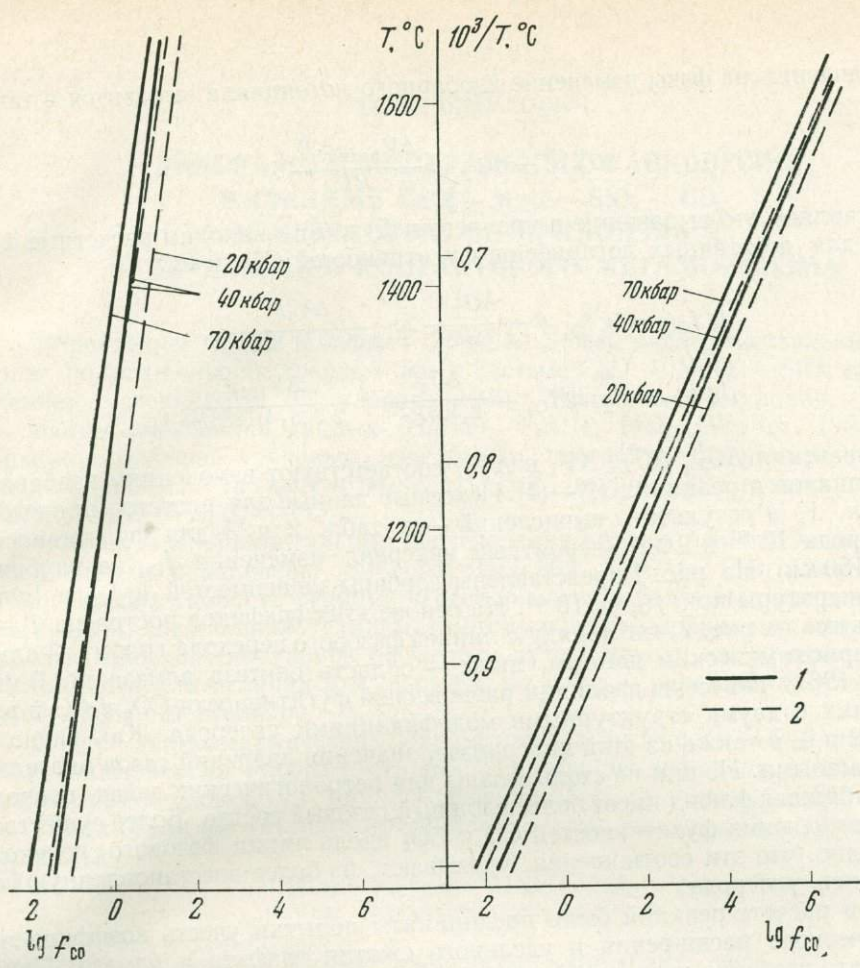


Рис. 1. Изобары температурных зависимостей логарифмов фугитивностей CO_2 и CO , равновесных с алмазом (1) и графитом (2) при $f_{\text{O}_2} = 10^{-20}$ бар.

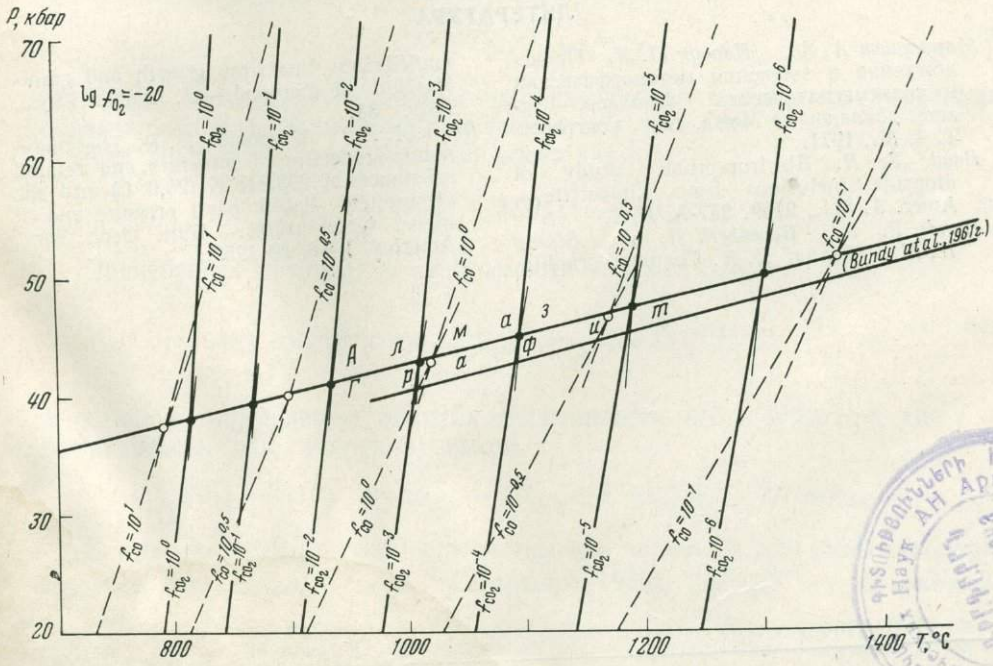


Рис. 2. Изолинии фугитивностей CO_2 и CO , $T - P$ -области фазового перехода графит \rightarrow алмаз при $f_{\text{O}_2} = 10^{-20}$ бар



ния давления на фазы изменение изобарного потенциала выразится в таком виде:

$$\Delta G_{T,P}^{I, II} = \Delta G_T + \frac{\Delta V_{\text{реакц}} \cdot P}{RT} \quad (7)$$

Подставляем это выражение в уравнения (5) и (6) и находим расчетные формулы для десятичных логарифмов fugitivностей CO_2 и CO :

$$\lg f_{\text{CO}_2} = \lg f_{\text{O}_2} + \frac{\Delta G_T^I}{2,303RT} + \frac{\Delta V_{I,P}}{2,303 \cdot 41,838RT}, \quad (8)$$

$$\lg f_{\text{CO}} = \frac{1}{2} \lg f_{\text{O}_2} + \frac{\Delta G_T^{II}}{2,303RT} + \frac{\Delta V_{II,P}}{2,303 \cdot 41,838RT}, \quad (9)$$

где значения ΔG_T^I , ΔG_T^{II} , ΔV_I и ΔV_{II} соответствуют изменениям изобарных потенциалов в реакциях (1)—(4). Исходные данные для расчетов приведены в табл. 1, а результаты вычислений — в табл. 2 и 3 для fugitivностей кислорода 10^{-20} и 10^{-40} (вероятный интервал изменения f_{O_2} на глубинах 120—150 км). На рис. 1 представлены изобары зависимостей $\lg f_{\text{CO}}$ и $\lg f_{\text{CO}_2}$ от температуры при $f_{\text{O}_2} = 10^{-20}$. На основе этих графиков построена T — P -диаграмма на рис. 2, где наряду с линией фазового перехода графит — алмаз (по термохимическим данным, ниже — область синтеза алмаза по Bundy et al., 1961) нанесены изолинии равновесной fugitivности CO_2 и CO в равновесиях с двумя структурными модификациями углерода. Как видно из табл. 2 и 3, а также из этой диаграммы, значения давлений газов оказались очень малыми. Но они не столь важны для петрологических задач, поскольку глубинный флюид имеет более сложный газовый состав. Более существенны соотношения fugitivностей CO и CO_2 вдоль линии фазового перехода. Очевидно, что эти соотношения указывают на более восстановленную форму окиси углерода.

При расчете реакций были предприняты попытки учесть коэффициенты термического расширения и удельного сжатия графита и алмаза. Оказалось, что введение этих коэффициентов изменяет значение $\lg f_{\text{CO}_2}$ или $\lg f_{\text{CO}}$ в четвертом — шестом знаке.

ЛИТЕРАТУРА

- Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Происхождение и эволюция метаморфических и трансмагматических флюидов.— Тезисы докладов на Межд. геох. конгрессе Т. 4. М., 1971.
- Boyd F. R. Electron-probe study of diopside inclusions from kimberlite.— Amer. J. Sci., 2969, 267-A, № 1.
- Bundy F. R., Bovenkerk H. H., Strong H. M., Wentorf R. H. Diamond-graphite equilibrium line from growth and granitization of diamond.— J. Chem. Phys., 1961, 35.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15°K (25,0°С) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.— Bull. Geol. Surv. America, 1968, № 1259.

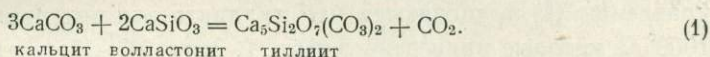
**ДИАГРАММА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ CaO—MgO—SiO₂—CO₂
И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ
К ПРОБЛЕМАМ КОНТАКТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА**

В последнее время появился большой новый экспериментальный материал по устойчивости твердых фаз в системе CaO—MgO—SiO₂ под давлением углекислоты (Шмулович, 1969₂; Жариков, Шмулович, 1969_{1,2}). С учетом имеющихся данных (Harker, Tuttle, 1956₁; Walter, 1963, 1965) можно с большей степенью надежности построить диаграмму минеральных равновесий в высокотемпературной (выше 500°С) части системы CaO—MgO—SiO₂—CO₂.

Обычно экспериментальные исследования кривых равновесия реакций в этой системе ограничены температурами 500—1100°С. При более низких температурах скорости реакций чересчур малы, а более высокие температуры требуют специальной техники. Поэтому в неисследованную часть системы кривые экстраполировались расчетным путем, исходя из определения термодинамических величин для ряда фаз по кривым равновесия, установленным экспериментально.

Расчет термодинамических параметров (в частности ΔG — изменения свободной энергии Гиббса в реакции образования минерала из слагающих элементов) покажем на примере расчета ΔG^T тиллиита, Ca₅Si₂O₇(CO₃)₂.

Нижний предел устойчивости тиллиита под давлением CO₂ определяется реакцией



Экспериментальная кривая равновесия проходит через точки с координатами: 93 атм CO₂ и 800°С, 146 атм и 850°С, 225 атм и 900°С, 333 атм и 950°С, 510 атм и 1000°С (Жариков, Шмулович, 1969_{1,2}). Условием термодинамического равновесия реакции является

$$\Delta(\Delta G_{\text{фаз}}^{T,P})_{\text{реакц}} = 0, \quad (2)$$

где $\Delta G_{\text{фаз}}^{T,P}$ — изменение изобарно-изотермического потенциала в реакции образования фазы (минерала) из элементов.

Для реакции (1) уравнение (2) имеет вид ¹:

$$\Delta G_{\text{Тил}}^{T,P} + \Delta G_{\text{CO}_2}^{T,P} - 3\Delta G_{\text{Ка}}^{T,P} - 2\Delta G_{\text{Вол}}^{T,P} = 0. \quad (3)$$

Пренебрегая разницей в сжимаемости твердых фаз, т. е. при

$$\int_1^P \Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} dP \approx \Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} (P - 1) \approx \Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} \cdot P,$$

и согласно определению понятия фугитивности ($dG = RTd \ln f$, где f — фугитивность или летучесть) имеем

$$\Delta G_{\text{Тил}}^{T,P} = 3\Delta G_{\text{Ка}}^{T,P} + 2\Delta G_{\text{Вол}}^{T,P} - \Delta G_{\text{CO}_2}^{T,P} - P \cdot \Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} - RT \ln f_{\text{CO}_2}. \quad (4)$$

В правой части уравнения известны все величины для ΔG^T кальцита, волластонита и CO₂ (Robie, Waldbaum, 1968), $\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} = -13 \text{ см}^3/\text{моль}$

¹ Принятые сокращения: Ка — кальцит, Спур — спуррит, Тил — тиллит, Вол — волластонит, Ран — ранкинит, Акер — акерманит, Лар — ларнит, Мер — мервинит, Мон — монтичеллит, Маг — магnezит, Пер — периклаз, Дол — доломит, Кв — кварц.

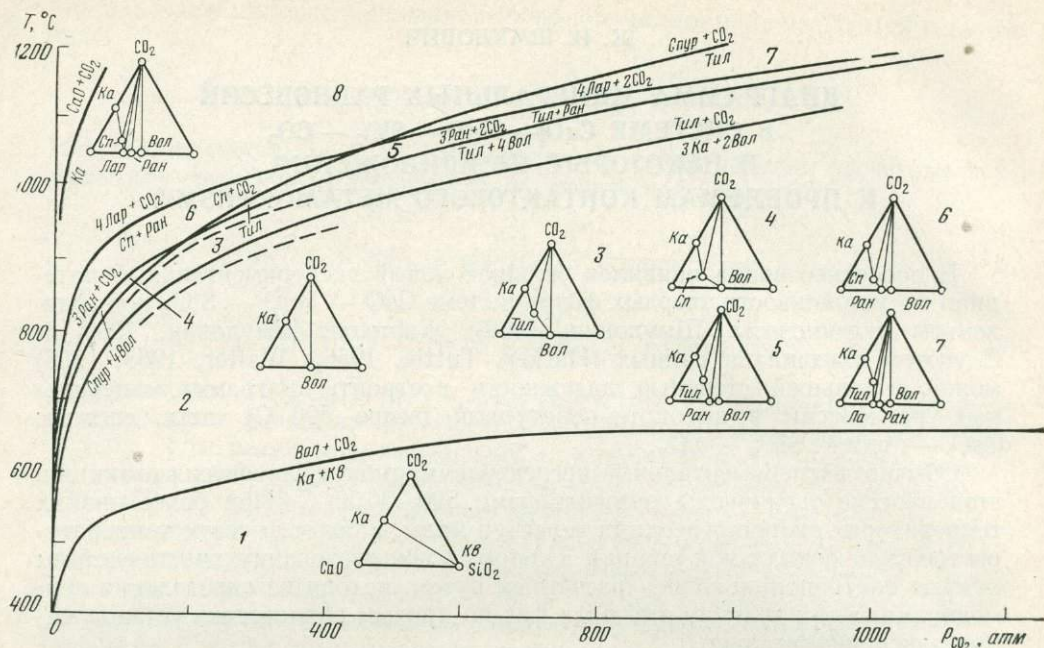


Рис. 1. $P_{CO_2} - T$ -диаграмма минеральных равновесий в системе $CaO - SiO_2 - CO_2$. На треугольных диаграммах показаны равновесия в дивариантных полях.

и фугитивность для приведенных выше P и T (Majumdar, Roy, 1956). По уравнению (4) вычисляются ΔG^T тиллиита для интервала температур 800—1000° С, которые приведены в табл. 1. Зная $\Delta G^T_{Тил}$, с учетом экспериментальных данных по реакции $Тил \rightleftharpoons Спур + CO_2$ можно вычислить ΔG^T спуррита ($Ca_5Si_2O_8 \cdot CO_3$), а по реакции $Тил + 4Вол = 3Ран + 2CO_2$ можно определить ΔG^T ранкинита ($Ca_3Si_2O_7$). Наконец, по экспериментально определенной кривой реакции $Ран + Спур = 4Лар + CO_2$ и по вычисленным значениям ΔG^T ранкинита и спуррита можно определить ΔG^T ларнита (Ca_2SiO_4). Все расчетные величины приведены в табл. 1. Там же даны ΔG^T ларнита, определенные термодинамически (Robie, Waldbaum, 1968). Совпадение очень хорошее, особенно если учесть, что точность calorиметрического определения $\Delta G^T_{Лар}$ оценивается в $\pm 0,780$ ккал/моль.

С учетом рассчитанных термодинамических констант кривые равновесия реакций были экстраполированы в не исследованную экспериментально область. Графически была экстраполирована функция

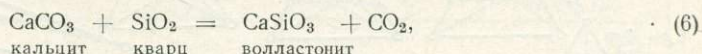
$$\Delta (\Delta G^T_{фаз})_{реакц} = -RT \ln f_{CO_2} - \Delta V^T_{реакц} \cdot P \quad (5)$$

Таблица 1

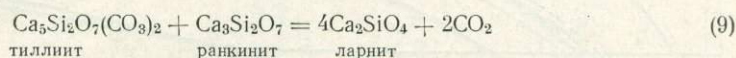
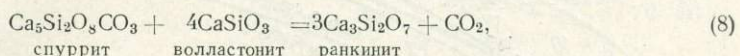
Значения функции $-\Delta G^T_{фаз}$ для реакции образования минералов из элементов, рассчитанные по уравнениям типа (4) (в ккал/моль)

Фаза	Температура, °С				
	800	850	900	950	1000
Тиллит $Ca_3Si_2O_7(CO_3)_2$	1220,447	1206,312	1192,045	1177,773	1163,689
Спуррит $Ca_5Si_2O_8 \cdot CO_3$	1134,557	1121,919	1109,188	1096,347	1083,668
Ранкинит $Ca_3Si_2O_7$	—	—	757,266	749,015	740,817
Ларнит $\beta - Ca_2SiO_4$	—	—	445,319	440,598	435,907
Табличные значения для $\beta - Ca_2SiO_4$	454,059	449,568	445,007	440,416	435,792
$(\Delta G^T_{экс} - \Delta G^T_{таб})_{Ларн}$	—	—	0,312	0,182	0,115

методом последовательного приближения. Результаты приведены на диаграмме минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ (рис. 1). Кроме наших результатов, в диаграмму включены реакции, исследованные Харкером и Таттлом (Harker, Tuttle, 1955, 1956₁):



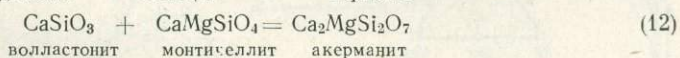
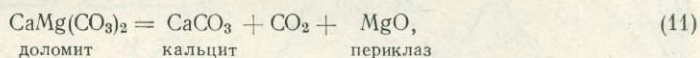
Реакции



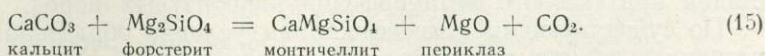
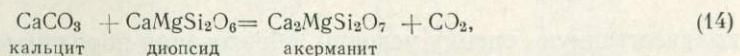
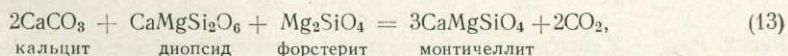
экспериментально не реализованы, но их положение определяется топологией диаграммы и результатами термодинамических расчетов.

Трехкомпонентная система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ является краевой по отношению к более общей, четырехкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ равновесия, в которой моделируют минеральные ассоциации контактово-метаморфических пород, возникающих по кремнистым известнякам, доломитам или доломитизированным известнякам.

Построение диаграммы минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ проводили аналогично описанному выше. Для этого, кроме собственных данных, использовали результаты Харкера и Таттла (Harker, Tuttle, 1955, 1956_{1,2}) по реакциям:



и данные Уолтера (Walter, 1963, 1965) по реакциям:



Топология системы, включающей 17 твердых фаз (без учета полиморфизма) и одну газообразную (CO_2), с числом степеней свободы $n = k + 1 + 2 - \phi = -12$ очень сложна: например, общее число неинвариантных точек (с учетом и метастабильных, и сингулярных) составляет 18 564. Если рассматривать только равновесия в условиях избытка CO_2 (углекислота — и компонент, и фаза), то неинвариантных точек будет 6188.

Естественно, строгое построение полной диаграммы не представляется возможным. Приведенная на рис. 2 диаграмма основана главным образом на экспериментальных данных с учетом некоторых термодинамических величин. Последние, как известно, не обеспечивают достаточной точности, что для конкретной системы было показано нами ранее (Шмулович, 1969₂), где кроме того, дано детальное описание методики построения диаграммы. На диаграмму рис. 2 нанесены кривые равновесия 25 реакций, образующие при пересечении 9 неинвариантных точек (табл. 2 и 3).

Построение $P_{\text{CO}_2} - T$ -диаграммы минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ позволяет провести до некоторой степени

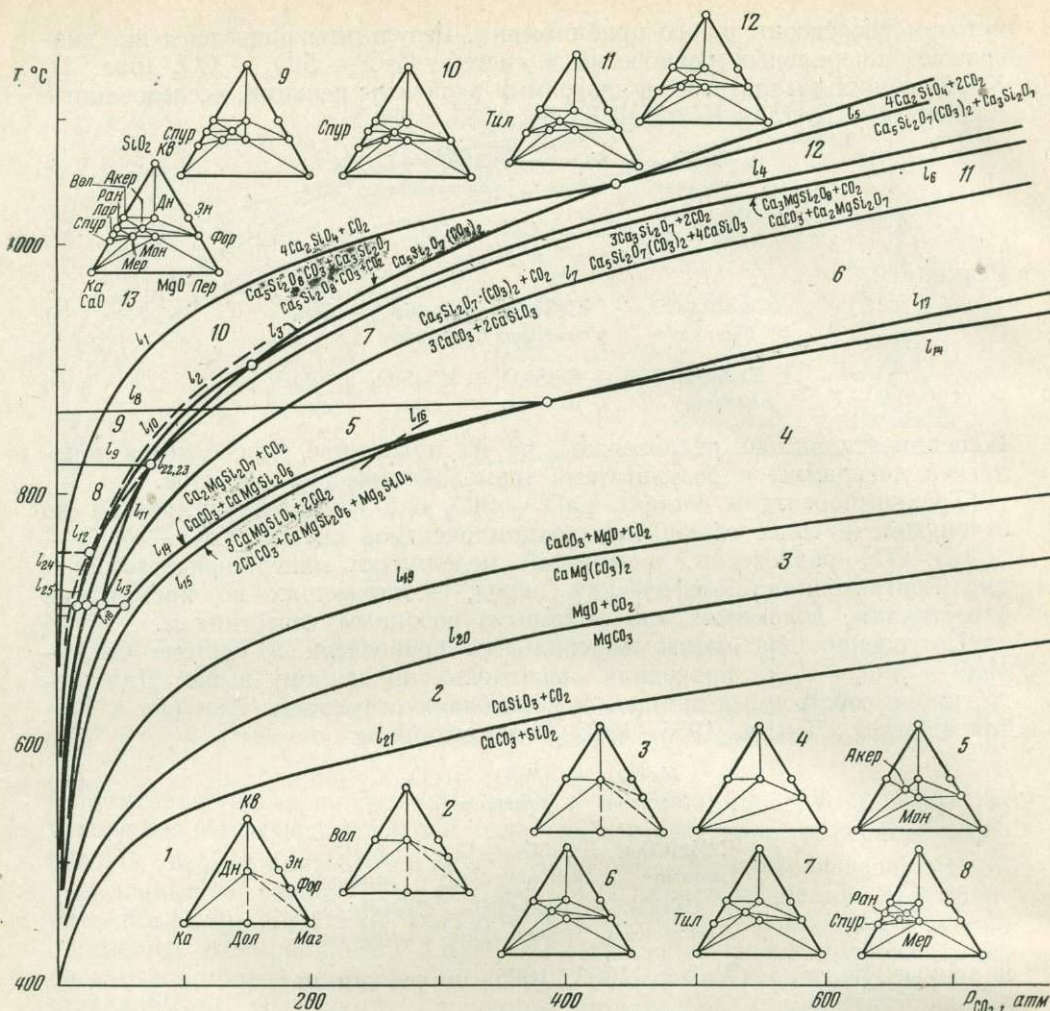


Рис. 2. P_{CO_2} — T -диаграмма минеральных равновесий в системе $CaO - MgO - SiO_2 - CO$

количественную оценку условий образования пород высокотемпературной стадии контактового метаморфизма карбонатных пород.

По существующим классификациям условий образования контактовых роговиков обычно выделяются две фации, названные по характерным для них минералам: 1) ларнит-мервинитовая (Коржинский, 1940), ларнит-мервинит-спурритовая (Файф и др., 1962), спуррит-мервинитовая (Соболев, 1964; Ревердатто, 1965) и 2) монтичеллит-мелилитовая (Файф и др., 1962, Соболев, 1964; Ревердатто, 1965), геленит-монтичеллитовая (Коржинский, 1940). Границами этих фаций являются кривые реакций, фиксирующие нижний температурный предел устойчивости характерных для данной фации минеральных фаз.

Ларнит-мервинит-спурритовая фация. Нижняя температурная граница этой фации, по В. В. Ревердатто (1965), проходит по кривым равновесия реакций $3Ka + 2Вол = Тил + CO_2$, $Ka + Акер = Мер + CO_2$ (реакция $3Ka + 2Вол = Спур + 2CO_2$, по-видимому, нестабильна при любых температурах). К характерным для этой фации минералам относится также и ранкинит, обычно наблюдаемый в парагенезисе со спурритом и ларнитом. Минеральные ассоциации с пятью названными фазами (Лар, Спур, Мер, Тил и Ран) могут существовать лишь в неполном интер-

Таблица 2

Уравнения реакций к диаграмме минеральных равновесий
в системе CaO — MgO — SiO₂ — CO₂ (см. рис. 2)

Уравнение реакции	Уравнение реакции в символах минералов	Обозначение реакций на диаграмме
$Ca_5Si_2O_8CO_3 + Ca_3Si_2O_7 = 4Ca_2SiO_4 + CO_2$	<i>Спур + Ран = 4 Лар + CO₂</i>	L ₁
$Ca_5Si_2O_8CO_3 + CaSiO_3 = 3Ca_3Si_2O_7 + CO_2$	<i>Спур + 4 Вол = 3 Ран + CO₂</i>	L ₂
$Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 = Ca_5Si_2O_8CO_3 + CO_2$	<i>Тил = Спур + CO₂</i>	L ₃
$Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 + 4CaSiO_3 = 3Ca_3Si_2O_7 + 2CO_2$	<i>Тил + 4 Вол = 3 Ран + 2CO₂</i>	L ₄
$Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 + Ca_3Si_2O_7 = 4Ca_2SiO_4 + 2CO_2$	<i>Тил + Ран = 4Лар + 2CO₂</i>	L ₅
$CaCO_3 + Ca_2MgSi_2O_7 = Ca_3MgSi_2O_8 + CO_2$	<i>Ка + Акер = Мер + CO₂</i>	L ₆
$3CaCO_3 + 2CaSiO_3 = Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 + CO_2$	<i>3Ка + 2 Вол = Тил + CO₂</i>	L ₇
$2CaMgSiO_4 + CaMgSi_2O_6 = 2Ca_2MgSi_2O_7 + Mg_2SiO_4$	<i>3Мон + Ди = 2 Акер + Фор</i>	L ₈
$2CaMgSiO_4 + Ca_5Si_2O_8CO_3 = 2Ca_3MgSi_2O_8 + CaCO_3$	<i>2 Мон + Спур = 2 Мер + Ка</i>	L ₉
$Ca_5Si_2O_8CO_3 + 2Ca_2MgSi_2O_7 = Ca_3Si_2O_7 + 2Ca_3MgSi_2O_8 + CO_2$	<i>Спур + 2 Акер = Ран + 2 Мер + CO₂</i>	L ₁₀
$2Ca_2MgSi_2O_7 + 3CaCO_3 = Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 + 2CaMgSiO_4 + CO_2$	<i>2 Акер + 3 Ка = Тил + 2 Мон + CO₂</i>	L ₁₁
$Ca_3Si_2O_7 + 2CaMgSiO_4 = Ca_3MgSi_2O_8 + Ca_2MgSi_2O_7$	<i>Ран + 2 Мон = Мер + Акер</i>	L ₁₂
$CaMgSiO_4 + CaSiO_3 = Ca_2MgSi_2O_7$	<i>Мон + Вол = Акер</i>	L ₁₃
$CaCO_3 + CaMgSi_2O_6 = Ca_2MgSi_2O_7 + CO_2$	<i>Ка + Ди = Акер + CO₂</i>	L ₁₄
$2CaCO_3 + CaMgSi_2O_6 + Mg_2SiO_4 = 3CaMgSiO_4 + 2CO_2$	<i>2 Ка + Ди + Фор = 3 Мон + 2 CO₂</i>	L ₁₅
$CaCO_3 + Mg_2SiO_4 = CaMgSiO_4 + MgO + CO_2$	<i>Ка + Фор = Мон + Пер + CO₂</i>	L ₁₆
$CaCO_3 + Ca_2MgSi_2O_7 + Mg_2SiO_4 = 3CaMgSiO_4 + CO_2$	<i>Ка + Акер + Фор = 3 Мон + CO₂</i>	L ₁₇
$CaCO_3 + CaMgSi_2O_6 = CaSiO_3 + CaMgSiO_4 + CO_2$	<i>Ка + Ди = Вол + Мон + CO₂</i>	L ₁₈
$CaMg(CO_3)_2 = CaCO_3 + MgO + CO_2$	<i>Дол = Ка + Пер + CO₂</i>	L ₁₉
$MgCO_3 = MgO + CO_2$	<i>Маг = Пер + CO₂</i>	L ₂₀
$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$	<i>Ка + Кв = Вол + CO₂</i>	L ₂₁
$Ca_5Si_2O_8CO_3 + Ca_2MgSi_2O_7 + 2CaMgSiO_4 = 3Ca_3MgSi_2O_8 + CO_2$	<i>Спур + Акер + 2 Мон = 3 Мер + CO₂</i>	L ₂₂
$Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2 + Ca_2MgSi_2O_7 + 2CaMgSiO_4 = 3Ca_3MgSi_2O_8 + 2CO_2$	<i>Тил + Акер + 2 Мон = 3 Мер + 2CO₂</i>	L ₂₃
$Ca_5Si_2O_8CO_3 + 4CaMgSiO_4 + Ca_3Si_2O_7 = 4Ca_2MgSi_2O_8 + CO_2$	<i>Спур + 4 Мон + Ран = 4 Мер + CO₂</i>	L ₂₄
$Ca_5Si_2O_8CO_3 + 4Ca_2MgSi_2O_6 = 3Ca_3Si_2O_7 + 4CaMgSiO_4 + CO_2$	<i>Спур + 4 Акер = 3 Ран + 4 Мон + CO₂</i>	L ₂₅

Таблица 3

Координаты невариантных точек на диаграмме минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ (см. рис. 2)

№ точки	Координаты точки		Минералы, равновесно сосуществующие в точке
	P_{CO_2} , атм	T° , С	
1	150	900	Спуррит, тиллиит, ранкиннит, волластонит
2	430	1050	Спуррит, тиллиит, ранкиннит, ларнит
3	390	870	Акерманит, форстерит, монтичеллит, кальцит, диопсид
4	?	?	Ранкиннит, монтичеллит, мервинит, акерманит, спуррит
5	75	820	Спуррит, тиллиит, акерманит, мервинит, монтичеллит*
6	55	707	Акерманит, волластонит, монтичеллит, кальцит, диопсид
7	35	707	Акерманит, волластонит, монтичеллит, тиллиит, кальцит
8	20	707	Акерманит, волластонит, монтичеллит, тиллиит, спуррит
9	15	707	Акерманит, волластонит, монтичеллит, спуррит, ранкиннит

* В точку 5 объединено несколько невариантных точек с близкими координатами. Более подробно эта часть диаграммы исследуется.

вале составов на диаграмме $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, ограниченном соотношениями $\text{CaO} : \text{MgO} > 1$, $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 1$, $\text{MgO} : \text{SiO}_2 < 1$ (мольное отношение). Этим объясняется относительная редкость проявлений ларнит-мервинит-спурритовой фации, так как $P - T$ -условия ее реализуются лишь при высокотемпературном контактовом метаморфизме высокоизвестковистых пород — кремнистых известняков и доломитов; с небольшим содержанием MgO .

Основываясь на диаграмме минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ (см. рис. 2), можно оценить последовательность образования минералов при прогрессивном метаморфизме в условиях ларнит-мервинит-спурритовой фации. Для примера возьмем два состава:

$$a) \text{CaO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 10,2 : 2 : 2 : 2,7,$$

$$b) \text{CaO} : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 12 : 3 : 5.$$

Рассмотрим три изобарических сечения диаграммы: одно соответствует очень малому давлению CO_2 , например 50 атм, второе — среднему (120 атм) и третье — достаточно высокому в условиях контактового метаморфизма малых глубин — 300 атм.

Нижняя температурная граница ларнит-мервинит-спурритовой фации, фиксируемая кривой равновесия реакции появления тиллиита, равна при 50 атм CO_2 — 735°C , при 120 атм CO_2 — 825°C , при 300 атм — 932°C . При температурах ниже этой кривой для состава *a* стабильна ассоциация кальцит + акерманит + монтичеллит, для состава *b* — кальцит + акерманит + волластонит. На изобаре 50 атм CO_2 для состава *a* при повышении температуры будет такая последовательность смены минеральных ассоциаций:

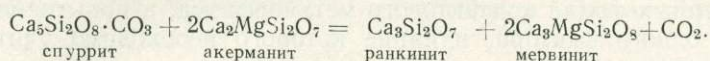
$$\begin{aligned} & \text{Ka} + \text{Акер} + \text{Вол} \xrightarrow{735^\circ\text{C}} \text{Тил} + \text{Акер} + \text{Вол} \xrightarrow{785^\circ\text{C}} \text{Спур} + \text{Акер} + \text{Вол} \rightarrow \\ & \xrightarrow{805^\circ\text{C}} \text{Спур} + \text{Акер} + \text{Ран} \xrightarrow{800-820^\circ\text{C}} \text{Ран} + \text{Мер} + \text{Акер}. \end{aligned}$$

Для состава *b* эта последовательность имеет вид:

$$\begin{aligned} & \text{Ka} + \text{Акер} + \text{Мон} \xrightarrow{750-770^\circ\text{C}} \text{Ka} + \text{Мон} + \\ & + \text{Тил} \xrightarrow{785^\circ\text{C}} \text{Ka} + \text{Мон} + \text{Спур} \xrightarrow{820^\circ\text{C}} \text{Ka} + \text{Мон} + \text{Мер}. \end{aligned}$$

Изобарическое сечение при давлении CO_2 120 атм для состава *a* характеризуется такой же последовательностью смены минеральных ассоциаций, как и в сечении при 50 атм, изменяются лишь температуры равновесия:

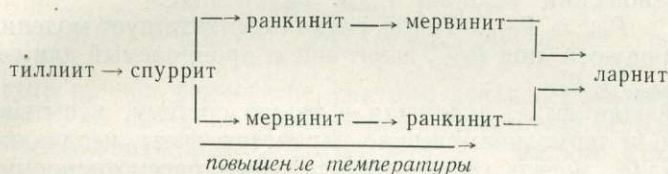
825, 875 и $\approx 900^\circ\text{C}$ ($\pm 15 - 20^\circ$). Для состава *б* последовательность имеет вид: $Ka + Акер + Мон \xrightarrow{855^\circ} Ka + Мер + Мон$, т. е. лишь одна реакция протекает вплоть до температур, близких к температурам плавления. Изобара 300 атм дает для состава *б* такую же, как и при 120 атм, последовательность с температурой равновесия реакции $Ka + Акер = Мер + CO_2$, равной 870°C . В последовательности реакций для состава *а* меняются местами спуррит и ранкинит, и она приобретает вид: $Ka + Вол + Акер \xrightarrow{930^\circ\text{C}} Тил + Вол + Акер \xrightarrow{980^\circ\text{C}} Тил + Ран + Акер \xrightarrow{995^\circ\text{C}} Спур + Ран + Акер \xrightarrow{?} Ран + Мер + Акер$. Температуры равновесия реакции



экспериментально не определены, ее положение для малых P_{CO_2} достаточно надежно устанавливается топологически, а при 300 атм CO_2 эта кривая, по-видимому, проходит около точки 1000°C .

Таким образом, наиболее высокотемпературный минерал этой фации — ларнит имеет узкий интервал составов, в которых он может образоваться при $P_{CO_2} \lesssim 5,00$ атм и $T \lesssim 1050^\circ\text{C}$, ограниченный на диаграмме составами ранкинита, мервинита и спуррита ($Ca_3Si_2O_7 - Ca_3MgSi_2O_8 - Ca_5Si_2O_8 \cdot CO_3$).

Если не рассматривать конкретные составы, а попытаться установить последовательность образования минералов ларнит-мервинит-спурритовой фации из любых составов, включая стехиометрические, то для $P_{CO_2} = 50$ атм она будет такая:



Для $P_{CO_2} = 120$ атм последовательность будет иметь вид: тиллиит → мервинит → спуррит → ранкинит → ларнит. Для 300 атм CO_2 ранкинит и спуррит меняются местами: тиллиит → мервинит → ранкинит → спуррит → ларнит.

При давлениях CO_2 более 500 атм в соответствии с предположением, вытекающим из экспериментальных данных, о стабильности неинвариантной точки [спуррит, тиллиит, ранкинит, ларнит] последовательность образования спуррита и ларнита изменяется.

Монтичеллит-мелилитовая фация. Нижняя температурная граница этой фации в системе $CaO - MgO - SiO_2$ фиксируется кривыми равновесия реакций, в которых высокотемпературными фазами являются монтичеллит и акерманит (см. рис. 2). Верхнюю температурную границу монтичеллит-мелилитовой фации можно провести по реакциям $3Ka + 2Вол = Тил + CO_2$ и $Ka + Ди = Мер + CO_2$ лишь для составов, из которых могут стабильно образоваться тиллиит, ранкинит, мервинит и другие минералы ларнит-мервинит-спурритовой фации. В составах с соотношением $CaO : Si_2O < 1$, $CaO : MgO < 1$ и $MgO : Si_2O > 1$ (мольные отношения) монтичеллит и акерманит (мелилит) устойчивы вплоть до температур плавления, и для таких составов $P_{CO_2} - T$ -условия образования пород этой фации могут быть тождественны $P_{CO_2} - T$ ларнит-мервинит-спурритовой фации. Породы монтичеллит-мелилитовой фации обычно образуются при контактовом метаморфизме. Сравнительно широкое поле концентраций, P_{CO_2} и T , в котором устойчив монтичеллит в области малых давлений (при $P > 6-8$ кбар монтичеллит неустойчив и распадается по реакции $Мер + Фор \rightleftharpoons 3Мон$; Kushiro, Yoder, 1964), обеспечивает

его широкую распространенность в магнезиальных скарнах. Акерманит имеет меньшее значение, поскольку в чистом виде он не встречается, а температурная граница образования мелилитов акерманит-геленитового ряда зависит от состава фазы (или активности акерманитовой молекулы, по Шмуловичу, 1969₁).

К сожалению, пока не удастся достаточно строго определить параметры формирования контактовых пород: как видно на рис. 2, положение кривых равновесия обусловлено P_{CO_2} и T , а методы независимого определения их еще недостаточно разработаны. Поэтому здесь не будем анализировать условия образования конкретных парагенезисов из проявлений высокотемпературных фаций контактового метаморфизма, а попытаемся показать значение одного фактора, влияние которого необходимо учитывать при таком анализе.

Выше принималось, что давление при метаморфизме равно P_{CO_2} . Однако кажется очевидным, что это не так, и в общем случае $P_{\text{общ}} > P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{общ}}$ понимается как давление нагрузки пород, под которым находятся твердые фазы в системе. В принципе, конечно, возможен случай, когда $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}}$, однако в более общем виде следует рассматривать соотношение:

$$P_{\text{общ}} \geq P_{\text{фл}} \geq P_{\text{CO}_2}. \quad (16)$$

$P_{\text{фл}}$ — это давление, под которым находится газовая или жидкая фаза, оно равно сумме парциальных давлений компонентов, слагающих газовую фазу.

Рассмотрим, как будут зависеть температуры реакций декарбонатизации от соотношений величин $P_{\text{общ}}$, $P_{\text{фл}}$ и P_{CO_2} .

1. $P_{\text{общ}} > P_{\text{фл}} = P_{\text{CO}_2}$. Такой случай соответствует модели, где на систему, находящуюся под P_{CO_2} , давит еще и проникаемый для газа поршень, так что $P_{\text{общ}} > P_{\text{CO}_2}$.

Если твердая фаза, входящая в такую систему, испытывает упругие деформации, и термодинамические параметры фазы неодинаковы по объему кристалла, модель соответствует случаю, рассмотренному Г. Т. Остапенко (1966, 1967). Его экспериментальные результаты показывают, что изменение температуры реакции при изменении разности $P_{\text{общ}} - P_{\text{фл}}$ незначительно и в интервале $P_{\text{общ}} = 2500 - 8000 \text{ атм}$ ($P_{\text{фл}} \approx 16 - 60 \text{ атм}$) не превышает точности измерения ($\pm 2^\circ \text{C}$).

Если же условия равновесия для указанной модели обеспечивают постоянство давления по всему объему любого кристалла, входящего в систему, тогда к системе применимы уравнения Томпсона и Гринвуда (Thompson, 1955; Greenwood, 1961). Расчет системы в этом случае при $P_{\text{общ}} > P_{\text{фл}} = P_{\text{CO}_2}$ аналогичен расчету системы при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = P_{\text{CO}_2} + P_G$, где G — инертный к реакции газ, дающий с CO_2 идеальную газовую смесь. Такой случай рассмотрен ниже.

2. $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} > P_{\text{CO}_2}$. Это соотношение между $P_{\text{фл}}$ и P_{CO_2} ближе к природному, чем разобранные выше, так как флюид в общем случае представляет собой смесь ряда компонентов, из которых главная роль принадлежит воде и углекислоте.

Чтобы исследовать зависимость температуры равновесия реакции декарбонатизации от соотношения между $P_{\text{фл}}$ и P_{CO_2} , следует рассмотреть две модели.

А. Флюид представляет собой идеальную смесь компонентов. Этот простейший случай можно охарактеризовать уравнением

$$f_{\text{CO}_2}^{P,T} = f_{\text{CO}_2}^{*P,T} \cdot N_{\text{CO}_2}, \quad (17)$$

где $f_{\text{CO}_2}^{P,T}$ — летучесть (фугитивность) CO_2 при P и T в смеси компонентов, слагающих флюид; $f_{\text{CO}_2}^{*P,T}$ — летучесть чистого CO_2 при тех же P и T ; N_{CO_2} — мольная доля углекислоты.

Б. Флюид представляет собой неидеальную смесь компонентов: уравнение (17) несправедливо.

Рассмотрим сначала первый случай, когда флюид является идеальной смесью компонентов. Физическая модель такого флюида может быть представлена в виде смеси CO_2 и какого-либо газа, инертного к реакции и образующего с CO_2 идеальную смесь. Такая модель наиболее исследована, и количественные оценки изменения температуры в зависимости от $P_{\text{общ}}$ можно считать достаточно надежными (Thompson, 1955; Greenwood, 1961; Walter, 1963; Добрецов, 1966; Маракушев, 1968). Связь изменения давления на твердые фазы ($P_{\text{общ}}$) с изменением температуры равновесия при постоянном $P_{e\text{CO}_2}$ определяется уравнением Д. Томпсона в обозначениях Гринвуда:

$$\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)_{P_{e\text{CO}_2}} = \frac{\Delta S_{\text{реакц}}^{T, P}}{\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}}} \quad (18)$$

$P_{e\text{CO}_2}$ определено Гринвудом как давление чистого CO_2 при таких же температурах и химическом потенциале, как и в газовой смеси. Значение производной в уравнении (18) можно рассчитать, даже если отсутствуют надежные термодинамические значения стандартных энтропий и высокотемпературных теплоемкостей участвующих в реакции фаз.

Метод расчета основан на определении значения изменения энтропии в реакции ($\Delta S_{\text{реакц}}^{P, T}$) по экспериментально установленной кривой равновесия.

Согласно уравнению Клазиуса — Клапейрона:

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{P, T} = \left(\frac{dP_{\text{общ}}}{dT}\right) \Delta V_{\text{реакц}}^{P, T} \quad (19)$$

Если известна кривая равновесия реакции декарбонатизации в координатах $P_{\text{CO}_2} - T$, то значение производной в уравнении (19) можно вычислить для любых заданных T и $P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2}$. Второй множитель ($\Delta V_{\text{реакц}}^{P, T}$) определяется по таблицам удельных объемов углекислоты и мольных объемов минералов. Без существенной потери точности в уравнениях (18) и (19) предполагается, что изменение объема твердых фаз в результате реакции не зависит от давления ($\Delta V_{\text{тв. фаз}} = \text{const}$), т. е. пренебрегаем сжимаемостью твердых фаз.

Комбинируя уравнения (18) и (19) получаем:

$$\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)_{P_{e\text{CO}_2}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) \Delta V_{\text{реакц}}^{P, T}}{\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}}} \quad (20)$$

Были рассчитаны значения производной для реакций декарбонатизации в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ для $P_{e\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} = 50, 100, 200$ и 300 атм . Результаты расчетов приведены в табл. 4. В нее не включены реакции диссоциации чистых карбонатов (кальцита, доломита и магнезита). Размерность производной в уравнении (20) — атм/град . Из таблицы следует, что при $P_{e\text{CO}_2} = \text{const}$ температуры реакций понижаются с увеличением $P_{\text{общ}}$, так как знак производной во всех случаях отрицательный ($\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} < 0$). Величина понижения составляет 1° на $30-70 \text{ атм}$. Точность проведенных расчетов $+ 10 \text{ атм/град}$ и, возможно, несколько меньше при давлении 300 атм CO_2 , где изменение на 1° угла наклона достаточно велико. Для кривой диссоциации магнезита по реакции (10) Уолтер (Walter, 1963) получил значения $-(\partial P_{\text{общ}}/\partial T)P_{e\text{CO}_2} \approx 50-57 \text{ бар/град}$, что по порядку величин близко к цифрам табл. 4. Строго говоря, значения производной, приведенные в таблице, относятся лишь к точкам на кривых равновесия, т. е. к тому случаю, когда $P_{e\text{CO}_2} = P_{\text{общ}}$.

Таблица 4

Исходные данные и результаты расчетов уравнения (20)

№ пп	Уравнение реакции в символах минералов	$\Delta U_{\text{тв. фаз, с.м.}}/\text{моль}$	Давление CO_2 , атм												Среднее значение $\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)$
			50			100			200			300			
			$T_{\text{равн}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{dP}{dT}$	$\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)$	$T_{\text{равн}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{dP}{dT}$	$\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)$	$T_{\text{равн}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{dP}{dT}$	$\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)$	$T_{\text{равн}}, ^\circ\text{C}$	$\frac{dP}{dT}$	$\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)$	
1	$Ka + Kв = Вол + \text{CO}_2$	-19,7	505	1,04	68	540	1,96	66	575	3,73	65	600	4,33	52	63
2	$2Ka + \text{Фор} + \text{Ди} = 3\text{Мо} + 2\text{CO}_2$	-29,6	665	0,51	54	730	1,19	67	800	1,60	49	850	2,26	50	55
3	$Ka + \text{Ди} = \text{Ак} + \text{CO}_2$	-13,2	—	—	—	750	1,24	80	810	1,96	68	855	2,75	66	71
4	$3Ka + 2\text{Вол} = \text{Тил} + \text{CO}_2$	-13	735	0,53	69	805	0,93	65	385	1,60	60	930	2,25	59	63
5	$\text{Тил} = \text{Спур} + \text{CO}_2$	-30,4	780	0,51	29	850	0,97	30	935	1,48	24	995	2,25	25	27
6	$\text{Тил} + 4\text{Вол} = 3\text{Ран} + 2\text{CO}_2$	-49,1	—	—	—	—	—	—	930	1,80	36	980	3,08	38	37
7	$\text{Спур} + \text{Ран} = 4\text{Лар} + \text{CO}_2$	-36,9	890	0,70	36	935	1,28	34	390	2,75	38	1025	4,70	44	38
8	$Ka + \text{Ак} = \text{Мер} + \text{CO}_2$	-25,4	780	0,49	34	850	0,97	35	920	1,88	36	970	3,08	42	37

Изменение значений частной производной из табл. 4 оценивается по уравнению, выведенному Барнесом и Эрнстом (Barnes, Ernst, 1963) для $P_{\text{общ}} > P_{e\text{CO}_2}$:

$$\left(\frac{\partial^2 P_{\text{общ}}}{\partial T^2}\right)_{P_{e\text{CO}_2}, P_{\text{общ}}} = \frac{1}{\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}}} \left(\frac{\Delta C_p}{T}\right). \quad (21)$$

Уолтер (Walter, 1963) показал, что значения второй производной очень малы, и с достаточно большой точностью значение производной $(\partial P_{\text{общ}}/\partial T)_{P_{e\text{CO}_2}}$ из табл. 4 можно считать постоянным. Следовательно, в узком температурном интервале, в пределах которого находятся температуры равновесия при $P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2}$ и заданном $P_{\text{общ}}$ можно пренебрегать зависимостью изменения энтропии в реакции $(\Delta S_{\text{реакц}}^{P, T})$ от температуры. Тогда в пределах $P_{\text{общ}} < 2$ кбар понижение температуры равновесия реакции при увеличении $P_{\text{общ}}$ и $P_{e\text{CO}_2} = \text{const}$ можно вычислить, решая уравнение (20). Интегрируем уравнение (20) от $P_{e\text{CO}_2}$ до $P_{\text{общ}}$ и от $T_{\text{равн}}$ при $P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2}$ до T и получаем $(P_{e\text{CO}_2}, \Delta S_{\text{реакц}}^{P, T} = \text{const})$:

$$\int_{P_{e\text{CO}_2}}^P \Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} dP_{\text{общ}} = \int_{T_{\text{равн}}}^T \Delta S_{\text{реакц}}^{P, T} dT;$$

$$T - T_{\text{равн}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P_{\text{общ}}}{\partial T}\right)_{P_{e\text{CO}_2}}} \cdot (P_{\text{общ}} - P_{e\text{CO}_2}). \quad (22)$$

Уравнение (22) позволяет рассчитать, насколько понизится температура реакции при изменении общего давления от давления чистой углекислоты до некоторого $P_{\text{общ}}$ при условии, что химический потенциал углекислоты останется неизменным. Возьмем в качестве примера равновесия реакций (5) и (6) из табл. 4 при 200 атм CO_2 . При $P_{\text{общ}} = 1000$ атм понижение температуры реакции (5) равно

$$T - T_{\text{равн}} = -\frac{1}{24} (1000 - 200) \approx -33^\circ \text{C},$$

а для реакции (6):

$$T - T_{\text{равн}} = -\frac{800}{36} \approx -26^\circ \text{C}.$$

Этот расчет показывает, что если под давлением чистой углекислоты в 200 атм температура равновесия реакции (6) ниже, чем реакции (5), то повышение общего давления при сохранении $P_{\text{CO}_2} = \text{const}$ приведет к изменению последовательности реакций, и область устойчивости ассоциации ранкинит + тиллит (см. рис. 2 и координаты невариантной точки № 1 в табл. 3) сместится в сторону высоких давлений.

Приведенные расчеты можно проиллюстрировать диаграммой (рис. 3), на которой пунктиром показаны изменения координат точек равновесия реакций (2), (4), (5) и (6) из табл. 4 при $P_{e\text{CO}_2} = \text{const}$ и изменении $P_{\text{общ}}$. Контуры равных $P_{e\text{O}_2}$ проведены по средним для соответствующих реакций значениям производной, вычисленной при 50, 100, 200 и 300 атм. Эти пунктирные линии показывают, как будет изменяться температура равновесия соответствующей реакции, если летучесть углекислоты (f_{CO_2}) постоянна, а общее давление увеличивается.

Из анализа диаграммы следует, что понижение температур равновесия может быть значительным даже при сравнительно небольших общих давлениях, не говоря уже о давлении $P_{\text{общ}} \approx 2-4$ кбар.

Общий метод расчета кривых равновесий в координатах $P_{\text{общ}} - T$

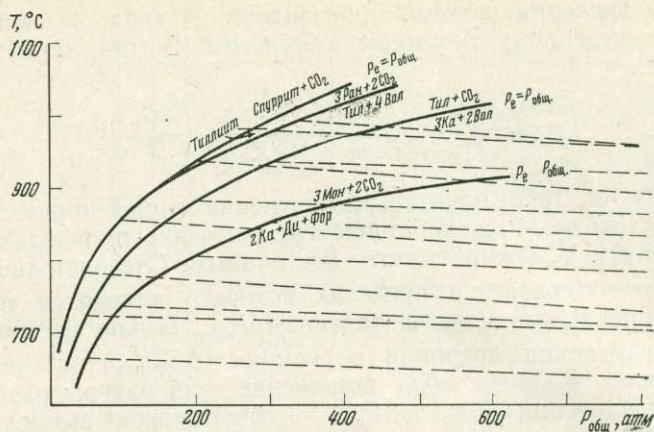


Рис. 3. Изменение температур равновесия некоторых реакций декарбонизации с увеличением $P_{\text{общ}}$ при $P_{\text{CO}_2} = \text{const}$

можно представить следующим образом. По условию равновесия (см. выше)

$$\Delta(\Delta G_{\text{фаз}}^T)_{\text{реакц}} + RT \ln f_{\text{CO}_2}^{P, T} + \Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв. фаз}} \cdot P_{\text{общ}} \cdot N_{\text{CO}_2} = 0, \quad (23)$$

где $f_{\text{CO}_2}^{P, T}$ вычисляется по уравнению (17), определяем температуру равновесия $T_{\text{равн}}$ реакции в предположении, что $P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2}$. Затем с учетом данных табл. 4 по уравнению (22) устанавливаем $(T - T_{\text{равн}})$. После этого находим температуру T , которая и является температурой равновесия соответствующей реакции декарбонизации при $P_{\text{общ}}$ и N_{CO_2} в условиях, когда $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}}$, а флюид представляет собой идеальную смесь.

Такой расчет не представляет собой сложности, основные затруднения возникают при выборе величины N_{CO_2} , в достаточной степени близкой к мольной доле углекислоты в условиях контактового метаморфизма. В настоящее время нет какого-либо обоснованного значения N_{CO_2} , характерного для контактово-метаморфических процессов; более того, по Агреллу (Agrell, 1965), в процессе метаморфизма в Килхоан (Арднамершан) состав флюида не оставался постоянным.

Можно считать общепризнанным, что флюид, участвующий в процессах метаморфизма, за исключением особых случаев, состоит главным образом из воды и углекислоты. Поэтому остановимся на тех особенностях, которые возникают в системе, если вместо абстрактного газа, образующего с CO_2 идеальную смесь, рассматривать флюид, состоящий из H_2O и CO_2 .

Выше приведен случай, когда флюид представлял собой идеальную смесь. Флюид, состоящий из H_2O и CO_2 , не может считаться идеальным, и влияние этой «неидеальности» на условия равновесия реакций декарбонизации можно попытаться оценить.

К сожалению, $P - V - T$ -свойства системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, несмотря на ее большую важность для петрологии, изучены недостаточно. При сравнительно низких (докритических и несколько выше) температурах бинарная система исследована достаточно полно, но имеется всего одна работа (Frank, Tödheide, 1959), посвященная непосредственному исследованию системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ до 750°C и 2000 атм . Недавно появилась еще одна статья Гринвуда (Greenwood, 1969), посвященная точному измерению сжимаемости смесей $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в интервале $0 - 500 \text{ атм}$ и $400 - 800^\circ\text{C}$. Однако данные еще не полны (отсутствует их термодинамическая обработка), поэтому воспользоваться ими не удастся. Некоторые другие работы (Walter, 1963; Greenwood, 1961; Wyllie, 1962) не дают вполне строгих данных для этой системы и относятся скорее к попыткам оценить поведение температур реакций декарбонизации при введении в карбонатные системы H_2O .

По результатам этих работ сложилось мнение, что система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

близка к идеальной, отклонения от закона Рауля носят положительный характер и температуры равновесий карбонатных реакций почти не зависят от $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при $P_{\text{CO}_2} = \text{const}$ (Greenwood, 1963; Wyllie, 1962; Walter, 1963). Основываясь на результатах экспериментальных определений сжимаемости ($z = PV/RT$) смесей H_2O и CO_2 различного состава (Frank, Tödheide, 1959), обработанных Т. Такахаши и Шрейбером (Takahashi, Schreiber, 1965), попытаемся оценить правильность существующего взгляда на свойства системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при различных P и T .

Отклонение смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ от идеальности удобно рассматривать через величину отношения $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$, где f_{CO_2} — летучесть CO_2 в смеси, а $f_{\text{CO}_2}^*$ — летучесть чистого CO_2 при тех же P и T . В случае идеальной смеси углекислоты с произвольным газом

$$f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^* = N_{\text{CO}_2},$$

где N_{CO_2} — мольная доля CO_2 в смеси.¹

Отклонение величин отношения от значения N_{CO_2} указывает на неидеальность смеси, а знак этого отклонения характеризует направление отклонения смеси от закона Рауля. Значения отношения $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$ могут быть вычислены по формуле (Takahashi, Schreiber, 1965);

$$\ln \left(\frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}_2}^* N_{\text{CO}_2}} \right) = (\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*) \ln P, \quad (24)$$

где \bar{Z}_{CO_2} — парциальная мольная сжимаемость CO_2 в смеси; $Z_{\text{CO}_2}^*$ — сжимаемость чистого CO_2 при тех же P и T .

На рис. 4 приведены две изотермы сжимаемости (500 и 700°С) для изобарического сечения 600 бар, построенные по данным Франка и Тодхейда. Сжимаемости чистых компонентов рассчитаны по таблицам их удельных объемов (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961). На рисунке видно, что если для любого состава при 500°С истинная сжимаемость смеси больше сжимаемости идеальной смеси тех же компонентов, то при 700°С она меньше. При 400 и 750°С отклонения еще более заметны. Так как значение \bar{Z}_{CO_2} графически определяется по длине отрезка, отсекаемого касательной к

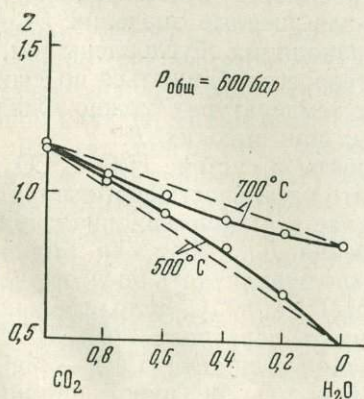


Рис. 4. Изотермы сжимаемости ($z = \frac{PV}{RT}$) для $P_{\text{общ}} = 600 \text{ бар}$, по данным Франка, Тодхейда (Frank, Tödheide, 1959)

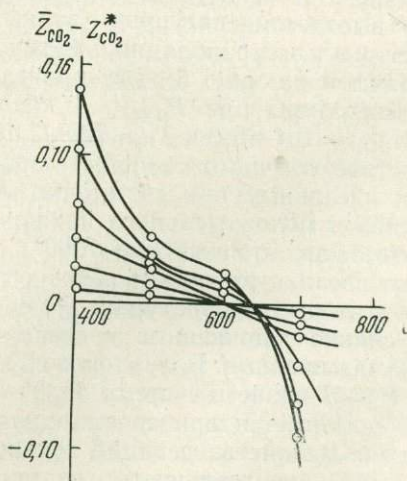


Рис. 5. Диаграмма зависимости значения функции $(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$ от температуры, по данным Такахаши и Шрайбера (Takahashi, Schreiber, 1965)

изотерме в точке данной N_{CO_2} на ординате CO_2 , то при температурах 500° и ниже будем иметь

$$(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*) > 0,$$

тогда как при температурах 700° С и выше

$$(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*) < 0.$$

Очевидно, что правая часть уравнения (24) в интервале $500\text{--}700^\circ$ С проходит через 0, а следовательно, и смесь $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ где-то в этом интервале становится идеальной, так как выполняются условия уравнения (17). Как отмечалось Такахаши и Шрейбером, значения $(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$ практически не зависят от давления и целиком определяются температурой. На рис. 5 приведена температурная зависимость разности $(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$ при различных мольных долях CO_2 во флюиде. Можно видеть, что зависимость $(\bar{Z}_{\text{CO}_2} - Z_{\text{CO}_2}^*)$ от температуры наиболее сильно проявляется для достаточно водных составов, в частности при $N_{\text{CO}_2} < 0,6$.

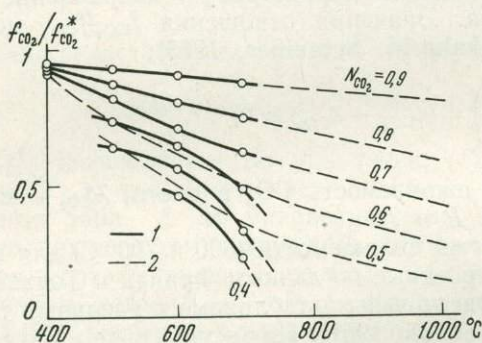


Рис. 6. Зависимость $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$ от температуры при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар

1 — по данным расчетов Такахаши и Шрайбера (Takahashi, Schreiber, 1965); 2 — принятая в расчетах экстраполяция. Пояснения в тексте

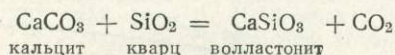
Для решения поставленной задачи о зависимости температур реакций декарбонатизации от $P_{\text{фл}}$, T и N_{CO_2} необходимо знать значения N_{CO_2} в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Уравнение (24) позволяет рассчитать величины f_{CO_2} при различных P и N_{CO_2} в интервале температур $400\text{--}700^\circ$ С. Отсутствие более высокотемпературных данных по сжимаемости смесей заставляет прибегнуть к экстраполяции, надежность которой можно проиллюстрировать диаграммой на рис. 6, где приведена зависимость отношения $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$ от температуры при $P_{\text{общ}} = 1$ кбар. Явно завышенные значения $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$ при $N_{\text{CO}_2} = 0,4\text{--}0,6$ и $T \geq 700^\circ$ С при экстраполяции обусловлены тем, что вследствие обычного свойства газовых растворов приближаться по свойствам к идеальным при достаточно высоких температурах можно ожидать перегиба и положительного наклона кривых при высоких T .

Возможно, что уже при 1000° С компоненты в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ образуют идеальную смесь; возможно также, что идеальность достигается при более высоких температурах. В первом случае экстраполяционная кривая дает сильно заниженные значения отношения $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$; во втором — слегка завышенные. Более точно об этом можно будет судить после изучения $P - V - T$ -свойств системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при $T > 750^\circ$ С. Если идеальность смеси достигается при сравнительно низких температурах ($800\text{--}1000^\circ$ С), то для большинства реакций декарбонатизации в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ неидеальность раствора $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ не имеет принципиального значения. Если же идеальность достигается при более высоких температурах и экстраполяционные кривые не сильно отличаются от истинных, то отклонение раствора от идеальности может представить большой петрологический интерес.

Примем для дальнейших расчетов диаграммы равновесия реакций в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ мольную долю CO_2 во флюиде равной

0,5. При этом, во-первых, достаточно хорошо проявляется температурная зависимость ($f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$); во-вторых, такое значение N_{CO_2} удобно для расчетов и обсуждения. По-видимому, и в процессах контактового метаморфизма флюид с $N_{\text{CO}_2} = 0,5$ нельзя считать невероятным, хотя данных для какого-либо обоснованного суждения по этому вопросу в настоящее время нет. Заметим, что такая молниеносная доля углекислоты характерна, по В. С. Соболеву, Н. Л. Добрецову и В. В. Хлестову (1966), для процессов регионального метаморфизма карбонатных пород.

Считая, что отношение $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}_2}^*$ не зависит от $P_{\text{общ}}$, а только от температуры, по диаграмме на рис. 6 определяем его значение для произвольных температур. Так, например, Гринвуд (Greenwood, 1961), исследуя равновесие реакции



показал, что при $P_{\text{общ}} = 1000$ бар и $N_{\text{CO}_2} = 0,5$ температура равновесия реакции приблизительно равна 635°C . При кривой Харкера и Таттла (Harker, Tuttle, 1956₁) для $N_{\text{CO}_2} = 1$ эта температура равновесия соответствует давлению углекислоты 500 бар, т.е. в температурном интервале $600\text{--}650^\circ\text{C}$ смесь $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ идеальна. Тот же вывод дает кривая для $N_{\text{CO}_2} = 0,5$ на рис. 6.

Качественный анализ диаграммы на рис. 6 позволяет сделать некоторые интересные выводы. Рассмотрим произвольную реакцию декарбонатизации вида: $A + B = C + D + \text{CO}_2$ (A, B, C, D — твердые фазы). Реакция находится в равновесии при некоторых T и $P_{\text{фл}}$, причем флюид составлен из CO_2 ($N_{\text{CO}_2} = 0,5$) и газа, инертного к реакции и образующего с CO_2 идеальную смесь. Теперь заменим инертный газ на H_2O . Тогда, если температура равновесия была ниже 600°C , реакция сдвинется вправо, если выше 700°C — влево, при некоторой температуре равновесия, лежащей в интервале $600\text{--}700^\circ\text{C}$ (по рис. 6 — около 635°C), — останется в равновесии (этим объясняются данные Гринвуда об идеальности смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$).

Строго количественно (не прибегая к экстраполированным значениям) это можно показать на следующем примере. Допустим, что $T_{\text{равн}} = 700^\circ\text{C}$ при $P_{\text{фл}} = 600$ бар ($f_{\text{CO}_2}^* = 731$ бар) и $N_{\text{CO}_2} = 0,5$ (смесь идеальна). Та же температура равновесия реакции будет иметь место при замене инертного газа на H_2O при $P_{\text{фл}} \approx 800$ бар ($f_{\text{CO}_2}^* \approx 1037$ бар).

На основании данных диаграммы на рис. 6 можно рассчитать положение кривых равновесия реакции декарбонатизации в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, исходя из диаграммы состояния на рис. 2, которая относится к случаю $N_{\text{CO}_2} = 1$, $N_{\text{H}_2\text{O}} = 0$. Приведенное обсуждение дает достаточное основание для оценки степени точности используемых величин, поэтому полученная диаграмма может рассматриваться лишь как тенденция изменения кривых при $P_{\text{фл}} \neq P_{\text{CO}_2}$.

Расчет диаграммы проводили для $N_{\text{CO}_2} = N_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ следующим образом. По данным диаграммы на рис. 2 для кривых декарбонатизации вычисляли для нескольких P_{CO_2} и $T_{\text{равн}}$ значения функции $\ln f_{\text{CO}_2}$ и по этим значениям строили кривые в координатах $T, ^\circ\text{C} - \ln f_{\text{CO}_2}$. Каждой точке этой кривой соответствует одна точка на кривой равновесия в координатах $P_{\text{CO}_2} - T$, причем пересчет от P_{CO_2} к f_{CO_2} проводят по данным Мачжумдара и Роя (Majumdar, Roy, 1956). Затем на тот же график наносят линии зависимости $\ln f_{\text{CO}_2}$ от T для $P_{\text{фл}}$, равных 500, 600, 800, 1000 и 1400 бар (все расчеты для простоты пользования таблицами проводили со значениями давления, в бар, но диаграмма строилась в атм), при $N_{\text{CO}_2} = 0,5$. Величину f_{CO_2} для этих линий (линии прямые, поскольку $\left(\frac{\partial \ln f_{\text{CO}_2}}{\partial T}\right)_{P_{\text{фл}}, N_{\text{CO}_2}} \approx \text{const}$) вычисляли через $f_{\text{CO}_2}^*$ и кривую для $N_{\text{CO}_2} = 0,5$ на рис. 6. Точки пересечения кривых равновесных $T, ^\circ\text{C}$ и $\ln f_{\text{CO}_2}$ с прямыми линиями характеризуются равными летучестями углекислоты в чистой без-

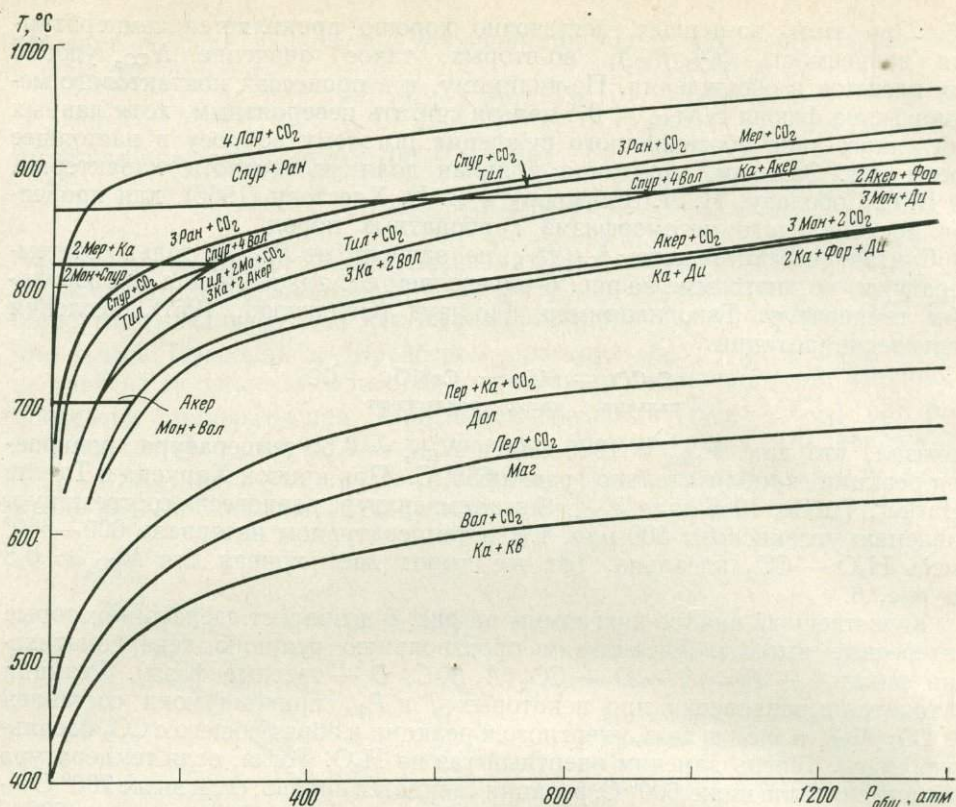


Рис. 7. P_{CO_2} — T -диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - (\text{H}_2\text{O})$ для $N_{\text{CO}_2} = N_{\text{H}_2\text{O}} \geq 0,5$ с учетом неидеальности свойств растворов в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

водной системе при T и P_{CO_2} и в смеси с водой ($N_{\text{CO}_2} = 0,5$) при T и $P_{\text{фл}}$. Если в первом приближении $\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв.фаз}} = 0$, то уравнением равновесия будет:

$$\Delta(\Delta G_{\text{фаз}}^T)_{\text{реакц}} + RT \ln f_{\text{CO}_2}^P = 0.$$

Поскольку летучесть чистой углекислоты при P_{CO_2} и T равна f_{CO_2} в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при T и $P_{\text{фл}}$, то температура точки пересечения и будет температурой равновесия для данных $P_{\text{фл}}$. Затем по уравнению (22) вычисляется положение температуры равновесия с учетом изменения объема твердых фаз в результате реакции.

Полученные температуры равновесия нанесены на диаграмму (рис. 7), причем масштаб по оси давлений уменьшен вдвое по сравнению с масштабом на рис. 2 для $N_{\text{CO}_2} = 1$. Очевидно, что если бы смесь $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ была идеальной и $\Delta V_{\text{реакц}}^{\text{тв.фаз}} = 0$, диаграммы на рис. 7 и 2 были тождественны. Однако кривые равновесия реакций декарбонатизации в области средних и высоких давлений сильно смещаются в область более низких температур, и это смещение (для принятой экстраполяции на рис. 6) достигает 80—100° С и даже более. Отмеченный эффект показывает, что температуры реакций декарбонатизации в природных условиях при одинаковых значениях P_{CO_2} , возможно, существенно ниже, чем получаемые по данным изучения синтетических систем под давлением чистой углекислоты. Последние могут служить лишь верхним температурным пределом для этой реакции, по видимому, в природе не реализующимся.

В заключение отметим, что поскольку сделанные выводы представляют большой петрологический интерес, данные Франка и Тодхейда (Frank,

Tödheida, 1959) требуют проверки в отношении их точности; необходимо расширение исследований системы $H_2O - CO_2$ в надкритической области в сторону более высоких T и P .

Экспериментальное подтверждение обнаруженного эффекта снижения температур реакций декарбонизации вследствие неидеальности системы $H_2O - CO_2$ позволяет заметно приблизить лабораторные исследования к действительным природным условиям и с достаточной степенью надежности оценить последние.

ЛИТЕРАТУРА

- Добрецов Н. Л. Значение парциального давления H_2O и CO_2 в метаморфических системах.— Докл. АН СССР, 1966, 166, № 6.
- Жариков В. А., Шмулович К. И. Экспериментальные исследования системы $CaO-SiO_2-CO_2$ при $T = 800-1100^\circ C$ и $P_{CO_2} = 50+500 \text{ кг/см}^2$.— Докл. АН СССР, 1969, 188, № 6.
- Жариков В. А., Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе $CaO-SiO_2-CO_2$.— Геохимия, 1969, № 9.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Труды ИГН, петр. серия, 1940, вып. 12, № 5.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Остапенко Г. Т. Некоторые результаты изучения диссоциации гипса под давлением и их возможное значение для петрологии.— Геохимия, 1966, № 8.
- Остапенко Г. Т. Исследование дегидратации и декарбонизации в условиях, отвечающих процессам метаморфизма. ГЕОХИ АН СССР, 1967.
- Реввердатто В. В. Парагенетический анализ карбонатных пород спуррит-мервинитовой фации.— Геол. и геофиз., 1965, № 2.
- Соболев В. С. Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии.— Геол. и геофиз., 1964, № 1.
- 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.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации, ИЛ, 1962.
- Шмулович К. И. О стабильности мервинита в системе $CaO-MgO-SiO_2$.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 5.
- Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$. ИГЕМ АН СССР, 1969.
- Agrell S. O. Polythermal metamorphism of limestone at Kilchoan, Ardnamurchan.— Mineral. Mag., 1965, 34 (Tilley vol.).
- Barnes H. L., Ernst W. G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids: the system $MgO-H_2O-NaOH$.— Amer. J. Sci., 1963, 261, № 2.
- Frank E. U., Tödheide K. Thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis sur $750^\circ C$ und 2000 Atm.— Z. phys. Chem., 1959, 22, № 3/4.
- Greenwood H. J. The system $NaAlSi_3O_8-H_2O-Ar$. Total pressure and water pressure in metamorphism.— J. Geophys. 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° and $800^\circ C$.— Amer. J. Sci., 1969, 267-A.
- Harker R. I., Tuttle O. F. Studies in the system $CaO-MgO-CO_2$. Pt 1. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite.— Amer. J. Sci., 1955, 253, № 4.
- Harker R. I., Tuttle O. F. Experimental data on the $P_{CO_2}-T$ curve for the reaction: calcite + quartz-vollastonite + carbon dioxide.— Amer. J. Sci., 1956, 254, № 4.
- Harker R. I., Tuttle O. F. The lower limit of stability of akermanite ($Ca_2MgSi_2O_7$).— Amer. J. Sci., 1956, 254, № 8.
- Kushiro I., Yoder H. S. jr. Breakdown of monticellite and akermanite at high pressures.— Annual Rept. Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book 63, 1964.
- Majumdar A. J., Roy R. Fugacities and free energies of CO_2 at high pressures and temperatures.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, № 5/6.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, $15^\circ K$ ($25^\circ C$) and one atmosphere 1,013 bars) pressure and at high temperature.— Bull. Geol. Surv. America, 1968, № 1259.
- Takahashi T., Schreiber E. Disscation.— В кн. «Труды Конференции по проблемам постмагматического рудообразования». Т. II. Прага, 1965.
- Thompson J. B. The thermodynamic basis for the mineral facies concept.— Amer. J. Sci., 1955, 253, № 2.
- Walter L. S. Data on the fugacity of CO_2 in mixtures of CO_2 and H_2O .— Amer. J. Sci., 1963, 261, № 2.
- Walter L. S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series, III: $P-T$ univariant equilibrium of the reaction: spurrit + monticellite = merwinite + calcite and analysis of assemblages found of Crestmore, California.— Amer. J. Sci., 1965, 263, № 1.
- Wyllie P. I. The effect of «impure» pore fluids on metamorphic dissociation reactions.— Mineral. Mag., 1962, 33, № 256.

**СУЛЬФИДЫ СИСТЕМЫ $Zn - Fe - S$
В РАВНОВЕСИИ С РАСТВОРАМИ ХЛОРИДОВ
ПРИ $600^{\circ}C$ и 1000 кг/см^2**

Система $Zn - Fe - S$ — одна из наиболее хорошо изученных тройных сульфидных систем. Интерес к ней обусловлен широким распространением в природных объектах сфалерита, пирротина, пирита и др. и возможным использованием некоторых фаз в качестве геологических термометров. Это оправдано отчетливой принадлежностью пирротиновых руд и сильно железистых сфалеритов к высокотемпературным гидротермальным образованиям. Чем выше содержание железа в сфалерите, тем выше по всем прочим признакам была температура образования руд. Это считалось аксиомой, особенно после экспериментальных исследований Куллеруда (Kullerud, 1953), выводы которого оказались, однако, ошибочными. Исследования, позволившие это установить, дали интересные результаты.

Наиболее полно твердофазные отношения в системе изучены недавно Бартоном и Тулмином (Barton, Toulmin, 1966) в «сухих» условиях, при небольших давлениях, где твердые фазы находятся в равновесии с газовой фазой. Данные этих авторов охватывают интервал температур $580-850^{\circ}C$, они весьма полны и надежны. При более низких температурах скорости реакций резко замедляются, что делает эксперимент в «сухой» системе практически невыполнимым. По их словам, «...при $850^{\circ}C$ за два или три дня равновесие достигалось в такой же степени, в какой при $580^{\circ}C$ оно достигалось за год или два» (Burton, Toulmin, 1966). Это заставляло искать другие пути исследования области температур ниже $600^{\circ}C$, наиболее интересной с точки зрения гидротермального минералообразования. В последние годы было сделано несколько таких попыток, однако результаты настолько сильно расходятся между собой, что данные по твердофазным отношениям в системе $Zn - Fe - S$ ниже $600^{\circ}C$ требуют пересмотра. Так, например, сфалерит, находящийся в равновесии с пиритом и пирротинном при $450^{\circ}C$, содержит в соответствии с экстраполяцией Бартона и Тулмина (Barton, Toulmin, 1966), примерно 18 мол. % FeS, по результатам исследований Бурмана (Voogman, 1967), выполненных при атмосферном давлении в расплавах $KCl - LiCl$, — 20,8 мол. % FeS. Л. В. Чернышев, В. Н. Анфилогов (1967) для этих же условий приводят 24 мол. % FeS для сфалеритов, полученных методом транспортной реакции в растворах хлорида аммония в условиях температурного градиента, а А. А. Годовиков и А. Б. Птицын (1966) для ассоциации сфалерит + пирит при том же методе исследований — 32 мол. % FeS. (Все величины приведены к 1000 кг/см^2 , в соответствии с зависимостью, найденной Бартоном и Тулмином). Разброс величин, таким образом, очень велик, а различный температурный ход линии этого равновесия свидетельствует о том, что результаты приведенных исследований противоречивы. Между тем при $600^{\circ}C$ данные перечисленных авторов, за исключением А. А. Годовикова и А. Б. Птицына (1966), совпадают вполне удовлетворительно.

С наибольшей скоростью реакция должна была бы протекать, естественно, в условиях транспортного режима (Чернышев, Анфилогов, 1967). Метод удобен еще и тем, что можно получать фазы в больших количествах и в виде достаточно больших кристаллов, а также изучать условия, моделирующие природный процесс сульфидного гидротермального минералообразования. С этой точки зрения метод, примененный Бурманом (Voogman, 1967), мало интересен. Однако при использовании метода транспортной реакции в водных растворах трудно установить достижение равновесия, из чего следует возможность грубых ошибок. Наглядной иллюстрацией этого служат совершенно различные результаты опытов Л. В. Чернышева и

В. Н. Анфилогова (1967) и А. А. Годовикова и А. Б. Птицына (1966), выполненных одним методом и в одинаковых растворах.

Нами принят метод изотермической реакции в малом объеме в растворах хлоридов. Для оценки возможностей метода и его проверки естественно была исследована хорошо изученная не одним методом изотерма 600°C . Методика эксперимента и его результаты при 600°C приводятся ниже.

Методика эксперимента. Опыты проводили в герметично заваренных золотых ампулах объемом 0,76 и 1,84 см³, которые помещали или в экзоклав конструкции Ф. В. Сыромятникова, или в автоклав объемом 5—6 см³. В первом случае давление измеряли манометром Бурдона с точностью ± 10 кг/см², во втором — определяли по коэффициенту заполнения в соответствии с *PVT*-соотношениями воды. Нагрев проводили в печах сопротивления, градиент температур вдоль ампулы не превышал 3—5 $^{\circ}\text{C}$. Длительность опытов изменялась от 12 до 930 час. По окончании опыта проводили закалку в воде. В качестве исходных материалов использовали ZnS, полученный гидротермальной перекристаллизацией ZnS·*n*H₂O (для люминофоров); аморфный ZnS, осажденный сероводородом из раствора хлористого цинка (последний готовили растворением элементарного цинка в HCl); FeS, полученный из элементов сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах; FeS₂, приготовленный методом транспортной реакции в растворах NH₄Cl из элементов; железо (восстановленное или карбонильное, особо чистое) и сера марки ОСЧ. Реакция проводилась в растворах 1M NH₄Cl (pH 5,3) и 2M NaCl (pH 5,2). В отдельных случаях в раствор вводили серу в виде SO₄²⁻ добавлением (NH₄)₂SO₄ или Na₂SO₄, концентрация которых изменялась от 0,005 до 0,5 M. Непосредственно после закалки в большинстве опытов контролировали величину pH. В шести случаях определяли содержание в растворе после опыта металлов и серы. Все операции по зарядке ампул, а также отбор раствора для анализа на металлы и серу проводили в атмосфере аргона. Растворы и исходные твердые материалы предварительно освобождали от кислорода продувкой и выдержкой в аргоне. Присутствие кислорода в атмосфере контролировали раствором медноаммиачного комплекса одновалентной меди.

Аналитические методы. Состав сфалерита определяли по изменению параметра его решетки a_0 в соответствии с полученной ранее зависимостью (Сорокин и др., 1968), несколько уточненной позднее: $a_0 = 5,4090 + 0,000394 \cdot X \text{ \AA}$, где X — содержание FeS (в мол.%) в сфалерите. Измерения проводили на дифрактометре ДРОН-1 со специальной кюветой при $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Термостатирование осуществляли в пенопластовой камере с окнами из милара. Вес образца 0,04—0,05 г. Применялось CoK $_{\alpha}$ -излучение с Fe-фильтром. Скорость вращения счетчика 1/8 град/мин. Рефлекс (531) образца сфалерита сравнивали с (531) эталона ZnS с $a_0 = 5,4090 \text{ \AA}$. Часть определений проведена на образцах, где в качестве внутреннего стандарта использовали CaF₂ с $a_0 = 5,4636 \text{ \AA}$. Рефлекс (531) образца сравнивали с рефлексом (531) CaF₂. Эти измерения проводили без термостатирования. Углы рассчитывали по центру тяжести пика или по полуширине пиков α_1 и α_2 . Ошибка определения параметра $\pm 0,0006 \text{ \AA}$.

Состав пирротина определяли в том же образце по методу Р. Арнольда (1966) с ошибкой $\pm 0,13$ ат. % железа. Рефлекс (102) пирротина сравнивали с рефлексом (101) кварца или (220) CaF₂, применявшихся в качестве эталонов.

Состав некоторых образцов сфалеритов определяли на рентгеновском микроанализаторе «Сатеса». Результаты определений хорошо согласуются с данными параллельных определений на основании измерения a_0 , укладываясь в тот же предел ошибок.

Fe²⁺ в растворах определяли калориметрически с α -дипиридиллом, Fe_{общ} и Zn — объемным, серу — весовым методом (аналитик Н. Р. Гаспарянц).

Время установления равновесия. На рис. 1 показано изменение состава основных твердых фаз системы сфалерита и пирротина в зависимости от

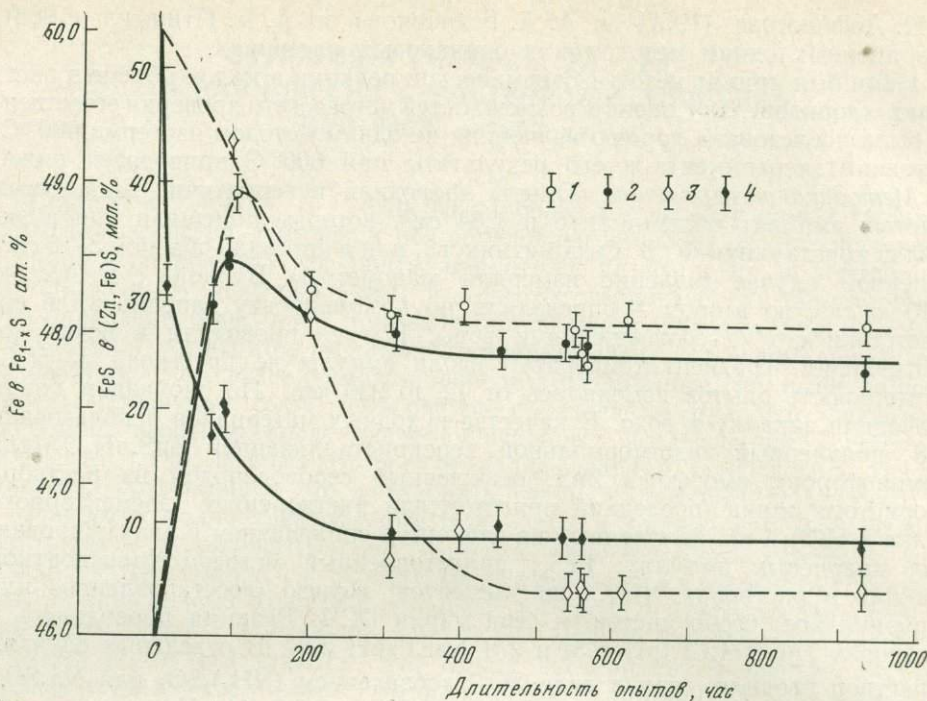


Рис. 1. Изменение состава пирротина и сфалерита в зависимости от времени опыта

$T = 600^\circ \text{C}$; $P = 1000 \text{ кг/см}^2$; $\text{ZnS} : \text{FeS} = 2,6 - 2,75$ (по весу) в исходной навеске. 1 — состав сфалерита в растворах NaCl (пунктир); 2 — состав сфалерита в растворах NH_4Cl (сплошная линия); 3 — состав пирротина в растворах NaCl (пунктир); 4 — состав пирротина в растворах NH_4Cl (сплошная линия)

времени опыта для двух разных растворов: 2M NaCl и $1\text{M NH}_4\text{Cl}$ и для тех серий опытов, в которых соотношения компонентов ZnS и FeS примерно одинаковы, а другие отсутствуют. Здесь же нанесены некоторые опыты с добавками SO_4^{2-} небольшой концентрации, не оказывающими заметное действие на ход реакции, а также один опыт (№ А-73) большой длительности, где в качестве компонентов использованы ZnS , Fe и S (см. таблицу). Как можно видеть на графике, состав фаз стабилизируется в растворах NH_4Cl после выдержки в течение $350-400$ час, однако в растворах NaCl этого, по-видимому, недостаточно, и время установления равновесия можно оценивать в $450-500$ час. Весьма характерен ход кривой изменения состава сфалерита, проходящей через максимум при $100-150$ час. По кривым изменения состава пирротина подобное явление не обнаруживается. Состав сфалерита меняется от троилита, плавно приближаясь к некоторому равновесному минимуму. Пирротин изменяется медленнее, и, видимо, он определяет время установления равновесия в системе. Экстремум на кривой изменения состава сфалерита, вероятно, объясняется большей по сравнению с пирротинном скоростью изменения его состава, в результате чего сфалерит приходит в равновесие с промежуточными неравновесными составами сульфида железа. Следовательно, замена в составе исходной навески сульфида железа на элементарную серу и железо может увеличить скорость реакции.

Фазовые отношения¹ в системе при 600°C . В твердых продуктах реакций установлены сфалерит, гексагональный пирротин, пирит и магнетит. С ф а л е р и т кристаллизуется в виде тетраэдров, часто уплощенных,

¹ Все данные по фазовым взаимоотношениям приводятся по результатам опытов, длительность которых превышает 300 час для растворов NH_4Cl и 400 час для растворов NaCl .

Результаты опытов

№ опыта	Состав шихты					Раствор	Раствор SO_4^{2-}	Время, час	pH после закалки	Состав сфалерита, мол. % FeS	Состав пирротина, ат. % Fe	Твердая фаза
	Zn	FeS	Fe	S	FeS ₂							
A-10	0,025	0,065	—	—	—	NH ₄ Cl	—	12	—	—	48,32	Сфалерит + пирротин
A-11	0,025	0,065	—	—	—	NH ₄ Cl	0,005M	88	—	33,4	47,47	То же
A-12	0,025	0,065	—	—	—	NHCl	0,010M	88	—	32,4	47,52	" "
A-13	0,025	0,065	—	—	—	NaCl	—	94	—	39,0	49,28	" "
A-23	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	—	200	—	30,6	48,12	" "
A-24	0,020	0,055	—	—	—	NH ₄ Cl	0,5M	622	1,37	18,4	46,36	Сфалерит + пирротин + пирит
A-28	0,020	0,055	—	0,020	—	NH ₄ Cl	—	622	1,36	19,0	—	Сфалерит + пирит
A-29	0,020	0,055	—	0,020	—	NaCl	—	617	1,4	19,2	—	То же
A-30	0,020	0,055	—	—	—	NH ₄ Cl	0,010M	617	6,65	28,8	46,94	Сфалерит + пирротин
A-31	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	0,010M	617	3,5	28,4	46,45	То же
A-33	0,040	0,065	—	—	—	NH ₄ Cl	0,005M	401	6,9	29,8	47,05	" "
A-35	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	—	401	4,75	29,4	46,7	Сфалерит + пирротин + магнетит
A-36	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	0,5M	622	3,38	27,6	46,43	Сфалерит + пирротин
A-37	0,025	0,065	—	—	—	NaCl	—	544	—	27,6	46,30	То же
A-38	0,025	0,065	—	—	—	NH ₄ Cl	—	449	—	25,4	46,73	" "
A-41	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	—	561	2,0	25,4	46,34	Сфалерит + пирротин + магнетит
A-43	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	—	307	3,19	28,4	46,50	То же
A-44	0,020	0,055	—	—	—	NH ₄ Cl	—	307	6,45	26,8	46,69	Сфалерит + пирротин
A-46	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	—	70	7,08	29,0	47,33	То же
A-54	0,035	0,065	—	0,035	—	NaCl	—	561	—	19,6	—	Сфалерит + пирит + пирротин
A-55	0,035	0,065	—	0,035	—	NH ₄ Al	—	536	—	18,8	—	То же
A-64	0,020	0,055	—	0,015	—	NaCl	—	561	1,63	16,8	46,32	" "
A-65	0,020	0,055	—	0,015	—	NH ₄ Cl	—	561	1,23	17,2	46,33	Сфалерит + пирит + пирротин
A-66	0,020	0,055	—	—	—	NaCl	—	561	1,67	24,4	46,33	Сфалерит + пирротин + магнетит
A-67	0,020	0,055	—	—	—	NH ₄ Cl	—	561	6,29	26,0	46,66	Сфалерит + пирротин
A-73	0,025	—	0,015	—	—	NH ₄ Cl	—	930	3,5	23,8	46,60	Сфалерит + пирротин + магнетит
A-76Б	0,025	0,065	—	—	—	Na Cl	—	930	—	28,2	46,32	Сфалерит + пирротин + магнетит
буфер	—	—	0,200	—	—	—	—	—	—	—	—	магнетит
A-83	0,020	0,025	—	0,015	—	NaCl	—	330	1,35	11,8	—	Сфалерит + пирит
A-84	0,0250	—	—	—	0,0350	NH ₄ Cl	—	330	1,1	19,0	—	Сфалерит + пирит + пирротин
A-85	0,025	—	0,005	—	0,0300	NH ₄ Cl	—	330	1,2	17,8	46,05	То же
A-86	0,025	—	0,007	—	0,028	NH ₄ Cl	—	330	—	19,4	45,83	Сфалерит + пирротин + магнетит
A-87	0,025	—	0,010	—	0,025	NH ₄ Cl	—	330	—	28,1	46,85	Сфалерит + пирротин

размером 0,03—0,5 мм. Для растворов Na_4Cl характерны более крупные кристаллы по сравнению с растворами NaCl . Цвет сфалерита меняется от светло-желтого, почти бесцветного до черного в зависимости от содержания железа. Содержание FeS колеблется от 11,8 мол. % в сфалерите, находящемся в равновесии с пиритом, до 29,4 мол. % в сфалерите, находящемся в равновесии с пирротином. Пирротин кристаллизуется в виде гексагональных толстых табличек, реже коротких призм размером 0,2—0,5 мм. Как и для сфалерита, размер кристаллов в растворах NaCl меньше, чем в растворах NH_4Cl . Состав изменяется в пределах 46,05—47,05 ат. % Fe . Пиррит образует кубоктаэды, обычно с преобладанием граней куба, изредка граней октаэдра; размер кристаллов 0,1—0,9 мм. Магнетит встречается в виде мелких октаэдров, чаще в тех случаях, когда применялся раствор NaCl .

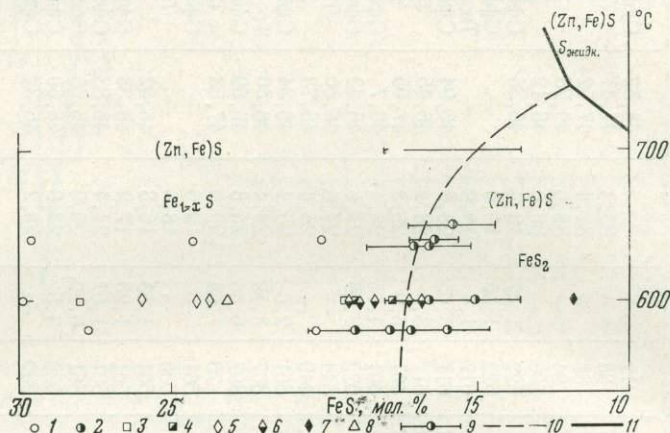


Рис. 2. Состав сфалерита в равновесии с другими фазами системы $\text{Zn}-\text{Fe}-\text{S}$

$P = 1000 \text{ кг/см}^2$; линии фазовых равновесий по Бартону и Тулмину (Barton, Toulmin, 1966). 1, 2 — данные Бартона и Тулмина: 1 — сфалерит + пирротин, 2 — сфалерит + пирротин + пирит; 3—8 — результаты данного исследования: 3, 4 — опыты, где превращению подвергался пиррит (3 — сфалерит + пирротин, 4 — сфалерит + пирротин + пирит); 5—7 — опыты, где превращению подвергался пирротин (5 — сфалерит + пирротин, 6 — сфалерит + пирротин + пирит, 7 — сфалерит + пирит); 8 — опыты с исходными $\text{ZnS} + \text{Fe} + \text{S}$ (сфалерит + пирротин); 9 — пределы ошибок измерений в опытах Бартона и Тулмина; 10 — линия равновесия сфалерит + пирротин + пирит; 11 — прочие фазовые границы

Равновесие сфалерит + пирротин + пирит. Состав сфалерита в равновесии с пирротинном и пиритом определяли двумя способами: в первом случае в качестве исходного материала брали FeS ; во втором превращению подвергался FeS_2 , т. е. равновесие пирротин + пирит определялось с двух сторон. Результаты опытов обеих серий одинаковые в пределах ошибок измерений. На рис. 2 представлена изобарическая диаграмма составов сфалерита в равновесии с другими фазами системы $\text{Zn}-\text{Fe}-\text{S}$, т. е. диаграмма фазовых отношений в системе $\text{ZnS}-\text{FeS}-\text{S}$ в проекции на плоскость $\text{FeS}-\text{ZnS}$. Линии фазовых границ приведены по П. Бартону и П. Тулмину. Для наглядности помещены также ближайшие к нашим результаты из отдельных определений с пределами ошибок измерений. Можно видеть, что данные находятся в хорошем соответствии. Сфалерит в равновесии одновременно с пиритом и пирротинном содержит $18,0 \pm \pm 1,5$ мол. % FeS . Состав пирротина в равновесии с пиритом по нашим данным — $46,22 \pm 15$ ат. % железа, что близко также к цифрам Р. Арнольда (1966) для сухой системы.

Распределение железа между сфалеритом и пирротинном. На рис. 3 показан характер распределения железа между двумя фазами переменного состава системы — пирротинном и сфалеритом в сравнении с результатами Бартона и Тулмина (Barton, Toulmin, 1966), для температур 580—600 и 850° С. Наши данные для 600° С, как следует из графика, в пределах изученных

составов охватывают весь температурный диапазон по данным Бартона и Тулмина, причем отчетливо выделяются две кривые распределения: для растворов NH_4Cl и для растворов NaCl . В двухфазовой области сфалерит + пирротин при одинаковом составе сфалерита пирротин содержит примерно на 0,4 ат. % Fe меньше для растворов NaCl , чем для растворов NH_4Cl .

Содержания металлов и серы в растворах, находящихся в равновесии с твердыми фазами. Применяемые нами в качестве реакционных сред растворы, особенно NaCl , могут рассматриваться как моделирующие среду природного сульфидного минералообразования. Экспериментальные данные по растворимости ZnS или FeS в этих растворах при 600°C отсутствуют. Поэтому было интересно оценить концентрации металлов и серы в растворах над твердыми фазами в наших опытах. Раствор для анализа отбирали из ампулы после закалки, когда равновесие в системе резко нарушалось, часть

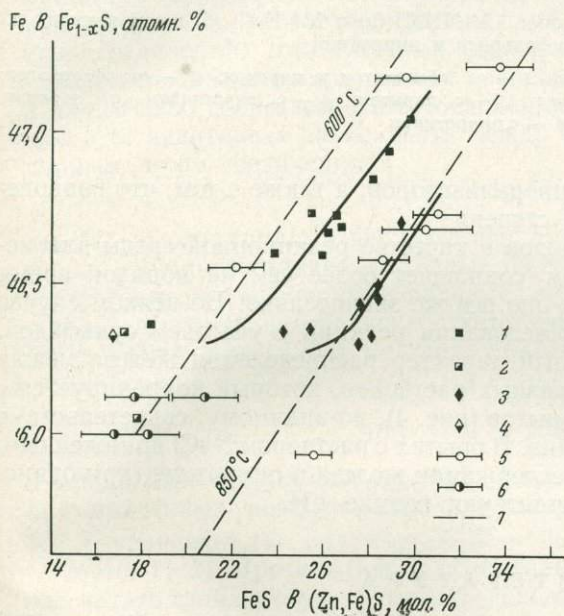


Рис. 3. Распределение железа между пирротиниом и пиритом

1—4 — наши данные; 1, 2 — в растворах NH_4Cl (1 — сфалерит + пирротин, 2 — сфалерит + пирротин + пирит), 3, 4 — в растворах NaCl (3 — сфалерит + пирротин, 4 — сфалерит + пирротин + пирит); 5, 6 — опыты Бартона и Тулмина (Barton, Toulmin, 1966) с пределами ошибок измерений (5 — сфалерит + пирротин, 6 — сфалерит + пирротин + пирит); 7 — изотермические кривые распределения железа между пирротиниом и сфалеритом, по Бартону и Тулмину

материала выпадала в осадок, который невозможно было собрать, не рискуя захватить твердые фазы, часть серы удалялась в виде H_2S . Поэтому полученные цифры можно рассматривать только как ориентировочные, к тому же минимальные. Пробоотбор осуществляли в опытах, где и в исходном материале, и в конечных продуктах металлы присутствовали только в сульфидной форме. Для растворов NH_4Cl в двухфазовой области сфалерит + пирротин определены следующие содержания основных компонентов (в г/л): Zn 6,36, Fe 7,54, S 19,5, а для равновесия сфалерит + пирит: Zn 5,02, Fe 11,0. Для растворов NaCl в первом случае содержания оказываются следующими (в г/л): Zn 4,6, Fe 3,45, во втором — Zn 4,06, Fe 8,7, S 16,9. Таким образом, содержания металлов в растворе, являющиеся следствием растворимости сульфидов в нем, оказываются достаточно высокими. Если иметь в виду, что цифры эти, вероятно, занижены, то большие транспортные возможности хлоридных растворов в отношении сульфидов цинка и железа вряд ли могут вызывать сомнение.

Обсуждение результатов и выводы. Сравнение наших результатов с результатами исследований системы Zn — Fe — S в «сухих» условиях обнаруживает хорошее совпадение данных, касающихся положения равновесий пирит + пирротин и сфалерит + пирит + пирротин. Это, вероятно, свидетельствует о том, что такие равновесия, насколько позволяет судить точность измерений, сохраняют свое положение и в случае усложнения

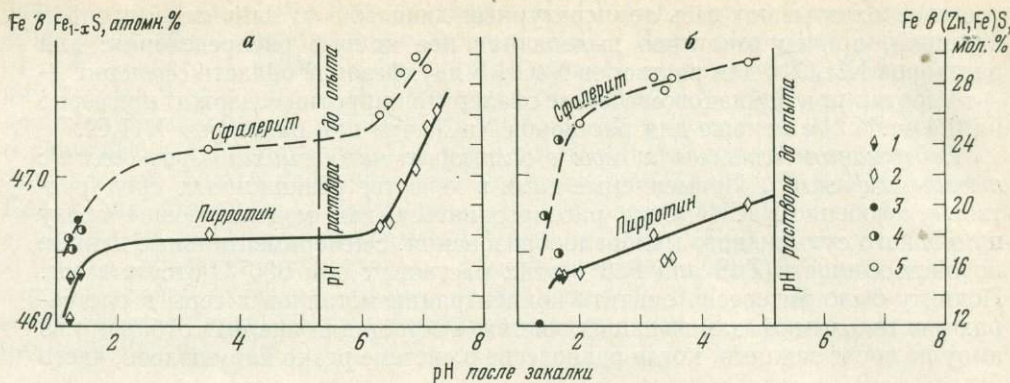


Рис. 4. Зависимость между рН растворов 1М NH_4Cl (а) и 2М NaCl (б) после закалки и составами сфалерита и пирротина

1, 2 — составы пирротина в ассоциации: 1 — со сфалеритом и пиритом, 2 — со сфалеритом; 3—5 — составы сфалерита в ассоциации: 3 — с пирротитом, 4 — с пирротитом и пиритом 5 — с пирротитом

системы при введении воды и минерализаторов, а также о том, что равновесие достигалось в достаточной степени.

Применение растворов хлоридов в качестве реакционной среды для исследования сульфидных систем сокращает более чем на порядок время установления равновесия, хотя оно все же значительно. Во всяком случае это расширяет возможности исследования реакций с участием сульфидов.

Интересно отметить различный характер распределения железа между пирротитом и сфалеритом для разных растворов, который коррелируется с резко отличными их рН после опытов (рис. 4), по-видимому, свидетельствуя о том, что эта разница не случайна. В опытах с раствором NaCl пониженным, относительно опытов с NH_4Cl , содержания железа в пирротине (при одинаковом составе сфалерита) соответствуют низкие рН.

ЛИТЕРАТУРА

- Арнольд Р. Равновесные отношения между пирротитом и пиритом при температурах от 325 до 745° С.— В кн. «Проблемы эндогенных месторождений». Вып. 3. Изд-во «Мир». 1966.
- Годовиков А. А., Птицын А. Б. Вхождение железа в сфалерит при гидротермальной перекристаллизации.— Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
- Сорокин В. И., Груздев В. С., Шорыгин В. А. Изменение параметра a_0 сфалерита, полученного в гидротермальных условиях в зависимости от содержания в нем железа.— В кн. «Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968.
- Чернышев Л. В., Анфилов В. Н. Экспериментальные данные о составе сфалерита в ассоциации с пирротитом и пиритом при температурах 350—500° С.— Докл. АН СССР, 1967, 176, № 4.
- Barton P. B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe—Zn—S system.— Econ. Geol., 1966, 61, № 5.
- Boorman R. S. Subsolidus studies in the ZnS—FeS—FeS₂ system.— Econ. Geol., 62, № 5.
- Kullerud G. The FeS—ZnS system; a geological thermometer.— Norsk. geol. tidsskr., 1953, 32, № 2—4.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАГОНИТА

Важные, с точки зрения петрологии, реакции¹ $Prz = Ab + Kor + H_2O$, $Prz + Kc = Ab + Al_2SiO_5 + H_2O$ и др. невозможно рассчитать из-за отсутствия экспериментальных данных по термодинамике парагонита $NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$. Нами сделана попытка расчетным путем определить термодинамические константы этого минерала: S_{298}° , $C_{p_{298}}$, $C_p = a + bT - cT^{-2}$, ΔZ_{298}° .

Энтропия S_{298}° . В настоящее время нет строго теоретического расчета энтропии твердых соединений. Применяемые методы расчета энтропии по Дебаевским функциям, на основании характеристической температуры, и по функциям термодинамической вероятности, на основании статистик Больцмана, Бозе и др., удовлетворительны лишь для очень небольшого числа простых соединений. Для сложных соединений, каким является парагонит, удобно использовать эмпирически найденные зависимости между энтропией и каким-либо свойством этого соединения. Так, по Р. Веннеру (1950), существует аддитивная зависимость между стандартной энтропией и молекулярным весом соединения:

$$S = A \lg M + B, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес соединения, A и B — эмпирические константы для группы соединений, сходных по составу и структуре. Однотипными с парагонитом соединениями являются мусковит и каолинит, для которых стандартные энтропии равны соответственно 69,0 и 48,5 э.е. (King, Weller, 1961; Weller, King, 1963). Составив уравнения для мусковита и каолинита:

$$69,0 = A \lg 398 + B,$$

$$48,5 = A \lg 258 + B$$

и решив полученную систему, найдем: $A = 108,9$, $B = -214,4$. Подставляя найденные коэффициенты и молекулярный вес парагонита, равный 382, в уравнение (1), получим: $S_{298}^{0Prz} = 66,8$ э. е.

Метод Н. Н. Дрозина (1961), основанный на принципе Бертелло, позволяет рассчитать стандартную энтропию, исходя из известной энтропии однотипного соединения, причем соединения должны различаться элементами в пределах одной подгруппы периодической системы. Такими соединениями являются парагонит и мусковит. Для реакции $Prz + K = Mc + Na$ энтропия парагонита будет определяться из соотношения

$$S_{298}^{Prz} + S_{298}^K = S_{298}^{Mc} + S_{298}^{Na}, \quad (2)$$

откуда, подставив значения стандартных энтропий мусковита, калия и натрия, найдем $S_{298}^{Prz} = 66,04$ э. е.

Существует аддитивная зависимость между стандартной энтропией и стандартной теплоемкостью соединения (Карапетьянц, 1954):

$$S_{298} = A + B(C_{p_{298}}). \quad (3)$$

Аналогично предыдущему, решая систему уравнений, составленных для мусковита и каолинита:

$$69,0 = A + B76,8,$$

$$48,5 = A + B58,62,$$

находим $A = -17,554$, $B = 1,127$. Подставляя найденные коэффициенты и значение стандартной теплоемкости парагонита, равное 76,0 (см. ниже

¹ Здесь и далее следующие обозначения минералов: Prz — парагонит; Ab — альбит, Kor — корунд, Kc — кварц, Mc — мусковит.

расчет теплоемкости) в выражение (3), получим $S_{298}^{Ipp} = 68,1$ э. е. Из вычисленных различными путями значений стандартной энтропии примем среднее значение $S_{298}^{Ipp} = 67,0$ э. е. Точность принятых способов вычисления составляет 3—5%.

Теплоемкость C_p . Квантово-статистические методы расчета теплоемкости, основанные на термических колебаниях атомов в решетке, не дают достаточно надежных результатов. Основываясь на квантово-статистических представлениях, но с учетом состава, структуры и характера химической связи в минерале Р. Л. Мюллер (1954) предлагает простое уравнение для расчета стандартной теплоемкости:

$$C_{p_{298}} = 2,1(3N - P), \quad (4)$$

где N — число атомов в минерале, P — число колебательных степеней свобод, исключенных из распределения термической энергии, т. е. число ковалентных («жестких») связей в минерале. Уравнение (4) дает возможность подсчитать минимальное и максимальное значения стандартной теплоемкости на основе представлений о чисто ионном или существенно ковалентном характере связи в минерале. Удачным дополнением к выводам Р. Л. Мюллера явилось применение величин эффективных зарядов атомов, предложенное А. А. Маракушевым (1969). В расчетной формуле Р. Л. Мюллера значение P раскрывается как

$$\sum_1^N (Q - q)_i,$$

где Q — валентность атома, т. е. максимально возможный заряд его в соединении, q — эффективный или реальный заряд, и формула принимает вид

$$C_{p_{298}} = 2,1 \left[3N - \sum_1^N (Q - q)_i \right]. \quad (5)$$

При $N = 21$ и $q_{Al_1} = 1,2$, $q_{Al_2} = 1,5$, $q_{Si} = 2,0$, $q_H = 0$ (данные заимствованы из статьи А. А. Маракушева, 1969), $q_{Na} = 0,7$ (рассчитано нами) значение

$P = \sum_1^N (Q - q)_i = 26,8$. Подставляя найденное значение P в формулу (5), получаем $C_{p_{298}} = 76,0$ кал/моль·град.

К сожалению, нет такого простого и надежного способа определения теплоемкости соединений для высоких температур, поэтому для расчета уравнения температурной зависимости теплоемкости мы воспользуемся известной схемой расчета Н. А. Ландия (1962). Парагонит в схеме расчета рассматривается как сложное кислородное соединение, содержащее газообразные окислы. По формулам, предлагаемым этим автором, мы рассчитали три значения теплоемкости $C_{p_{298}} = 75,64$, $C_{p_{673}} = 103,89$ и $C_{p_{1589}} = 132,38$, для которых, составив три уравнения температурной зависимости теплоемкости:

$$\left. \begin{aligned} a + b \cdot 298 - c \cdot 298^{-2} &= 75,64, \\ a + b \cdot 673 - c \cdot 673^{-2} &= 103,89, \\ a + b \cdot 1589 - c \cdot 1589^{-2} &= 132,38 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

и решив их совместно, нашли коэффициенты a , b , c уравнения температурной зависимости теплоемкости. Найденное уравнение имеет вид:

$$C_p = 90,57 + 26,82 \cdot 10^{-3} T - 20,36 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Точность принятых способов оценки теплоемкости порядка 5%.

Стандартный изобарный потенциал образования парагонита из элементов рассчитывался на основе $P - T$ -условий равновесной кривой $Prz = Ab + Korp + H_2O$ и термодимических констант минералов, включая полученные в настоящей работе термодимические данные парагонита, по исходным уравнениям:

$$\Delta Z_T^0 = -\left(\frac{P \cdot \Delta V^S}{42,664}\right) + \int_1^P (V^{H_2O} dP),$$

$$\Delta Z_T^0 = \Delta Z_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (T - 298) + \Delta a A_{ZT} + \Delta b B_{ZT} - \Delta c C_{ZT},$$

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta Z_{298}^{0Ab} + \Delta Z_{298}^{0Kor} + \Delta Z_{298}^{0H_2O} - \Delta Z_{298}^0.$$

Экспериментальные данные для реакции $Prz = Ab + Korp + H_2O$ приводятся в настоящем сборнике (см. статью Иванова, Гусынина). Для $P_{H_2O} = P_{ms} = 1000 \text{ кг/см}^2$ равновесная температура составляет 540°C . Значение мольной свободной энергии воды $\int_1^P V^{H_2O} dP$ рассчитывалось по данным Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960). Значения A_Z, B_Z, C_Z заимствованы из работы В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского (1961); $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ и ΔS_{298}^0 , а также данные по ΔZ_{298}^0 фаз получены на основании справочных работ (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Robie, Waldbaum, 1968). Рассчитанное значение ΔZ_{298}^0 парагонита равно $-1308,67 \text{ ккал}$. Итак, эмпирическим путем с использованием данных экспериментальной равновесной кривой реакции $Prz = Ab + Korp + H_2O$ получены следующие термодимические константы парагонита:

S_{298}^0 , ккал/моль	S_{298}^0 , кал моль · град	$C_{p298} = a + bT - cT^{-2}$			C_{p298}
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
-1308,67	67,0	90,57	26,82	20,36	76,0

ЛИТЕРАТУРА

- Веннер Р. Термодимические расчеты. ИЛ, 1950.
- Дрозин Н. Н. Применение принципа Бертелло для расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений.— Ж. физ. хим., 1961, **35**, вып. 8.
- Карапетьянц М. Х. О приближенных методах расчета энтропии.— Труды Химико-технол. ин-та, 1954, вып. 18.
- Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Изд-во АН Груз. ССР, 1962.
- Маракушев А. А. Теплоемкость, энтропия и химическая связь в минералах.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Мюллер Р. Л. О теплоемкости ионно-атомно-валентных твердых веществ.— Ж. физ. хим., 1954, **28**, вып. 7.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- King W. G., Weller W. W. Low temperature heat capacities and entropies at 298, 15° of diaspore, kaolinite, dickite and halloysite.— Bur. Mines Rept Invest., U. S. Dept Inter., 1961, № 5810.
- Pistorius C. W., Sharp W. E., Properties of water in the range 10—1000° and 1—250000 bars.— Amer. J. Sci., 1962, **258**, № 10.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25° C) and one atmosphere (1, 013 bar) pressure at higher temperatures. Washington, U. S. Govt Printing Office, 1968.
- Weller W. W., King W. G. Low temperature heat capacities and entropies at 298, 15° of muscovite.— Bur. Mines Rept Invest., U. S. Dept Inter., 1963, № 6282.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $MgO - CaO - V_2O_5 - H_2O$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Во многих эндогенных месторождениях, локализованных на контакте карбонатных отложений с гранитоидными интрузивами, широко проявлена боратная минерализация различных генетических типов. Наиболее развиты бораты магния (котоитовый, котоит-суанитовый, суанит-ссайбелиитовый типы), пространственно и генетически связанные с магнезиальными (форстеритовыми, пироксеновыми, гумитовыми, пироксен-флогопитовыми и др.) скарнами и кальцифирами (бруситовыми и периклазовыми). Еще недавно общепринятым было мнение, что бораты кальция в эндогенных месторождениях образуются крайне редко и в небольших скоплениях. Однако эти представления в последнее десятилетие были опровергнуты благодаря исследованиям главным образом советских геологов (Малинко, 1963_{1,2}; Малинко, 1966; Лисицын, Малинко, 1969). Во многих рудных районах СССР (Урал, Сибирь, Средняя Азия) была открыта боратная минерализация нового типа — существенно кальциевые, либо совместно кальциевые и магниевые бораты, приуроченные к сравнительно слабо скарнированным известнякам и скарноидам, часто в участках, значительно удаленных от контакта с интрузивами. К их числу относятся своеобразные сибирскитовые, сибирскит-ссайбелиитовые, кальциборитовые, ссайбелиит-сохаит-курчатовитовые и другие руды. Физико-химические условия, контролирующие образование этих $Ca-Mg$ -боратов, пока неясны, хотя сведения о температуре их отложения, концентрации бора в равновесных растворах и т. д. имеют важное значение для понимания генезиса этого вида минерального сырья. Это побудило нас провести экспериментальные исследования фазовых соотношений в системе $MgO - CaO - V_2O_5 - H_2O$ в наиболее важном для понимания генезиса боратов интервале температур 200—700° С.

Изучению этой сложной боратной системы, естественно, предшествовало экспериментальное исследование ее краевых частей — систем $MgO - V_2O_5 - H_2O$ и $CaO - V_2O_5 - H_2O$. Первоначально они проводились автором в ИГ ЯФ СО АН СССР совместно с А. П. Григорьевым (Григорьев, Некрасов, 1966), затем в ИФТТ АН СССР при участии Г. В. Николаичука (Николайчук и др., 1970). В результате нам удалось синтезировать все существующие в этих системах (при $t = 200-700^\circ$ и концентрации V_2O_5 в равновесных растворах 0,1—45 вес. %) соединения и определить поля их кристаллизации. Однако в связи с тем, что на первом этапе изучение носило до некоторой степени качественный характер, в процессе исследования системы $MgO - CaO - V_2O_5$ мы провели дополнительные работы по определению равновесий в этих простых системах.

Особенность избранной нами методики исследования боратных систем состояла в том, что объем раствора в автоклавах или ампулах во много раз превышал объем твердых фаз. Концентрация V_2O_5 в растворе поэтому заранее задавалась и в течение опыта оставалась практически неизменной (в пределах ошибки метода анализа). Вследствие этого боратные системы можно считать открытыми. В них инертными компонентами являются MgO и CaO , а вполне подвижными — H_2O и V_2O_5 . Такие системы соответствуют правилу фаз Д. С. Коржинского (1957), и изученные в них равновесия целесообразно изображать на диаграммах с координатами температура — активность (концентрация) V_2O_5 в равновесном растворе при постоянном давлении.

Хотя наиболее вероятной формой существования бора в водных растворах при высокой температуре является HVO_2 , реально мы имеем дело с аналитически определяемой при комнатной температуре концентрацией V_2O_5 .

в растворе. Поэтому на упомянутых диаграммах нанесена концентрация B_2O_3 в растворах, равновесных с соответствующими твердыми фазами, аналитически определенная после опыта объемным методом.

Опыты по синтезу соединений проводили в автоклавах из сплава ЭИ = 437Б, в безградиентных условиях (по температуре). Опыты по равновесию боратов осуществлялись в автоклавах или ампульным методом на установке конструкции Сыромятникова.

Давление в автоклавах не измеряли; оно может быть оценено по коэффициенту заполнения согласно $P - V - T$ -диаграммам чистой H_2O и $\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. Последняя была построена А. П. Григорьевым для изучения систем, содержащих B_2O_3 (Некрасов и др., 1970). Ввод печей с автоклавами в режим осуществляли за 2—3,5 час, закалку их проводили проточной холодной водой непосредственно в печи.

Равновесия в боратных системах изучали в реакторах из сплава ЭИ-437Б с внешним нагревом и холодным затвором. В реакторы помещали герметизированные золотые или платиновые ампулы, давление на которые передавалось дистиллированной водой. Температуру измеряли потенциометром типа ЭПП-09 с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Ввод в режим печей в этом случае происходил за 0,5—1 час, а закалка холодной водой за 1—2 мин. Время достижения равновесия, как известно, зависит от кинетики реакции, состава исходного продукта, количества навески, состава растворителя и т. д. О достижении равновесия мы судили по специальным кинетическим кривым, построенным для определенных равновесных реакций с различной длительностью опыта. Было установлено, что при работе в автоклавах объемом 12 см^3 и соотношении между раствором и навеской смеси из CaO или MgO и H_3BO_3 , равном $6\text{ см}^3 : 0,5\text{ г}$, равновесие при 500° достигается за 80—100 час. Соответственно при повышении температуры до 700° время достижения равновесия резко снижается до 30—40 час., а при понижении до 200° оно возрастает до 0,5—1 месяца. Равновесие между вимситом и коржинским (при 125°) было достигнуто только за 2 месяца.

При работе с синтетическими боратами вместо смесей (в основном ампульным методом) установление равновесия оценивали по изменению соотношения между фазами в навеске в зависимости от времени и температуры опыта (оптически и рентгенометрически).

Топологические исследования системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и краевых систем $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ мы не проводили. Стабильность или метастабильность фаз в системе определяли экспериментально по их количеству в зависимости от температуры и времени опыта. Вспомогательным признаком для оценки стабильности фаз является нахождение их в природных ассоциациях. Так, в системе $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ синтезированная нами фаза $\text{Mg}_7\text{B}_4\text{O}_{13} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Григорьев, Некрасов, 1966) оказалась метастабильной. Аналогичным образом к метастабильным были отнесены два кальциевых бората с соотношением $\text{CaO} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 3$. Эти фазы поэтому не показаны на соответствующих диаграммах систем.

Исходными компонентами для синтеза боратов служили: дважды перекристаллизованная H_3BO_3 или B_2O_3 марки о.с.ч., свежепрокаленные MgO и CaO марки х.ч. и бидистиллированная H_2O . Для увеличения скорости роста боратов (особенно основного состава — котоита, ссайбелиита, сибирскита, курчатовита и др.) в раствор добавляли NaOH . Кроме смесей, в автоклавы и ампулы закладывали чистые синтетические бораты. Часть их была получена в сухой системе (суанит и его кальциевый аналог — $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$), остальные в количестве до 5 г были синтезированы нами в автоклавах объемом 35 и 70 см^3 из растворов (котоит, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, кальциборит, сибирскит, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и др.). Контроль за чистотой синтезируемых фаз осуществляли рентгенометрически (УРС-50И) и оптически. Бор в твердых фазах в равновесных с ними растворах определяли объемным методом, воду в боратах — по методу Пенфильда и ДТА. Все бораты исследованы методом ИК-спектроскопии для определения координации бора и уточнения положе-

ния H_2O , для большей части из них установлены параметры элементарной ячейки рентгенометрически и методом дифракции электронов на электронном микроскопе УЭМБ-100. Эти данные изложены в специальных работах (Некрасов и др., 1970; Некрасов, Власова, 1970 и др.) и приводить их здесь нецелесообразно. Мы ограничимся рассмотрением лишь фазовых соотношений в упомянутых системах.

Фазовые соотношения в системе $MgO - V_2O_5 - H_2O$

Низкотемпературная часть системы ($25-75^\circ$) была детально изучена А. В. Николаевым (1947). Позднее Д'Анс и Берендт (D'Ans, Behrendt, 1957) на основании экспериментальных данных по растворимости боратов построили изотермы при 35 и 85° . Аналогичные исследования в изотермических сечениях при 25 , 45 и 70° были выполнены группой бакинских химиков (Рза-Заде и др., 1961, 1966; Рза-Заде, Ганф, 1963). В последние годы интенсивные исследования по гидротермальному синтезу проводятся в ГДР под руководством Леманна (Lehmann, Papenfuss, 1959; Kusel, 1963, 1964; Lehmann, Rietz, 1967).

Высокотемпературная ($220-700^\circ C$) часть этой системы впервые была изучена нами (Григорьев, Некрасов, 1966). При этой температуре и концентрации V_2O_5 в равновесных растворах от $0,1$ до 45 вес. % в этой системе были синтезированы девять стабильных соединений: периклаз (*Пр*) — MgO , брусит (*Бр*) — $Mg(OH)_2$, котоит (*Км*) — $Mg_3(VO_3)_2$, ссайбелиит (ашарит — *Аш*) — $Mg_2V_2O_5 \cdot (1+n)H_2O$, суанит (*Су*) — $Mg_2V_2O_5$, борацит (*Бц*) — $Mg_6V_{14}O_{27} \cdot H_2O$, два новых водных тетрабората состава $MgV_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ (*1Т*) и $MgV_4O_7 \cdot 2,5H_2O$ (аналог галургита — *Гл*) и безводный тетраборат MgV_4O_7 (*Тб*).

Среди перечисленных устойчивых боратов одно соединение имеет переменный состав. Это ссайбелиит, содержание H_2O в котором сильно колеблется и в зависимости от температуры вместо одной молекулы может приближаться к двум молекулам. Ссайбелиит, содержащий около одной молекулы H_2O ($n = 0,02-0,05$), синтезируется только при температуре порядка $425-475^\circ$. С понижением температуры синтеза количество H_2O в ссайбелиите возрастает и при 150° приближается к двум молекулам. По существу низкотемпературный ссайбелиит представляет собой самостоятельную разновидность этого минерала и был назван нами (Григорьев и др., 1966) гидроксил-ашаритом (*Гаш*). В нем, кроме избыточной H_2O , имеются гидроксильные группы $(OH)^{-}$, замещающие борокислородные радикалы подобно тому, как в силикатах часть SiO_4^{-4} замещается на $4OH^-$ (например, в гибшите). В автоклавах из смеси MgO и H_3VO_3 или V_2O_5 в опытах с заранее заданной концентрацией V_2O_5 в растворе на первом этапе исследования были определены границы полей кристаллизации девяти названных соединений и построена качественная диаграмма в координатах t — концентрация V_2O_5 в растворе (Григорьев, Некрасов, 1966). Позднее мы уточнили эту диаграмму, определив поля устойчивости соединений ампульным методом, используя для этого синтетические фазы. Результаты этих опытов показаны на диаграмме рис. 1, на которую нанесены только опорные опыты. Из рассмотрения этой диаграммы следует, что в системе $MgO - V_2O_5 - H_2O$ имеют место равновесия трех типов в результате реакций: 1) гидратации-дегидратации, т. е. с участием только H_2O при заранее заданной и практически неизменной в течение опыта концентрации V_2O_5 ; 2) реакций, в которых смена одного соединения другим обусловлена изменением только концентрации (активности) V_2O_5 в равновесном растворе; 3) реакций с участием V_2O_5 и H_2O (табл. 1).

Из реакций гидратации-дегидратации (см. табл. 1) наиболее важна для процессов образования боратов реакция (2), так как суанит в эндогенных условиях, как правило, образует значительные концентрации только в месторождениях умеренных и больших глубин (например, месторождение Суан

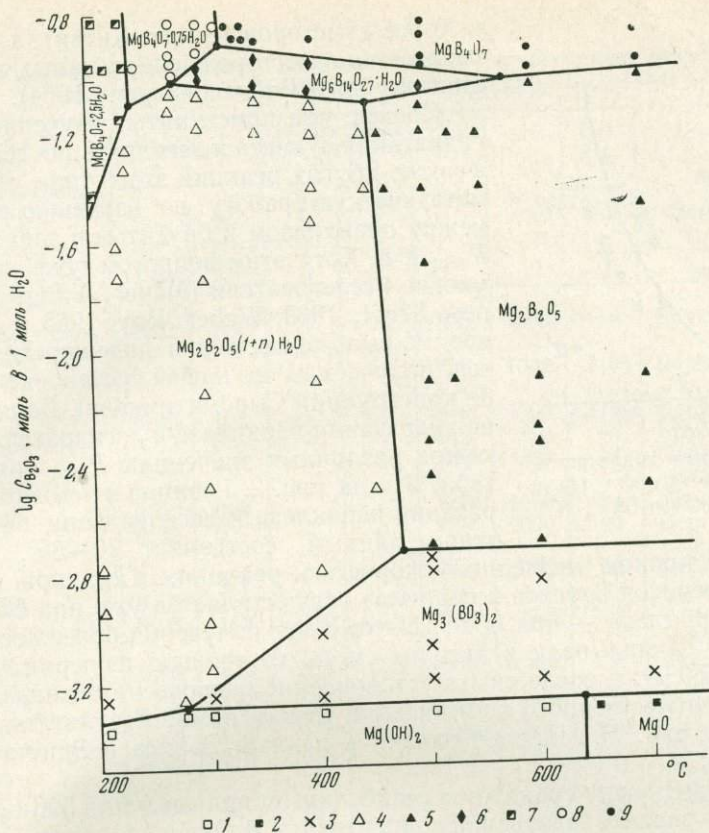


Рис. 1. Диаграмма полей устойчивости соединений в системе $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

Опыты с преобладанием: 1 — брусита, 2 — периклаза, 3 — котонита, 4 — ссайбелита, 5 — суанита, 6 — борациита, 7 — безводного тетрабората, 8 — $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$, 9 — $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Типы равновесий в системе $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$

№ пп	Реакция	$t, ^\circ\text{C}$	Пределы концентрации V_2O_5 в вес. % раствора
<i>I. Реакция гидратации-дегидратации</i>			
1	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$	600—650	
2	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	460—515	
3	$\text{MgB}_4\text{O}_7 + 0,75 \text{H}_2\text{O} = \text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$	325	
4	$\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O} + 1,75 \text{H}_2\text{O} = \text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	225	
<i>II. Реакции с участием только V_2O_5</i>			
5	$3\text{MgO} + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$	635	0,15—0,7
5	$2\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2 + \text{V}_2\text{O}_5 = 3\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	475	0,7—38,0
7	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 3\text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{MgB}_4\text{O}_7$	575	38,0
<i>III. Реакции с участием H_2O и V_2O_5</i>			
8	$3\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	275—635	0,1—2,0
9	$2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	240	0,2—0,7
10	$2\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 = 3\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	275—475	0,3—0,6
11	$3\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 4\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_6\text{B}_{14}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$	450—575	30,0—38,0
12	$3\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Mg}_6\text{B}_{14}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	275—455	32,0—37,0
13	$\text{Mg}_6\text{B}_{14}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{B}_2\text{O}_3 = 6\text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	325—575	38,0—42,0
14	$\text{Mg}_6\text{B}_{14}\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O} + 10\text{B}_2\text{O}_3 + 3,5\text{H}_2\text{O} = 6\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$	275—325	38,0—42,0
15	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + 0,5\text{H}_2\text{O} = 2\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$	235—275	30,0—38,0
16	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	235	12,0—38,0

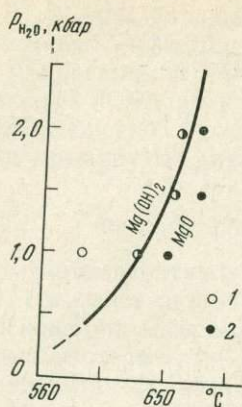


Рис. 2. Кривая гидратации-дегидратации брусита (1) и периклаза (2)

словлено слишком медленной скоростью реакции. Так, при давлении 1000 атм переход брусита в периклаз осуществляется уже при 620°, а гидратация периклаза — при 600°. Поэтому для получения более достоверных данных мы закладывали в ампулы смесь, состоящую из периклаза (50%) и брусита (50%), и после опыта установление равновесия оценивали по изменению количественного соотношения между ними. Результаты опорных опытов (см. рис. 2) наиболее близки к данным Бэрнса и Эрнста (Barnes, Ernst, 1963).

Равновесие между суанитом и ссайбелиитом при давлении 500–2500 атм изучали при заранее задаваемой концентрации V_2O_5 в растворе во избежание разложения этих соединений на брусит и котоит. В качестве исходного материала использовали суанит, синтезированный из расплава. Ссайбелиит для этого мы не могли использовать, так как его трудно получить в кристаллическом виде. Кроме того, это соединение имеет переменный состав.

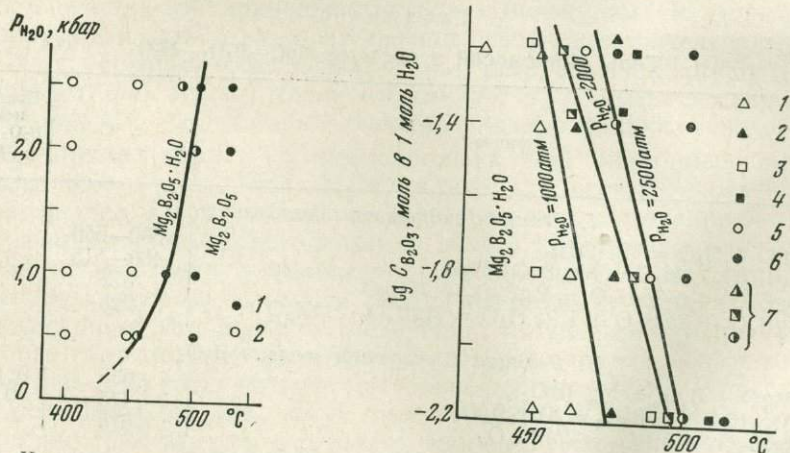


Рис. 3. Кривая гидратации суанита при постоянной концентрации V_2O_5 в растворе 2,5 вес. %

1 — суанит; 2 — ссайбелиит

Рис. 4. Зависимость положения моновариантной линии равновесия суанит — ссайбелиит от концентрации V_2O_5 в растворах при давлениях 1000 и 2500 атм
Опыты с преобладанием: 1 — ссайбелиита (1000 атм), 2 — суанита (1000 атм), 3 — ссайбелиита (2500 атм), 4 — суанита (2000 атм), 5 — ссайбелиита (2500 атм), 6 — суанита (2500 атм), 7 — опыты, отвечающие моновариантным равновесиям

в Корее и месторождениях Китая), а ссайбелиит отлагается в месторождениях малых и наименьших глубин (Шабынин и др., 1964).

Прежде чем приступить к изучению реакций гидратации суанита и дегидратации ссайбелиита, а также других реакций этого типа, мы провели методическую работу по изучению равновесия между периклазом и бруситом в зависимости от $P_{общ}$ и t . Хотя этим вопросом уже занимались многие исследователи (Mayer, Yang, 1962; Barnes, Ernst, 1963; Weber, Roy, 1965 и др.), необходимо было убедиться в надежности результатов, получаемых на нашей установке (экзоклаве конструкции Сыромятникова). Данные опыты по гидратации периклаза и дегидратации брусита при различных значениях $P_{общ}$ приведены в табл. 2 и на рис. 2. Разница в температуре гидратации периклаза и дегидратации брусита, по нашим данным, составляет 20–35°. Это обу-

Таблица 2

Условия и результаты опорных опытов по изучению реакций гидратации-дегидратации в системе $MgO-V_2O_5-H_2O$

№ опыта	Состав исходного продукта, мольные %	Навеска		Концентрация V_2O_5 в растворе, %		$t, ^\circ C$	P_{H_2O}	Время, час	Минеральный состав после опыта, объемн. %
		твердая фаза, г	раствор, мл	начальная	конечная				
1	Периклаз (50), брусит (50)	0,02	1,1	—	—	585	1000	110	Брусит
2	То же	0,02	1,1	—	—	620	1000	110	Периклаз (80), брусит (20)
3	" "	0,02	1,1	—	—	640	1000	110	Периклаз
4	" "	0,02	0,8	—	—	620	1500	84	Брусит
5	" "	0,02	0,8	—	—	640	1500	84	Периклаз (70), брусит (30)
6	" "	0,02	0,8	—	—	660	1500	84	Периклаз
7	" "	0,02	0,8	—	—	650	2000	80	Периклаз (70), брусит (30)
8	" "	0,02	0,8	—	—	660	2000	80	Периклаз
9	Суанит	0,03	1,0	2,5	2,3	500	500	136	Суанит
10	"	0,03	1,0	2,5	2,4	460	500	136	Суанит (90), ссайбелинит (10)
11	"	0,03	1,0	2,5	2,2	450	500	136	Ссайбелинит, суанит (следы)
12	"	0,03	1,0	2,5	2,3	400	500	136	Ссайбелинит
13	"	0,03	1,0	2,5	2,3	500	1000	136	Суанит
14	"	0,03	1,0	2,5	2,0	475	1000	136	Суанит, ссайбелинит (следы)
15	"	0,03	1,0	2,5	2,2	450	1000	136	Ссайбелинит
16	"	0,03	1,0	2,5	2,1	400	1000	136	"
17	"	0,03	1,0	2,5	2,4	525	2000	136	Суанит
18	"	0,03	1,0	2,5	2,4	500	2000	136	Суанит, ссайбелинит (следы)
19	"	0,03	1,0	2,5	2,3	475	2000	136	Ссайбелинит, суанит (следы)
20	"	0,03	1,0	2,5	2,4	400	2000	136	Ссайбелинит
21	"	0,03	1,0	2,5	2,1	525	2500	94	Суанит
22	"	0,03	1,0	2,5	2,3	500	2500	94	Суанит, ссайбелинит (следы)
23	"	0,03	1,0	2,5	2,2	475	2500	94	Ссайбелинит (60), суанит (40)
24	"	0,03	1,0	2,5	2,4	450	2500	94	Ссайбелинит
25	"	0,03	1,0	2,5	2,2	400	2500	94	Ссайбелинит
26	"	0,03	1,0	6,0	5,8	475	1000	106	Суанит
27	"	0,03	1,0	6,0	5,9	460	1000	106	Ссайбелинит, суанит (следы)
28	"	0,03	1,0	6,0	6,0	450	1000	106	Ссайбелинит
29	"	0,03	1,0	15,0	14,9	475	1000	106	Суанит
30	"	0,03	1,0	15,0	14,8	460	1000	106	"
31	"	0,03	1,0	15,0	14,9	450	1000	106	Суанит (70), ссайбелинит (30)
32	"	0,03	1,0	24,5	24,3	450	1000	106	Ссайбелинит (70), суанит (30)
33	"	0,03	1,0	24,5	24,5	430	1000	106	Ссайбелинит
34	"	0,03	1,0	6,0	5,8	450	2000	94	"
35	"	0,03	1,0	6,0	6,0	480	2000	94	Суанит, ссайбелинит (следы)
36	"	0,03	1,0	15,0	15,0	460	2000	106	Суанит, (50), ссайбелинит (50)
37	"	0,03	1,0	15,0	14,8	475	2000	106	Суанит
38	"	0,03	1,0	24,5	24,4	460	2000	106	Суанит (30), ссайбелинит (70)
39	"	0,03	1,0	24,5	24,3	480	2000	106	Суанит
40	"	0,03	1,0	6,0	5,8	500	2500	84	"

Таблица 2 (окончание)

№ опыта	Состав исходного продукта, молярные %	Навеска		Концентрация V_2O_3 в растворе, %		t , °C	P_{H_2O}	Время, час.	Минеральный состав после опыта, объемн. %
		твердая фаза, г	раствор, мл	начальная	конечная				
41	Суанит	0,03	1,0	6,0	5,7	485	2500	84	Суанит (40), ссай-белиит (60)
42	"	0,03	1,0	15,0	14,8	500	2500	84	Суанит
43	"	0,03	1,0	15,0	15,0	475	2500	84	Суанит (30), ссай-белиит (70)
44	"	0,03	1,0	24,5	24,5	500	2500	84	Суанит
45	"	0,03	1,0	24,5	24,3	475	2500	84	Суанит (50), ссай-белиит (50)
46	"	0,03	1,0	24,5	24,0	465	2500	84	Ссайбелиит, суанит (следы)
47	MgB_4O_7	0,03	1,0	46,0	46,8	320	1000	136	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$, MgB_4O_7 (следы)
48	MgB_4O_7	0,03	1,3	42,0	41,6	375	1000	136	MgB_4O_7
49	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,05	1,3	44,0	42,3	300	1000	136	MgB_4O_7 , $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$
50	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,05	1,3	36,0	36,2	325	1000	136	MgB_4O_7 (20), $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ (80)
51	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,05	1,3	36,0	36,2	275	1000	240	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$
52	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,05	1,3	36,0	36,2	250	1000	240	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$
53	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,05	1,3	46,0	46,5	225	1000	240	$MgB_4O_7 \cdot 2,5H_2O$, $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ (следы)
54	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,05	1,3	46,0	46,5	225	1000	240	$MgB_4O_7 \cdot 2,5H_2O$

Результаты изучения равновесия между суанитом и ссайбелиитом при постоянной концентрации V_2O_3 в растворе, равной 2,5 вес. %, представлены на рис. 3. При этих условиях гидратация суанита осуществляется при $475 \pm 5^\circ$ и давлении 1000 атм и при $500 \pm 5^\circ$ и давлении 2500 атм. В растворах с иной концентрацией V_2O_3 имеют место отклонения от этих величин. В общем случае увеличение концентрации V_2O_3 в равновесном растворе приводит к снижению температуры реакции гидратации суанита, что отчетливо видно на рис. 4. Так, при концентрации V_2O_3 в растворе порядка 24—25 вес. % и давлении 1000 атм гидратация суанита происходит уже при 450° , а не при 475° (концентрация V_2O_3 2,5 вес. %).

Реакции гидратации тетрабората MgB_4O_7 с образованием соединения $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ и дальнейшая гидратация последнего до получения $MgB_4O_7 \cdot 2,5H_2O$ проведены нами только при $P_{H_2O} = 1000$ атм с точностью $\pm 25^\circ$. Они реализуются соответственно при 325 и 225° . Реакции проверялись на синтетическом материале. Соединения MgB_4O_7 и $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ синтезируются гидротермальным путем сравнительно легко в виде довольно крупных кристаллов (до 3 мм), а получение кристаллического $MgB_4O_7 \cdot 2,5H_2O$ затруднительно. Поэтому реакция дегидратации $MgB_4O_7 \cdot 2,5H_2O$ в $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ не проводилась (см. табл. 2). Тетраборат $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ при нагревании дегидратируется ступенчато, первоначально с потерей 0,5 молекулы H_2O , а затем 0,25 молекулы H_2O . Этот вопрос детально разобран А. П. Григорьевым (Некрасов и др., 1970).

К равновесиям второго типа, т. е. когда в реакции участвует только V_2O_3 , относятся реакции (5) — (7) (см. табл. 1) образования котоита, суанита и MgB_4O_7 . Котоит по реакции (5) возникает из периклаза в растворах с концентрацией V_2O_3 0,15—0,7 вес. % при температуре выше 630° (давление

1000 атм). Координаты неинвариантной точки, в которой котоит и периклаз сосуществуют с бруситом, должны быть уточнены. Вторая неинвариантная точка, соответствующая стабильности котоита с саунитом и ссайбелиитом, соответствует температуре 475°C (при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$) и концентрации V_2O_3 в равновесном растворе 0,75 вес. %. Реакция (7) перехода суанита в тетраборат MgV_4O_7 осуществляется при температуре выше 575° и концентрации V_2O_3 порядка 38—42 вес. %. Эти условия при концентрации V_2O_3 в растворе порядка 38 вес. % отвечают неинвариантной точке, в которой MgV_4O_7 и суанит сосуществуют с борацитом. Условия опорных опытов по проверке этих трех реакций с синтетическими фазами представлены в табл. 3, а условия синтеза суанита, котоита и безводного тетрабората рассмотрены нами в ранних работах (Григорьев, Некрасов, 1966; Некрасов и др., 1970).

Для понимания генезиса наиболее широко распространенных эндогенных боратов магния особенно важное значение имеют равновесия третьего типа, т. е. с участием H_2O и V_2O_3 (см. табл. 1). Наиболее детально нами изучены реакции образования котоита и ссайбелиита путем воздействия борсодержащих растворов на брусит. При этом оказалось, что реакция (8) образования котоита протекает в интервале температур $275\text{—}635^{\circ}$ при концентрации V_2O_3 в равновесном растворе порядка 0,7 вес. %, а реакция (9) осуществляется главным образом в низкотемпературных условиях (275°) в растворах с относительно низким содержанием V_2O_3 (0,5—0,7 вес. %). Равновесие между котоитом и ссайбелиитом по реакции (10) имеет место при $t = 275\text{—}475^{\circ}$ в растворах с концентрацией V_2O_3 , 0,2—0,7 вес. %. Условия образования $\text{Mg}_3(\text{VO}_3)_2$ и $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot (1+n)\text{H}_2\text{O}$ по реакциям (8) — (10) наиболее близки к природным, когда под воздействием борсодержащих разбавленных растворов в бруситовых кальцифирах на контакте их с гранитоидными интрузивами возникают залежи котоит-ашаритовых руд.

Границы между полями устойчивости борацита и тетраборатов с другими боратами магния на рис. 2 показаны до некоторой степени условно (с точностью $\pm 25^{\circ}$). Борацит и тетрабораты магния в эндогенных месторождениях не встречены, так как вряд ли можно ожидать, что концентрация V_2O_3 в природных растворах где-либо достигала 25—45 вес. %. Поэтому мы детально эти равновесия (11—16) не изучали.

Фазовые соотношения в системе $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Хотя число компонентов в системе $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ такое же, как в системе $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, количество фаз в ней неизмеримо больше, особенно в низкотемпературной области. При температурах $25\text{—}75^{\circ}$ равновесия в системе $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ детально рассмотрены А. В. Николаевым (1947) и А. Г. Курнаковой (1947) в связи с изучением генезиса обширной группы осадочных боратов кальция. Позднее исследование низкотемпературной части этой системы продолжили в СССР А. Д. Кешан (1953), Г. К. Года (1954), П. Ф. Рза-Заде, К. Л. Ганф (1963) и другие, а в ГДР — Леманн и его ученики (Lehmann, 1963; Lehmann, Herzog, 1962; Lehmann et al., 1966). В высокотемпературной области ($900\text{—}1600^{\circ}\text{C}$) сухая система $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$ впервые была изучена Карлсоном (Carlson, 1932), который получил в ней четыре бората — $\text{Ca}_3(\text{VO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, CaVO_4 и CaV_4O_7 . В гидротермальных условиях синтез отдельных боратов одновременно с нами проводился Хартом и Брауном (Hart, Brown, 1962) и Паркенсоном (Parkenson, 1963).

Последовательное изучение системы $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре $200\text{—}700^{\circ}$ и концентрации V_2O_3 в равновесных растворах 0,05—45 вес. % проведено нами впервые. Это позволило наряду с уже известными природными или ранее синтезированными боратами получить и исследовать четыре новых соединения. Первоначально мы ставили перед собою цель — осуществить синтез всех возможных соединений в системе $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Таблица 3

Условия и результаты опорных опытов по изучению равновесий в системе $MgO-B_2O_3-H_2O$

№ опыта	Состав исходного продукта	Навеска		Концентрация B_2O_3 в растворе, вес. %		t , °C	$P_{\text{общ}}$	Время, час	Минеральный состав после опыта, объемн. %
		твердая фаза, г	раствор, мл	начальная	конечная				
<i>Реакции с учетом только B_2O_3</i>									
57	Периклаз	0,03	0,8	0,2	0,15	650	1000	180	Периклаз, котоит (следы)
58	"	0,03	0,8	0,3	0,28	700	1000	180	Периклаз (95), котоит (5)
59	"	0,03	0,8	0,4	0,35	700	1000	180	Котоит
60	Котоит	0,03	0,8	0,7	0,72	500	1000	154	Суанит
61	"	0,03	0,8	0,6	0,64	600	1000	154	Котоит (70), суанит (30)
62	Суанит	0,03	0,8	0,6	0,66	500	1000	184	Котоит (60), суанит (40)
63*	"	0,25	4,6	32,0	31,8	600	—	154	Суанит
64	"	0,25	4,6	33,5	33,0	600	—	154	Тетраборат
65	"	0,25	4,0	33,0	32,1	700	—	154	Суанит, тетраборат (следы)
<i>Реакции с участием H_2O и B_2O_3</i>									
66	Брусит	0,25	4,8	0,1	не обн.	600	—	180	Брусит (80), котоит (20)
67	"	0,25	4,8	0,2	0,12	600	—	180	Котоит
68	"	0,25	6,6	0,1	0,05	400	—	154	Брусит
69	"	0,25	6,6	0,3	0,26	400	—	154	Котоит
70	"	0,25	8,2	0,1	0,05	300	—	240	Брусит
71	"	0,25	8,2	0,3	0,24	300	—	240	Котоит
72	"	0,25	9,0	0,15	0,1	275	—	370	Брусит (50), котоит (10), ссайбелинит (40)
73	"	0,25	9,0	0,3	0,25	275	—	370	Ссайбелинит
74	"	0,25	10,2	0,1	0,05	200	—	370	Брусит
75	"	0,25	10,2	0,35	0,31	200	—	370	Ссайбелинит
76	Ссайбелинит	0,25	6,6	0,6	0,54	400	—	240	Ссайбелинит, котоит (следы)
77	"	0,25	6,6	0,4	0,4	400	—	240	Котоит, ссайбелинит (следы)
78	"	0,25	8,2	0,3	0,25	300	—	317	Ссайбелинит (70), котоит (30)
79	"	0,25	8,2	0,25	0,2	300	—	317	Котоит (90), ссайбелинит (10)
80	"	0,25	10,2	0,3	0,15	200	—	340	Ссайбелинит (80), котоит (20)
81	"	0,25	10,2	0,15	0,05	200	—	340	Котоит, ссайбелинит (следы)
82	"	0,02	0,5	30,0	29,6	400	1000	148	Ссайбелинит, борациит (следы)
83	"	0,02	0,5	32,0	31,3	400	1000	148	Борациит, ссайбелинит (следы)
84	"	0,02	0,8	32,0	31,6	300	1000	176	Ссайбелинит
85	"	0,02	0,8	34,0	33,7	300	1000	176	Борациит (80), ссайбелинит (20)
86	"	0,02	0,8	28,0	27,3	275	1000	208	Ссайбелинит
87	"	0,02	0,8	31,0	30,8	275	1000	208	Ссайбелинит (60), борациит (25), $MgB_2O_7 \cdot 0,75H_2O$ (15)
88	"	0,02	0,8	38,0	37,8	275	1000	208	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ (90), ссайбелинит (10)
89	"	0,02	1,1	18,0	17,4	225	1000	312	Ссайбелинит

Таблица 3 (окончание)

№ опыта	Состав исходного продукта	Навеска		Концентрация V_2O_3 в растворе, вес. %		t , °C	$P_{общ}$	Время, час	Минеральный состав после опыта, объемн. %
		твердая фаза, г	раствор, ЖЛ	начальная	конечная				
90	Ссайбелиит	0,02	1,1	26,0	25,8	225	1000	312	$MgB_4O_7 \cdot 2,5H_2O$ (95) ссайбелиит (5)
91	Борацит	0,03	0,8	40,0	39,7	400	1000	98	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$
92	"	0,03	0,8	38,0	37,8	350	1000	114	Борацит
93	"	0,03	0,8	40,0	39,6	300	1000	114	Борацит (70), $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ (30)
94	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,02	0,8	40,0	40,1	300	1000	114	Борацит, $MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$ (следы)
95	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$	0,02	0,8	44,0	43,6	300	1000	114	$MgB_4O_7 \cdot 0,75H_2O$

* Давление в автоклавах здесь и до № 81 оценивалось по коэффициенту заполнения.

в зависимости от температуры и концентрации V_2O_3 в растворах и всесто-
ронне изучить состав и свойства боратов кальция. Условия постановки опы-
тов и методика эксперимента изложены в ранее опубликованных работах
(Некрасов и др., 1970, Некрасов, Власова, 1970).

Позднее нами была предпринята попытка уточнить положение ряда мо-
новариантных линий на диаграмме $t - C_{V_2O_3}$, в частности изучить важные
для понимания генезиса кальциевых боратов равновесия сибирскит-каль-
циевый аналог суанита, кальциборит—коржинскит, фабианит—безводный
его аналог, кальциборит—сибирскит и др. В настоящей работе рассмотрены
лишь опорные опыты по уточнению важнейших равновесий в системе, необ-
ходимые для построения диаграммы (рис. 5).

В системе $CaO - V_2O_3 - H_2O$ при температуре 200—700° C устойчиво
синтезируются 16 соединений (см. рис. 5): портландит (Pm) — $Ca(OH)_2$,
кальциевый аналог котоита (Kkt) — $Ca_3(VO_3)_2$, сибирскит ($Cб$) —
 $Ca_2V_2O_5 (1 + n) H_2O$, кальциевый аналог суанита (Kcy) — $Ca_2V_2O_5$, каль-
циборит ($Кб$) — CaV_2O_4 , водный метаборат ($Вкб$) — $CaV_2O_4 \cdot 0,5 H_2O$, ана-
лог пандермита ($Пн$) — $Ca_4V_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$, фабианит ($Фб$) — $Ca_2V_6O_{12} \cdot H_2O$,
безводный аналог фабианита ($Бфб$) — $Ca_2V_6O_{11}$, безводный тетраборат
($Ктб$) — CaV_4O_7 ; два водных тетрабората — $CaV_4O_7 \cdot 2H_2O$ (1 $Втб$) и $CaV_4O_7 \cdot$
 $0,5H_2O$ (2 $Втб$), два водных пентабората — $Ca_2V_{10}O_{17} \cdot 3H_2O$ (1 $Пб$) и
 $Ca_2V_{10}O_{17} \cdot 5H_2O$ (2 $Пб$), джигорит ($Дж$) — $Ca_2V_{14}O_{23} \cdot 8H_2O$ и сложный бор-
рат с полионом типа $[V_4O_6(OH)]^- - CaV_8O_{13} \cdot 2H_2O$ (тетраборат).

Кроме приведенных в табл. 4 16 соединений, при температуре 100—200°
и концентрации V_2O_3 в растворах 1,0—2,0 вес. % нами получены два метабо-
рата, которые по составу соответствуют минералам коржинскиту $CaV_2O_4 \cdot$
 H_2O и вимситу $CaV_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Два водных метабората кальция, известные в природных образованиях
как минералы коржинскит и вимсит, синтезированы нами впервые, условия
их синтеза, а также физические свойства ранее не описаны. Поэтому мы счи-
таем целесообразным привести условия получения этих метаборатов из
растворов (табл. 5). Коржинскит был получен из борсодержащих растворов
в интервале температур 175—125°. При этом нижний предел концентрации
 V_2O_3 в растворе 0,6—0,8 вес. %. Верхний предел концентрации V_2O_3 , при
котором образуется коржинскит, точно не определен, так как равновесие
при низкой температуре достигается не ранее чем через 1,5—2 месяца и
число опытов поэтому было ограниченным. При концентрации V_2O_3 в

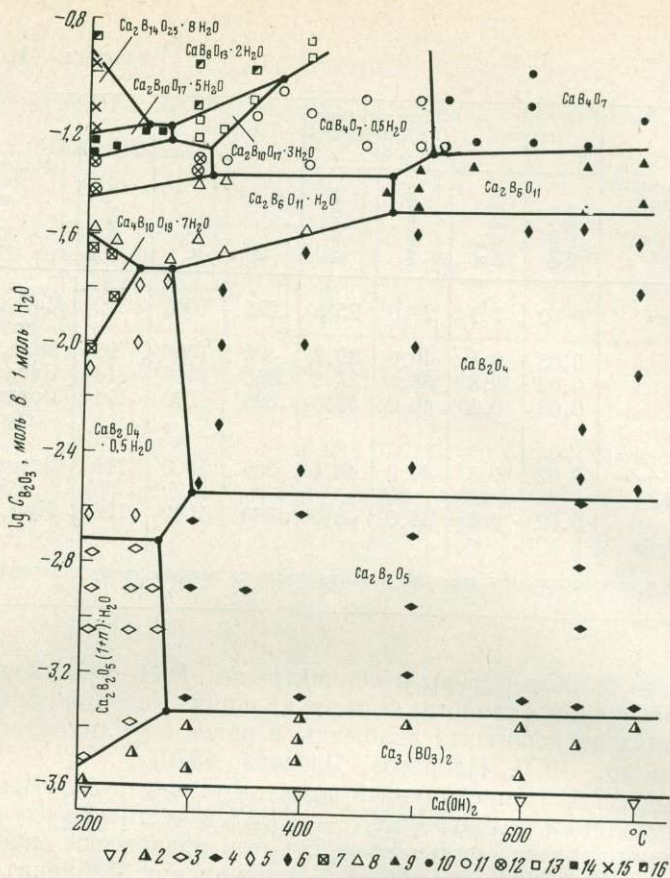


Рис. 5. Диаграмма полей устойчивости соединений в системе $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.
 Опыты с преобладанием: 1 — портландита, 2 — $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, 3 — сибирскита, 4 — $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_6$, 5 — $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 6 — кальциборита, 7 — пандермита, 8 — фабинанита, 9 — $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, 10 — тетрабората CaB_4O_7 , 11 — $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 12 — $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 13 — $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 14 — $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 — $\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{25} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 16 — $\text{CaB}_5\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

растворе около 3,0 вес. % и $t = 150^\circ$ был получен практически чистый коржинскит, а при 3,5 вес. % и той же температуре в смеси с коржинскитом образуется до 25—30 вес. % пандермита. Поэтому на схеме рис. 6 поля кристаллизации коржинскита и вимсита не ограничены сверху.

Коржинскит с одной молекулой H_2O , как это имеет место в природном образце (Малинко, 1963₂), нами не был получен. В синтетическом соединении всегда содержится избыточная H_2O , количество которой, как и в сибирските, возрастает по мере снижения температуры его образования и при 130° *n* достигает 0,25—0,3. Поэтому в формуле коржинскита целесообразно указывать переменное количество воды $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot (1 + n) \text{H}_2\text{O}$. Потеря всей H_2O при нагревании коржинскита происходит при $360\text{--}365^\circ$. Физические свойства синтезированного $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 11, а его дифрактограмма — в табл. 6.

Синтезированное нами соединение состава $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot (2 + n) \text{H}_2\text{O}$, являющееся аналогом вимсита (Шашкин и др., 1968), устойчиво в системе $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре ниже 125° и концентрации B_2O_3 в растворе 0,65—4,2 вес. % (см. рис. 6).

Практически чистый вимсит с содержанием H_2O около двух молекул (2,05 H_2O) мы получили при температуре 100° в растворах с содержанием B_2O_3 около 2,0 вес. %. Синтез вимсита при этих условиях длится около 2 месяцев (см. табл. 2). По дифрактограмме синтетический двухводный метаборт

Таблица 4

Главные типы реакций образования боратов в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

№ пп	Реакция	t, °C	Пределы концентрации B_2O_3 в растворе, вес. %
<i>I. Реакции гидратации-дегидратации</i>			
1	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	275	—
2	$\text{CaB}_2\text{O}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	295	—
3	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	175	—
4	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120	—
5	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	475	—
6	$\text{CaB}_4\text{O}_7 + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	510	—
7	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	315	—
8	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	275	—
<i>II. Реакции с участием только B_2O_3</i>			
9	$2\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = 3\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	> 280	0,15—0,3
10	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{CaB}_2\text{O}_4$	> 300	1,0—1,2
11	$2\text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	> 475	11,5—12,5
12	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{CaB}_4\text{O}_7$	> 505	18,0—23,0
13	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	< 275	0,6—0,8
14	$2\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	250—275	7,5—8,0
15	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	305—475	14,5—16,0
<i>III. Реакции с участием B_2O_3 и H_2O</i>			
16	$3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	< 175	0,05—0,1
17	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	< 160	0,05—0,1
18	$2\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	160—280	0,1—0,3
19	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	275—300	0,8—1,5
20	$4\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	< 250	3,2—7,5
21	$2\text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	275—475	7,0—11,5
22	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	< 315	14,0—15,8
23	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	305—475	14,5—16,0
24	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	< 250	7,2—10,0
25	$2\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	< 275	18,0—21,6
26	$2\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	275—310	18,6—21,6
27	$2\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	310—375	19,5—34,0
28	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	375—425	34,0
29	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	275—375	24,5—36,0
30	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	< 250	22,0—24,5
31	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	250—275	24,5—26,0
32	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	< 260	24,0—42,0

Таблица 5

Результаты по синтезу коржинскита и вимсита в автоклавах объемом 12 см³

№ опыта	Состав и вес исходных продуктов			Концентрация B_2O_3 в растворе, вес. %	t, °C	Время, час	Состав продуктов синтеза, объемн. %
	CaO, г	H_2BO_3 , г	H_2O , мл				
397	0,196	0,646	10,0	2,40	175	688	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (90), коржинскит (10)
393	0,193	0,317	10,0	0,60	175	688	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (85), сибирскит (15)
402	0,196	0,382	10,0	0,78	150	714	Коржинскит (70), сибирскит (30)
395	0,196	0,594	10,0	2,10	150	714	Коржинскит (чистый)
390	0,196	0,654	10,0	2,58	150	714	Коржинскит
396	0,196	0,772	10,0	3,1	125	780	Коржинскит (90), пандермит (10)
412	0,175	0,480	10,0	1,52	125	780	Вимсит (90), коржинскит (10)
417	0,175	0,322	10,0	0,65	125	780	Вимсит, сибирскит (10)
418	0,175	0,480	10,5	1,36	100	1420	Вимсит
419	0,175	0,620	10,5	2,17	100	1420	"
420	0,175	0,835	10,5	3,55	100	1420	Вимсит, пандермит
427	0,175	0,318	10,5	0,6	100	1420	Вимсит, сибирскит (следы)
429	0,175	0,296	10,5	0,4	100	1420	Сибирскит, вимсит (5)

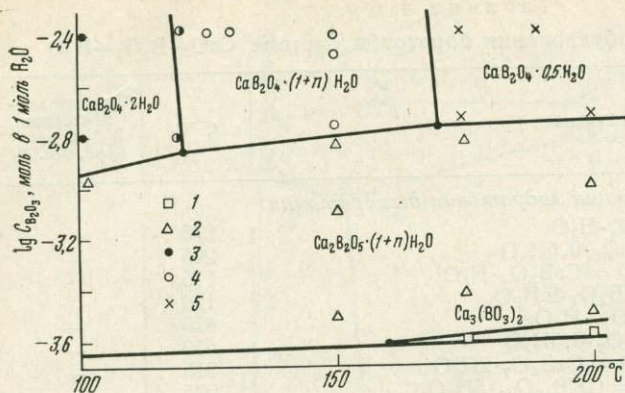


Рис. 6. Схема полей кристаллизации вимсита и коржинскита

Опорные опыты с преобладанием ($\approx 90-100\%$): 1 — $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, 2 — сибирскита, 3 — $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 4 — коржинскита, 5 — вимсита

кальция идентичен вимситу, близки также и их физические свойства (см. табл. 11).

Диаграмма (см. рис. 5) позволяет наметить в системе $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ стабильные реакции трех типов: 1) гидратации — дегидратации боратов; 2) разложения боратов с участием только V_2O_5 ; 3) разложения и образования новых соединений с участием V_2O_5 и H_2O (см. табл. 4). Экспериментально изучены не все эти реакции. Наиболее детально были исследованы реак-

Таблица 6

Дифрактограммы синтетических и природных кальциевых боратов
Условия съемки: CuK_α - излучение, Ni-фильтр

$\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$				$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot (2+n) \text{H}_2\text{O}$				$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot (1+n) \text{H}_2\text{O}$			
синтетический		природный		синтетический		вимсит (Шашкин и др., 1968)		синтетический		коржинскит (Малнико, 1963)	
I	d_α/n	I	d_α/n	I	d_α/n	I	d_α/n	I	d_α/n	I	d_α/n
30	6,09	10	6,09	44	6,83	6	6,87	72	10,81	—	—
6	5,29	—	—	12	4,97	2	5,01	27	5,43	—	—
32	4,15	17	4,10	—	—	1	4,78	54	4,26	2	4,30
48	3,83	80	3,837	82	3,70	7	3,72	28	4,09	2	3,97
26	3,571	25	3,356	100	3,46	10	3,48	82	3,624	2	3,60
38	3,456	12	3,423	38	3,19	5	3,26	59	3,480	—	—
24	3,288	10	3,198	6	3,09	2	3,15	28	3,262	2	3,23
100	3,015	100	3,012	42	3,01	6	3,04	100	2,998	7	3,11
30	2,907	16	2,898	22	2,68	4	2,71	45	2,847	7	2,81
19	2,871	7	2,862	76	2,57	7	2,61	40	2,713	3	2,70
17	2,852	9	2,850	32	2,523	6	2,55	28	2,459	—	—
14	2,803	6	2,78	24	2,487	6	2,50	28	2,380	2	2,37
9	2,758	—	—	18	2,427	4	2,46	52	2,169	—	—
5	2,667	—	—	8	2,289	2	2,305	92	2,026	10	2,02
7	2,629	3	2,616	68	2,218	8	2,222	32	1,933	5	1,905
7	2,472	12	2,500	—	—	1	2,105	27	1,797	2	1,800
14	2,306	35	2,288	44	2,053	6	2,060	23	1,749	4	1,757
25	2,102	37	2,098	30	2,028	5	2,037	18	1,724	—	—
34	2,063	22	2,059	17	2,016	4	2,017	12	1,680	1	1,686
8	2,009	—	—	16	1,998	4	2,000	—	—	—	—
8	1,933	7	1,911	6	1,950	3	1,961	—	—	—	—
10	1,891	18	1,888	19	1,944	4	1,949	—	—	—	—
6	1,881	3	1,878	3	1,900	1	1,906	—	—	—	—
5	1,843	—	—	57	1,877	7	1,881	—	—	—	—
7	1,810	—	—	11	1,815	2	1,813	—	—	—	—
81	1,788	66	1,780	5	1,789	1	1,800	—	—	—	—
17	1,772	6	1,764	29	1,668	5	1,672	—	—	—	—
19	1,766	10	1,760	—	—	—	—	—	—	—	—

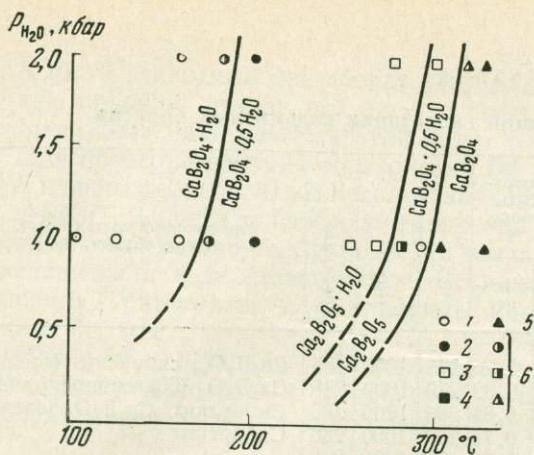


Рис. 7. Кривые гидратации $Ca_2B_2O_5$, кальциборита и $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$

1 — коржинскит; 2 — $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$; 3 — сибирскит; 4 — $Ca_2B_2O_5$; 5 — кальциборит; 6 — опыты, отвечающие моновариантным равновесиям

ции гидратации-дегидратации самых распространенных в природе боратов кальция — сибирскита, кальциборита, коржинскита и вимсита.

Как и ссайбелиит, его кальциевый аналог — сибирскит характеризуется также переменным составом. Содержание H_2O в нем варьирует от одной молекулы (при t около 250°) до двух молекул (при t порядка $100-125^{\circ}$). Поэтому для изучения реакции гидратации-дегидратации боратов $Ca_2B_2O_5 \cdot (1+n)H_2O$ мы использовали только синтезированный $Ca_2B_2O_5$ (при $n = 500^{\circ}$ и концентрации B_2O_3 в растворе 0,7 вес. %). Гидратация $Ca_2B_2O_5$ с образованием $Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$ осуществлялась в золотых ампулах при постоянной концентрации B_2O_3 , равной 0,6 вес. %, и давлениях 1000 и 2000 атм (рис. 7). Температура достижения равновесия между $Ca_2B_2O_5$ и сибирскитом при этих давлениях составляет 275 и $285^{\circ}C$ соответственно.

Для изучения равновесий между кальциборитом и водными метаборатами ($CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ и $CaB_2O_4 \cdot H_2O$) использовали кальциборит и метаборат с $0,5H_2O$, синтезированные при температуре 500 и 250° и концентрации B_2O_3 в равновесных растворах 2,0 вес. %. При этой же заданной концентрации B_2O_3 в растворе была изучена реакция гидратации метабората $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ в коржинскит. При 1000 атм она осуществляется при 175° , а при 2000 атм — при 285° . Чтобы определить влияние концентрации B_2O_3 в растворе на смещение равновесия при реакциях гидратации боратов кальция, мы провели серию опытов по гидратации кальциборита при давлениях 1000 и 2000 атм и разных содержаниях B_2O_3 в растворах. Результаты этих опытов (рис. 8) показывают, что с увеличением концентрации B_2O_3 в растворах температура реакции гидратации существенно снижается. Условия постановки опытов по гидратации боратов кальция приведены в табл. 7.

Из других реакций гидратации-дегидратации (см. табл. 4) мы при давлении 1000 атм уточняли равновесия между фабианитом и $Ca_2B_6O_{11}$, между тетраборатами и двумя пентоборатами (см. табл. 6). Так, дегидратация фабианита и его переход в $Ca_2B_6O_{11}$ осуществляются при температуре $460-475^{\circ}$. Поэтому попытки синтезировать большое количество $Ca_2B_6O_{11}$ при 475 и даже при 500° были неудачными. Температура 600° наиболее благоприятна для синтеза этого бората в гидротермальных условиях (Некрасов и др., 1970). Фабианит легко синтезируется из растворов с содержанием B_2O_3 порядка 13—15 вес. % при температуре 300° и ниже.

Реакция гидратации-дегидратации соединений CaV_4O_7 и $CaV_4O_7 \cdot 0,5H_2O$ происходит при $P_{общ} = 1000$ атм и температуре около 500° (см. табл. 7). Из трех тетраборатов наиболее легко в водных растворах получить соединение $CaV_4O_7 \cdot 0,5H_2O$, которое в основном и использовалось для проверки равновесий по реакциям (6) и (7) (см. табл. 4). Гидратация пентабората, содержащего три молекулы H_2O , и образование пентабората с пятью молекулами H_2O протекает очень медленно, и нам ни разу не удалось полностью разложить $Ca_2B_{10}O_{17} \cdot 3H_2O$, которым мы пользовались для проверки реакции (8) как веществом, образующим призматические кристаллы размером

Таблица 7

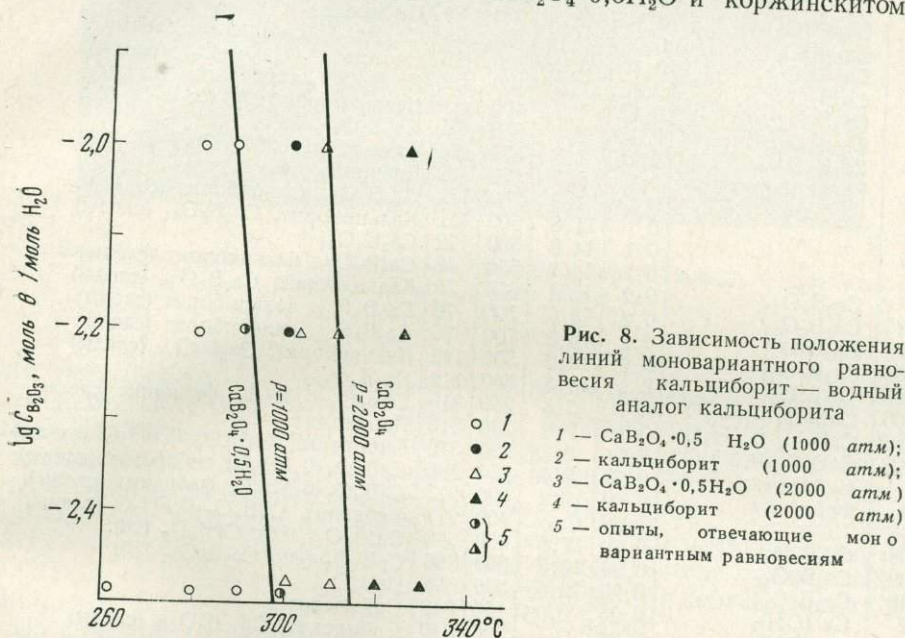
Опыты по изучению реакций гидратации кальциевых боратов

№ опыта	Состав исходного материала	Навеска, г	Концентрация B_2O_3 в растворе, вес. %		t , °C	P_{H_2O}	Время, час	Минеральный состав после опыта, объемн. %
			начальная	конечная				
226	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,8	0,76	275	1000	286	$Ca_2B_2O_5$, сибирскит (следы)
227	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,8	0,82	270	1000	286	$Ca_2B_2O_5$ (60), сибирскит (40)
228	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,8	0,84	260	1000	286	Сибирскит, $Ca_2B_2O_5$ (следы)
229	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,8	0,78	250	1000	286	Сибирскит
230	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,7	0,72	250	1000	286	"
231	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,8	0,9	300	2000	192	$Ca_2B_2O_5$, сибирскит (следы)
232	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,8	0,82	285	2000	192	$Ca_2B_2O_5$, сибирскит (30)
233	$Ca_2B_2O_5$	0,025	0,8	0,84	275	2000	192	Сибирскит, $Ca_2B_2O_5$ (следы)
234	Кальциборит	0,03	1,2	1,32	325	1000	174	Кальциборит
235	"	0,03	1,2	1,12	300	1000	174	Кальциборит, $CaB_2V_4 \cdot 0,5H_2O$
236	"	0,03	1,2	1,16	285	1000	174	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$, кальциборит (5)
237	"	0,03	1,2	1,22	325	2000	162	Кальциборит
238	"	0,03	1,2	1,17	315	2000	162	Кальциборит (75)
239	"	0,03	1,2	1,28	300	2000	162	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$, кальциборит (следы)
240	"	0,03	1,2	1,3	280	1000	174	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$
241	"	0,03	1,2	1,19	290	1000	174	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (60), кальциборит (40)
242	"	0,03	1,2	1,12	300	1000	174	Кальциборит (70), $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (30)
243	"	0,025	2,8	2,83	280	1000	174	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$
244	"	0,03	2,8	2,8	290	1000	174	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (60), кальциборит (40)
245	"	0,02	2,8	2,72	300	1000	174	Кальциборит
246	"	0,02	2,8	2,68	300	2000	176	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$, кальциборит (следы)
247	"	0,02	2,8	2,83	310	2000	176	Кальциборит (60), $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (40)
248	"	0,02	2,8	2,82	320	2000	176	Кальциборит
249	"	0,03	4,0	3,76	280	1000	138	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$, кальциборит (следы)
250	"	0,03	4,0	3,83	285	1000	138	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (30), кальциборит (70)
251	"	0,03	4,0	4,2	300	1000	138	Кальциборит
252	"	0,03	4,0	4,15	305	2000	112	Кальциборит (60), $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (40)
252	"	0,03	4,0	4,27	325	2000	112	Кальциборит
258	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$	0,03	1,2	1,22	125	1000	688	$CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$
259	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$	0,03	1,2	1,17	160	1000	688	$CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$ (85), $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (15)
260	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$	0,03	1,2	1,20	175	1000	688	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (70), $CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$ (30)
261	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$	0,03	1,2	1,23	200	1000	688	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$
262	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$	0,03	1,2	1,14	160	2000	688	$CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (следы)
263	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$	0,03	1,2	1,22	180	2000	688	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$ (50), $CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$ (50)
264	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$	0,03	1,2	1,19	200	2000	688	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$
307	CaB_4O_7	0,015	28,0	28,2	525	1000	108	CaB_4O_7 , $CaB_4O_7 \cdot 0,5H_2O$ (следы)
308	$CaB_4O_7 \cdot 0,5H_2O$	0,015	28,0	28,3	500	1000	192	$CaB_4O_7 \cdot 0,5H_2O$ (85), CaB_4O_7 (15)
309	$Ca_2B_{10}O_{17} \cdot 5H_2O$	0,015	16,0	16,4	270	1000	315	$Ca_2B_{10}O_{17} \cdot 3H_2O$ (70), $Ca_2B_{10}O_{17} \cdot 5H_2O$ (30)
319	$Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$	0,015	14,0	13,8	470	1000	184	$Ca_2B_6O_{11}$ (60), $Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$ (40)

до 3 мм. Пятиводный пентаборат ($\text{Ca}_2\text{V}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) синтезируется трудно, и, как правило, размер его пластинчатых кристаллов треугольной формы не превышает 0,05 мм (Некрасов и др. 1970).

Для проверки реакций образования боратов с участием только бора или бора и воды (см. табл. 4) мы использовали обычные автоклавы объемом 12 см³ из ЭИ-437Б. Иногда во избежание коррозии стенок автоклавов кислыми бор-содержащими растворами равновесия изучали в титановых ампулах, которые помещали в те же автоклавы. Все опыты проведены в безградиентных условиях. Материалом служили синтезированные в гидротермальных условиях бораты.

Наиболее детально исследованы равновесия между кальциевым аналогом котоита и сибирскитом, а также между сибирскитом, кальциборитом и его водными аналогами — $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и коржинскитом.



Условия постановки опорных опытов по определению полей стабильности боратов, которые образуются по реакциям (9) — (32) (см. табл. 4), приведены в табл. 8. Соединение $\text{Ca}_3(\text{VO}_3)_2$, являющееся аналогом широко распространенного в природе магниевого бората — котоита, устойчиво при температуре выше 160°С (см. рис. 7) и концентрации V_2O_5 в растворах 0,05—0,3 вес. % (см. рис. 5 и 7). В зависимости от t и $C_{\text{V}_2\text{O}_5}$ этот борат может ассоциировать с сибирскитом и кальциевым аналогом суанита ($\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$). Последний, как это видно из опыта 09 и 08 (см. табл. 8), при увеличении концентрации V_2O_5 в растворах сменяется кальциборитом (при $t = 300^\circ$). Сибирскит при повышении концентрации V_2O_5 в растворах разлагается с образованием водного метабората $\text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, который, в свою очередь, сменяется пандермитом. Ориентировочно неинвариантные точки совместного существования боратов $\text{Ca}_3(\text{VO}_3)_2 + \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot (1 + n) \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot (1 + n) \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaV}_2\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CaV}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ расположены соответственно при 380, 270 и 300° (с точностью $\pm 5^\circ$) и концентрациях V_2O_5 в равновесных растворах 0,25, 0,75 и 1,2 вес. % (с точностью $\pm 0,05\%$).

Равновесия между остальными боратами, в которых соотношение $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_5$ изменяется от 1 : 1,5 до 1 : 4, изучены с точностью по температуре $\pm 10^\circ$ и концентрации $\text{V}_2\text{O}_5 + 0,5\%$. С увеличением содержания бора в соединениях число боратов, которые стабильны в системе $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5 -$

Таблица 8

Условия опорных опытов по уточнению полей устойчивости боратов кальция в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (равновесия I и III типов)

№ опыта	Исходное соединение	Вес, г	Концентрация B_2O_3 в раст-воре, вес. %	t , °C	Время, час	Состав соединений после опыта, объемн. %
04	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,15	300	340	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ сибирскит (следы)
05	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,22	300	340	Сибирскит (55), $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ (45)
06	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,2	400	217	Сибирскит, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ (25)
072	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,25	400	217	Сибирскит
073	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,20	500	84	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, сибирскит (15)
084	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,24	600	84	Сибирскит
085	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,18	700	76	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, сибирскит (следы)
086	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$	0,1	0,26	700	76	Сибирскит, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ (следы)
087	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	0,15	1,0	400	217	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, кальциборит (следы)
088	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	0,15	1,2	400	217	Кальциборит (80), $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (20)
089	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	0,15	1,1	650	78	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$
090	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	0,15	1,3	650	78	Кальциборит (60), $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (40)
091	Кальциборит	0,1	2,5	500	112	Кальциборит
093	"	0,1	1,1	500	112	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, кальциборит (следы)
094	"	0,1	11,8	500	112	Кальциборит, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (следы)
095	"	0,1	14,6	500	112	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$
096	"	0,1	14,8	650	78	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, кальциборит (следы)
097	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,2	12,4	650	78	Кальциборит, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (следы)
098	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,2	15,6	700	76	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, кальциборит (следы)
0102	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,2	13,8	700	76	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, кальциборит (следы)
0104	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,2	13,2	500	112	Кальциборит, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (следы)
0105	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,2	14,3	500	112	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$
0106	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,1	3,8	250	316	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, фабианит (следы)
0107	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,1	7,8	250	316	Пандермит
0108	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,78	250	316	Сибирскит, $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (следы)
07	Сибирскит	0,25	2,46	250	186	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, сибирскит (следы)
036	Фабианит	0,20	17,2	400	217	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, фабианит (следы)
037	"	0,20	16,3	400	217	Фабианит, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (следы)
038	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,20	17,8	600	96	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (80), CaB_4O_7 (20)
039	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,20	19,2	600	96	CaB_4O_7 (90), $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (10)
040	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,20	19,6	550	96	CaB_4O_7
02	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,25	0,05	150	340	Сибирскит
03	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,25	0,1	200	340	Сибирскит, $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ (следы)
012	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,25	0,01	250	326	Сибирскит
08	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	0,1	0,84	300	242	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (следы)
09	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$	0,1	0,82	250	316	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
014	Пандермит	0,1	4,8	225	300	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, пандермит (следы)
018	"	0,1	9,2	225	300	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, пандермит (следы)
019	"	0,1	3,6	200	328	$\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, пандермит (следы)
020	"	0,1	9,8	200	328	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, пандермит (следы)
044	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1	29,7	200	328	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (следы)
045	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,1	30,3	225	300	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10), $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (90)
051	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$	0,1	18,6	500	84	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$ (следы)
053	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,15	25,2	350	186	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (следы)
054	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,15	26,6	350	186	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (следы)
085	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,15	23,7	325	116	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (следы)
086	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,1	24,8	325	116	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (60), $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
055	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,1	37,2	400	98	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (90), $\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10)
056	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	0,1	40,1	400	98	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (80), $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (20)
057	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,05	24,3	300	180	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (80), $\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20)
058	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,05	25,7	300	180	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (90), $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (10)
059	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,15	22,8	250	212	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (60), $\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30), $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10)
061	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,15	23,7	275	210	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (95), $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5)
062	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,15	23,6	200	340	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (90), $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10)
063	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,25	37,3	250	212	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
064	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,25	30,8	250	212	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (70), $\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30)
065	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,25	23,8	300	180	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (85), $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (15)
066	$\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,25	22,4	300	180	$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (70), $\text{CaB}_8\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30)

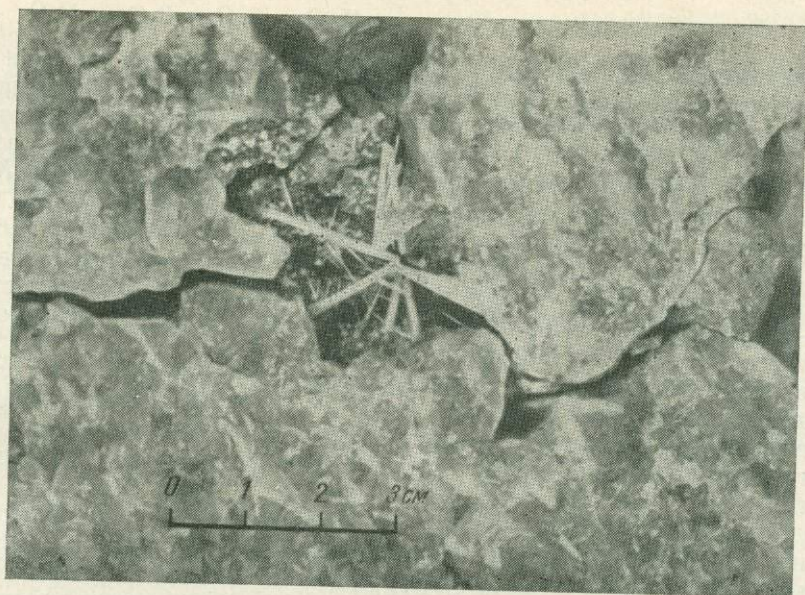


Рис. 9. Игловидные и призматические кристаллы бората $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ в датолите. Дальний Восток, СССР. Увел. 1,5

H_2O , уменьшается. Так, наибольшее число боратов кальция известно с соотношением $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (CaB_2O_4 — кальциборит, $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — коржинскит, $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — вимсит, $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — нифонтовит, $\text{CaO} \cdot 3,65\text{H}_2\text{O}$ — фроловит и $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидроборит). Велико число боратов и с соотношением $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_3 = 1 : 1,5$ ($\text{Ca}_6\text{B}_6\text{O}_{11}$, $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — колеманит, $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — мейергофферит, $\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ — иньбит). Два бората устойчивы в этой системе с соотношением $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ и $1 : 2,5$, и лишь одно соединение с соотношением $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_3 = 1 : 3,5$ и $1 : 4$ (см. рис. 5).

Из краткого рассмотрения системы $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ видно, что последовательность образования боратов в гидротермальных условиях, близких к эндогенным, строго регулируется температурой и активностью вполне подвижного компонента V_2O_3 в растворе. С увеличением активности (концентрации) бора в растворах отношение $\text{CaO} : \text{V}_2\text{O}_3$ в равновесных боратах уменьшается. В эндогенных месторождениях вряд ли существовали растворы с концентрацией V_2O_3 более 10 вес. %. Поэтому в скарнированных известняках, скарноидах и известковых скарнах, формирующихся при температуре выше 150° , кроме уже известных сибирскита, коржинскита, кальциборита и пандермита, могут быть обнаружены лишь $\text{Ca}_3(\text{VO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Подтверждением изложенного служит находка нами нового бората $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ — аналога суанита, в геденбергит — андрадитовых скарнах Дальнего Востока. Этот борат образует игловидные призматические кристаллы в пустотах датолита в ассоциации с кальцитом (рис. 9). Химический состав этого бората с примесью кальцита ($\approx 8\%$) следующий (в %): CaO 56,2, V_2O_3 34,97, CO_2 3,52, H_2O не обн. (аналитик Е. А. Статнова). Дифрактограммы природного $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и синтетического соединения этого же состава одинаковы (см. табл. 6); идентичны их ИК-спектры с характерными полосами поглощения в области $1000-1600\text{ см}^{-1}$, присущими радикалу $(\text{V}_2\text{O}_5)^{4-}$, близки удельные веса (у природного 2,56, у синтетического 2,52) и показатели преломления (см. табл. 11).

Фазовые соотношения в системе $MgO - CaO - B_2O_3 - H_2O$

Экспериментальные исследования этой системы при температуре выше 75° ранее не проводились. Кроме перечисленных выше девяти соединений магния с бором и 18 соединений кальция с бором (включен вимсит и коржинскит), в системе $MgO - CaO - B_2O_3 - H_2O$ предполагалось существование по крайней мере еще двух стабильных $Ca - Mg$ -боратов: курчатовита ($Kур$) — $CaMgB_2O_5$ (Малинко и др., 1966) и ровета — $CaMg(BO_2)_2(OH)_2$.

Курчатовит был впервые синтезирован нами в автоклавах объемом 12 см^3 (Николайчук и др., 1970). Он устойчив в широком интервале изменения температуры ($270 - 700^\circ$ и выше) и концентрации B_2O_3 в растворах ($0,15 - 5,7$ вес. %). Позднее поле кристаллизации курчатовита было уточнено в высокотемпературной области.

Синтезировать роветит из гидротермальных растворов нам не удалось ни взаимодействием H_3BO_3 или B_2O_3 с $CaO + MgO$ или $Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$, ни разложением (гидратацией) курчатовита. В последнем случае вместо ровета возникала смесь ссайбелиита с сибирскитом или сибирскита с бруситом.

В системе $MgO - CaO - B_2O_3 - H_2O$ мы изучали ряд моновариантных реакций, позволяющих ограничить поле стабильности курчатовита. Как и в крайевых системах $CaO - B_2O_3 - H_2O$, здесь имеют место реакции между боратами кальция и магния с участием только бора, реакции с участием только H_2O и реакции с участием B_2O_3 и H_2O .

К реакциям I типа относятся образование курчатовита при взаимодействии брусита и кальциевого аналога котоита, котоита и кальциевого аналога суанита и реакция разложения курчатовита под воздействием B_2O_3 на суанит и кальциборит (рис. 10). К равновесиям II типа принадлежат реакции

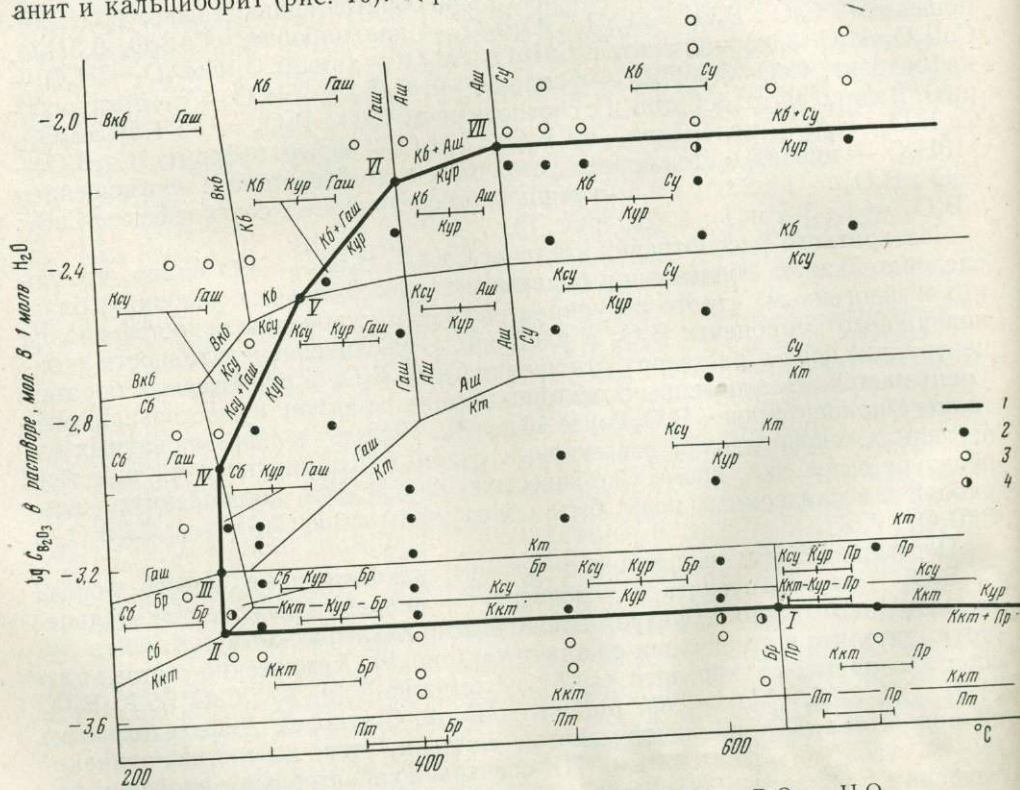


Рис. 10. Диаграмма части системы $MgO - CaO - B_2O_3 - H_2O$

1 — поле устойчивости курчатовита; 2 — опыты, в которых преобладает курчатовит; 3 — опыты, в которых он не обнаружен или присутствует в виде примеси; 4 — опыты, близкие к условиям моновариантных равновесий

Таблица 9

Условия опорных опытов по синтезу и изучению равновесий с участием курчатовита

№ опыта	Навеска, г			H_2O , мм	Концент-рация B_2O_3 в раство-ре, вес. %	t_1 , °C	Время, час	Минимальный состав продуктов синтеза, объемн. %
	CaO	MgO	H_3BO_3					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
193	0,168	0,120	0,470	10,6	0,2	200	520	Сибирскит, брусит
195	0,168	0,120	0,600	10,6	0,5	200	520	Сибирскит, гидроксилашарит
197	0,168	0,120	0,920	10,5	1,6	200	520	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O$, гидроксилашарит
072	0,168	0,120	0,400	9,2	0,2	275	400	$CaMgB_2O_5(25)$, сибирскит, брусит
073	0,168	0,120	0,505	9,9	0,49	275	400	Сибирскит, гидроксилашарит, курчатовит
074	0,168	0,120	0,720	9,2	1,12	275	400	$CaB_2O_4 \cdot 0,5H_2O(55)$, гидроксилашарит (45)
126	0,168	0,120	0,375	9,2	0,05	300	282	$Ca_3(BO_3)_2$, брусит, курчатовит (знаки)
127	0,168	0,120	0,385	9,2	0,1	300	282	Курчатовит (40), $Ca_3(BO_3)_2$ (40) брусит (20)
128	0,168	0,120	0,400	9,2	0,2	300	282	Курчатовит (50), $Ca_2B_2O_5$ + гидроксилашарит (50)
075	0,168	0,120	0,506	9,2	0,52	300	282	$Ca_2B_2O_5$, гидроксилашарит, $CaMgB_2O_5$
140	0,168	0,120	0,720	9,2	1,17	300	230	Кальциборит, гидроксилашарит
076	0,168	0,120	0,375	9,0	0,05	350	212	Брусит, курчатовит, $Ca_3(BO_3)_2$
078	0,168	0,120	0,396	9,0	0,1	350	212	Брусит, курчатовит, $Ca_2B_2O_5$
080	0,168	0,120	0,390	9,0	0,25	350	212	Котоит, курчатовит, $Ca_2B_2O_5$
243	0,168	0,120	0,452	9,0	0,45	350	135	Курчатовит (70), $Ca_2B_2O_5$ + гидроксилашарит (30)
235	0,168	0,120	0,612	9,0	1,0	350	115	Кальциборит (50), гидроксилашарит (40), курчатовит (10)
239	0,168	0,120	0,855	8,6	2,1	350	127	Кальциборит, гидроксилашарит
098	0,168	0,120	0,397	8,0	0,15	375	175	Брусит (50), курчатовит (30), $Ca_3(BO_3)_2$ (20)
097	0,168	0,120	0,380	8,0	0,1	375	175	Брусит, $Ca_3(BO_3)_2$
088	0,168	0,120	0,540	8,0	1,2	375	175	Курчатовит (60), кальциборит (30), гидроксилашарит (10)
086	0,168	0,120	0,605	8,0	1,6	375	175	Кальциборит (65), гидроксилашарит (35)
100	0,168	0,120	0,385	7,8	0,1	400	160	Брусит (50), $Ca_3(BO_3)_2$ (20), курчатовит (30)
38	0,168	0,120	0,660	7,8	2,05	400	160	Курчатовит (100)
77	0,168	0,120	0,886	7,8	2,9	400	290	Курчатовит (60), кальциборит (40), ссайбелиит
84	0,168	0,120	0,940	7,8	3,25	400	160	Кальциборит (70), ссайбелиит (20), курчатовит (10)
63	0,168	0,120	1,08	7,4	4,35	400	90	Кальциборит, ссайбелиит
160	0,168	0,120	0,370	6,4	0,05	500	87	$Ca_3(BO_3)_2$, брусит, курчатовит
164	0,168	0,120	0,378	6,4	0,16	500	87	Курчатовит (90), брусит (10) $Ca_2B_2O_5$
071	0,168	0,120	0,385	6,4	0,32	500	87	Курчатовит (100)
174	0,168	0,120	0,726	6,4	3,20	500	87	Курчатовит (70), кальциборит (30), ссайбелиит
201	0,168	0,120	0,886	6,4	3,85	500	87	Кальциборит (70), ссайбелиит (30)
202	0,168	0,120	0,730	6,4	3,25	525	114	Курчатовит (60), кальциборит (20), суанит (20)
203	0,168	0,120	0,898	6,4	3,95	525	114	Суанит (60), кальциборит (40)
208	0,168	0,120	0,365	4,2	0,06	600	110	$Ca_3(BO_3)_2$, брусит
209	0,168	0,120	0,375	4,2	0,16	600	110	Котоит (80), курчатовит (20), $Ca_2B_2O_5$
212	0,168	0,120	0,590	4,2	3,00	600	110	Курчатовит (100)
216	0,168	0,120	0,810	4,2	4,20	600	110	Курчатовит (40), кальциборит (40), суанит (20)
213	0,168	0,120	0,865	4,2	4,96	600	110	Кальциборит, суанит
0145	0,168	0,120	0,370	4,2	0,1	625	87	$Ca_3(BO_3)_2$, периклаз, курчатовит
211	0,168	0,120	0,810	3,8	5,9	650	87	Кальциборит, курчатовит (30), суанит (55) (15)
241	0,168	0,120	0,370	3,0	0,12	690	240	$Ca_3(BO_3)_2$, периклаз, курчатовит
242	0,168	0,120	0,762	3,0	5,84	700	140	Кальциборит, курчатовит, суанит
243	0,168	0,120	0,915	3,0	8,36	700	140	Суанит, кальциборит, курчатовит (знаки)

Таблица 10

Опыты по разложению курчатовита $P_{\text{общ}}=1000 \text{ атм}$

№ опыта	Вес, г	Объем раствора, мл	Концентрация V_2O_5 , вес. %		t°, C	Время, час	Состав продуктов разложения, объемн. %
			начальная	конечная			
1	2	3	4	5	6	7	8
469	0,03	0,75	0,2	0,14	200	432	Сибирскит (75), брусит (25)
470	0,03	0,75	0,2	0,16	275	370	
471	0,03	0,75	0,4	0,32	275	370	Сибирскит (70), брусит (20), курчатовит (10)
472	0,03	0,75	0,4	0,36	285	386	
473	0,03	0,75	0,6	0,57	285	386	Сибирскит (55), гидроксилашарит (45)
474	0,03	0,75	—	—	300	260	
475	0,03	0,75	0,7	0,63	300	260	Курчатовит (40), гидроксилашарит (35), сибирскит (25)
476	0,03	0,75	0,9	0,88	300	260	Сибирскит (60), гидроксилашарит (40)
477	0,05	0,6	0,1	0,06	400	112	$Ca_3(BO_3)_2$, брусит
478	0,05	0,6	3,6	3,52	400	112	Курчатовит (60), $Ca_2V_2O_5$ (40), гидроксилашарит
479	0,05	0,6	4,0	3,80	400	112	$Ca_2V_2O_5$, гидроксилашарит
480	0,03	0,6	3,2	3,12	425	87	Котоит, $Ca_2V_2O_5$, курчатовит следы
481	0,03	0,6	4,0	3,92	425	87	Курчатовит (80), кальциборит (10), гидроксилашарит
482	0,02	0,5	3,5	3,44	500	96	Кальциборит, гидроксилашарит
483	0,02	0,5	3,8	3,71	500	96	Курчатовит (90), кальциборит, ссайбелинит (10)
484	0,02	0,5	3,6	3,52	525	96	Кальциборит, ссайбелинит
485	0,03	0,4	—	0,04	600	74	Курчатовит (30), суанит + кальциборит (70)
486	0,03	0,4	—	0,06	625	74	Брусит, $Ca_3(BO_3)_2$ $Ca_3(BO_3)_2$, периклаз

разложения курчатовита в водных растворах с образованием простых боратов кальция и магния (ссайбелиита и сибирскита, ссайбелиита и кальциборита).

К равновесиям III типа относятся реакции разложения курчатовита на брусит и кальциевый аналог суанита (или сибирскит).

В результате экспериментального изучения этих равновесий путем загрузки в автоклавы смесей (табл. 9) или синтетического курчатовита (табл. 10) нам удалось наметить в самом первом приближении координаты семи неинвариантных точек, в которых $CaMgV_2O_5$ сосуществует с соответствующими стабильными боратами кальция и магния: I. $Кур + Ккт + Пр + Бр$ (615° и 0,17 вес. % V_2O_5); II. $Кур + Ккт + Бр + Сб$ (270° и 0,15% V_2O_5); III. $Кур + Бр + Гаи + Сб$ (275° и 0,27% V_2O_5); IV. $Кур + Гаи + Ксу + Сб$ (280° и 0,4% V_2O_5); V. $Кур + Кб + Ксу + Гаи$ (330° и 1,2% V_2O_5); VI. $Кур + Гаи + Аиш + Кб$ (400° и 2,6% V_2O_5); VII. $Кур + Кб + Су + Ксу$ (470° и 3% V_2O_5).

В общей сложности по синтезу курчатовита и изучению его равновесий с другими боратами поставлено около 280 опытов, часть которых приведена в табл. 9 и использована при построении диаграммы рис. 10. Экспериментально нами проверены только моновариантные линии равновесия курчатовита, что дало возможность оконтурить поле стабильности этого соединения. Линии моновариантного равновесия других соединений заимствованы нами из диаграмм краевых систем $MgO - V_2O_5 - H_2O$ и $CaO - V_2O_5 - H_2O$ и в присутствии второго инертного компонента они не уточнялись.

Из диаграммы рис. 10 видно, что курчатовит стабилен в широком интервале температур ($260-700^\circ$ и выше) и концентраций V_2O_5 в растворах (0,15—

3,2%)¹. При температуре ниже 260—270° и концентрации V_2O_3 в равновесных растворах порядка 0,15—1,5% он разлагается на брусит и кальциевый аналог котоита или на брусит и сибирскит, а при высоких температурах и концентрации V_2O_3 около 3% вместо него из растворов отлагается ассоциация суанита и кальциборита.

Из наших экспериментальных данных следует, что курчатовит в природных образованиях должен быть более широко развит, чем считалось до настоящего времени. Не исключено, конечно, что он при изучении бороносных скарнов и скарноидов часто пропускался, так как в зонах дробления и вблизи поверхности может легко разлагаться и замещаться другими боратами магния и кальция (ссайбелиитом, сибирскитом, кальциборитом и т. д.). Это подтверждается данными ряда опытов по разложению курчатовита (см. табл. 10), а также геологическими предпосылками, в частности обнаружением в результате бурения больших скоплений своеобразных сибирскит-сахайт-курчатовитовых руд на одном из месторождений Сибири (устное сообщение А. Е. Лисицына и С. В. Малинко). Поэтому возможно, что и на других борных месторождениях, формирующихся в слабо измененных известняках и доломитах, а также в скарнах и кальцифирах, будут найдены курчатовитовые руды, в которых $CaMgV_2O_5$ ассоциируем с кальциборитом, суанитом, ссайбелиитом, котоитом $Ca_2V_2O_5$, $Ca_3(VO_3)_2$, сибирскитом, бруситом и периклазом.

Значительная часть всех синтезированных нами боратов в системе $MgO - CaO - V_2O_3 - H_2O$ получена впервые, и их свойства даже в специальной справочной литературе по боратам не описаны (Шабынин и др., 1964; Кондратьев, 1969 и др.). Поэтому в табл. 11 приведены их физические свойства. Рентгенограммы боратов, стабильных в системе $MgO - CaO - V_2O_3 - H_2O$, за исключением вимсита и коржинскита (см. табл. 7), рассмотрены нами ранее (Григорьев, Некрасов, 1966; Некрасов и др., 1970; Николайчук и др., 1970).

Заклучение

Экспериментальное изучение высокотемпературной части системы $MgO - CaO - V_2O_3 - H_2O$ позволяет сделать некоторые выводы об условиях отложения боратов в эндогенных месторождениях.

Совершенно очевидно, что последовательность отложения боратов из гидротермальных растворов регулируется изменением температуры и концентрации (активности) вполне подвижного компонента в них (бора). В общем случае намечается определенная тенденция в смене одних боратов другими в зависимости от температуры и концентрации V_2O_3 в растворах.

При минимальной концентрации V_2O_3 в растворах (порядка 0,05—0,2%) и наиболее высокой концентрации (активности) магния и кальция в измененных карбонатных породах (магнезитах, доломитах, известняках) будут отлагаться котоит (при $t = 300^\circ$) или его кальциевый аналог — $Ca_3(VO_3)_2$ (при $t \approx 160^\circ$). При этом они будут ассоциировать с бруситом (до 620°) или периклазом, что и происходит в эндогенных месторождениях. По мере увеличения концентрации бора и снижения концентрации магния и кальция в растворах вместо котоита и $Ca_3(VO_3)_2$ будут отлагаться соответственно (при $t = 500^\circ$) и ссайбелиит (а также гидроксилашарит) или $Ca_2V_2O_5$ (при $t = 200^\circ$) и сибирскит. При этом боратами могут замещаться уже менее магнезиальные или менее кальциевые минералы (форстерит, диопсид, флогопит, гумиты, иногда даже андрадит).

В отличие от магниевых боратов (ссайбелиита и суанита), которые могут кристаллизоваться из растворов при очень широком диапазоне концентраций V_2O_3 в растворах (0,3—30%), поля устойчивости кальциевых боратов довольно узки. Поэтому даже при незначительном повышении концент-

¹ При формальном рассмотрении система содержит $(1 - n)! = 9!$ вариантов. Приведенные автором данные недостаточны для возможного выбора стабильного варианта диаграммы. — *Прим. ред.*

Таблица 11

Оптические свойства и удельный вес боратов, стабильных в системе MgO—CaO—B₂O₃—H₂O (100—700°C)

Формула синтетического бората	Название природного аналога	Габитус кристаллов	Осность	$2V^\circ$ и оптический знак	Знак удлинения	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	Угасание	Спайность	Уд. вес, г/см ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Mg ₃ (BO ₃) ₂	Котонт	Призматический, крестообразные двойники	Двуосный	+34	(+)	1,672	1,656	1,650	0,022	Прямое	(110)	3,05
Mg ₂ B ₂ O ₅ ·H ₂ O	Ссайбелиит	Тонкопризматический, полисинтетические двойники	"	(-)10	(-)	1,652	—	1,575	0,077	"	—	2,72
Mg ₂ B _{2-x} H _{3x} (1+n)·H ₂ O	Гидроксил-апарат	Тонкопризматический	"	—	(-)	1,623	—	1,559	0,064	"	—	2,60
Mg ₂ B ₂ O ₅	Суанит	Призматический	"	(-)72	(-)	1,675	1,641	1,602	0,073	"	—	2,91
Mg ₅ B ₁₄ O ₂₇ ·H ₂ O	Борацит	Кубический	Одноосный, иногда двуосный	(-)85	—	1,634	1,628	1,621	0,013	Косое	(111)	2,89
MgB ₄ O ₇ ·2,5 H ₂ O	Борацит	Пластинчатый	Двуосный	—	(+)	1,575	1,547	1,534	0,041	Прямое	—	2,14
MgB ₄ O ₇ ·0,75 H ₂ O	нет аналога	"	"	(-)25	—	1,602	—	1,588	0,014	—	—	2,47
MgB ₄ O ₇	"	Толстотаблитчатый	"	(-)13	(+)	1,585	1,582	1,543	0,042	Прямое	(100)	2,51
Ca ₃ (BO ₃) ₂	"	Шестигранные призмы	Одноосный	(-)	(-)	1,724	—	1,629	0,095	"	(010)	3,46
Ca ₂ B ₂ O ₅	"	Игловидный, тонкопризматический	Двуосный	(+)	(-)	1,660	1,654	1,590	0,070	"	—	2,52
Ca ₂ B ₂ O ₅ ·(1+n)H ₂ O	Сибирскит	Ромбовидный с полисинтетическими двойниками	"	(-)42	(+)	1,656	1,642	1,552	0,104	"	—	2,58
CaB ₂ O ₄	Кальциборит	Толстопризматический	"	(-)52	(+)	1,677	1,650	1,592	0,085	"	(101) (010) и (100)	2,85
CaB ₂ O ₄ ·0,5H ₂ O	нет аналога	Призматический, тройники под углом 30°, лучистые агрегаты	"	(-)	(+)	1,669	1,658	1,630	0,039	"	(010)	Не изм.
CaB ₂ O ₄ ·(1+n)H ₂ O	Коржинскит	Тонкопризматический	Двуосный	(-)45	—	1,670	1,643	1,637	0,033	—	—	Не изм.
CaB ₂ O ₄ ·(2+n)H ₂ O	Вимсит	Игловидный	"	(-)25	—	1,611	—	1,582	0,029	—	—	2,51
Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	Пандермит (прицеит)	Клиновидные призмы, сноповидные агрегаты	"	(-)30	(-)	1,591	—	1,565	0,026	—	(010)	2,43
Ca ₂ B ₆ O ₁₁	То же	То же	"	(-)15	(+)	1,663	1,659	1,592	0,071	—	(100)	2,85
Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·H ₂ O	Фабанит	Тонкопризматический, оолитовые агрегаты	"	(+)25	(-)	1,642	1,634	1,600	0,042	Косое 10°	—	2,79
CaB ₄ O ₇	нет аналога	Тонкопластинчатый	Одноосный	(-)	(+)	1,648	—	1,570	0,078	—	—	2,98
CaB ₄ O ₇ ·2H ₂ O	"	Призматические агрегаты из оолитов	Двуосный	(-)8	(+)	1,553	1,546	1,528	0,024	Прямое	—	Не изм.
CaB ₄ O ₇ ·0,5H ₂ O	"	Пластинчатый	"	(-)	(-)	1,629	—	1,561	0,068	Косое	(100)	2,56
Ca ₂ B ₁₀ O ₁₇ ·3H ₂ O	"	Призматический, таблитчатый	"	(-)	(-)	1,594	—	1,542	0,052	Прямое	—	2,09
Ca ₂ B ₁₀ O ₁₇ ·5H ₂ O	"	Пластинчатый (треугольный и шестигранный)	"	(-)25	(+)	1,615	1,546	1,519	0,096	—	(110)	2,22
Ca ₂ B ₁₄ O ₂₃ ·8H ₂ O	Джинорит	Лепестковидный	"	(+)	—	1,576	—	1,512	0,064	—	—	—
CaB ₈ O ₁₃ ·2H ₂ O	нет аналога	Призматический, полисинтетические двойники	"	(-)	(+)	1,570	—	1,480	0,090	Косое	—	2,14
CaMgB ₂ O ₅	Курчатовит	Призматический, ромбовидный	"	(-)62	(-)	1,675	1,663	1,632	0,043	—	—	2,9

рации V_2O_5 сибирскит и $Ca_2V_2O_5$ быстро сменяются серией метаборатов (кальциборит, $CaV_2O_4 \cdot 0,5H_2O$, коржинскит, вимсит, нифонтовит, фроловит, уралборит и пентагидроборит), которые, в свою очередь, быстро уступают место фабианиту и его безводному аналогу — $Ca_2V_6O_{11}$. Кроме того, кальциевые бораты легче гидратируются, чем бораты магния. Они более растворимы в воде и слабых кислотах, чем бораты магния, и поэтому в приповерхностных условиях (зоне окисления) легко «выщелачиваются». Из них наиболее стабильным в условиях «гидратации» является сибирскит, присутствие которого в рудах можно использовать в качестве критерия для поисков других боратов кальция на более глубоких горизонтах (в том числе и курчатовитовых руд).

При наличии в растворах магния и кальция и при относительно невысокой концентрации CO_2 в них (недостаточной для связывания CaO в кальцит) вместо боратов магния и боратов кальция может образоваться курчатовит $CaMgV_2O_5$; который стабилен в среднетемпературных условиях ($t = 260^\circ$).

Интерпретируя экспериментальные данные для объяснения условий образования боратов кальция и магния в эндогенных месторождениях, следует учитывать, что наряду с Mg и Ca в растворах постоянно присутствуют другие катионы (Fe , Al), а также, кроме V_2O_5 , CO_2 . Поэтому минеральные ассоциации боратов в рудах обычно более сложные, и бораты магния часто отлагаются совместно с железо-магниевыми боратами (людвицитом-воннсенитом), силикатами (форстеритом, гумитами, диопсидом, флогопитом и т. д.), а также с кальцитом.

В заключение считаю приятным долгом поблагодарить И. П. Иванова за ценные советы, Е. А. Статнову — за помощь в выполнении анализов растворов и А. И. Голоднову — за снятие дифрактограмм боратов.

ЛИТЕРАТУРА

- Годе Г. К. Синтез $CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 5H_2O$. — Изв. АН Латв. ССР, 1954, № 10.
- Григорьев А. П., Некрасов И. Я. Бораты высокотемпературной части системы $MgO-V_2O_5-H_2O$. — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 2.
- Григорьев А. П., Бровкин А. А., Некрасов И. Я. О новой разновидности ашарита. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 4.
- Кашан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1953.
- Кондратьев В. В. Рентгенометрический определитель боратов. Л., изд-во «Недра», 1969.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Курнакова А. Г. Физико-химическое изучение кальциевых и магниевых боратов. — Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1947, 15.
- Лисицын А. Е., Малинко С. В. К вопросу о физико-химических условиях формирования боросиликатов и боратов в формации известковых скарнов. — Геол. рудн. месторожд., 1969, № 6.
- Малинко С. В. Новый тип эндогенной борной минерализации и некоторые вопросы генезиса боратов в гидротермальном процессе. — Геол. рудн. месторожд., 1963, № 6.
- Малинко С. В. Новый борат кальция — коржинскит. — Записки Всес. мин. об-ва, 1963, 92, вып. 5.
- Малинко С. В. О некоторых физико-химических условиях образования эндогенных боратов в известково-скарновом комплексе. — Исследование минералообразующих растворов. Изд-во «Недра», 1966.
- Малинко С. В., Лисицын А. Е., Дорофеева К. А., Островская И. В., Шашкин Д. П. Курчатовит — новый минерал. — Записки Всес. мин. об-ва, 1966, 95, вып. 2.
- Некрасов И. Я., Власова Е. В. ИК-спектры высокотемпературных боратов и равновесных растворов системы $CaO-V_2O_5-H_2O$. — Рентгенография мин. сырья, 1970, № 7.
- Некрасов И. Я., Григорьев А. П. и др. Изучение высокотемпературных боратов. Изд-во «Наука», 1970.
- Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.
- Николайчук Г. В., Некрасов И. Я., Шашкин Д. П. Гидротермальный синтез курчатовита в системе $MgO-CaO-V_2O_5-H_2O$. — Докл. АН СССР, 1970, 190, № 4.
- Рза-Заде П. Ф., Ганф К. Л. Изучение системы $V_2O_5-CaO-NaCl-H_2O$ при 25° (5% раствор $NaCl$). — Азерб. хим. ж., 1963, № 3.
- Рза-Заде П. Ф., Рустанов П. Г., Гейдаров Э. А. Взаимодействие метаборатов металлов II группы элементов. — Азерб. хим. ж., 1961, № 5.
- Рза-Заде П. Ф., Абдурагимова Р. А., Седелников Т. С., Фузова А. О. Изотерма растворимости системы $MgO-V_2O_5-$

- H_2O при 45 и 70°C.— В кн. «Исследования в области неорганической химии». Баку, Ин-т неорг. и физ. химии АН Азерб. ССР, 1966.
- Шабьин Л. И., Перцев Н. Н., Малинко С. В. Условия нахождения и диагностические признаки борных минералов скарных месторождений. Изд-во «Недра», 1965.
- Шашкин Д. Н., Симонов М. А. и др. Новый природный борат — вимсит.— Докл. АН СССР, 1968, 182, № 6.
- Barnes H. L., Ernst W. G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids of the system $MgO-H_2O-NaOH$.— Amer. J. Sci., 1963, 261, № 2.
- Carlson E. T. The system $CaO-B_2O_3$ at 900—16000°C.— J. Res. Nat. Bur. Standards, 1932, № 9.
- D'Ans J., Pehrendt K. Über die Existenzbedingungen einiger Magnesium-Borate.— Kali und Steinsalz, 1957, 2, H. 4.
- Hart P., Brown C. S. The synthesis of new calcium borate compounds by hydrothermal methods.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, 24, № 4.
- Kuzel H. J. Untersuchungen des Dreistoffsystem $MgO-B_2O_3-SiO_2$ — Neues Jahrb. Mineral. Abhandl. 1963, 100, H. 3.
- Kuzel H. J. Zur Kenntnis des System $MgO-B_2O_3$: Synthèse und röntgenographische Untersuchungen der Verbindung $MgO \cdot 2B_2O_3$.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1964, B 109, H. 4.
- Lehmann H. A. Zum Stande der Chemie borsaurer Salze.— Z. Chem., 1963, H. 8.
- Lehmann H. A., Herzog G. Zur Chemie und Konstitution borsaurer Salze. Über die Hydrate des Calciumborates $Ca_3B_{10}O_{17} \cdot 5H_2O$.— Z. anorg. und allg. Chem., 1962, H. 2.
- Lehmann H. A., Papenfuss H. J. Zur Kenntnis des Magnesiums (11) — Borates $Mg(BO_2)$.— Z. anorg. und allg. Chem., 1959, H. 6.
- Lehmann H. A., Rietz G. Über die Hydrate des Magnesium (1:3) — Borates, $MgB_6 \cdot xH_2O$.— Z. anorg. und allg. Chem., 1967, H. 3—4.
- Lehmann H. A., Schaarschmidt K., Gunther J. Über Bildungs- und Existenzbedingungen von Gowerit $CaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$ und Nobleit $CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$, sowie Umwandlung in $Ca_3B_{20}O_{33} \cdot 12H_2O$.— Z. allg. Chem., 1966, H. 1—2.
- Mayer J. W., Yang J. S. Some observations in the system $MgO-H_2O$.— Amer. J. Sci., 1962, 260, № 6.
- Parkenson C. R. Hydrothermal synthesis of hydrated calcium borates.— U. S. Dept. Com., Office Techn. Serv., 1963, 410, 863.
- Weber J. N., Roy R. Complex stable — metastable solid reactions illustrated with $Mg(OH)_2-MgO$ reactions.— Amer. J. Sci., 1965, 263, № 5.

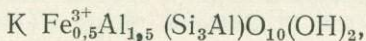
С. П. КОРИКОВСКИЙ

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МУСКОВИТ-ФЕНГИТОВЫХ СЛЮД ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

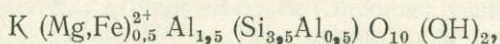
Слюды мусковит-фенгитового ряда являются одними из важнейших породообразующих минералов метаморфических пород. Температура заметно влияет на их состав, определяя предельное (обычно максимальное) содержание в них фенгитовой и парагонитовой молекул. Однако на каждой температурной ступени натровость и фенгитовость слюд в каждом парагенезисе полностью определяется химизмом породы, и поэтому совершенно невозможно, как это иногда делается, вывести средний состав мусковит-фенгита для определенной фации безотносительно к ассоциации. Как будет показано ниже, закономерное изменение состава мусковит-фенгитов под влиянием температуры имеет в разных парагенезисах не только различную, но иногда и противоположную направленность.

Стандартная формула мусковита — $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ сравнительно точно отражает состав лишь наиболее высокотемпературных разновидностей. В мусковитах широко проявлены различные типы изоморфизма, особенно $K^+ \rightleftharpoons Na^+$, $(Mg, Fe)^{2+} \rightleftharpoons Al_{VI}^{3+}$, $Fe^{3+} \rightleftharpoons Al_{VI}^{3+}$, $S^{4+} \rightleftharpoons Al_{IV}^{3+}$. Мусковиты, обогащенные Mg, Fe и Si, называются фенгитами; понижение температуры благоприятствует их устойчивости, и в связи с этим значительная часть мелкошуйчатых низкотемпературных серицитов имеет фенгитовый состав.

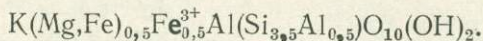
Наиболее удачная классификация мусковит-фенгитов предложена Канехира и Банно (Kanehira, Banno, 1960), несколько изменившими раннюю классификацию Винчелла (Winchell, 1927). По представлениям Канехира и Банно, кроме собственно мусковита $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ выделяются еще три конечных члена (минала): ферримусковит (изоморфизм $Al_{VI}^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$):



фенгит (изоморфизм $AlAl^{3+} \rightleftharpoons Mg^{2+}Si^{4+}$):



феррифенгит (совместный изоморфизм $Al_{VI}^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ и $AlAl \rightleftharpoons MgSi$):



Канехира и Банно обнаружили и проанализировали в составе эгирин-жадеит-альбит-микроклин-кварцевого сланца слюду, близкую по составу к идеальному феррифенгиту; аналогичные феррифенгиты уже были известны и в обычных биотит-микроклин-кварцевых сланцах (van der Plas, 1959).

Как и все диоктаэдрические слюды, мусковит-фенгиты содержат два иона в группе Y (Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al, немного Mn и Ti) и четыре иона в группе Z (Si, Al). В группе X, согласно стандартной формуле, присутствует один ион (K, Na, немного Ca), но, как будет показано ниже, в реальных слюдах всегда имеется некоторый дефицит щелочей.

В настоящее время уже выяснены многие важные закономерности изменения состава мусковит-фенгитов в самых разных парагенезисах под влиянием температуры. Так, фенгиты из низкотемпературных метapelитовых сланцев исследовали Браун (Brown, 1967), Макнамара (McNamara, 1965), Кроуфорд (Crawford, 1966); из низко- и среднетемпературных метapelитов О. И. Матковский (1965), Ламберт (Lambert, 1959), Батлер (Butler, 1967); из глаукофановых сланцев — Эрнст (Ernst, 1963, 1964), Ивасаки (Iwasaki, 1963), Велде (Velde, 1967); мусковиты из высокотемпературных силлиманитовых метapelитов изучены Эвансом и Гидотти (Evans, Guidotti, 1966). Общие вопросы изоморфизма и стабильности мусковит-фенгитов в природных метаморфических ассоциациях обсуждаются, кроме названных работ, в статьях Канехира и Банно (Kanehira, Banno, 1960), Велде (Velde, 1965), Фостера и др. (Foster et al., 1960), Брауна (Brown, 1967), Гидотти (Guidotti, 1969) и в ряде других исследований.

Некоторые парагенетические особенности метаморфических мусковит-фенгитов

Можно считать установленными две важные зависимости состава мусковит-фенгитов от температуры.

1. С повышением температуры предельное содержание фенгитовой молекулы в мусковитах уменьшается (Ernst, 1963; Velde, 1965; Butler, 1967).

2. С повышением температуры от зеленосланцевой примерно до ставролитовой фации предельное содержание Na_2O в мусковит-фенгитах сначала несколько возрастает (Lambert, 1959; Velde, 1965), а затем, с приближением к силлиманит-мусковит-микроклиновой субфации, вновь снижается (Evans, Guidotti, 1966; Guidotti, 1970).

Рассмотрим эти и другие закономерности более подробно. Чтобы отразить главные виды изоморфизма в мусковит-фенгитах, воспользуемся следующими коэффициентами.

Степень замещения Si^{4+} в тетраэдре на Al^{3+} :

$$a_{Si} = \frac{Al_{IV}}{Al_{IV} + Si_{IV}} \cdot 100\%.$$

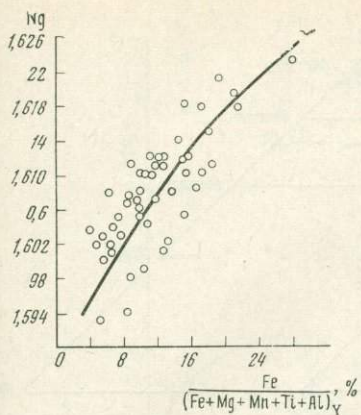
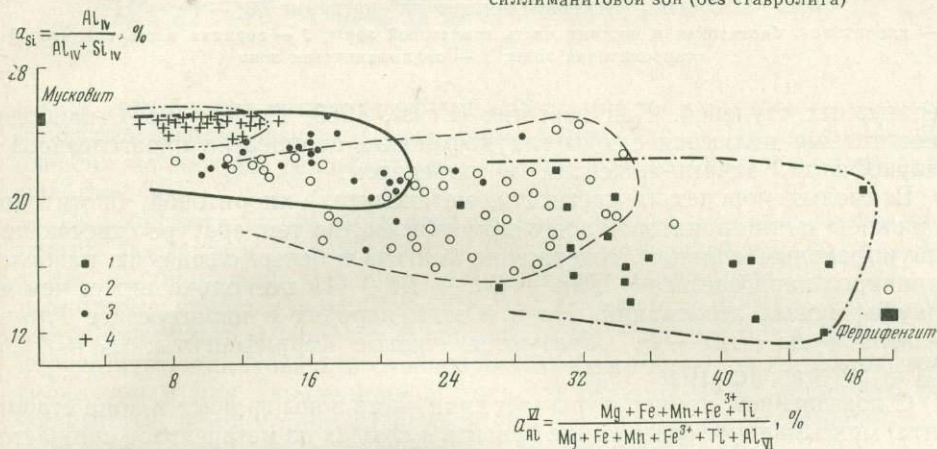


Рис. 1. Зависимость величины N_g мусковит-фенгитов от степени феррофильности

Рис. 2. Степень изоморфизма $Si^{4+} \rightarrow Al_{IV}^{3+}$ (a_{Si}) и $Al_{VI}^{3+} \rightarrow Mg, Fe, Mn, Ti$ (a_{Al}^{VI}) в мусковит-фенгитах метаморфических пород

1 — парагенезисы с глаукофаном, эгирином и рибекитом; 2 — метапелиты хлоритовой, биотитовой и нижней части гранатовой зон (хлоритондная субфация); 3 — метапелиты верхней части гранатовой и ставролитовой зон (ставролитовая фация); 4 — метапелиты кианитовой, андалузитовой или силлиманитовой зон (без ставролита)



Степень замещения Al_{VI} в октаэдре (группа Y) на Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn и Ti (эта константа лучше всего указывает на степень «фенгитовости» слюды):

$$a_{Al}^{VI} = \frac{Mg + Fe + Mn + Ti}{Mg + Fe + Mn + Ti + Al_{VI}} \cdot 100\%.$$

Степень замещения K^+ в группе X на Na^+ (указывает на содержание парагонитовой молекулы в мусковит-фенгите):

$$a_K = \frac{Na}{Na + K} \cdot 100\%.$$

Оптические свойства мусковит-фенгитов изучены еще недостаточно. Однако уже сейчас можно составить диаграмму зависимости N_g слюды от ее «феррофильности» $\left(\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn + Ti + Al} \right)_Y \cdot 100\%$ (рис. 1). Богатые закисным или окисным железом фенгиты имеют зеленоватый цвет, и их N_g достигает 1,626 (Kanehira, Banno, 1960; Foster et al., 1960). Но примесь магнезиофенгита совершенно не повышает показатель преломления: так, у фенгита, содержащего 0,40 форм. ед. Mg и лишь 0,18 форм. ед. Fe , $N_g = 1,594$ (Ernst, 1963). Таким образом, по показателю преломления сравнительно успешно можно определить лишь железистость слюды, а не общее содержание фенгитовой молекулы.

Состав мусковит-фенгитов зависит как от температуры, так и от парагенезиса, в котором они находятся. На диаграмму $a_{Si} - a_{Al}^{VI}$ (рис. 2) нанесены мусковитовые слюды из пород различного валового состава и разных тем-

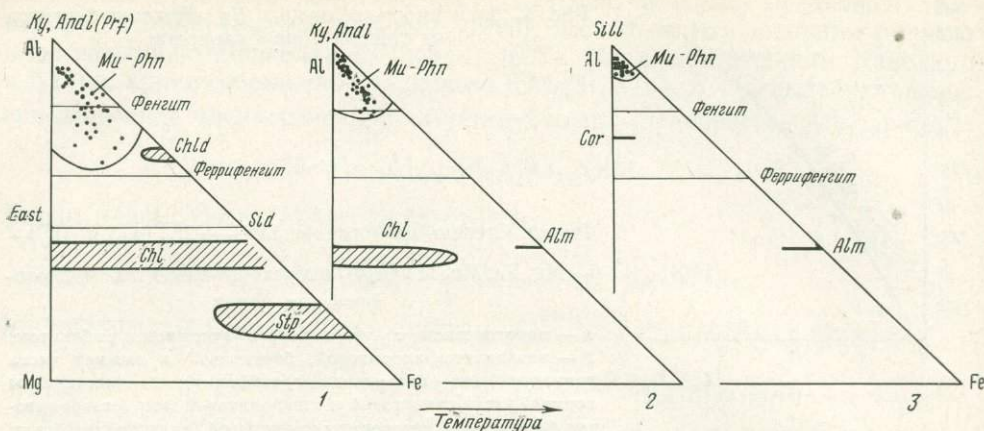


Рис. 3. Составы мусковит-фенгитов на диаграмме Mg — Fe — Al
 1 — хлоритовая, биотитовая и нижняя часть гранатовой зоны; 2 — верхняя часть гранатовой и ставролитовая зоны; 3 — силлиманитовая зона

пературных ступеней. Как известно (Ernst, 1963; Butler, 1967), наиболее фенгитовыми являются слюды глаукофановых сланцев из парагенезисов с глаукофаном, эгирин-жадеитом и рибекитом.

В кислых породах (в частности, метапелитах) хлоритовой, биотитовой и нижней части гранатовой зон метаморфизма, по температуре отвечающих глаукофановым сланцам, содержание фенгита в белых слюдах из наиболее типичного парагенезиса $Phn + Chl \pm Bi + Ab$ несколько ниже, чем из глаукофановых ассоциаций. Но и в этих породах в парагенезисе $Phn + Mikr + Bi + Ab + Q$, образуются чистые феррифенгиты: $a_{Si} = 14,8$, $a_{Al}^{VI} = 50$ (van der Plas, 1959).

С повышением температуры (верхняя часть зоны граната и зона ставролита) максимальное содержание фенгита в слюдах из метапелитов снижается (см. рис. 2) — $a_{Al}^{VI} = 12-24$; в силлиманитовых сланцах, у верхней температурной границы мусковитовой фации, белые слюды уже наиболее близки к мусковиту ($a_{Al}^{VI} = 2-12$). Эти различия хорошо видны на диаграммах Mg — Fe — Al (рис. 3), где вместе с мусковит-фенгитами нанесены примерные поля некоторых сосуществующих минералов. Ясно, что с ростом температуры снижается лишь верхний предел растворимости фенгита в мусковите, тогда как нижний предел зависит только от состава породы. Так, в метапелитах зеленосланцевой фации (см. рис. 3, 1) состав белой слюды колеблется от мусковита (парагенезис $Mu + Ky + Chld \pm St + Q$) до феррифенгита (парагенезис $Mu-Phn + Mikr + Bi \pm Stp + Q$). В целом максимальное содержание феррифенгитовой молекулы в слюдах из метапелитов хлоритовой, биотитовой и нижней части гранатовой зон равно 100%, верхней части гранатовой и ставролитовой — 50%, силлиманитовой зоны (без ставролита) — 25%.

Диаграмма $(Mg, Fe)^{2+} - Fe^{3+} - Al^{VI}$ (рис. 4) показывает, что в большинстве мусковит-фенгитов как из метапелитовых, так и из глаукофан-сланцевых парагенезисов ион $(Mg, Fe)^{2+}$ преобладает над Fe^{3+} . Поэтому

¹ Здесь и далее приняты следующие условные обозначения: *Alm* — альмандин, *Andl* — андалузит, *Ank* — анкерит, *Bi* — биотит, *Chl* — хлорит, *Chld* — хлоритоид, *Cor* — кордиерит, *Cum* — куммингтонит, *East-Sid* — биотит истонит-сидерофиллитового ряда, *Ep* — эпидот, *Gr* — гранат, *Karb* — карбонат, *Ky* — кyanит, *Mgt* — магнетит, *Mikr* (*Ort*) — микроклин (ортоклаз), *Mu* — мусковит, *Phl* — флогопит, *Phn* — фенгит, *fPhn* — феррифенгит, $Phn^{<K}$ — «малощелочной» фенгит, *Pl* (*Ab*, *An*, *Ol*) — плагиоклаз (альбит, анортит, олигоклаз). *Prf* — пирофиллит, *Prg* — парагонит, *Q* — кварц, *Sill* — силлиманит, *St* — ставролит, *Stp* — стильпноелан, *Ta* — тальк. Цифра внизу ($Phn_{62,9}$) означает его общую железистость; вверху — содержание в (%) парагонитовой молекулы в мусковите (*Mu*)¹⁵, мусковитовой — в парагоните (*Prg*)²⁰ и альбитовой — в ортоклазе (*Ort*)¹⁵.

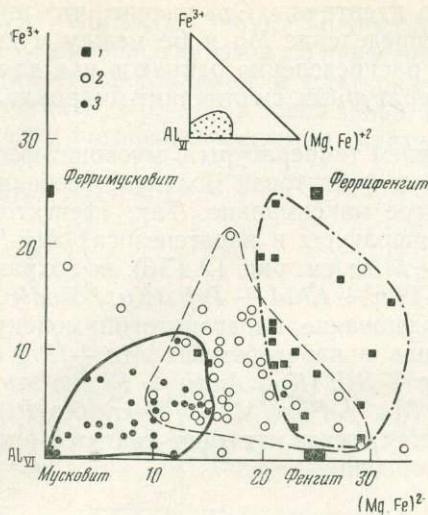


Рис. 4. Составы мусковит-фенгитов на диаграмме $(Mg, Fe)^{2+} - Fe^{3+} - Al_{VI}$

1 — парагенезисы с глаукофаном, эгиринном и рибекитом; 2 — метapelиты хлоритовой, биотитовой и нижней части гранатовой зон; 3 — метapelиты верхней части гранатовой, ставролитовой и силлиманитовой зон

можно считать, что фенгитовые слюды состоят из трех миналов — мусковита, фенгита и феррифенгита. В то же время отношение Fe/Mg неограниченно и зависит на каждой температурной ступени только от железистости породы (см. рис. 3).

Из сосуществующих минералов наиболее четкая корреляция железистости наблюдается в паре $Mu-Phn + Bi$, но явной зависимости от температуры не обнаружено. На рис. 5, А показана корреляция $F_{Mu} - F_{Bi}$ для низкотемпературных пород Вермонта, США (Crawford, 1966) и сланцев Мойн из района Морар и Нойдарт (Lambert, 1959). В метapelитах Вермонта эта корреляция одинакова для сланцев биотитовой зоны с перистеритовым плагиоклазом и для альмандиновой зоны. В сланцах Мойн минералы более железистые, чем в метapelитах Вермонта (см. рис. 5, А), но корреляция железистости совпадает в биотитовой и гранатовой зонах.

Аналогичное совпадение корреляции $F_{Mu-Phn} - F_{Bi}$ наблюдается для зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций серии Мойн в районе Арднамуршан (Butler, 1967) и для силлиманит-мусковитовой и силлиманит-мусковит-ортоклазовой зон в метapelитах Западного Мэйна, США (Evans, Guidotti, 1966). (см. рис. 5Б и В соответственно).

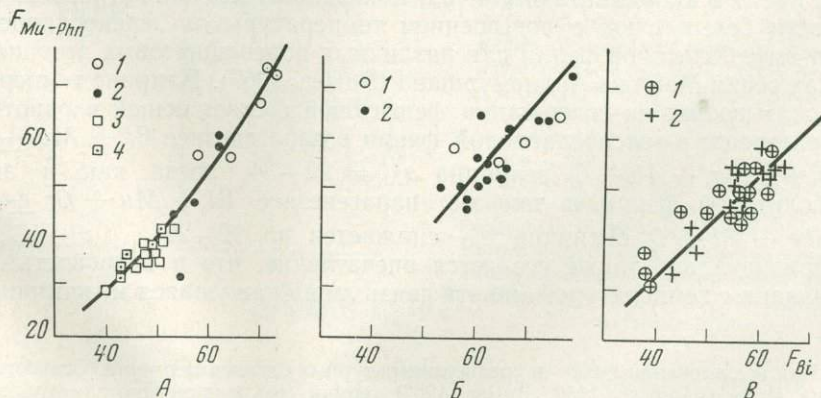


Рис. 5. Корреляция общей железистости F сосуществующих мусковит-фенгитов и биотитов
 А — низко- и среднетемпературные сланцы серии Мойн из района Морар и Нойдарт (Lambert, 1959), зоны: 1 — биотитовая, 2 — гранатовая, и аналогичные сланцы Вермонта (Crawford, 1966), зоны: 3 — биотитовая, 4 — альмандиновая. Б — низко- и среднетемпературные сланцы серии Мойн из района Арднамуршан (Butler, 1967), зоны: 1 — биотитовая и нижняя часть гранатовой, 2 — верхняя часть гранатовой. В — высокотемпературные сланцы Западного Мэйна, (Evans, Guidotti, 1966), зоны: 1 — силлиманит-мусковитовая, 2 — силлиманит-мусковит-ортоклазовая

Все три кривые почти полностью идентичны. Это значит, что температура практически не влияет на распределение Mg и Fe между мусковит-фенгитом и биотитом и коэффициент распределения одинаков как для зеленых сланцев, так и для высокотемпературных силлиманит-микроклин-мусковитовых пород.

Как уже указывалось, с повышением температуры в мусковит-фенгитах меняется содержание парагонитовой и фенгитовой молекул, особенно для парагенезисов, в которых то и другое максимально. Так, «фенгитовость» слюды меняется в зависимости от температуры в парагенезисах $Mu-Phn + Bi + Mikr$ или $Mu-Phn + Bi \pm Gr + Mikr$ (см. рис. 12 и 13), но сохраняется постоянной в парагенезисах $Mu-Phn + Chld + Prf (Ky, Andl)$ или $Mu-Phn + St + Ky (Andl) + Bi$. Содержание парагонитовой молекулы в фенгите зависит от температуры лишь в парагенезисах $Mu + Prg (\pm Pl, Ky)$, $Mu + Ky + Pl$ и $Mu + Mikr + Sill (Ky, Andl) + Pl$, но эта зависимость отсутствует в парагенезисе $Mu + Pl$ и $Mu + Mikr$ (без Pl).

Рассмотрим подробнее, как меняется состав мусковит-фенгитов в некоторых конкретных метаморфических ореолах.

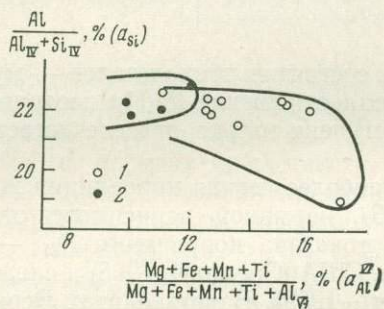


Рис. 6. Диаграмма $a_{Si}^{VI} - a_{Al}^{VI}$ для мусковит-фенгитов Вермонта (Crawford, 1966)

1 — биотитовая,
2 — альмандиновая зоны

В низко- и среднетемпературных сланцах Вермонта, США (Crawford, 1966) наиболее фенгитовые слюды ($a_{Si} = 19-22,5$, $a_{Al}^{VI} = 10-17$) встречаются в биотитовой зоне, в парагенезисе $Bi + Phn + Chl + Ab + Ol + Karb$ (рис. 6). В альмандиновой зоне¹ в парагенезисе $Bi + Phn + Gr \pm Chl + Pl + Q$ содержание фенгита в белых слюдах значительно меньше ($a_{Si} = 22-23$, $a_{Al}^{VI} = 10-12$). Количество Na_2O в большинстве образцов не определялось, и тенденцию в его изменении проследить невозможно.

На рис. 7 в координатах $a_K - a_{Al}^{VI}$ показано изменение натровости и фенгитовости белых слюд с повышением температуры от зеленосланцевой к эпидот-амфиболитовой фации для различных полевошпатовых ассоциаций в сланцах серии Мойн из Арднамуршана (Butler, 1967). Влияние температуры явно сказывается на содержании фенгитовой составляющей в однотипных парагенезисах: в зеленосланцевой фации в парагенезисе $Bi + Mu \pm Gr + Ep \pm Mikr + Ab + Q$ величина $a_{Al}^{VI} = 22-34$, тогда как в эпидот-амфиболитовой фации в том же парагенезисе $Bi + Mu + Gr \pm Ep \pm Mikr + Pl + Q$ величина a_{Al}^{VI} снижается до 12—22.

Первоначально также создается впечатление, что и натровость фенгитов связана с температурой, но эта связь лишь кажущаяся и, как подметил

¹ При исследовании низко- и среднетемпературных сланцев Вермонта (Crawford, 1966) серии Мойн (Lambert, 1959; Butler, 1967) термин «альмандиновая» или «гранатовая» зона использован в слишком широком смысле. Очевидно, вся биотитовая зона и нижняя часть «гранатовой» отвечают хлоритоидной субфации (Кориковский, 1969), тогда как остальная часть «гранатовой (альмандиновой)» зоны явно соответствует ставролит-хлоритоидной и ставролит-хлорит-мусковитовой субфациям, судя по заметному ограничению (Crawford, 1966) или даже полному исчезновению (Lambert, 1959; Butler, 1967) хлорита. Однако терригенный состав толщ и отсутствие высокоглиноземистых прослоев (из-за чего в сланцах не возникают $Chld, Ky$ и St , но устойчив Ep) не позволяют установить более точно субфацию метаморфизма в этих регионах по критическим глиноземистым парагенезисам.

Гидотти (Guidotti, 1969), полностью перекрывается четкой зависимостью от типа полевошпатового парагенезиса: в ассоциации с двумя полевыми шпатами — микроклином и плагиоклазом — фенгиты наименее натровые, и величина $a_K = 3-7,5$ в обеих зонах, тогда как в парагенезисе с одним плагиоклазом натровость фенгитов гораздо выше — $a_K = 7,5-17$ (см. рис. 7).

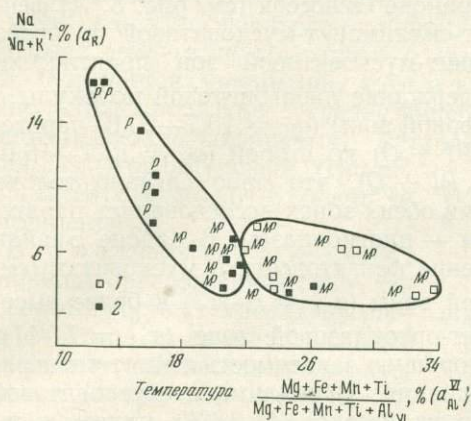


Рис. 7. Диаграмма $a_K - a_{Al}^{VI}$ для мусковит-фенгитов серии Мойн из Арднамушана (Butler, 1967)

1 — биотитовая и нижняя часть гранатовой зоны; 2 — верхняя часть гранатовой зоны; парагенезисы: P — с плагиоклазом, MP — с плагиоклазом и микроклином

Кроме того, как показал Батлер (Butler, 1967), на одной и той же температурной ступени мусковит-фенгиты в парагенезисе с эпидотом богаче FeO , Fe_2O_3 и MgO , чем без него, т. е. в ассоциации с эпидотом примесь феррифенгитовой молекулы в белых слюдах увеличивается.

В низкотемпературных породах серии Мойн из района Морар и Нойдарт (Lambert, 1959) фенгитовость мусковитовых слюд также уменьшается с ростом температуры. Так, в биотитовой зоне в парагенезисе $Bi + Phn + Ep + Pl \pm Mikr + Q$ величина a_{Al}^{VI} в фенгитах = 18—29 (36—58% феррифенгитовой молекулы), тогда как в «альмандиновой» зоне в парагенезисе

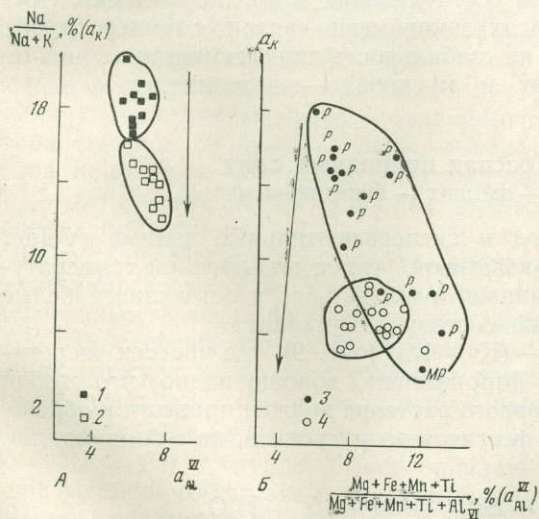


Рис. 8. Изменение состава мусковитов в высокотемпературных метаморфических породах Аппалачей на диаграмме $a_K - a_{Al}^{VI}$

A — район Оквоссок (Guidotti, 1970): 1 — ставролит-силлиманит-мусковитовая зона, парагенезис $Bi + Mu + St + Sill + Gr + Pl + Q$ ($Ilm \pm Pyr$); 2 — биотит-силлиманит-мусковитовая зона без ставролита, парагенезис $Bi + Mu + Sill \pm Gr + Pl + Q$ ($Ilm \pm Pyr$). Б — район Брайан Понд (Evans, Guidotti, 1966): 3 — силлиманит-мусковитовая зона, парагенезисы $Bi + Mu + Sill \pm Gr + Pl + Q$ (P) и $Bi + Mu \pm Gr + Pl + Ort + Q$ (MP); 4 — силлиманит-мусковит-ортотклазовая зона, парагенезис $Bi + Mu + Sill \pm Gr + Pl + Ort + Q$. Стрелки указывают направленность изменения состава слюд от более низкотемпературных к более высокотемпературным зонам

$Bi + Phn + Gr \pm Ep + Pl + Q$ значение ее в фенгитах заметно ниже $a_{Al}^{VI} = 14-20$ (28—40% феррифенгитовой молекулы). По мнению Ламберта, натровость фенгитов связана с температурой и возрастает от биотитовой к «альмандиновой» зоне; однако в его работе (Lambert, 1959) состав полевых шпатов указан не для всех исследованных образцов, и поэтому неясно, связаны колебания натровости фенгитов с температурой или с изменением типа полевошпатовой ассоциации, как для слюд из Арднамушана (см. рис. 7).

На рис. 8 показаны особенности изменения состава наиболее высоко-

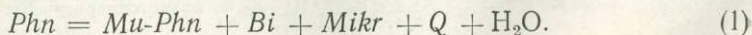
температурных мусковит-фенгитов из двух районов Аппалачей: у верхней границы ставролит-силлиманитовой зоны в районе Оквоссок (Guidotti, 1970) и у верхней границы кварц-мусковитовой фации вообще (ортоклаз-силлиманитовая изограда) в районе Брайан Понд (Evans, Guidotti, 1966). Наиболее явно влияние температуры в обоих случаях сказывается на содержании Na_2O в мусковитах. Так, в районе Оквоссок (см. рис. 8, А) фенгитивность мусковитов из ставролит-силлиманит-мусковитовой и более высокотемпературной биотит-силлиманит-мусковитовой зон практически одинакова: $a_{\text{Al}}^{\text{VI}} = 5,4-7,6$. Однако содержание парагонитовой молекулы в мусковитах заметно уменьшается от первой зоны ($a_{\text{K}} = 16,7-20,6$, парагенезис $\text{Bi} + \text{Mu} + \text{Sill} + \text{St} + \text{Gr} + \text{Pl} + \text{Q}$) ко второй ($a_{\text{K}} = 12,1-16,0$, парагенезис $\text{Bi} + \text{Mu} + \text{Sill} \pm \text{Gr} + \text{Pl} + \text{Q}$), что явно связано только с повышением температуры, поскольку в обеих зонах исследовались парагенезисы лишь с одним полевым шпатом — плагиоклазом. В районе Брайан Понд отмечается мало заметное снижение фенгитивности в мусковитах (см. рис. 8, Б) от силлиманит-мусковитовой зоны ($a_{\text{Al}}^{\text{VI}} = 6-13$) к более высокотемпературной силлиманит-мусковит-ортоклазовой зоне ($a_{\text{Al}}^{\text{VI}} = 7-11$). Зато натровость слюд обнаруживает хорошую зависимость как от температуры, так и от полевошпатовой ассоциации. В силлиманит-мусковитовой зоне содержание парагонитовой молекулы высокое (4—18%), причем в ассоциации с одним плагиоклазом оно колеблется в широких пределах ($a_{\text{K}} = 6,2-17,9$, парагенезис $\text{Bi} + \text{Mu} \pm \text{Gr} + \text{Sill} + \text{Pl} + \text{Q}$), а в ассоциации с плагиоклазом и ортоклазом — минимально ($a_{\text{K}} = 4,2$, парагенезис $\text{Bi} + \text{Mu} \pm \text{Gr} + \text{Pl} + \text{Ort} + \text{Q}$ (Evans, Guidotti, 1966, обр. 1). В силлиманит-мусковит-ортоклазовой зоне содержание парагонитовой молекулы в мусковите из единственного мусковитсодержащего парагенезиса $\text{Bi} + \text{Mu} + \text{Sill} \pm \text{Gr} + \text{Pl} + \text{Ort} + \text{Q}$ колеблется от 5,2 до 8,4 %, т. е. имеет значения более высокие, чем в двуполевошпатовой ассоциации предыдущей зоны.

Таким образом, данные по различным регионам показывают, что содержание фенгитовой и парагонитовой составляющих в метаморфических мусковитах (в однотипных парагенезисах) закономерно связано с температурой. Рассмотрим влияние температуры на стабильность двух изоморфных рядов: мусковит — фенгит — феррифенгит и мусковит — парагонит.

Устойчивость и распад природных слюд серии мусковит — фенгит — феррифенгит

Исследования природных слюд и экспериментальные данные (Velde, 1965) совершенно определенно показывают, что с повышением температуры фенгиты и феррифенгиты начинают разлагаться, а остающиеся белые слюды все более приближаются по составу к мусковиту.

На диаграмме $\text{Al} - (\text{Mg}, \text{Fe}) - (\text{K} + \text{Na})$ (рис. 9), где нанесен теоретический состав серии мусковит — феррифенгит, хорошо видно, что любой распад фенгитовой части этого твердого раствора должен привести к образованию не только биотита и менее фенгитового мусковита, но и микроклина, согласно реакции:



Поскольку теоретический состав всей серии $\text{Mu} - \text{Phn} - \text{fPhn}$ лежит внутри поля $\text{Bi} + \text{Mikr} + \text{Mu}$ (см. рис. 9), ясно, что распад фенгитов должен идти согласно реакции (1) во всем температурном интервале их стабильности вплоть до того момента, когда остаются устойчивы одни лишь мусковиты. Экспериментальное разложение синтетических фенгитов переменной глиноземистости (Velde, 1965) показывает, что в любом случае продуктом их распада с повышением температуры является парагенезис: мусковит с меньшим содержанием фенгита + биотит + калиевый полевой шпат + кварц.

В природных условиях заметное разложение фенгитов начинается, по-видимому, в верхах альмандиновой зоны с хлоритоидом, одновременно с появлением первых ставролитов. Например, в альпийских сланцах района Адула в Швейцарии (van der Plas, 1959, fig. 7) фенгитовые гнейсы, содержащие чистый феррифенгит, переслаиваются с гранат-кианит-хлоритоидными сланцами и кварцитами, в которых ставролит еще неустойчив. Реакция типа (1) имеет место при переходе от низких к средним ступеням метаморфизма, благодаря чему в двухслюдяных сланцах гораздо чаще, чем принято считать, встречается микроклин, хотя и в небольших количествах. Так, примерно 70% образцов среднетемпературных биотит-мусковит-гранат-эпидот-плагноклаз-кварцевых метапелитов и метасаммитов серии Мойн из Арднамушана (Butler, 1965, 1966) содержат 1—8 объемн. % микроклина.

В то же время изучение многих зональных ореолов показывает, что вызванный ростом температуры распад фенгитов (а значит, и общее уменьшение количества мусковитовых слюд в сланцах) часто не сопровождается новообразованием микроклина. Например, нередко наблюдается метаморфический переход биотит-мусковитовых и биотит-мусковит-гранатовых сланцев в биотитовые и биотит-гранатовые плагногнейсы без микроклина с постепенным уменьшением количества мусковита и увеличением количества граната и биотита в породе. Между тем, согласно диаграмме на рис. 9 и реакции типа (1), появление микроклина неизбежно при распаде фенгитов, так как теоретический состав серии мусковит — феррифенгит лежит левее конноды $Bi - Mu$ в тройном поле $Bi + Mu + Mikr$. Рассмотрим в связи с этим, насколько состав природных белых слюд отвечает идеальному составу серии $Mu - Phn - fPhn$, изображенному на рис. 9, и возможны ли другие реакции разложения фенгитов.

В настоящее время в литературе имеется около 110 химических анализов метаморфических мусковит-фенгитов. Из пересчета их (катионным или кислородным методом) на обычную диоктаэдрическую формулу $KAl_2(Si_3Al) \cdot O_{10}(OH)_2$ следует, что число катионов в группах Y и Z хорошо отвечает данной формуле, тогда как в группе X почти всегда имеется заметный дефицит щелочей; эта особенность фенгитов была уже подмечена ранее (McNair, 1965). На рис. 10 в координатах a_{Al}^{VI} (ось абсцисс) — число катионов $(K + Na + Ca)$ в группе X (ось ординат) нанесены мусковит-фенгиты из пород различного состава и различных температурных ступеней. В большинстве слюд сумма $(K + Na + Ca)$ в формульной единице колеблется между 0,9 и 1,0, иногда уменьшаясь до 0,8. Это значит, что снижение заряда анионного тетраэдра, вызванное замещением Si^{4+} на Al^{3+} , компенсируется не только изоморфизмом $Al^{3+} \rightarrow (Mg, Fe)^{2+}$ в октаэдрах, но и некоторым недостатком $(K, Na)^+$ в группе X. Таким образом, отношение $(K + Na)/(Mg + Fe + Al)$ природных слюдах за счет недостатка щелочей почти всегда ниже, чем в теоретических формулах мусковита и феррифенгита, в которых сумма $(K + Na)$ равна 1,0.

Этот вывод имеет очень важное значение для выяснения процесса распада фенгитов.

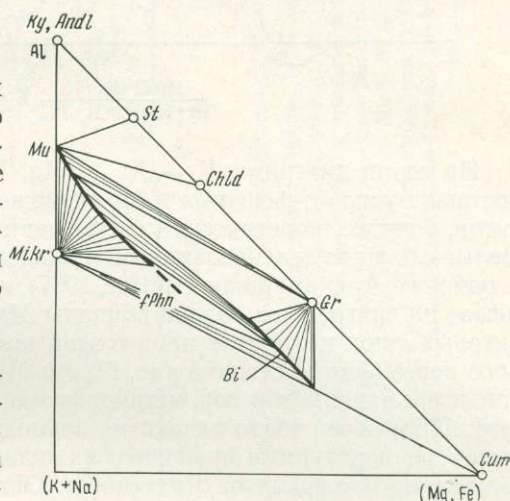


Рис. 9. Соотношения составов мусковит-фенгита, биотита, микроклина, граната, хлоритоида и ставролита на диаграмме $Al - (Mg, Fe) - (K, Na)$

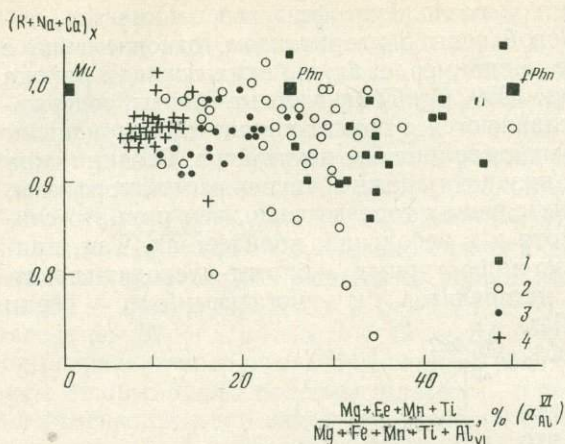


Рис. 10. Степень фенгитовости (a_{Al}^{VI}) и сумма катионов в группе X (K + Na + Ca) в метаморфических мусковит-фенгитах

- 1 — в парагенезисе с глаукофаном, эгирином или рибекитом; 2 — в метапелитах хлоритовой, биотитовой и нижней части гранатовой зон; 3 — в метапелитах верхней части гранатовой и ставролитовой зон; 4 — в силлиманитовых сланцах

На серии диаграмм K — Al — (Mg, Fe) (рис. 11) нанесены конкретные составы мусковит-фенгитов и (по возможности) сосуществующих с ними биотитов, а также теоретический состав серии мусковит—фенгит—феррифенгит. Белые слюды из зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций серии Мойн в районах Арднамуршан (Butler, 1967), и Морар и Нойдарт (Lambert, 1959) лежат на диаграммах вблизи конноды *Mu — Bi*, причем состав более мусковитовых слюд находится правее этой конноды, а более фенгитовых — немного левее (соответственно рис. 11, 2 и 11, 3). Мусковит-фенгиты из биотитовой и альмандиновой зон метаморфизма в сланцах Вермонта, США (Crawford, 1966) почти точно падают на конноду *Bi — Mu* (см. рис. 11, 4). Наиболее высокотемпературные мусковиты из андалузитовых и силлиманитовых роговиков в ореоле гранитов Лихтенберг (Okrusch, 1969) и из силлиманитовых и силлиманит-микроклиновых сланцев западного Мэйна (Evans, Guidotti, 1966) лежат либо на конноде *Bi — Mu*, либо правее ее (см. рис. 11, 5, 6). Средний состав биотита из парагенезиса с мусковитом соответствует истонит-сидерофиллиту с 0—30% флогопит-аннитовой молекулы.

Таким образом, большинство мусковит-фенгитов из обычных низкого- и среднетемпературных метапелитов (см. рис. 11, 2—6) попадает на диаграмме K — Al — (Mg, Fe) не на идеальный ряд *Mu — Phn — fPhn*, а примерно на конноду *Bi — Mu*. При разложении фенгитов подобного состава образуются только биотит и менее фенгитовый мусковит, а микроклин не возникает.

На рис. 11, 1 нанесены слюды, значительно обогащенные фенгитовой молекулой. Они взяты либо из наиболее низкотемпературных метапелитов и метапсаммитов (Brown, 1967), либо из парагенезисов с микроклином (van der Plas, 1959; Foster et al., 1960; Kanehira, Banno, 1960), либо из парагенезисов с глаукофаном, эгирин-жадеитом и рибекитом (Ernst, 1963, 1964; Miyashiro, 1962; Velde, 1967). Распад большинства из них должен идти с новообразованием микроклина.

Итак, вследствие довольно широких колебаний отношения $(K + Na) / (Mg + Fe + Al)$ в природных мусковит-фенгитах их состав на диаграмме (Mg, Fe) — Al — K колеблется между теоретическим рядом *Mu — Phn — fPhn* и коннодой *Bi — Mu*¹. Слюды, лежащие левее конноды *Bi — Mu*, либо относятся к парагенезисам с микроклином, либо должны выделять его при своем распаде. Фенгиты, лежащие на конноде *Bi — Mu*, распадаются без новообразования микроклина.

Если считать, что минимальное количество (K + Na) на формульную единицу фенгита равно 0,8 (см. рис. 10), то формула «малощелочного фенгита»

¹ Слюды, лежащие правее конноды *Bi — Mu*, относятся к разностям, особо богатым Na_2O , и с его учетом, т. е. на диаграмме (K, Na) — Al — (Mg, Fe), смещаются на конноду *Bi — Mu* или немного левее ее, но никогда не попадают на теоретическую линию состава *Mu — Phn — fPhn*.

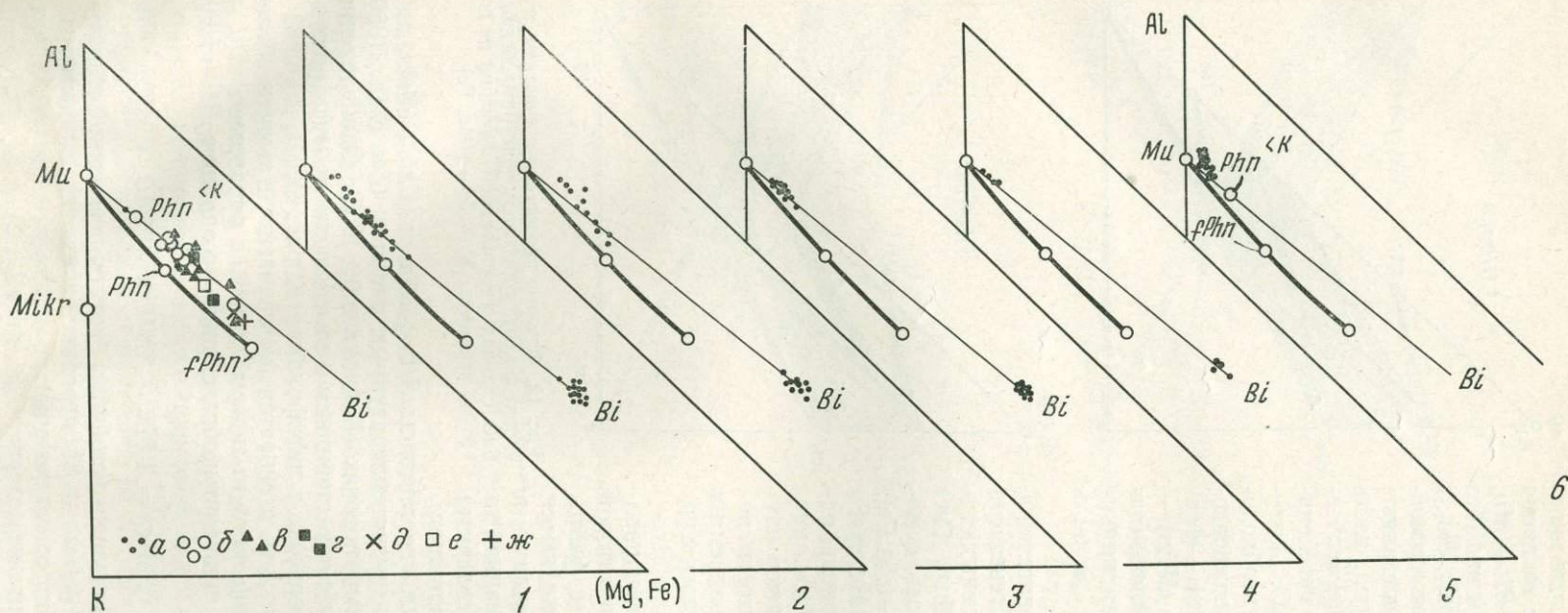


Рис. 11. Составы мусковит-фенгитов и сосуществующих с ними биотитов из метаморфических пород различных регионов на диаграммах К—Al—(Mg, Fe)

1 — одиночные составы фенгитов и феррифенгитов: *a* — хлоритовая и биотитовая зоны в Отаго (Brown, 1967); *b* — низкотемпературные глаукофановые и метапелитовые сланцы Иль де Груа (Velde, 1967), *c* — глаукофановые сланцы Тихоокеанского кольца (Ernst, 1963, 1964), *d* — низкотемпературные сланцы в глаукофановых поясах Японии (Miyashiro, 1962), *e* — феррифенгит из эгирин-жаденит-альбит-микроклин-кварцевого сланца Имори (Kanehira, Ваппо, 1960), *ж* — феррифенгит из калишпат-плагиоклаз-кварцевого метаконгломерата Северной Каролины (Foster et. al., 1960), *з* — феррифенгит из микроклин-биотит-кварцевого

ортогнейса района Адула (van der Plas, 1959); 2 — *Bi + Mu-Phn* из биотитовой и гранатовой зон серии Мойн района Арднамуршан (Butler, 1967); 3 — *Bi + Mu-Phn* из биотитовой и гранатовой зон серии Мойн района Морар и Нойдарт (Lambert, 1959); 4 — *Bi + Mu-Phn* из биотитовой и альмандиновой зон Вермонта (Crawford, 1966); 5 — *Mu + Bi* из андалузитовых и силлиманитовых роговиков ореола Лихтенберг (Okrusch, 1969); 6 — мусковиты из силлиманитовых сланцев западного Мэйна (Evans, Guidotti, 1966)

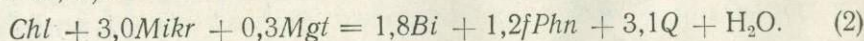
($Phn^{<K}$), отвечающего слюде диоктаэдрического типа и в то же время лежащего на конноде $Bi - Mu$, должна иметь следующий вид (без учета Fe^{3+}): $K_{0,8}(Mg, Fe)_{0,25}Al_{1,75}(Si_{3,45}Al_{0,55})O_{10}(OH)_2$. Этот своеобразный минал ($Phn^{<K}$) составляет, по-видимому, значительную часть мусковит-фенгитовой серии, особенно в более глиноземистых метapelитах, не пересыщенных K_2O . Поэтому белые калиевые слюды необходимо рассматривать в качестве твердого раствора мусковит (Mu) — фенгит (Phn) — феррифенгит ($fPhn$) — малощелочной фенгит ($Phn^{<K}$) (парагонитовая составляющая принимается в данном случае за часть мусковитового минала).

Рассмотрим последовательное изменение состава и парагенезисов мусковит-фенгитов на основных ступенях метаморфизма бедных CaO пород. Это удобно сделать с помощью диаграмм $K - Al - (Mg, Fe)$; вследствие объединения Mg и Fe в один компонент они несут несколько общий характер (см. рис. 12 и 13), но зато позволяют изучить влияние глиноземистости породы и насыщенности ее калием на парагенезисы каждой температурной степени.

На рис. 12, 1 изображены парагенезисы средней части биотитовой ступени. Первые биотиты флогопит-аннитового состава появляются в низкотемпературных филлитах в малоглиноземистых ассоциациях за счет реакций анкерита (сидерита) и стильпномелана с микроклином.

При этом еще сохраняются парагенезисы $Stp + Phn$ и $Chl + Mikr$, широко развитые в самых низкотемпературных сланцах (Zen E-an, 1960) или в пропилитизированных породах (Коржинский, 1955). Одновременно в более глиноземистых сланцах стабильны белые слюды от мусковита до феррифенгита, хлорит, хлоритоид и пирофиллит (см. рис. 12, 1).

С повышением температуры становятся устойчивыми также и более глиноземистые биотиты типа истонит-сидерофиллита, а парагенезис $Chl + Mikr$ распадается. Это приводит к образованию ассоциации $Bi + fPhn$ (см. рис. 12, 2):



С феррифенгитами на этой ступени устойчивы биотиты переменной глиноземистости, и парагенезис $Bi + fPhn + Chl$ ограничен исключительно малоглиноземистыми породами. Более глиноземистые метapelиты имеют хлорит-фенгитовый состав и биотита не содержат (см. рис. 12, 2).

Дальнейший рост температуры приводит к появлению богатого алмаنديном граната за счет наиболее железистых хлоритов. Одновременно про-

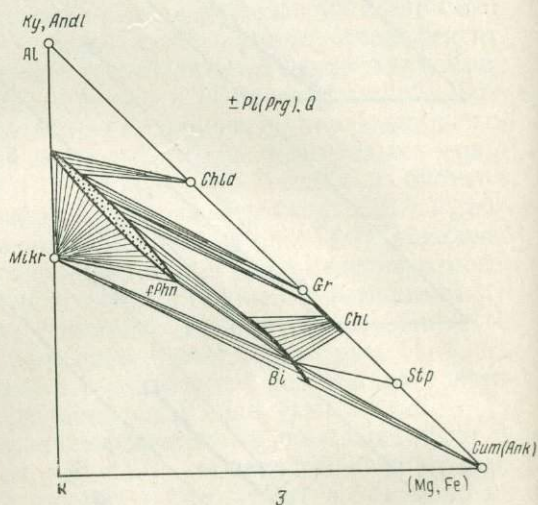
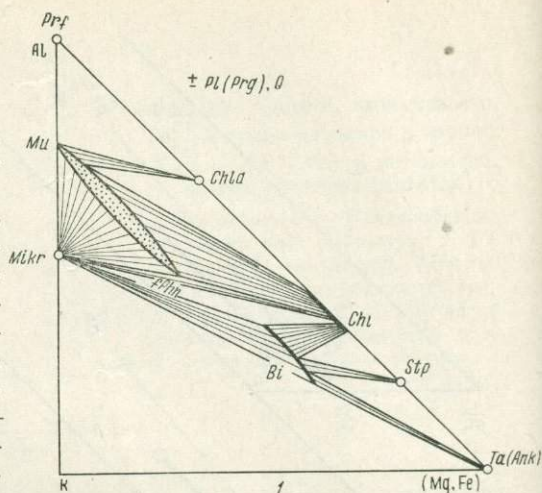
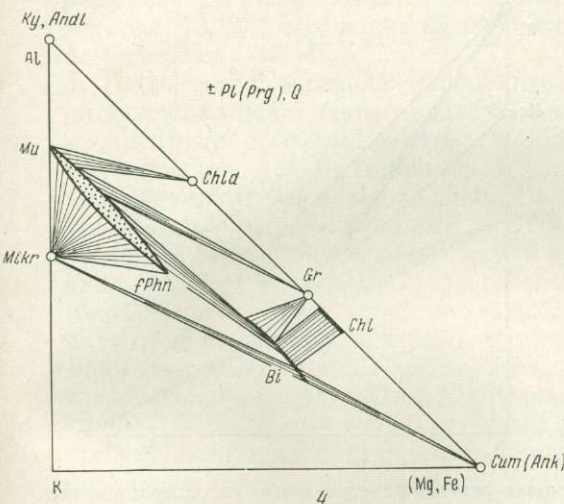
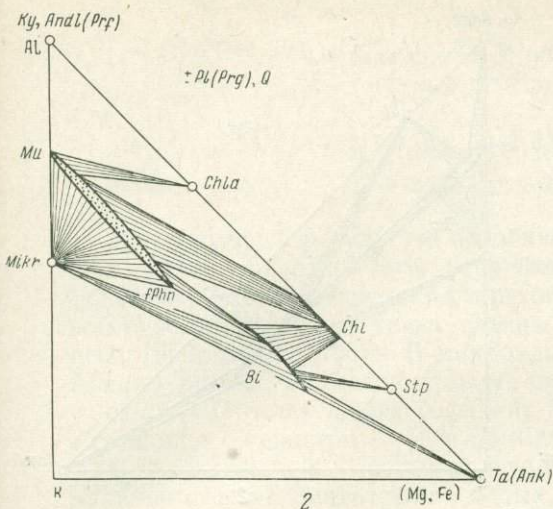
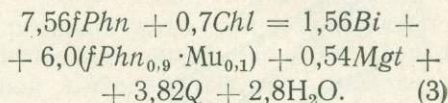


Рис. 12. Фазовые равновесия с участием мусковит-фенгита в низкотемпературных, бедных CaO сланцах хлоритоидной субфации на диаграммах $K - Al - (Mg, Fe)$



1—2 — средняя и верхняя части биотитовой зоны;
3—4 — нижняя часть гранатовой зоны

исходит серия эндотермических реакций, вследствие которых биотит начинает ассоциировать с фенгитами, все более богатыми мусковитовой молекулой (см. рис. 12, 3), а парагенезис хлорита с феррифенгитами делается неустойчив. Например:



Подобные реакции не приводят к распаду феррифенгитов, как полагал Эрнст (Ernst, 1963), а лишь расширяют стабильность биотит-фенгитового парагенезиса (см. рис. 12, 3).

В условиях низкотемпературной части гранатовой ступени поле парагенезисов мусковит-фенгитовых слюд наиболее широко (см. рис. 12, 3). В литературе имеется много анализов мусковит-фенгитов из сланцев этой ступени, что позволяет детально рассмотреть вариации их состава в зависимости от типа парагенезиса.

Наиболее близки к мусковиту слюды из кианитовых и хлоритоидных пород: так, мусковиты из парагенезиса $Ky + Chld + Chl + Mu$ содержат 17% (Albee, 1965), а из парагенезиса $Chld + Chl + (\pm St) + Mu$ — 12% феррифенгитовой молекулы (McNamara, 1965). Мусковиты из хлоритоид-альмандиновых и хлоритоид-кианитовых сланцев Патомского нагорья до изограды ставролита содержат 15—18% феррифенгитовой составляющей (не-

опубликованные данные автора). Состав мусковит-фенгитов в ассоциации $Bi + Chl + Gr + Mu$ в значительной мере зависит от температуры, т. е. от того, насколько далеко зашли реакции типа (3). Поэтому у нижней границы зоны граната слюды в парагенезисе $Bi + Gr + Chl + Phn$ содержат до 68% феррифенгита (Miyashiro, 1962), а у верхней, в том же парагенезисе — не более 20—24% (Crawford, 1966).

В ассоциации $Mikr + Mu-Phn$ без темноцветных степень фенгитовости мусковитов неограниченна и зависит лишь от отношения $(Mg, Fe)/Al$ в породе. Например, в фенгит-микроклин-плаггиоклаз-кварцевом метааркозе из Северной Каролины (Foster et al., 1960) белая слюда содержит 75% феррифенгита. Наконец, в парагенезисе $Bi + Mikr + fPhn$ в ортогнейсах района Адула (van der Plas, 1959), переслаивающихся с кианит-хлоритоид-гранатовыми сланцами, слюды имеют состав чистого феррифенгита (100%).

Таким образом, в условиях примерно постоянной температуры, отвечающей нижней части зоны граната (на которой в высокоглиноземистых метapelитах устойчив критический парагенезис $Chld + Ky, Andl$ без ставролита), состав белых слюд зависит исключительно от состава породы. При

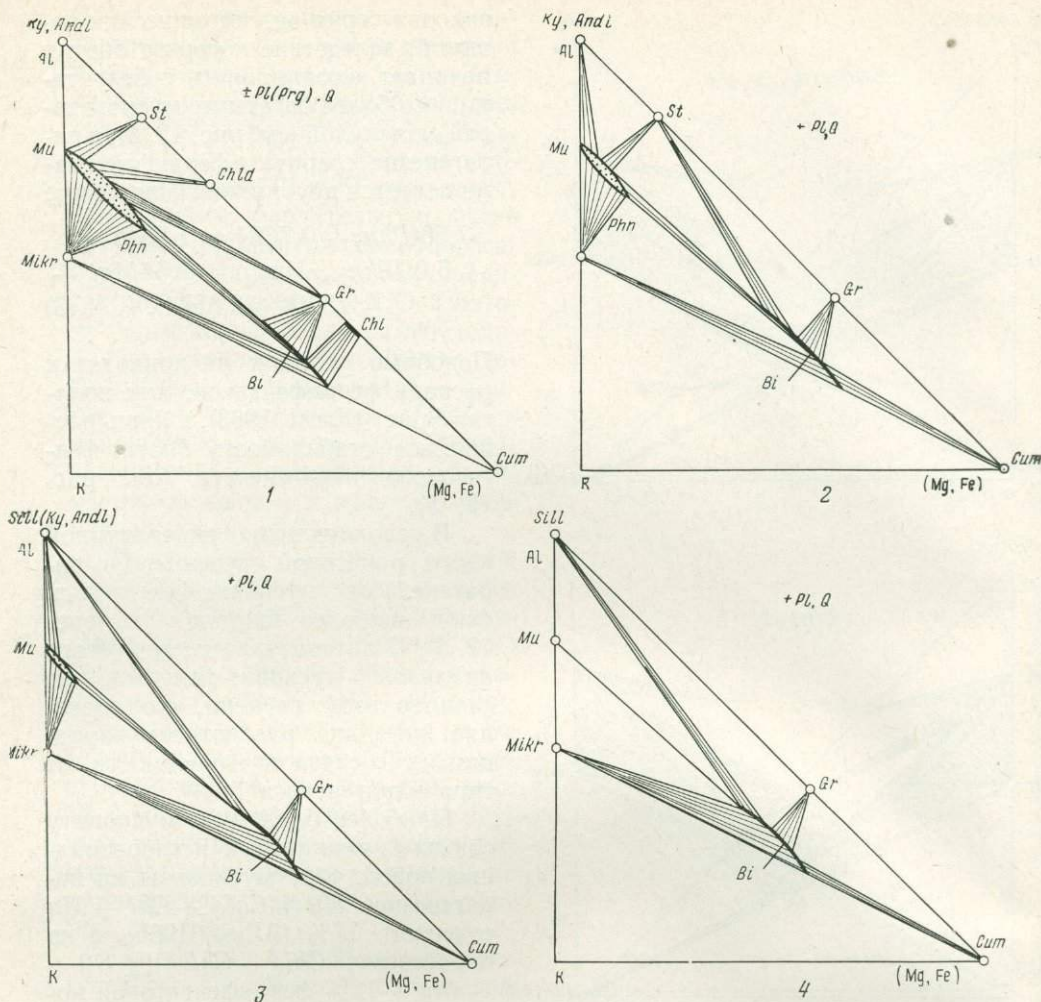


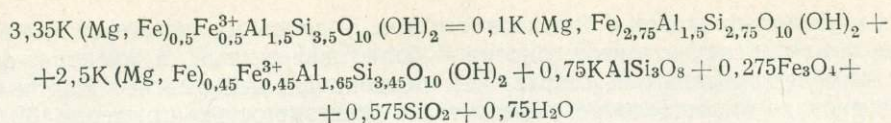
Рис. 13. Фазовые равновесия с участием мусковит-фенгита в средне- и высокотемпературных, бедных CaO сланцах на диаграммах K — Al — (Mg, Fe)

Субфации: 1 — ставролит-хлоритондная и ставролит-хлорит-мусковитовая, 2 — кианит (андалузит)-биотит-мусковит-ставролитовая, 3 — силлиманит (кианит, андалузит)-биотит-мусковитовая, 4 — силлиманит-биотит-мусковит-ортоклазовая

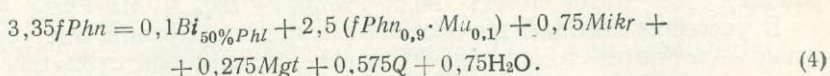
общем одинаковом содержании K_2O в высокоглиноземистых сланцах устойчивы почти чистые мусковиты (парагенезис $Mu + Ky, Andl + Chld \pm \pm Gr, Chl$); в сланцах с повышенным содержанием MgO и FeO (парагенезис $Mu-Phn + Chl + Gr \pm Bi$) степень фенгитовости переменная — 20—70%, а в наименее глиноземистых породах (парагенезис $Phn + Bi + Mikr$) слюды имеют состав феррифенгитов. Диаграмма на рис. 12, 3 отражает эти реальные природные соотношения.

С расширением стабильности граната парагенезис $Bi + Gr + Phn$ становится наиболее обычным в гранатовой зоне (см. рис. 12, 4), тогда как ассоциация $Bi + Chl + Mu$ ограничивается сравнительно магнезиальными породами.

Ориентировочно можно считать, что полный распад наиболее фенгитовых слюд начинается с появлением первых ставролитов, т. е. в условиях ставролит-хлоритондной и ставролит-хлорит-мусковитовой субфаций (Кориковский, 1969). В результате реакции образуются биотит, богатый флогопит-аннитовой составляющей, менее фенгитовый мусковит, микроклин и магнетит (гематит); например:



или

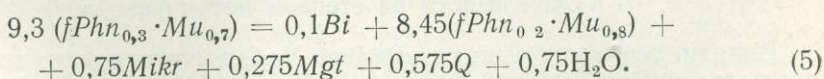


Остающиеся в результате подобных реакций белые слюды содержат на этой ступени не более 60% феррифенгитовой молекулы (рис. 13, 1). По-видимому, именно ставролит-хлоритоидной и ставролит-хлорит-мусковитовой субфациям соответствуют сланцы «гранатовой зоны» серии Мойн (Lambert, 1959; Butler, 1967). В микроклинсодержащих сланцах этой серии из Арднамуршана в безгранатовом парагенезисе $Bi + Phn + Ep + Pl + Mikr + Q$ белая слюда содержит 58% феррифенгитовой молекулы, а в ассоциации с гранатом — 56% (Butler, 1967, обр. 8 и 7).

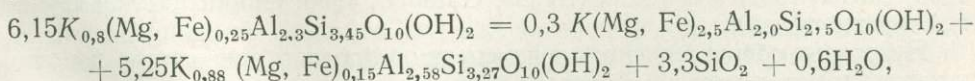
С переходом к высокотемпературной части ставролитовой фации максимальная степень фенгитовости белых слюд неуклонно уменьшается за счет реакций типа (2) и они все более приближаются к мусковитовым разностям (см. рис. 13, 2); содержание фенгита или феррифенгита в них не превышает, по-видимому, 40—45%.

После полного распада ставролитов мусковиты в условиях биотит-кианит-мусковитовой, биотит-андалузит-мусковитовой и биотит-силлиманит-мусковитовой субфаций содержат не более 25—35% феррифенгитовой молекулы (см. рис. 13, 3). Например, в условиях силлиманит-мусковитовой метаморфической зоны в западном Мэйне (Evans, Giodotti, 1966) в «самом фенгитовом» парагенезисе $Mu + Bi + Ort + Pl + Q$ (см. рис. 13, 3) содержание феррифенгитовой молекулы в мусковите не превышает 26%, тогда как в «менее фенгитовом» парагенезисе $Mu + Bi + Sill + Pl \pm Gr + Q$ (без *Ort*) на той же ступени оно колеблется от 12 до 25%. В силлиманит- и андалузит-биотит-мусковитовых роговиках ореола Лихтенберг (Okrusch, 1969) фенгитовость белых слюд не превышает 28%; в сильно окисленных биотит-мусковит-кианит-плагноклаз-гранатовых сланцах Глен Клова (Chinner, 1960) — 35% (последний парагенезис отвечает примерно верхней границе стабильности ставролита, который изредка встречается в этих породах в небольших реликтовых зернах).

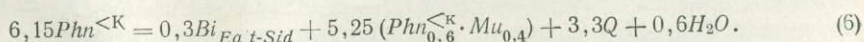
Начиная с этой ступени, распад наиболее фенгитовых мусковитов идет двумя путями. Слюды серии мусковит — фенгит разлагаются с выделением микроклина, согласно реакциям типа (4), например:



Слюды ряда мусковит — «малощелочной фенгит» распадаются без новообразования микроклина:



т. е.

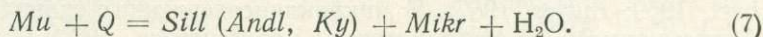


Второй тип реакции не менее характерен, чем первый. В итоге образуются биотиты истонит — сидерофиллитового ряда и белые слюды, обедненные Mg и Fe, но обогащенные K, т. е. приближающиеся к мусковиту (см. рис. 13, 3).

В реакциях типа (5) и (6) для упрощения Mg и Fe объединены в один компонент. В действительности, в связи с разницей в железистости сосуществую-

щих мусковит-фенгитов и биотитов (см. рис. 5) вновь образованные при распаде фенгита слюды имеют: биотит — более железистый, а мусковит-фенгит — менее железистый состав, чем первоначальный фенгит. Например, при распаде «малощелочного фенгита» с железистостью примерно 62,9% реакция (6) будет иметь вид: $Phn_{62,9}^{<K} = Bi_{66} + Mu-Phn_{60} + Q + H_2O$.

В условиях наиболее высокотемпературной субфации, где устойчив мусковит — в биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовой субфации мусковиты в «наиболее фенгитовом» парагенезисе $Bi + Mu + Sill + Ort + Pl + Q$ содержат не более 22% фенгита (Evans, Guidotti, 1966). В верхах этой субфации мусковиты полностью освобождаются от фенгитовой молекулы (см. рис. 13, 4). Их распад на $Sill + Mikr$ определяет верхний предел стабильности всей мусковитовой фации:



В природных условиях при распаде последних мусковитов чаще всего образуются силлиманит + микроклин. Однако при наиболее низких давлениях (менее 1,5 кбар) в роговиках вместо мусковита возникает парагенезис $Andl + Mikr$; при очень высоких давлениях (выше 8—10 кбар) мусковит разлагается на $Ky + Mikr$.

Таким образом, выясняется, что стабильность твердого раствора мусковит — феррифенгит закономерно связана с температурой. Их полная смешимость сохраняется примерно до границы зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций, до появления первых ставролитов за счет парагенезиса $(Ky, Andl) + Chld$. После этого начинается прогрессирующее разложение фенгитовой и феррифенгитовой молекул, так что остающиеся белые слюды приближаются к мусковиту. На каждой температурной ступени состав мусковит-фенгитов полностью зависит от состава породы, особенно от соотношения $(Mg, Fe)/Al$: в парагенезисе с $Ky, Andl, Chld, St$ устойчивы мусковитовые слюды, а в парагенезисе с Bi и $Gr (\pm Mikr)$ — фенгиты и феррифенгиты.

Диаграммы на рис. 12 и 13 показывают, в частности, что использовать степень фенгитовости слюды в качестве геотермометра наиболее успешно можно лишь в парагенезисе $Bi + Phn + Mikr + Q (\pm Gr)$ и начиная только с низов ставролитовой фации. В других парагенезисах, например $Bi + Phn + Q (\pm Gr)$ без микроклина, состав белых слюд зависит преимущественно от состава породы, а не от температуры.

Содержание парагонитовой молекулы в природных мусковитовых слюдах в зависимости от степени метаморфизма

Влияние температуры на содержание Na_2O в мусковитах в различных парагенезисах изучено экспериментально (Eugster, Yoder, 1955; Iiyama, 1964; Попов, 1968), теоретически (Томпсон, 1961; Маракушев, 1965) и на природных мусковитах низких (Albee, 1965; Brown, 1967; Lambert, 1959; McNamara, 1965; Butler, 1967) и высоких (Evans, Guidotti, 1966; Guidotti, 1970) ступеней метаморфизма.

Некоторые общие тенденции в изменении натровости мусковитов хорошо устанавливаются экспериментально. На рис. 14 показан мусковит-парагонитовый разрез системы $Al_2O_3 - KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - H_2O$ в интервале 500—650° С при $P = 1$ кбар методом ионного обмена (Iiyama, 1964). Как известно, мусковит и парагонит не образуют полного твердого раствора. С повышением температуры содержание парагонитовой молекулы в мусковите в парагенезисе $Mu + Prg$ повышается от 15% при $T = 500^\circ$ до 25% при $T = 600^\circ$. Максимальная натровость мусковита достигается, очевидно, у верхней границы стабильности парагонита, в момент его полного распада согласно реакции $Prg = Ab + Al_2O_3 + H_2O$. Далее, в ассоциации с альбитом натровость мусковитов сначала сохраняется постоянной, а затем

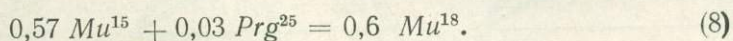
начинает снижаться. С распадом парагенезиса $Ab + Mu$ (реакция $Ab + Mu_{K-Na} = Ort + Al_2O_3 + H_2O$) содержание Na_2O в мусковитах в ассоциации $Mu + Ort + Al_2O_3$ уменьшается благодаря усиливающемуся с ростом температуры разложению наиболее натровых мусковитов. Последними на $Ort + Al_2O_3$ распадаются чисто калиевые мусковиты. Количество K_2O в парагонитах в интервале 500—570° С также возрастает, и при $T = 570^\circ$ С содержание мусковитовой молекулы в нем достигает 17%; затем количество калия в парагоните вновь снижается вплоть до его полного распада.

По данным А. А. Попова (1968), в интервале 350—500° С растворимость парагонита в мусковите также не превышает 25% (при $T = 500^\circ$ С, парагенезис $Mu + Prg$). В то же время, согласно этой работе, в парагоните может растворяться до 25% мусковита, т. е. больше, чем получено в опытах Ийама (Iiyama, 1964).

Соотношение щелочей в природных мусковитах и ассоциирующих минералах на разных температурных ступенях показаны на диаграмме $Ort - Ab - Al_2SiO_5$ (рис. 15).

В условиях зеленосланцевой фации, отвечающей примерно хлоритовой, биотитовой и нижней части гранатовой зон, содержание парагонитовой молекулы в мусковитах (см. рис. 15, 1—2), в зависимости от парагенезиса колеблется от 0 до 25% (Albee, 1965; Brown, 1967; Mc Namara, 1965; Crawford, 1966; van der Plas, 1959; Foster et al., 1960).

Наиболее натровые мусковиты устойчивы в ассоциации с парагонитом; отношение K/Na в этих слюдах меняется в значительных пределах (Zen E-an, Albee, 1964) и определяется температурой. Хотя анализы сосуществующих мусковитов и парагонитов из пород хлоритовой или биотитовой зон отсутствуют, по аналогии с экспериментальными данными можно предположить, что примесь парагонитовой молекулы в мусковите в этих условиях не выше 15%, а мусковитовой в парагоните — не выше 25% (см. рис. 15, 1). С ростом температуры это соотношение будет меняться и растворимость парагонита в мусковите возрастать в связи с эндотермическими реакциями типа



Этой более высокой ступени зеленосланцевой фации, отвечающей уже низам «альмандиновой» зоны, соответствуют кианит-хлоритоидные метapelиты Вермонта (Albee, 1965). Самые натровые мусковиты (24% парагонитовой составляющей) встречаются в них в ассоциации с парагонитом (см. рис. 15, 2), содержащим 17% мусковитовой молекулы (парагенезис $Mu^{25} + Prg^{17} + Chld + Gr + Chl + Q$, обр. LA-10p). В метapelитах с кианитом, но без парагонита мусковиты менее натровые (парагенезис $Mu^{19} + Ky + Chld + Chl + Q$, обр. LA-10k). По-видимому, в природных мусковитах примесь парагонитовой молекулы не превышает 25%. Указания на стабильность мусковитов, содержащих до 34% парагонитовой молекулы (McNamara, 1965), не вполне основательны, поскольку некоторые анализированные Макнамара слюды явно имели значительную механическую примесь хлорита и парагонита.

В полевошпатовых филлитах зеленосланцевой фации, не содержащих парагонит, натровость мусковитов меньше (см. рис. 15, 2). При этом, как и во всех других фациях, наиболее натровые фенгиты встречаются в парагенезисе с одним плагиоклазом, а наименее натровые — с двумя полевыми шпатами (плагиоклазом и микроклином). Наиболее детально в различных регионах изучены слюды из ассоциации $Ab (Pl) + Mu + Q$. Например, в филлитах хлоритовой и биотитовой зон района Отаго, Новая Зеландия (Brown, 1967) величина a_K (содержание парагонитовой молекулы) в мусковит-фенгитах 1,1—9,8% (парагенезис $Mu-Phn + Ab + Chl + Ep + Q \pm Stp \pm Bi$); в мусковит-фенгитах из биотитовой и альмандиновой зон Вермонта (Crawford, 1966) $a_K = 4,2—8,1\%$ (парагенезис $Mu-Phn + Ab \pm Ol + Chl + Bi + Q \pm Ank \pm Gr$); в сланцах хлоритовой и биотитовой

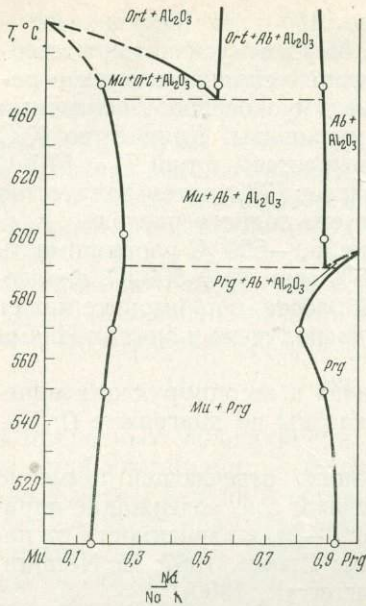
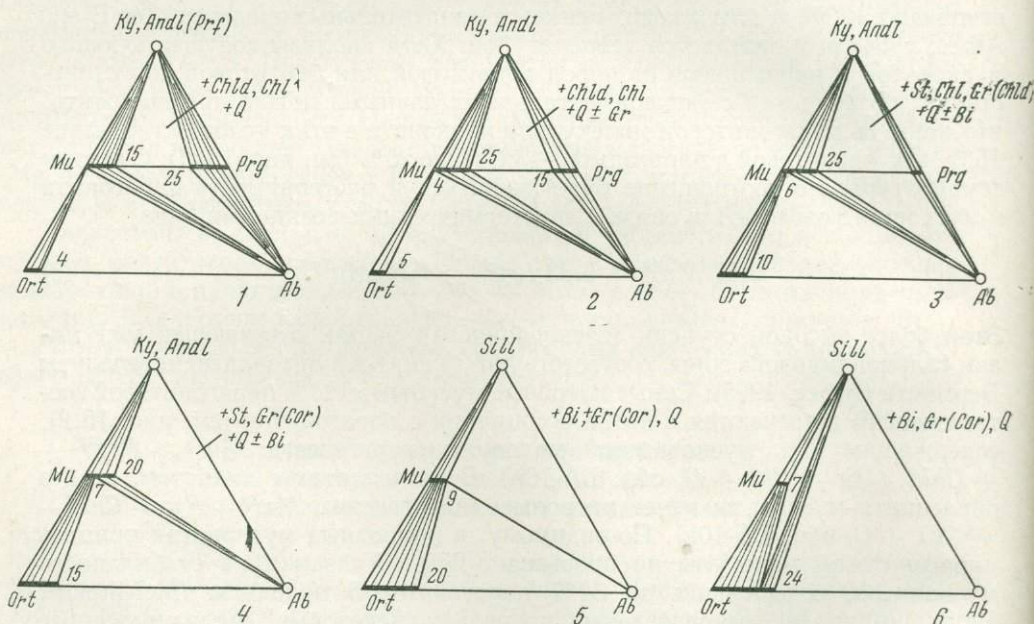


Рис. 14. Мусковит-парагонитовый разрез системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ (Iiyama, 1964) при $P = 1000$ бар. Точки указывают отношение $\text{Na}/(\text{Na} + \text{K})$ в соответствующих фазах при температурах 500, 550, 570, 600 и 650°С

Рис. 15. Фазовые равновесия мусковита, калиевого полевого шпата, альбита, парагонита и полиморфа Al_2SiO_5 в природных, бедных CaO сланцах

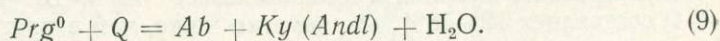
Субфации: 1—2 — хлоритоидная, 3 — ставролит-хлоритоидная и ставролит-хлорит-мусковитовая, 4 — кианит-иддалузит-биотит-мусковит-ставролитовая, 5 — «силлиманит-мусковитовая» вблизи силлиманит-ортоклазовой изограды, 6 — силлиманит-мусковит-ортоклазовая



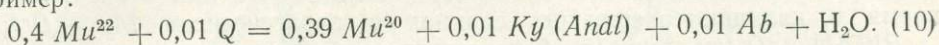
зон Шотландских нагорий (McNamea, 1965) в ассоциации с альбитом a_K в слюдах — 9,5—25,0 (парагенезис $\text{Mu-Phn} + \text{Ab} + \text{Chl} + \text{Q} + \text{Bi}$).

В микроклинодержавшей ассоциации $\text{Mu-Phn} + \text{Mikr} \pm \text{Ab} + \text{Q}$ кианит-хлоритоидной субфации должны быть устойчивы почти чисто калиевые мусковиты. Действительно, феррифенгит из калишпатового ортогнейса района Адула (van der Plas, 1959) совершенно не содержит Na_2O ($a_K = 0$, парагенезис $f\text{Phn} + \text{Ort} + \text{Q} \pm \text{Bi}$); у феррифенгита из метааркоза с калиевым полевым шпатом из Северной Каролины (Foster et al., 1960) $a_K = 2,0$ (парагенезис $f\text{Phn} + \text{Mikr} + \text{Pl} + \text{Q}$). Таким образом, в условиях зеленосланцевой фации (хлоритовая, биотитовая и нижняя часть гранатовой зоны) отношение $\text{Na}/\text{Na} + \text{K}$ в мусковитах около 25% в парагенезисе $\text{Mu} + \text{Prg} + \text{Q}$, 4—25% в парагенезисе $\text{Mu-Phn} + \text{Ab}(\text{Pl}) + \text{Q}$ и 0—4% $\text{Mu-Phn} + \text{Ab} + \text{Mikr} + \text{Q}$ (см. рис. 15, 1—2).

В условиях более высокотемпературной ставролитовой фации натровость мусковитов сначала изменяется мало. Парагонит, стабильный в низах ставролитовой фации (см. рис. 15, 3), затем распадается, и вместо него появляется парагенезис альбита с кианитом и андалузитом, ранее неустойчивый:

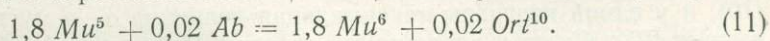


Однако и после исчезновения парагонита наиболее натровые мусковиты сохраняют свою стабильность. Например, в кварц-андалузитовых линзах среди ставролит-гранатовых сланцев района Сильвретта в Альпах вместе с андалузитом (частично его замещая) образуется мусковит, в котором $Na/(Na + K) = 25\%$ (Spaenhauer, 1933). Но в верхней части ставролитовой фации крайне натровые мусковиты постепенно начинают распадаться, например:



В результате этого в высокотемпературной части ставролитовой фации предельная натровость мусковитов не превышает 20% (см. рис. 15, 4). Так, в ставролит-силлиманитовой зоне района Оквоссок в Аппалачах (Guidotti, 1970) натровость мусковитов в парагенезисе $Bi + Mu + Sill + St + Gr + Pl + Q$ колеблется в интервале 16,7—20,6%.

Как и в зеленосланцевой фации, в менее глиноземистых парагенезисах максимальная натровость мусковита возможна в ассоциации с одним плагиоклазом, а минимальная — в ассоциации с плагиоклазом и с микроклином. Однако в микроклиновом парагенезисе $Mu + Ort + Ab (Pl) + Q$ устойчивы уже более богатые натрием слюды, чем в предыдущей фации. Это объясняется тем, что с ростом температуры одновременно с реакциями типа (10), ограничивающими стабильность наиболее богатых натрием мусковитов в парагенезисе $Mu + Pl + Al_2SiO_5$, происходят обратные реакции в результате которых натровость мусковитов и сосуществующих с ним калиевых полевых шпатов в парагенезисе $Mu + Ort + Pl$ возрастает, например:



Поэтому содержание парагонитовой молекулы в мусковитах из этой ассоциации в ставролитовой фации выше, чем в зеленосланцевой, и достигает 6—7% (сравн. рис. 15, 1—2 и 3—4). Обменные реакции типа (11) хорошо изучены экспериментально в работе Ийама (Iiyama, 1964). В породах серии Мойн из Арднамуршана (Butler, 1967), относящихся, судя по всему, к нижней части ставролитовой фации, хорошо прослеживаются колебания натровости мусковит-фенгитов в различных полевошпатовых парагенезисах. У мусковит-фенгитов из чисто плагиоклазовой ассоциации $Mu-Phn + Pl + Q (Bi \pm Gr \pm Ep)$ величина $a_K = 7,6 - 16,5$, а из микроклин-плагиоклазовой значительно меньше — 3,2—7,6 (см. рис. 7).

Обобщенная диаграмма мусковит-полевошпатовых равновесий в высокотемпературной части ставролитовой фации приведена на рис. 15, 4.

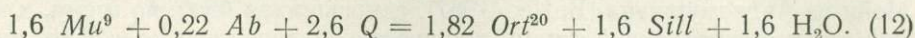
После исчезновения ставролита (кианит-биотит-мусковитовая, силлиманит-биотит-мусковитовая или андалузит-биотит-мусковитовая субфации без ставролита) содержание Na_2O в мусковитах в критическом парагенезисе $Mu + Ab (Pl) + Ky (Andl, Sill) + Q$ еще более снижается¹. Например, в кианит-плагиоклаз-мусковитовых сланцах из Глен Клова (Chinner, 1960) a_K в мусковитах не выше 17,4 (парагенезис $Mu + Ky + Pl + Bi + Q + Gr + Mt$). В андалузит-плагиоклаз-мусковитовых роговиках вокруг

¹ На всех ступенях (см. рис. 15, 1—6) в равновесии с ортоклазом и мусковитом показан чистый альбит, поскольку примесь ортоклазовой молекулы в нем в кварц-мусковитовой фации ничтожна. Например, в силлиманит-мусковит-ортоклазовой зоне западного Мэйна (Evans, Guidotti, 1966) кислые плагиоклазы в равновесии с калиевым полевым шпатом содержат 1,1—1,3% ортоклаза.

гранитов Лихтенберг (Okrusch, 1969) в мусковитах $a_K = 14,3$ (парагенезис $Mu + Andl + Pl + Cor + Bi + Q$), а с появлением силлиманита снижается до 10% (парагенезис $Mu + Sill + Pl + Bi + Q$) (см. рис. 15, 5). В силлиманит-мусковитовой зоне метаморфизма в районе Оквоссок (Guidotti, 1970) натровость мусковита в парагенезисе $Mu + Bi + Sill + Gr + Pl + Q$ составляет 12—16%, что заметно ниже, чем в предыдущей ставролит-силлиманитовой зоне.

Разложение богатых натрием мусковитов, сопровождающееся выделением альбита (реакции типа (10)), происходит во всем интервале высокотемпературной ставролитовой, кианитовой (андалузитовой) и силлиманит-мусковитовой зон вплоть до силлиманит-ортоклазовой изограды. Эти реакции являются одной из главных причин возникновения нормальной зональности плагиоклазов (с более кислой внешней каймой), характерной для сланцев с парагенезисом $Mu + Pl (Ab) + Al_2SiO_5 + Q$ (без Ort). В то же время в калишпатсодержащих сланцах с парагенезисом $Mu + Ort + Pl (Ab) + Q$ (см. рис. 15, 4) вследствие эндотермических реакций типа (11) и реакции $Ort_K + Ab = Ort_{K-Na}$, идущих с поглощением альбита, возможно возникновение обратной зональности плагиоклазов (с более основной внешней каймой).

Очень детально изменение натровости высокотемпературных мусковитов было исследовано Эвансом и Гидотти (Evans, Guidotti, 1966) на примере силлиманитовых сланцев западного Мэйна. В этом районе ими выделены силлиманит-мусковитовая и более высокотемпературная — силлиманит-ортоклаз-мусковитовая зоны, в которых предельное содержание натрия в мусковитах связано с температурой и уменьшается с ее ростом (см. рис. 8). Однако в каждой из зон натровость мусковитов зависит от парагенезиса. В силлиманит-мусковитовой зоне в плагиоклазовом парагенезисе $Mu + Pl + Sill + (Bi, Gr, Q)$ величина a_K колеблется от 8,5 до 18,0, а в микроклин-плагиоклазовом парагенезисе $Mu + Pl + Ort + (Bi, Gr)$ — она равна 4,0 (см. рис. 8). В направлении к силлиманит-ортоклазовой изограде более натровые мусковиты последовательно распадаются вследствие реакций типа (10), и у самой изограды максимальная величина a_K в мусковитах не превышает 9%. Фазовые равновесия в сланцах Мэйн на этой ступени показаны на рис. 15, 5. Дальнейший рост температуры делает невозможным парагенезис $Mu^9 + Ab + Q$, и вместо него впервые появляется ассоциация $Ort + Sill + Mu + Q$. Эта «изоградная» реакция (Evans, Guidotti, 1966) и определяет переход к силлиманит-ортоклазовой зоне:



В пределах этой зоны в парагенезисе $Mu + Ort + Sill + Pl_{>18\% An} + (Bi, Gr, Q)$ величина a_K в мусковитах меняется от 5,2 до 8,6, понижаясь с температурой (см. рис. 15, 6) согласно реакции типа:

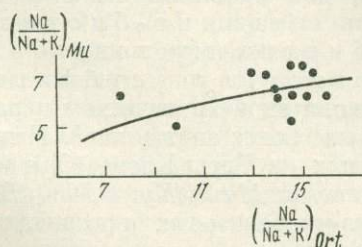
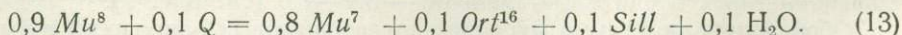


Рис. 16. Соотношения $Na/(Na+K)$ в сосуществующих мусковитах и ортоклазах из силлиманит-мусковит-ортоклазовой зоны западного Мэйна (Evans, Guidotti, 1966)

Реакции (10) — (13) возможны потому, что отношение $Na/(Na+K)$ в ортоклазе всегда больше, чем в сосуществующем мусковите. Это видно на диаграмме рис. 16, построенной по анализам мусковитов и ортоклазов из силлиманит-ортоклазовой зоны в сланцах Мэйн (Evans, Guidotti, 1966).

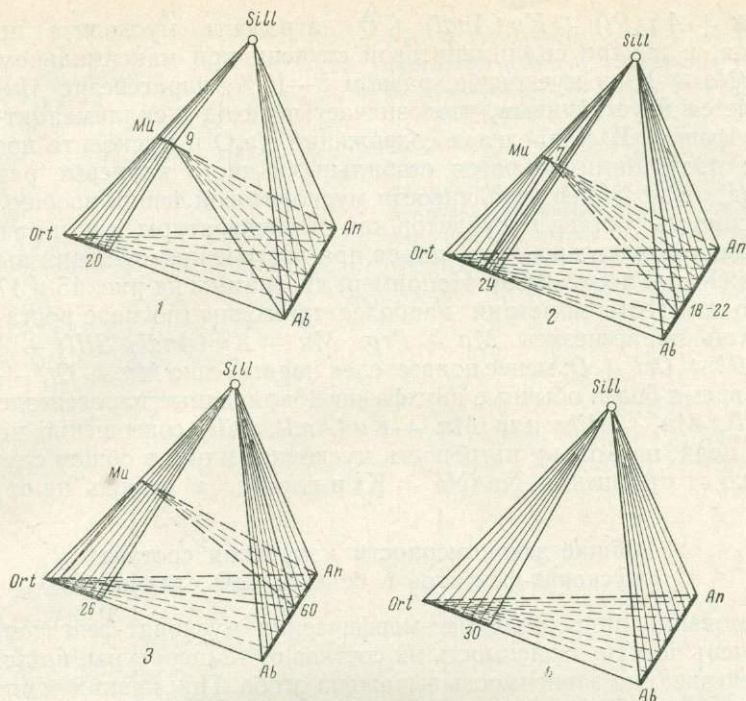


Рис. 17. Фазовые равновесия мусковита, ортоклаза, плагиоклаза и силлиманита в бедных СаО сланцах (Маракушев, 1965; Evans, Guidotti, 1966)

Зоны: 1 — силлиманит-мусковитовая вблизи силлиманит-ортоклазовой изограды, 2—3 — силлиманит-мусковит-ортоклазовая (2 — нижняя часть, 3 — верхняя часть), 4 — силлиманит-ортоклазовая

После распада парагенезиса $Mu + Ab + Q$ в силлиманит-ортоклазовой зоне мусковит может ассоциировать лишь с более основными плагиоклазами. Соотношения мусковита, ортоклаза, плагиоклаза и силлиманита подробно рассмотрены А. А. Маракушевым (1965) и Эвансом и Гидотти (Evans, Guidotti, 1966). Вблизи силлиманит-ортоклазовой изограды наиболее натровые мусковиты устойчивы с плагиоклазами любой основности (рис. 17, 1). После изоградной реакции мусковиты стабильны в четырехминеральном парагенезисе с участием плагиоклаза не кислее олигоклаза, например $Mu^{7} + Ort^{16} + Pl_{18-22\% An} + Sill$ (см. рис. 17, 2). Повышение температуры приводит к дальнейшему снижению натровости мусковитов и повышению основности плагиоклаза в парагенезисе $Mu + Ort + Pl + Sill + Q$ (см. рис. 17, 3). Например, в архее центральной части Алданского щита мусковиты встречаются либо в мусковит-силлиманит-ортоклазовых гнейсах без плагиоклаза, либо в гнейсах с плагиоклазом № 86, тогда как в обычных гнейсах с кислым плагиоклазом мусковиты отсутствуют (Маракушев, 1965). Распад последних чисто калиевых мусковитов на $Sill (Andl, Ky) + Mikr$ означает окончательный переход к высокотемпературной части амфиболитовой фации, в пределах которой устойчив парагенезис $Ort + Sill + Pl_{0-100\% An} + Q$ (см. рис. 17, 4).

Таким образом, общая тенденция в изменении содержания парагонитовой молекулы в мусковите такова: сначала в ассоциации $Mu + Prg + Q$ отношение $Na/(Na + K)$ в мусковите возрастает, достигая 25% в «альмандиновой» зоне и при температуре окончательного распада парагонита на $Ky (Andl) + Ab$; это соответствует средним ступеням ставролитовой фации, примерно границе ставролит-хлорит-мусковитовой и кианит-биотит-мусковит-ставролитовой субфаций (Кориковский, 1969). Далее, в парагене-

зисе $Mu + Ab (Pl) + Ky (Andl) + Q$ натровость мусковита постепенно снижается, и внутри силлиманитовой ступени при максимальном отношении $Na/(Na + K)$ в мусковите, равном 8—10%, парагенезис $Mu + Ab + Q$ делается неустойчивым, что означает переход к силлиманит-ортотлазово́й субфации. В ее пределах содержание Na_2O в мусковите продолжает убывать; последними остаются стабильными чисто калиевые разновидности, и их распад кладет конец устойчивости мусковитовой фации вообще.

Зависимость состава мусковитов как от температуры, так и от парагенезиса должна обязательно учитываться при построении мусковитовых геотермометров (Котов и др., 1969). Например, диаграммы на рис. 15 и 17 показывают, что для геотермометрии наиболее пригодны (по мере роста температуры) лишь парагенезисы $Mu + Prg$, $Mu + Ky (Andl, Sill) + Ab (Pl)$ и $Mu + Sill + Ort + Q$; менее показателен парагенезис $Mu + Ort + Ab (Pl)$. В то же время более обычные двухфазовые природные парагенезисы $Mu + Ab (Pl)$, $Mu + Mikr$ или $Mu + Ky (Andl, Sill)$ совершенно не годятся для этой цели, поскольку натровость мусковита в них в общем случае зависит только от отношения $Na/(Na + K)$ в породе, а отнюдь не от температуры.

Общие закономерности изменения состава мусковит-фенгитов в бедных CaO сланцах

Исследование природных метаморфических мусковит-фенгитов обнаруживает очень четкую зависимость их состава от температуры, но для каждого парагенезиса эта зависимость выражена особо. При низких температурах (хлоритондная субфация с парагонитом, стильпномеланом, хлоритом, биотитом и альмандином) взаимная смесь мусковита, феррифенгита и парагонита наиболее высока, и их твердые растворы устойчивы в широком интервале составов. Но с переходом к нижним ступеням ставролитовой фации растворимость парагонита и феррифенгита в мусковите уменьшается, и с ростом температуры предельные натровость и фенгитовость мусковитовых слюд неуклонно уменьшаются.

При этом важно отметить, что наиболее фенгитовые слюды всегда наименее натровые, а наиболее богатые натрием мусковиты всегда содержат минимальное количество феррифенгитовой молекулы. Это связано с тем, что наибольшая примесь парагонита в мусковите возможна лишь в самых высокоглиноземистых парагенезисах типа $Mu + Prg + Ky (Andl) + Q$, $Mu + Ab + Ky + Q$ или $Mu + Sill + Pl + Ort + Q$ (см. рис. 15), тогда как максимальное содержание фенгита достигается, напротив, в наименее глиноземистых парагенезисах типа $Phn + Ort + Bi + Q$ (см. рис. 12 и 13).

Колебания состава мусковит-фенгитовых слюд удобно рассмотреть с помощью ряда трехкомпонентных диаграмм $Mu - fPhn - Prg$ (рис. 18).

В условиях верхних ступеней зеленосланцевой фации (где устойчивы альмандин и биотит) состав мусковитовых слюд меняется от мусковита до чистого феррифенгита, а примесь парагонита достигает 25% (см. рис. 18, 1). Так, в парагенезисе $fPhn + Ort + Pl + Bi + Q$ слюда содержит 75—100% феррифенгита (см. рис. 12, 3) и 0—4% парагонита (см. рис. 15, 2); в парагенезисе $Phn + Pl + Chl + Bi \pm Gr + Q$ — 17—75% феррифенгита и 4—20% парагонита; в наиболее глиноземистом парагенезисе с парагонитом: $Mu + Prg + Ky (Andl) + Chld + Chl + Q$ — 0—17% фенгита и 20—25% парагонита (в этой же ассоциации без парагонита натровость мусковитов ничем не ограничена).

С переходом к ставролит-хлоритондной и ставролит-хлоритовой субфациям ощутимо меняется лишь содержание феррифенгита в парагенезисе $fPhn + Ort + Pl + Bi + Q$, тогда как максимальная натровость сохраняется (см. рис. 18, 2). Колебания состава белых слюд таковы: в парагенезисе $fPhn + Ort + Bi + Q$ — 45—65% $fPhn$, 0—6% Prg ; в парагенезисе $Phn + Pl + Bi + Chl + Gr + Q$ (без Ort) — 18—45% $fPhn$, 6—20% Prg ; в парагенезисе $Mu + Prg + Ky (Andl) + St + Chld \pm Chl + Q$ — 0—18%

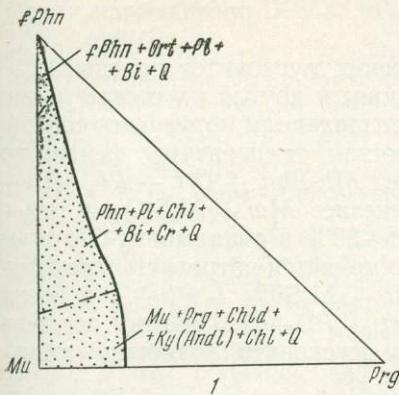
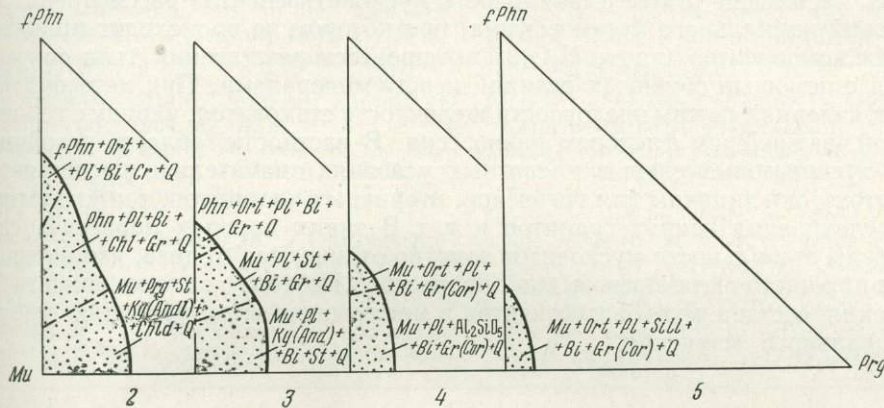


Рис. 18. Изменение состава мусковит-фенгитовых слюд с повышением температуры в различных парагенезисах на диаграммах $Mu - fPhn - Prg$

Субфации: 1 — хлоритоидная, 2 — ставролит-хлоритоидная и ставролит-хлорит-мусковитовая, 3 — кианит(андалузит)-биотит-мусковит-ставролитовая, 4 — силлиманит (кианит, андалузит)-биотит-мусковитовая, 5 — силлиманит-биотит-мусковит-ортоклазовая



$fPhn$, 20—25% Prg (если парагонит отсутствует, натровость мусковитов также не ограничена).

В высокотемпературной части ставролитовой фации, в условиях кианит (андалузит)-биотит-мусковит-ставролитовой субфации, парагонит сначала частично устойчив, но затем он полностью распадается, и максимальное отношение $Na/(Na + K)$ в мусковитах в парагенезисе $Mu + Pl + Ky (Andl)$ снижается примерно до 20% (см. рис. 18, 3), а в парагенезисе $Mu + Ort + Pl + Bi + Gr + Q$ — повышается до 6—7% (см. рис. 15, 4). Степень фенгитовости слюды в парагенезисе $Mu-Phn + Ort + Bi + Q$ снижается до 35—45% (см. рис. 13, 2).

После окончательного разложения последних ставролитов метапелиты попадают, в зависимости от глубинности, в условия кианит-биотит-мусковитовой, андалузит-биотит-мусковитовой или силлиманит-биотит-мусковитовой субфаций. В мусковитах этой ступени (см. рис. 18, 4) заметно снижено содержание как феррифенгитовой (см. рис. 13, 3), так и парагонитовой молекулы (см. рис. 15, 5). Например, в парагенезисе $Mu + Ort + Pl + Bi + Gr + (Cor)$ в мусковитах — 25—35% $fPhn$ и 7—9% Prg ; в парагенезисе $Mu + Pl + Sill (Ky, Andl) + Bi + Gr + (Cor) + Q$ — 0—25% Phn и 9—18% Prg . Если в низах этих субфаций мусковиты содержат до 18—20% парагонита в ассоциации $Mu + Pl + Sill (Ky, Andl) + Q$, то с приближением к границе с силлиманит-ортоклаз-мусковитовой субфацией в этом же парагенезисе в слюде остается не более 9—10% парагонита (см. рис. 18, 4).

После изоградной реакции типа (12) и перехода к силлиманит-биотит-мусковит-ортоклазовой субфации составы устойчивых мусковитов предельно сужаются, и мусковит сохраняется только в парагенезисе $Mu + Sill + Ort + Pl + Q (+ Bi, Gr, Cor)$ (см. рис. 18, 5). Содержание феррифенгитовой молекулы равно 0—25% (см. рис. 13, 4), парагонитовой — 0—8% (см. рис. 15, 6). С ростом температуры примесь феррифенгита и парагонита

продолжает снижаться, и последними на *Ort + Sill* распадаются чисто калиевые мусковиты.

Таким образом, изучение метаморфических мусковитов показывает, что при переходе от одной метаморфической зоны к другой их состав меняется в каждом парагенезисе по-разному, причем тенденции могут быть совершенно противоположными. Например, с ростом температуры фенгитовость белых слюд снижается в парагенезисе *Mu-Phn + Ort + Pl + Bi + Q* от 100 до 25%, но повышается в парагенезисе *Mu + Al₂SiO₅ + Prg + Q* от 17% в хлоритоидной субфации и до 25—30% в силлиманит-биотит-мусковит-ортоклазовой субфации. Аналогично меняется натровость мусковитов: снижается от 25 до 9% в парагенезисе *Mu + Al₂SiO₅ + Pl + Q* и повышается от 0 до 9% в парагенезисе *Mu + Ort + Pl + Q*. Поэтому построение геологических геотермометров с участием мусковита возможно лишь на строгой парагенетической основе.

В настоящей статье стабильность мусковит-фенгитов рассмотрена для условий нормального метаморфизма, при котором не происходят привнос и вынос компонентов (кроме H₂O), и все процессы разложения слюд описываются с помощью обменных реакций между минералами. При метасоматических явлениях режим кислотности-щелочности становится, наряду с температурой, важнейшим фактором равновесия. В частности, область устойчивости мусковитовых слюд в кислотных условиях значительно расширяется, и потому они типичны для грейзенов, вторичных кварцитов, зон кислотного выщелачивания вокруг гранитов и т. д. В таких породах парагенезисы и пределы стабильности мусковитов заметно отличаются от того, что наблюдается при чисто метаморфических процессах. Поэтому закономерности изменения состава мусковит-фенгитов в метасоматических условиях требуют специального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Кориковский С. П. Влияние глубинности на соотношения метаморфических зон в насыщенных K₂O метапелитовых сланцах и роговиках.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии» Т. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Котов Н. В., Милькевич Р. И., Турченко С. И. Палеотермометрия мусковит-содержащих метаморфических пород по данным рентгеновского и химического изучения мусковитов.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 5.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Матковский О. И. Мусковитовые слюды из метаморфических сланцев Чивчинских гор.— Мин. сборник Львовск. гос. ун-та, 1965, 19, вып. 4.
- Полов А. А. Составы мусковитов и парагонитов, синтезированных при температурах 350—500°.— Геохимия, 1968, № 2.
- Томпсон Дж. В. Минеральные фации в пелитовых сланцах.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
- Albee A. L. Phase equilibria in three assemblages of kyanite zone pelitic schists, Lincoln Mountain quadrangle, Central Vermont.— J. Petrol., 1965, 6, № 2.
- Brown E. H. The greenschist facies in part of Eastern Otago, New Zealand.— Contribs Mineral. Petrol., 1967, 14, № 4.
- Butler B. C. M. A chemical study of some rocks of the Moine Series of Scotland.— Quart. J. Geol. Soc. London, 1965, 121, № 482, pt 2.
- Butler B. C. M. Chemical study of minerals from the Moine schists of the Ardnamurchan area, Argyllshire, Scotland.— J. Petrol., 1967, 8, № 2.
- Chinner G. A. Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus.— J. Petrol., 1960, 1, № 2.
- Crawford M. L. Composition of plagioclase and associated minerals in some schists from Vermont, USA, and S. Westland, New Zealand.— Contribs Mineral. Petrol., 1966, 13, № 3.
- Ernst W. G. Significance of phengitic micas from low-grade schists.— Amer. Mineralogist, 1963, 48, № 11—12.
- Ernst W. G. Petrochemical study of coexisting minerals from low-grade schists, Eastern Shikoku, Japan.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, 28, № 11.
- Eugster H. P., Yoder H. S. The join muscovite — paragonite.— Annual Rept Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Year Book, 55, 1955.
- Evans B. W., Guidotti C. V. The sillimanite — potash feldspar isograd in Western

- Maine, USA.— *Contribs Mineral. Petrol.*, 1966, **12**, № 1.
- Foster M. D., Bryant B., Hathaway J. Iron-rich muscovitic mica from the Grandfather Mountain area, N. Carolina.— *Amer. Mineralogist*, 1960, **45**, № 7—8.
- Guidotti C. V. Prograde muscovite pseudomorphs after staurolite in the Rangeley—Oquossoc areas, Maine.— *Amer. Mineralogist*, 1968, **53**, № 7—8.
- Guidotti C. V. A comment on «Chemical study of mineral from the Moine schists of the Ardnamurchan area, Argyllshire, Scotland», by B. C. M. Butler, and its implications for the phengite problem.— *J. Petrol.*, 1969, **10**, № 1.
- Guidotti C. V. The mineralogy and petrology of the transition from the lower to upper sillimanite zone in the Oquossoc area, Maine.— *J. Petrol.*, 1970, **11**, № 2.
- Iiyama J. T. Etude des reactions d'échange d'ions Na—K dans la série muscovite—paragonite.— *Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.*, 1964, **87**, № 4.
- Iwasaki M. Metamorphic rocks of the Kotu—Bizan area, Eastern Sikoku.— *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, sect. II*, 1963, **15**, pt. 1.
- Kanehira K., Banno Sh. Ferriphengite and aegirinjadeite in crystalline schist of the Iimori district, Kii peninsula.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1960, **66**, № 781.
- Lambert R. S. J. The mineralogy and metamorphism of the Moine schists of the Moirar and Knoydart districts of Iverness-shire.— *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1959, **63**, pt 3.
- McNamara M. The lower greenschist facies in the Scottish Highlands.— *Geol. För. Förh.*, 1965, **87**, pt 3, № 522.
- Miyashiro A. Common occurrence of muscovite rich in iron and magnesium in glaucophanitic metamorphic terrains.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1962, **68**, № 799.
- Okrusch M. Die Gneishornfelse um Steinach in der Oberpfalz.— *Contribs Mineral. Petrol.*, 1969, **22**, № 1.
- Plas L. van der. Petrology of the northern Adula region, Switzerland.— *Leidse geol. meded.*, 1959, **24**, afl. 2.
- Spaenhauer F. Die Andalusit- und Disthenvorkommen der Silvretta.— *Schweiz. mineral und petrogr. Mitt.*, 1933, **13**, H. 2.
- Velde B. Phengite micas: synthesis, stability and natural occurrence.— *Amer. J. Sci.*, 1965, **263**, № 10.
- Velde B. Si⁴⁺ content of natural phengites.— *Contribs. Mineral. Petrol.*, 1967, **14**, № 3.
- Winchell A. N. Further studies in the mica group.— *Amer. Mineralogist*, 1927, **12**, № 7.
- Zen E-an. Metamorphism of Lower Paleozoic rocks in the vicinity of the Taconic Range in west-central Vermont.— *Amer. Mineralogist*, 1960, **45**, № 1—2.
- Zen E-an, Albee A. L. Coexistent muscovite and paragonite in pelitic schists.— *Amer. Mineralogist*, 1964, **49**, № 7—8.

В. И. ФОНАРЕВ, Б. Б. ЗВЯГИН, Е. С. РУДНИЦКАЯ,
О. В. СИДОРЕНКО

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПИРОФИЛЛИТ ТРИКЛИННОЙ ПОЛИТИПНОЙ МОДИФИКАЦИИ 17к

В процессе экспериментального изучения системы $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ наряду с другими фазами был синтезирован пирофиллит. Синтез этого минерала в настоящее время не представляет трудности и не требует особой методики. Он легко был получен в опытах многих исследователей (Grupen, 1944; Roy, Osborn, 1954; Agetaki, Roy, 1963; Velde, 1969 и др.). Однако они не ставили перед собой задачу выяснения структурных особенностей синтезированного ими минерала. Между тем пирофиллиты, так же как и слюды, могут быть представлены различными политипными модификациями. Теоретический вывод показал возможность существования семи политипных модификаций пирофиллита, удовлетворяющих требованиям периодичности и однородности (Звягин и др., 1968). Для всех модификаций были подсчитаны диагностические дифракционные характеристики. Наличие этих данных сделало возможным детальное изучение синтезированных пирофиллитов методами электронографии, рентгеновского анализа и ИК-спектроскопии.

Пирофиллит синтезирован в гидротермальной установке конструкции Сыромятникова при $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000 \text{ кг/см}^2$ в температурном интервале от 310 до 530—540° С. В качестве исходных смесей использовали аморфные гели различного состава (табл. 1), приготовленные по методике Роя (Roy, 1956), Гамильтона и Маккензи (Hamilton, Mackenzi, 1960).

Таблица 1
Состав исходных смесей

Обозначение смеси	Состав смеси*, вес. %		Состав смеси, мол. %	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
СА-7	26,26	73,81	17,3	82,7
СА-9	37,37	62,80	26,0	74,0
СС-35	30,50	69,50	20,5	79,5
СС-78	29,80	70,2	20,0	80,0

* Данные химического анализа (аналитики Т. И. Дюжикова, М. А. Глаголева).

Смеси СС-35 и СС-78, близкие по составу к пирофиллиту, получены на основе этилортосиликата и обладают большой кристаллизационной способностью. Смеси СА-7 и СА-9 содержат соответственно меньше и больше глинозема, чем у пирофиллита. Они составлены на основе аморфного порошкообразного кремнезема (фирма Vacker). Опыты проводили в золотых герметизированных ампулах, в которые помещали 15—20 мг исходного материала и необходимое количество бидистиллированной воды. Температуру измеряли с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$, давление $\pm 20 \text{ кг/см}^2$. Длительность опыта составляла от 24 до 240 час. Более подробно методика проведения эксперимента и приготовления исходных смесей описана ранее (Жариков и др., 1969). Вместе с пирофиллитом в продуктах опытов обычно присутствовали: гидральсит, β -кристобалит, муллит (в опытах со смесями СС-78 и СС-35 при температуре выше 510°C); Al-хлорит (при температуре выше $470\text{—}510^\circ \text{C}$), а также бемит и каолинит (при температурах соответственно ниже 410 и 360°C). Описание всех синтезированных фаз и обсуждение результатов экспериментов дано ранее (Жариков и др., 1968, 1969; Фонарев, Берхин, 1969).

Структурную диагностику синтезированных пирофиллитов осуществляли по электронограммам от текстур. Анализ большого числа электронограмм выявил наиболее примечательную и существенную особенность исследованного минерала. Оказалось, что в соответствии с распределением слоев в структуре, отражающимся в особенностях распределения интенсивностей рефлексов на дифракционных картинах (см. рис. 1), синтезированный нами пирофиллит относится к триклинной однослойной политипной модификации $1T_k$; это первый случай экспериментального обнаружения такого пирофиллита. Принципиальная возможность его существования была впервые теоретически обоснована в работе Б. Б. Звягина, К. С. Мищенко и С. В. Соболевой (1968), где указывалось также, что триклинная однослойная модификация реализована в опытах одного из авторов настоящей статьи. Впоследствии триклинная модификация была обнаружена также и среди природных образцов, исследованных в лаборатории высоковольтной дифракции электронов ИГЕМ АН СССР.

В результате анализа положения рефлексов на электронограммах (рис. 1) были определены параметры элементарной ячейки исследованных образцов (табл. 2). Они оказались псевдомоноклинными (угол $\alpha \sim 91^\circ$) и по размерам отвечающими составу и строению слоев в пирофиллите. Взаимное расположение слоев в структуре может быть выражено через символы смещения сеток внутри слоя σ_i и между слоями τ_k в виде $\sigma_2\tau_4\sigma_2$. Согласно этой записи, одинаково ориентированные слои налагаются один на другой так, что в проекции на плоскость (001) атомы Si максимально смещены один относительно другого и взаимное отталкивание минимально. Плоскости симметрии отдельных слоев образуют угол 60° с плоскостью (010), пространственная симметрия всей структуры $C1$.

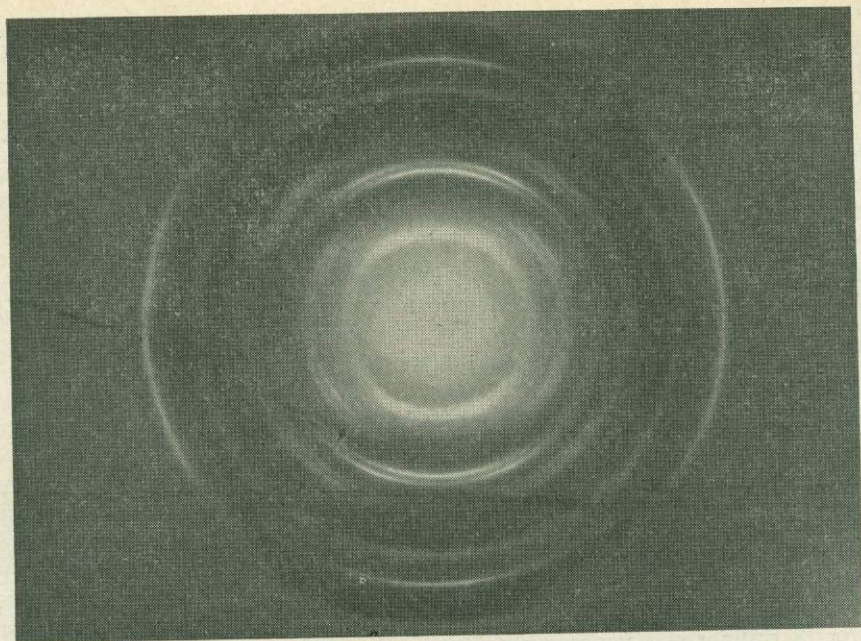


Рис. 1. Электронограмма синтетического пирофиллита 1Тк со структурой $\text{C}_2\text{T}_4\text{O}_2$, обр. № 399. Температура синтеза 510°C ($P = 100 \text{ кг/см}^2$)

Вместе с параметрами элементарных ячеек в табл. 2 приведена характеристика рефлексов $11l$ и $02l$ ($K \neq 3$). Ранее было показано (Звягин, 1964), что диффузность рефлексов с $K \neq 3$ характеризует степень совершенства кристаллической структуры, определяемой упорядоченностью как в строении отдельных слоев, так и во взаимном их расположении. Нарушения положения сеток внутри слоя и самих слоев проявляются в виде их дополнительных смещений вдоль оси b на величины, кратные $b/3$. Как видно из табл. 2, в зависимости от степени диффузности рефлексов $11l$ и $02l$ образцы пирофиллитов, синтезированных при различных температурах, можно разделить на три группы.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки триклинного пирофиллита 1Тк

Группа	№ образца	t°, C	a	b	c	β	α^*	Характеристика рефлексов $11l, 02l$
I	96	540	5,15	8,91	9,45	$100^\circ 00'$	91°	Четкие, хорошо различимые
	155	530	5,14	8,89	9,30	$99^\circ 40'$	91°	
	375	520	5,14	8,90	9,45	$100^\circ 20'$	91°	
	399	510	5,14	8,90	9,40	$100^\circ 05'$	91°	
II	396	490	5,15	8,91	9,40	$100^\circ 20'$	91°	Нечеткие, различимы достаточно хорошо
	372	480	5,14	8,90	9,40	$100^\circ 20'$	91°	
III	146	420	5,14	8,90	9,30	$100^\circ 00'$		Размыты, практически неразличимы
	94	400	5,15	8,92	9,40	$100^\circ 20'$		
	92	360	5,14	8,89	9,40	$100^\circ 20'$		
	113	340	5,14	8,90	9,35	$100^\circ 00'$		

* Для образцов III группы вычисление угла α невозможно из-за большой диффузности рефлексов с $K \neq 3$.

В I группу включены минералы, синтезированные при высокой температуре, с четкими, хорошо различимыми рефлексами 111 и 021. Это указывает на высокую степень совершенства их структуры. Образцы пирофиллитов, синтезированные при более низкой температуре (II группа), обладают менее совершенной структурой, с нечеткими, но все-таки достаточно хорошо различимыми рефлексами 111 и 021. Для III группы образцов характерны размытые, практически неразличимые рефлексы с $K \neq 3$, что сделало невозможным оценку угла α . Эти образцы, синтезированные при самой низкой температуре, имеют, очевидно, весьма несовершенную кристаллическую структуру. Указанные для них величины c и β являются псевдопараметрами, отвечающими нестройной периодичности структуры. Периодичность сохраняется только в проекциях структур на плоскость ac (010).

Данные ИК-спектроскопии получены для 15 синтезированных при разной температуре образцов пирофиллита. Они не содержали каких-либо примесей других минералов, кроме небольшого количества кристобалита в продуктах синтеза при $T > 360^\circ \text{C}$.

Анализ ИК-спектров показал, что они в общем сохраняют характерные черты исследованного минерала, отличаясь от изученных ранее лишь некоторыми деталями (Сеткина, 1959; Sacsena, 1961; Stubičan, Roy, 1961; Лазарев, 1968). Сопоставление ИК-спектров поглощения подтверждает данные электронографии об обособлении минералов, синтезированных при низкой температуре, в отдельную группу, обладающую рядом особенностей. В табл. 3 приведены усредненные значения частот поглощения синтетических пирофиллитов и дана их интерпретация по данным Стубичана, Роя (Stubičan, Roy, 1961) и А. Н. Лазарева (1968). На рис. 2 сопоставлены спектры некоторых образцов. Из табл. 3 и рис. 2 следует, что у высокотемпературных пирофиллитов наблюдается расщепление полос, образующих дуплет $837-815 \text{ см}^{-1}$ в спектрах низкотемпературных продуктов синтеза. Кроме того, полоса с максимумом 623 см^{-1} , присутствующая у высокотемпературных образцов, сдвигается на 635 см^{-1} в спектрах низкотемпературных пирофиллитов; ступень на 575 см^{-1} в последних практически исчезает. Остальные различия в спектрах исследованного минерала в общем менее существенны. Значительная интенсивность полос 800 см^{-1} может быть обусловлена положением полос кристобалита. Однако вряд ли влияние последнего велико; на это указывают следующие факты:

- 1) полоса 800 см^{-1} присутствует у природных пирофиллитов, хотя и в менее резко выраженной форме;

- 2) образцы, синтезированные при $420, 400$ и 360°C , содержат кристобалит, но полоса 800 см^{-1} в них отсутствует;

- 3) не наблюдается заметное изменение интенсивностей полосы в области $623-635 \text{ см}^{-1}$, хотя здесь также может иметь место наложение полос кристобалита.

Отнесение частот в области $740-850 \text{ см}^{-1}$ по данным различных авторов различно (см. табл. 3). Но независимо от этого уменьшение числа полос в спектрах низкотемпературных пирофиллитов до дуплета $837-815 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об ослаблении связей между октаэдрическими и тетраэдрическими сетками в отдельном слое пирофиллита. Это ослабление связей может происходить в результате увеличения расстояния $\text{Si}-\text{O}-\text{(Al)}$ как наименее «жесткого» звена в структуре пирофиллитового слоя. Оно обусловлено смещением октаэдрических сеток по отношению к тетраэдрическим, т. е. нарушением степени совершенства структуры пирофиллита. Увеличение расстояния $\text{Si}-\text{O}-\text{(Al)}$ может непосредственно приводить к снятию части колебаний в спектрах низкотемпературных (менее совершенных) минералов или уменьшению влияния катиона Al^{3+} на собственные колебания $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Последнее обстоятельство вместе с изменением симметрии создаваемого катионом поля также приводит к уменьшению расщепления полос $\nu_{\text{Si}}-\text{O}-\text{Si}$ в спектрах пирофиллитов (Лазарев, 1968). Аналогичным образом, по-видимому, можно объяснить также исчезновение плеча

Таблица 3

Положение полос поглощения в ИК-спектрах пирофиллитов

Температура синтеза, °С	Положение полос поглощения, см^{-1}												
	340—420	1120	1068—1048	947	~885		837—815		740	635		538	478
470—530	1122	1071—1051	950	~885	855	837—815	800	740	623	570	538	483	425
Колебания связи по Стубичан, Р. Рой (Stubican, Roy, 1961)	Si—O	Si—O	OH—Al	Si—O—(Al)				Si—O—Al	Si—O				
Колебания связи по А. Н. Лазареву (1968)	ν_s Si—O—Si, ν SiO ⁻ , δ OH—Al			ν_s Si—O—Si				δ SiO, ν AlO					

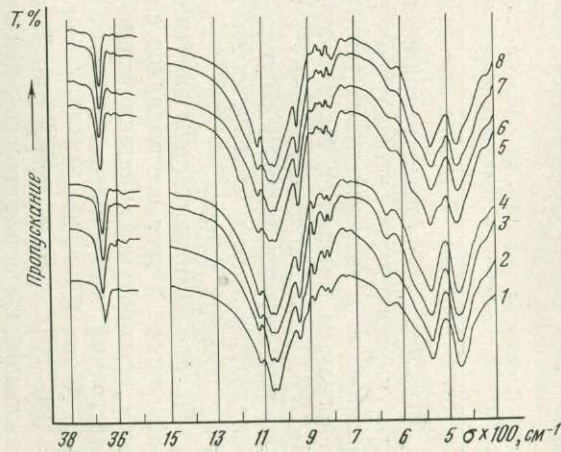


Рис. 2. ИК-спектры пирофиллитов, синтезированных при различных температурах

1 — обр. № 113 (340° С); 2 — обр. № 406 (370° С); 3 — обр. № 94 (400° С); 4 — обр. № 146 (420° С); 5 — обр. № 393 (470° С); 6 — обр. № 396 (490° С); 7 — обр. № 399 (510° С); 8 — обр. № 155 (530° С)

~ 570 см^{-1} в спектрах низкотемпературных пирофиллитов (см. табл. 3, рис. 2).

Недостаточно ясны причины сдвига полосы с частотой 623 см^{-1} (высокотемпературные образцы) в область около 635 см^{-1} . По-видимому, эта полоса не может отвечать колебаниям Si — O — Al, так как в этом случае имело бы место обратное явление — уменьшение частоты для пирофиллитов с несовершенной структурой. Более вероятно, что полоса в области 623—635 см^{-1} соответствует колебаниям Si — O — Si и ее сдвиг характеризует какие-то деформации или смещения в тетраэдрической сетке.

На рентгенограммах пирофиллит легко диагностируется по интенсивным базальным рефлексам с $d/n = 9,16$ — $9,5$ и $3,06$ — $3,13$ Å, а также по характерным отражениям с $d/n = 2,57$ и $2,54$ Å. В табл. 4 приведены рентгеновские данные для одного из образцов синтезированного нами триклинного пирофиллита 1Tk. Они удовлетворительно согласуются с данными электронографии (Звягин и др., 1968), что дало возможность проиндицировать большинство рефлексов в соответствии с элементарной ячейкой, определяемой по электронограммам от текстур.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния триклинного пирофиллита по данным дифрактометрии

$d/n, \text{Å}$	l	hkl	$d/n, \text{Å}$	l	hkl	$d/n, \text{Å}$	l	hkl	$d/n, \text{Å}$	l	hkl
9,19	70	001	3,06	100	003	2,42	60	131, $\bar{2}02$	1,658	10	31 $\bar{1}$, $\bar{2}41$, 150
4,60	50	002				2,17	10	132, $\bar{2}03$			134, $\bar{2}05$
4,41	100	110	2,95	10	112	2,09	20	?	1,489	40	060, 33 $\bar{1}$
4,26	60	$\bar{1}11$	2,57	40	130, $\bar{2}01$	2,05	15	$\bar{1}33$, 202	1,472	10	061, 330
3,17	20	022	2,54	60	$\bar{1}31$, 200	1,838	10	133, $\bar{2}04$			

Примечание. Обр. 523. Смесь СА-7, $T=480^\circ\text{C}$, время опыта 10 суток. Условия съемки: Fe-излучение с Мп-фильтром. Индицирование рефлексов проведено на основании данных электронографии.

Для оценки явления упорядоченности-неупорядоченности в синтетических пирофиллитах были изучены изменения величин их межплоскостных расстояний в зависимости от температуры и времени эксперимента. Рентгенограммы минералов были получены на дифрактометрах УРС-50ИМ и ДРОИ-1 соответственно на Си- и Fe-излучениях с Ni- и Мп-фильтрами. В большинстве случаев каждый образец снимали на дифрактометре три раза. Результаты рентгеновской съемки постоянно контролировали по эталонному образцу кварца.

На рис. 3 представлены значения базальных межплоскостных расстояний первого и третьего порядков синтетических пирофиллитов. С увеличением температуры кристаллизации наблюдается значительное уменьшение расстояний: для рефлекса 001 — от 9,50—9,55 Å при $T = 360^\circ\text{C}$ до 9,20—9,16 Å при $T = 530$ — 540°C и для рефлекса 003 — от ~ 3,13 Å при $T = 310$ — 340°C до ~ 3,06 Å при $T = 540^\circ\text{C}$. Некоторый разброс точек, отражающий степень точности рентгеновской съемки и, может быть, «степень стабилизации» структуры в условиях эксперимента, не нарушает общей тенденции. Очевидно, что увеличение d/n соответствует увеличению степени неупорядоченности (несовершенства) структуры пирофиллита. Поэтому, естественно, возникает вопрос: чем обусловлена подобная зависимость. Является ли она следствием и показателем температуры или обусловлена недостатком времени эксперимента для формирования стабильной упорядоченной структуры.

На рис. 4 показаны изменения рефлекса d/n_{003} в зависимости от времени эксперимента в опытах со смесями СА-7 и СС-78 при температурах 480 и

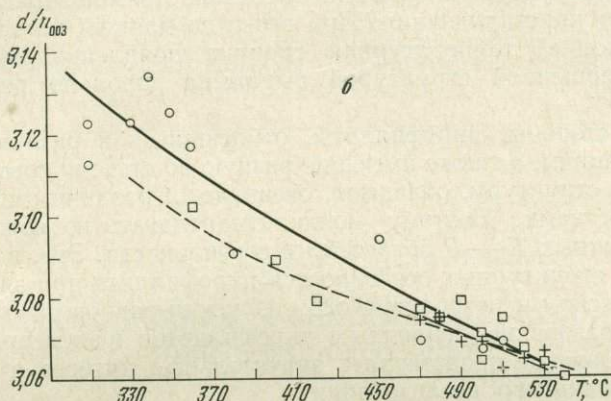
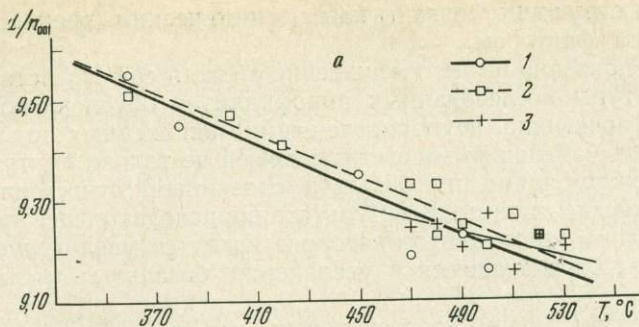


Рис. 3. Изменение величины базальных межплоскостных расстояний синтетических пирофиллитов в зависимости от температуры синтеза

а — рефлекс 001; б — рефлекс 003; 1 — смесь СА-9; 2 — смесь СА-7; 3 — смесь СС-35

530° С. Эксперименты со смесью СА-7 показали довольно заметное уменьшение величины d/n_{003} с увеличением времени опыта, что свидетельствует о влиянии кинетических факторов на упорядоченность структуры пирофиллита. С другой стороны, опыты с более реакционной смесью СС-78 показали практическое постоянство значения d/n_{003} . При этом установлены некоторые различия в величине d/n_{003} для пирофиллитов, синтезированных при 480 и 530° С (см. рис. 4). Это определяет влияние температуры на формирование структуры пирофиллита. Результаты экспериментов позволяют сделать вывод, что изменение базальных межплоскостных расстояний синтетических пирофиллитов, а следовательно, и степень совершенства (упорядо-

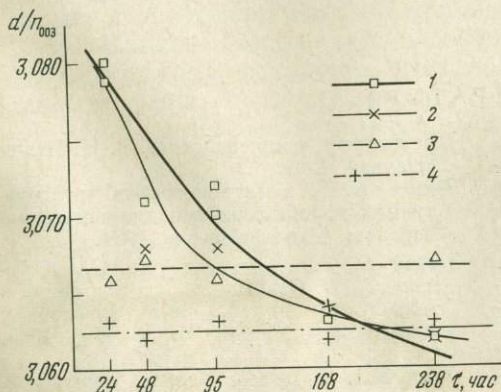


Рис. 4. Изменение значения рефлекса 003 синтетических пирофиллитов в зависимости от времени эксперимента

1 — смесь СА-7; $T = 480^\circ \text{C}$; 2 — смесь СА-7, $T = 530^\circ \text{C}$; 3 — смесь СС-78, $T = 480^\circ \text{C}$; 4 — смесь СС-78, $T = 530^\circ \text{C}$

ченности), их структуры связаны как с кинетическим (временным), так и с температурным фактором.

Как было показано выше, уменьшение степени совершенства кристаллической структуры исследованных пиррофиллитов обусловлено в основном нарушениями (очевидно, неупорядоченными) положения сеток внутри слоя. Это приводит к изменению энергетики связей не только внутри отдельного слоя, но и между слоями пиррофиллита, связанными относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В результате происходит общее «разрыхление» структуры, одним из элементов которого является увеличение расстояния между слоями, отражающееся в увеличении базальных межплоскостных расстояний.

Таким образом, можно констатировать, что степень совершенства (упорядоченности) структуры пиррофиллита связана прямой зависимостью с температурой его кристаллизации. При этом (по данным электронографии и ИК-спектроскопии) температурная граница появления пиррофиллитов с весьма несовершенной структурой выражена довольно резко (интервал 420–470° С).

С другой стороны, пиррофиллиты, относящиеся к различным политипным модификациям, а также имеющие разную по степени совершенства кристаллическую структуру, обладают, очевидно, и различными термодинамическими свойствами. Поэтому можно предполагать возможность существования различных $T - P$ -областей их стабильности. Это, в свою очередь, требует учета структурных особенностей пиррофиллита при экспериментальном, теоретическом и петрологическом изучении равновесных реакций с его участием. Образование различных пиррофиллитов в экспериментальных и природных условиях представляет значительный интерес и требует дальнейшего специального исследования.

Отметим основные результаты комплексного изучения синтетических пиррофиллитов.

1. Впервые синтезирована в гидротермальных условиях в широком интервале температур и диагностирована новая триклинная политипная модификация пиррофиллита $1T_k$.

2. Определены параметры ячейки триклинного пиррофиллита и в соответствии с ними проиндцированы его рефлексы.

3. Данные электронографии, ИК-спектроскопии и рентгеновского анализа показали постепенное уменьшение совершенства (упорядоченности) структуры пиррофиллита с понижением температуры его синтеза. В интервале температур 420–470° С наблюдается довольно резкая граница между минералами с различной степенью совершенства структуры.

4. Найдено, что уменьшение совершенства кристаллической структуры синтетического пиррофиллита связано в основном с нарушениями положения сеток внутри слоя, что может носить неупорядоченный характер.

5. Показано, что степень совершенства структуры пиррофиллитов не только связана с кинетическими факторами, но также отражает температурные условия кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Экспериментальное изучение системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $T = 340-760^\circ C$ и $P = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$. — Докл. АН СССР, 1968, 180, № 4.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Исследование системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. II. Изд-во «Наука», 1969.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Соболева С. В. Структура пиррофиллита и талька в свете политипии слюдоподобных минералов. — Кристаллография, 1968, 13, вып. 4.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и

- строение силикатов. Изд-во «Наука», 1968.
- Сеткина О. Н. Инфракрасные спектры минералов и их практическое применение.— Записки Всес. мин. об-ва, 1959, 88, вып. 1.
- Фонарев В. И., Берхин С. И. Синтез Al-хлорита в системе $H_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 11.
- 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. Mineralogist, 1963, 48, № 1—12.
- Gruner J. W. Hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300° C and 400° C.— Econ. Geol., 1944, 39, № 8.
- Hamilton D. L., Mackenzi W. S. Nepheline solid solution in the system $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2$.— J. Petrol., 1960, 1, № 1.
- Roy R. A. Aids in hydrothermal experimentation. II. Methods of making mixtures for both «dry» and «wet» phase equilibrium studies.— J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 4.
- Roy R. A., Osborn E. F. The system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— Amer. Mineralogist, 1954, 39, № 11—12.
- Sacsena B. D. Infrared absorption studies of some silicate structures.— Trans. Faraday Soc., 1961, 57.
- Stubican V., Roy R. A new approach to assignment of infrared absorption bands in layer-lattice silicates.— Z. Kristallogr., 1961, 115.
- Velde B. The compositional join muscovite—pyrophyllite at moderate pressures and temperatures.— Bull. Soc. franç. mineral et cristallogr., 1969, 92, № 4.

Р. А. НЕКРАСОВА, И. Я. НЕКРАСОВ

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $La_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - H_2O$ ПРИ 500°С и 1000 атм

Интерес к редкоземельным элементам (Р.З.Э.) возрастает по мере все более широкого вовлечения в технику материалов, содержащих эти элементы. Это способствовало быстрому росту исследований в области геологии, минералогии и геохимии редких земель и привело к открытию в последние годы ряда эндогенных месторождений нового генетического типа (бастнезит-паризитовые руды в карбонатитах; иттриалит-чевкинитовые в метасоматических измененных гранитоидах). Было открыто также много новых минералов, и число собственных редкоземельных минеральных видов достигло 55 (Семенов, 1964).

В строгом смысле слова редкоземельные элементы нельзя относить ни к редким, ни к рассеянным. Суммарный кларк лантаноидов в 3 раза выше кларка цинка и на целый порядок превосходит кларк свинца — элементов, которые не относятся к категории редких. Кларки La, Ge, Nd выше Pb, Co и Mo, и даже кларк наименее распространенного из лантаноидов — тулия — превосходит кларки Sb и Cd, не говоря уже о Ag и Au (Виноградов, 1962). Неверно также мнение об отсутствии в природе концентраций редкоземельных элементов, имеющих самостоятельное промышленное значение: в нашей стране и за рубежом известны крупные запасы этого вида сырья (Степанов, 1956). Большие запасы лантаноидов скопились также в отвалах после добычи U, Nb, Ta и других элементов, поскольку долгие годы р.з.э. не извлекались из комплексных руд.

Тем не менее редкоземельные элементы оправдывают свое название редких в том смысле, что стоимость их чистых окислов и металлов очень высока. Причина заключается в чрезвычайной близости свойств всех 15 редкоземельных элементов от La до Lu (включая Y), что связано со спецификой строения их электронных орбит. Поэтому в минеральном сырье они всегда присутствуют совместно, и выделение индивидуальных элементов представляет большие трудности, несмотря на явные успехи в этом направлении аналитической химии и химической технологии.

Главная трудность связана с недостатком надежных химических, физических и физико-химических данных, относящихся к соединениям р.з.э.

Преобладающая часть такого материала, полученного химиками и физиками, относится к комплексным соединениям р.з.э., главным образом с органическими лигандами, и почти не может быть использована геохимиками. Гораздо ближе к геологической практике работы изучающие силикатные, боратные и боросиликатные системы с редкими землями. Однако и они дают лишь ограниченную информацию, поскольку касаются в основном диаграмм плавкости при температуре выше 1500°C или сухих систем с твердофазовыми реакциями при температуре порядка 1000°C . Естественно, экстраполировать эти данные на природные процессы, протекающие в гидротермальных условиях при заведомо более низких температурах, очень сложно.

Другая трудность связана с нахождением большинства редкоземельных минералов в метамиктном состоянии. Это до сих пор не позволяет определить структуру многих минералов, без чего невозможно и верное суждение об их химическом составе. Эту трудность минералоги и кристаллохимики в настоящее время пытаются преодолеть «восстановлением» кристалличности путем прокаливания. Полная рекристаллизация минерала происходит обычно при высокой температуре ($900\text{—}1100^{\circ}\text{C}$) и, конечно, в совершенно иной физико-химической обстановке, чем его образование в природе. Следовательно, прокаливание метамиктного минерала означает не восстановление кристаллической структуры, а синтез в сухих условиях некоей фазы со сходными стехиометрическими отношениями основных компонентов (вода и другие летучие при этом полностью теряются). Идентификация этой фазы с природным образованием, очевидно, не всегда возможна.

В связи с этим эксперименты в области гидротермальных систем с редкими землями преследуют различные цели: гидротермальный синтез чистых фаз, необходимых для расшифровки их структуры, и получение физико-химических данных для интерпретации природных условий образования этих соединений. В этом направлении в настоящее время и проводятся исследования систем типа $\text{TR}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ в лаборатории рудных систем Института экспериментальной минералогии АН СССР.

Сухие системы $\text{TR}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ в течение ряда лет изучались Н. А. Тороповым и его сотрудниками (Торопов и др., 1965), в результате чего были получены и предварительно исследованы все возможные в этих условиях составы силикатов индивидуальных р.з.э. Аналогичные работы, но в ограниченных масштабах проводились Американским керамическим обществом (Warshaw, Roy, 1964). Точно так же в сухих условиях изучалась группа систем $\text{TR}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ (Levin et al., 1961), и были синтезированы высокотемпературные бораты лантаноидов. Боросиликатно-редкоземельные системы до сих пор оставались не изученными даже в сухих условиях. Известна лишь одна работа по сухому синтезу La-, Ce-, Pr- и Nd- аналогов природного боросиликата — стилуэллита (Neuman et al., 1966). Гидротермальный синтез отдельных силикатов осуществлен Ито и Джонсоном (Ito, Johnson, 1968) в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, а А. В. Чичаговым и др. (1969) — в системе $\text{Na}_2\text{O—TR}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. В предлагаемой работе даны первые результаты изучения фазовых соотношений 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 .

Техника эксперимента

Опыты проводили в автоклавах из сплава ЭИ-437Б с видоизмененным затвором Бриджмена (Григорьев, Некрасов, 1963). Объем автоклавов $10\text{—}12\text{ см}^3$. Создаваемое давление оценивали по коэффициенту заполнения в соответствии с данными Холсера и Кеннеди (Holser, Kennedy, 1959). Автоклавы помещали в печь в вертикальном положении; по всей длине автоклава сохранялась безградиентная зона нагрева. Температура в печи задавалась стабилизированным током, контролировалась хромель-алюмелевой термопарой с термостатированным холодным спаем и поддерживалась на уровне $500 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Температуру регистрировали на потенциометре типа ЭПП-09.

Время выхода печи в режим 1,5—2 час. Время достижения равновесия выбирали на основании экспериментов по кинетике реакций. Закалку автоклавов проводили подачей проточной воды в камеру печи, так что время охлаждения от температуры опыта до 15° С составляло 2—5 мин.

Для экспериментов использовали стандартные реактивы квалификации: La_2O_3 — 1 сорта (99, 98% La_2O_3), SiO_2 — аморфная безводная марки ч.д.а.; H_3BO_3 — марки х. ч., H_2O — обычный дистиллят. Соотношение между суммой окислов ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$) и водой было выбрано на основе следующих соображений. Объем закаливаемой H_2O во всех случаях был равен 5,7 см^3 , что в автоклавах объемом 10,8 м^3 создает давление паров воды 1000 атм. В автоклавах с другими объемами отклонения давления не превышали ± 150 атм. При отсутствии в системе реакций с участием газовой фазы эти отклонения не должны были вызывать заметных смещений равновесия.

Количество вводимых окислов ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$) должно быть оптимальным для возможных сопоставлений с природными растворами. По нашему мнению, суммарная навеска окислов, равная 0,500 г, вполне отвечала этому условию. Максимальная концентрация хорошо растворимого компонента (т. е. если бы в автоклав загружали 0,500 г B_2O_3 и 5,7 см^3 H_2O) при этом составляет 8,77 г в 100 г растворителя — в сравнении с природными растворами это вполне умеренная концентрация. При такой концентрации B_2O_3 плотность флюида меняется незначительно (Григорьев, Николаев, 1967); следовательно, заметной поправки в коэффициент заполнения вносить не требуется. В большинстве же случаев концентрация B_2O_3 была гораздо ниже — 0,2—1,75%. Пересыщенность же системы кремнеземом при относительно больших количествах SiO_2 (Kennedy, 1950), по-видимому, не представляет сложности для интерпретации. Весовое соотношение между водой и суммой исходных твердых окислов сохранялось постоянным: 5,7 и 0,5 г, или 91,94% H_2O и 8,06% суммы окислов, что удобно при расчетах загрузки автоклавов.

La_2O_3 и SiO_2 вводили в систему в виде окислов, а B_2O_3 — в виде эквивалентного количества борной кислоты. Пересчет на дополнительно вносимую при этом воду не проводили: по сравнению с общим количеством воды этой поправкой можно пренебречь.

Как известно, безводная окись лантана на воздухе интенсивно поглощает H_2O и CO_2 . Поэтому для загрузки автоклавов использовали смеси, приготовленные из свежeproкаленных (1000° С) и доведенных до постоянного веса La_2O_3 и SiO_2 в заданных соотношениях. В процессе приготовления окислы находились в эксикаторах, заряженных пятиокисью фосфора и аскаритом. Смесь окислов тщательно растирали в агатовой ступке и вновь прокаливали, а затем хранили в сосуде с притертой пробкой. Последующий анализ смесей показал, что соотношение $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в различных порциях смеси сохраняется с точностью не менее 0,2 мол.%. Последующим добавлением борной кислоты к смесям разного состава можно получить любые комбинации компонентов. Взвешивание проводили с точностью 0,0002 г, однако неизбежные округления в расчетах и уже упоминавшиеся небольшие колебания состава смеси понижают точность до 0,001 г.

Таким образом, систему $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ исследовали в условиях $T = 500^\circ \text{C}$ и $P = 1000$ атм; общий вес системы и концентрация H_2O также оставались постоянными. Это намного упростило задачу изучения системы и позволило графически представлять ее с помощью обычной трехкоординатной гиббсовой диаграммы.

Полученные в результате экспериментов твердые фазы после закалки переносили на фильтры (синяя лента), тщательно промывали, просушивали при 100—110° С и изучали рентгенографически. Во всех случаях фазы были тонкокристаллическими и под микроскопом выглядели изотропными, что исключало их оптическое изучение. Съемку образцов проводили на дифрактометре УРС-50ИМ. Наиболее чистые образцы фаз были сняты на ДРОН.

Эти же фазы проанализированы химически, с них сняты ИК-спектры и термограммы.

Жидкие фазы после закалки — «закаленные растворы», как правило, были прозрачными, и их анализировали непосредственно после опыта. При этом SiO_2 определяли колориметрически по окисленному или (в случае более низких содержаний) по восстановленному молибдатному комплексу (Гиллебранд и др., 1957). Бор анализировали обычным объемным методом (Николаев, 1947). Определение лантана фотоколориметрическим методом не дало даже следов этого элемента в жидкой фазе.

Растворы анализированы вначале Н. Р. Гаспарянц, внесшей некоторые особенности в стандартную методику, а затем Г. А. Каширцевой и Т. К. Лебедевой. Дифрактограммы получены А. И. Голодной, Е. Н. Аветисян и В. А. Лилюевой; ИК-спектры и термограммы — Г. В. Бондаренко и Г. А. Перчук. Химические анализы твердых фаз выполнены З. В. Васильевой, А. В. Быковой и Г. А. Каширцевой. Авторы благодарят всех названных сотрудников.

Обсуждение результатов

В пределах изобаро-изотермического сечения фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ можно представить на четырехкоординатной диаграмме (тетраэдре). При постоянном содержании воды (91,9 вес. %) состав системы будет характеризоваться треугольным сечением. Диаграмма, построенная в координатах вес. %, была бы мало наглядной из-за большой разницы в молекулярных весах окислов. Поэтому относительные концентрации трех компонентов (La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3) удобнее выражать в мольных долях. В таком виде диаграмма уже не является строгим треугольным сечением тетраэдра, так как мольное содержание H_2O в ней изменяется (97,4—99,5 мол. %), но это отклонение не влияет на топологию системы. На рис. 1

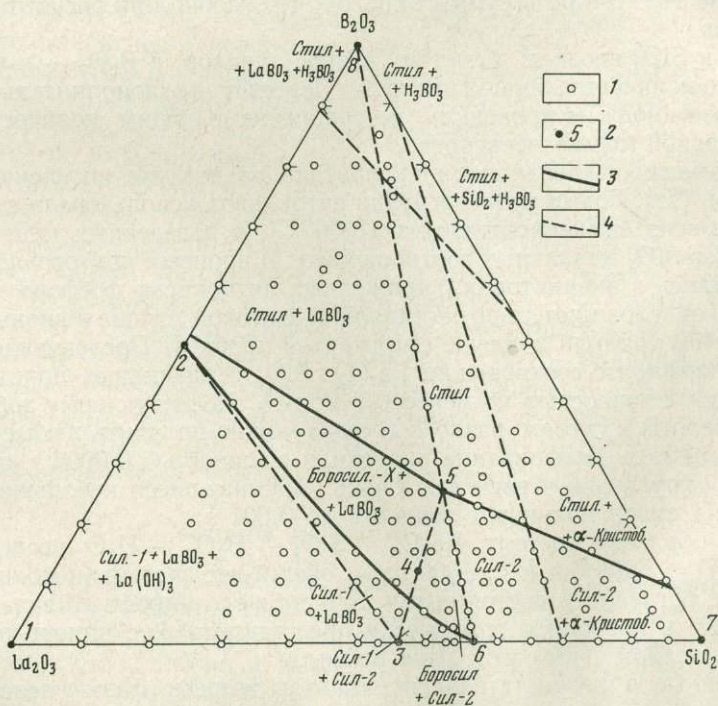


Рис. 1. Диаграмма состав — фазовые соотношения системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 1000 \text{ атм}$ и $m \text{ H}_2\text{O} = \text{const}$ (92,08 вес. %); сумма $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = 100 \text{ мол. \%}$

1 — состав шихты в экспериментальных точках; 2 — фигуративные точки фаз; 3 — линии фазовых переходов; 4 — границы появления избыточных фаз

Таблица 1

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, $m\text{H}_2\text{O}=92$ вес. %)

№ опыта	Навеска, мг			Содержание окислов, мол. %			Отношение мольных содержаний $\text{La}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	Продолжительность, мин, опыта, час	Состав продуктов реакции в твердой фазе
	La_2O_3	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3	SiO_2	B_2O_3			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
420	478,0	22,0	—	80	20	0	4,00	159	$\text{La}(\text{OH})_9$ + силикат-1
421	464,8	21,4	13,8	72	18	10	4,00	159	$\text{La}(\text{OH})_9$ + силикат-1 + LaBO_3
422	449,3	20,7	30	64	16	20	4,00	159	$\text{La}(\text{OH})_9$ + силикат-1 + LaBO_3
380	456,6	36,1	7,3	66,5	28,5	5	2,34	238	$\text{La}(\text{OH})_9$ + силикат-1 + LaBO_3
382	441,3	34,9	23,8	59,5	25,5	15	2,34	238	$\text{La}(\text{OH})_9$ + силикат-1 + LaBO_3
385	413,2	32,7	54,1	49	21	30	2,34	238	Силикат-1 + LaBO_3
392	402,1	31,8	66,1	45,5	19,5	35	2,34	168	Боросиликат-X + LaBO_3
393	389,9	30,8	79,3	42	18	40	2,34	168	Боросиликат-X + LaBO_3
394	376,3	29,7	94,0	38,5	16,5	45	2,34	168	Стилуэлит + LaBO_3
359	417,8	46,2	36	50	30	20	1,67	158	Силикат-1 + LaBO_3
361	398	44	58	43,8	26,2	30	1,67	158	Боросиликат-X + LaBO_3
362	386	43	71	40,6	24,4	35	1,67	158	Боросиликат-X + LaBO_3
463	373,6	41,3	85,1	37,5	22,5	40	1,67	187	Стилуэлит + LaBO_3
443	307,5	34,0	158,5	25	15	60	1,67	187	Стилуэлит + LaBO_3
386	431,8	59,7	8,5	54,3	40,7	5	1,33	238	$\text{La}(\text{OH})_9$ + силикат-1 + LaBO_3
389	406,0	56,1	37,9	45,7	34,3	20	1,33	238	Силикат-1 + LaBO_3
390	395,9	54,8	49,3	42,8	32,2	25	1,33	238	Боросиликат-X + LaBO_3
395	373,3	51,6	75,1	37,2	27,8	35	1,33	168	Боросиликат-X + LaBO_3
396	360,4	49,8	89,8	34,3	25,7	40	1,33	168	Стилуэлит + LaBO_3
411	294,2	40,7	165,1	22,8	17,2	60	1,33	190	Стилуэлит + LaBO_3
413	248,6	34,4	217,0	17,2	12,8	70	1,33	190	Стилуэлит + LaBO_3
331	422,2	77,8	—	50	50	—	1,00	238	$\text{La}(\text{OH})_9$ + силикат-1
325	406	75	19	45	45	10	1,00	238	Силикат-1 + боросиликат-X + LaBO_3
329	366	67	67	35	35	30	1,00	238	Боросиликат-X + LaBO_3
369	354	65	81	32,5	32,5	35	1,00	156	Стилуэлит + LaBO_3
373	274,0	50,5	175,5	20	20	60	1,00	156	Стилуэлит + LaBO_3
376	99,4	28,3	382,3	5	5	90	1,00	156	Стилуэлит + LaBO_3
287	413,9	86,1	—	47,1	52,9	—	0,89	233	Силикат-1 + $\text{La}(\text{OH})_9$
339	397	83	20	42,4	47,6	10	0,89	133	Силикат-1 + боросиликат-X + LaBO_3
341	378	79	43	37,6	42,4	20	0,89	133	Боросиликат-X + LaBO_3
343	357	74	69	32,9	38,1	30	0,89	120	Боросиликат-X + LaBO_3
288	404	96	—	43,8	56,2	—	0,78	233	Силикат-1
314	388	92	20	39,4	50,6	10	0,78	157	Силикат-1 + боросиликат-X + LaBO_3
316	369	88	43	35	45	20	0,78	157	Боросиликат-X + LaBO_3
448	357,2	84,7	58,1	32,8	42,2	25	0,78	165	Боросиликат-X + стилуэлит + LaBO_3
449	345,7	82,0	72,3	30,3	39,7	30	0,78	165	Боросиликат-X + стилуэлит + LaBO_3
450	333,4	79,0	87,6	28,4	36,6	35	0,78	165	Стилуэлит + LaBO_3
289	391	119	—	40	60	—	0,67	233	Силикат-1 + силикат-2
332	383	106	11	38	57	5	0,67	238	Силикат-1 + боросиликат-X
334	365	101	34	34	51	15	0,67	238	Боросиликат-X + силикат-2
335	355	98	47	32	48	20	0,67	238	Боросиликат-X + силикат-2
336	344	95	61	30	45	25	0,67	238	Боросиликат-X + стилуэлит + LaBO_3
348	382,5	117,5	—	37,5	62,5	—	0,60	96	Боросиликат-X + силикат-2
349	378,2	116,5	5,5	36,6	60,9	2,5	0,60	96	Боросиликат-X + силикат-2
277	365	112	23	33,8	56,2	10	0,60	96	Силикат-2
278	356	109	35	30,9	53,1	15	0,60	163	Силикат-2
426	329,8	101,4	68,8	30	50	20	0,60	182	Силикат-2 + боросиликат-X + LaBO_3
427	314,5	96,7	88,8	28,1	46,9	25	0,60	182	Боросиликат-X + стилуэлит + LaBO_3
428	298,2	91,7	110,1	26,2	43,8	30	0,60	182	Стилуэлит + LaBO_3
351	376,6	123,4	—	36	64	—	0,56	96	Силикат-1 + силикат-2
353	367,9	120,6	11,5	34,2	60,8	5	0,56	96	Силикат-2 + боросиликат-X
354	355,8	144,2	—	33,3	66,7	—	0,50	96	Силикат-2 + силикат-1
356	347	141	12	31,7	63,3	5	0,50	96	Силикат-2
265	319	129	52	26,7	53,3	20	0,50	207	Силикат-2
430	295,7	119,8	94,5	25	50	25	0,50	182	Стилуэлит + силикат-2
293	349,6	150,4	—	30	70	—	0,43	233	Силикат-2
282	340	147	13	28,5	66,5	5	0,43	255	Силикат-2
283	331	143	26	27,5	63,5	10	0,43	255	Силикат-2
284	322	138	40	25,5	59,5	15	0,43	255	Силикат-2
286	300	129	71	22,5	52,5	25	0,43	255	Стилуэлит + (силикат-2)
456	326,8	159,8	13,4	26	69	5	0,38	187	Силикат-2
458	307,3	150,4	42,3	23,3	61,7	15	0,38	187	Силикат-2
459	291,4	142,6	66,0	21,2	56,3	22,5	0,38	187	Силикат-2 + стилуэлит
460	285,8	139,8	74,4	20,5	54,5	25	0,38	187	Стилуэлит + силикат-2
461	274,2	131,1	91,7	19,2	50,8	30	0,38	187	Стилуэлит
441	130,5	63,9	305,6	6,8	18,2	75	0,38	165	Стилуэлит
319	302	198	—	25	75	—	0,33	162	Силикат-2
320	284	187	29	22,5	67,5	10	0,33	162	Силикат-2
321	260	171	69	19,6	59,0	21,4	0,33	162	Силикат-2 + стилуэлит
322	246	162	92	18,1	56,2	27,7	0,33	162	Стилуэлит
398	287,8	212,2	—	20	80	—	0,25	165	Силикат-2 + α -кристобалит
401	259,6	191,5	48,9	17	68	15	0,25	165	Силикат-2 + стилуэлит + α -кристобалит
402	249,4	184,0	66,6	16	64	20	0,25	165	Стилуэлит + силикат-2 + α -кристобалит
407	191,4	141,2	167,4	11	44	45	0,25	165	Стилуэлит + α -кристобалит
470	217,8	227,5	54,7	12,8	72,2	15	0,18	176	Силикат-2 + стилуэлит + α -кристобалит

Таблица 1 (окончание)

№ опыта	Навеска, мг			Содержание окислов, мол. %			Отношение мольных содержаний $\text{La}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$	Продолжительность опыта, час	Состав продуктов реакции в твердой фазе
	La_2O_3	SiO_2	B_2O_3	La_2O_3	SiO_2	B_2O_3			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
471	208,2	217,6	74,2	12	68	20	0,18	176	Стилуэллит + α -кристобалит
473	188,3	195,8	114,9	10,5	59,5	30	0,18	176	Стилуэллит + α -кристобалит
474	177,8	185,8	136,4	9,8	55,2	35	0,18	176	Стилуэллит + α -кристобалит
419	188	312	—	10	90	—	0,11	162	Силикат-2 + α -кристобалит
414	172,6	286,4	41,0	9	81	10	0,11	162	Силикат-2 + стилуэллит + α -кристобалит
415	164,6	273,3	62,1	8,5	76,5	15	0,11	162	Стилуэллит + α -кристобалит
432	111	389	—	5	95	—	0,05	200	Силикат-2 + α -кристобалит
434	103,6	363,2	33,2	4,8	90,2	5	0,05	200	α -кристобалит
436	96,2	337,0	66,8	4,5	85,5	10	0,05	200	Силикат-2 + стилуэллит + α -кристобалит
437	—	500,0	—	—	100	—	0,00	168	α -кристобалит
475	—	387,5	112,3	—	80	20	0,00	176	α -кристобалит
476	—	334,1	165,9	—	70	30	0,00	176	α -кристобалит
478	—	231,6	268,4	—	50	50	0,00	176	α -кристобалит

помещена треугольная диаграмма в координатах мол. % трех компонентов ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = 100$ мол. %). Исходные данные для ее построения приведены в табл. 1.

Поскольку опыты проводились в надкритической области для чистой воды, и концентрация борной кислоты, обычно понижающей давление насыщенного пара H_2O , была небольшой, единственной некристаллической фазой была гомогенная жидкость (флюид), которая присутствовала во всех экспериментальных точках. Поэтому она всюду подразумевается как дополнительная фаза. При условиях $T = 500^\circ \text{C}$, $P = 1000 \text{ атм}$ и $\text{H}_2\text{O} = 92$ вес. % в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ установлено восемь фаз, поля устойчивости которых выделены на диаграмме (см. рис. 1):

$\text{La}(\text{OH})_3$ — гидроксид La, $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ — силикат-1,
 LaBaO_3 — борат La, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — силикат-2,
 SiO_2 — α -кристобалит, $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{B}_2\text{O}_3$ — боросиликат-X,
 H_3BO_3 — сассолин, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — стилуэллит.

Из них только α -кристобалит, стилуэллит и сассолин найдены в природе. Однако приведенный ниже материал показывает, что некоторые из обнаруженных синтетических фаз могут быть встречены в парагенезисах с кварцем и стилуэллитом.

Термограммы силикатов и боросиликатов лантана не обнаружили термических эффектов до 1000°C , следовательно, все фазы в системе, кроме $\text{La}(\text{OH})_3$, являются безводными.

Гидроксид лантана хорошо изучена химически (Серебренников, Алексеенко, 1963). Идентификацию этой фазы мы проводили по дифрактограмме с товарного окисла, выдержанного некоторое время в парах H_2O при нормальных условиях. Шестоватые кристаллы аналогичного соединения были получены в гидротермальных условиях при $T = 400^\circ \text{C}$ и $P = 1000 \text{ атм}$ (обр. № 217) из хлоридных растворов. В рамках изучаемой системы гидроксид лантана имела такой же характер рентгеновской дифракции, что и обр. 217 (табл. 2).

Борат лантана, по рентгеновским данным (см. табл. 2), полностью идентичен соединению La_2BO_3 типа CaCO_3 -арагонита, синтезированному в сухой системе (Levin et al., 1961).

Обе названные фазы — $\text{La}(\text{OH})_3$ и LaBO_3 , образующие при высоком содержании La_2O_3 , характеризуются сходным поведением в системе: они не образуют самостоятельных полей, но перекрываются соседними полями устойчивости, как если бы эти фазы были избыточными (см. рис. 1).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния гидроокиси La, бората La и La-стилуэллита
Условия съемки: Cu — K_α-излучение, Ni-фильтр, скорость 2 град/мин

La(OH) ₃				LaBO ₃				LaBSiO ₆			
обр. 217		ASTM		обр. 82		Levin et al., 1961		обр. 323		Neuman et al., 1966	
I/I ₀	d/n	I/I ₀	d/n	I/I ₀	d/n	I/I ₀	d/n	I/I ₀	d/n	I/I ₀	d/n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
80	5,69	65	5,65	12	4,357	12	4,34	10	5,96	2	5,955
67	3,28	75	3,26	5	4,144	4	4,12	6	4,94	—	—
100	3,19	85	3,19	100	3,506	100	3,49	89	4,45	9	4,468
27	2,836	25	2,823	43	3,399	45	3,38	10	4,05	—	—
11	2,499	5	2,50	26	2,946	25	2,936	4	3,811	—	—
78	2,282	100	2,276	—	—	4	2,820	96	3,427	9	3,438
20	2,141	10	2,136	—	—	12	2,765	5	3,248	—	—
15	1,930	10	1,921	16	2,554	30	2,552	16	3,060	3	3,067
43	1,889	25	1,884	—	—	4	2,489	74	2,975	8	2,977
59	1,874	90	1,870	54	2,429	35	2,431	100	2,931	10	2,935
15	1,827	—	—	—	—	30	2,422	15	2,719	3	2,722
27	1,662	—	—	—	—	14	2,391	16	2,402	4	2,406
15	1,636	20	1,631	—	—	4	2,253	—	—	3	2,250
9	1,593	—	—	12	2,175	12	2,170	31	2,244	4	2,247
10	1,572	15	1,565	—	—	4	2,062	28	2,228	4	2,230
22	1,4555	2	1,452	43	2,040	50	2,036	54	2,134	7	2,133
8	1,4336	—	—	14	1,9513	18	1,947	5	1,9926	2	2,097
5	1,4169	5	1,411	16	1,9240	25	1,926	10	1,9013	3	1,901
18	1,3504	—	—	30	1,8726	35	1,868	65	1,8704	8	1,870
6	1,3301	—	—	30	1,7854	20	1,784	5	1,7900	—	—
4	1,2984	5	1,296	23	1,7776	—	—	14	1,7068	—	—
7	1,2544	—	—	9	1,7491	—	—	8	1,6485	—	—
11	1,2482	20	1,231	11	1,6032	—	—	8	1,6177	—	—
				8	1,5493	—	—	8	1,5261	—	—
				9	1,5422	—	—	4	1,5104	—	—
				11	1,4501	—	—	5	1,4813	—	—
				7	1,3839	—	—	4	1,4642	—	—

α-кристобалит. Диагностика фазы очень проста, так как в ее рентгенограммах присутствует лишь одно характерное сильное отражение (d_{α} равно 4,04 Å, по ASTM). В нашем случае эта сильная линия на дифрактограммах характеризовалась $d_{\alpha} = 4,06 - 4,07$ Å; по ней надежно фиксируется даже небольшая примесь *α*-кристобалита. Это соединение не образует самостоятельного мономинерального поля: даже небольшая примесь La₂O₃ приводит к возникновению силиката или боросиликата La, так что чистый *α*-кристобалит практически возможен только на линии SiO₂—B₂O₃, как и вторая фаза на этой конноде — H₃BO₃ (название «сассолин» взято нами условно, так как окончательная идентификация высокотемпературной фазы типа борной кислоты требует специального исследования).

Стилуэллит рентгенографически был идентифицирован с минералом из места первой находки (Gay, 1957). Затем Нойманом и др. (Neumann et al., 1966) в сухой системе были получены синтетические аналоги стилуэллита. В табл. 2 сравниваются межплоскостные расстояния нашей фазы и синтетического La-стилуэллита из упомянутой работы. Структура минерала расшифрована (Воронков, Пятенко, 1967). В соответствии с этим правильное написание формулы синтезированной нами фазы — LaBO [SiO₄]. Относительно кремнекислородного радикала стилуэллит можно классифицировать как ортосиликат — тетраэдры [SiO₄]⁴⁻ в его структуре находятся изолированно; зато борокислородные тетраэдры образуют непрерывные спиральные цепочки, которые связывают между собой «тяжелые» цепи из чередующихся La-полиэдров и тетраэдров SiO₄ в соответствии с группой симметрии P3₁. Особенности строения анионных радикалов стилуэллита хорошо иллюстри-

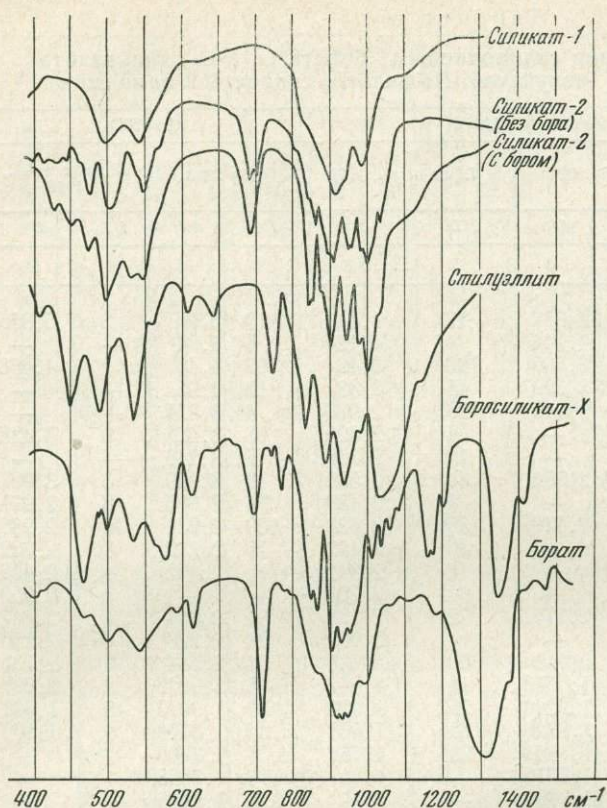


Рис. 2. ИК-спектры соединений лантана

лов, 1965) было установлено, что силикат $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{SiO}_2$ не является индивидуальной фазой, а представляет собой смесь силиката $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с новой фазой, расшифровка структуры которой привела к формуле $\text{La}_{4\frac{2}{3}}[\text{SiO}_4]_3\text{O}$ (структурный тип апатита). Однако отсутствие значений межплоскостных расстояний для этого соединения долгое время не позволяло идентифицировать с ним нашу фазу силикат-1. С появлением работы А. Н. Лазарева (1968) выяснилось, что ИК-спектр силиката-1 (см. рис. 2) полностью тождествен спектру оксиортосиликата 1 типа (по терминологии А. Н. Лазарева) с его характерными полосами в области валентных колебаний 920 и 1000 см^{-1} и деформационных колебаний с частотами 500 и 600 см^{-1} . Следовательно, силикат-1 по характеру аниона является оксиортосиликатом 1 типа с эмпирической формулой $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$. В структурном отношении он близок к апатиту, и его кристаллохимическая формула $\text{La}_{4\frac{2}{3}}[\text{SiO}_4]_3\text{O}$.

В гидротермальных условиях А. В. Чичаговым и др. (1969) был получен германатный аналог нашей фазы, о чем свидетельствуют межплоскостные расстояния, приведенные в этой работе, и сходных с d_z силиката-1 (см. табл. 3). Следовательно, формула NaPrGeO_4 , данная в работе А. В. Чичагова и др., неверна, состав соединения должен описываться формулой $\text{Pr}_{4\frac{2}{3}}[\text{GeO}_4]_3\text{O}$, а натрий присутствует в нем в виде примеси (табл. 4).

Силикат-2 получен и в чисто силикатной системе (на линии $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), и в присутствии бора. В последнем случае силикат-2 имеет аналогичную картину рентгеновской дифракции, но в то же время в его составе обнаруживается небольшое количество бора. О вхождении бора в виде примеси в силикат-2 свидетельствует и негладкий характер фазовой границы поля устойчивости этого силиката; по-видимому, здесь мы имеем дело с фазой переменного состава. ИК-спектр соединения (табл. 5) близок к спектру редкоземельных пиросиликатов 1 типа (Лазарев, 1968).

руются ИК-спектром поглощения (рис. 2). Тетраэдрическая координация бора и положение SiO_4 в виде изолированных тетраэдров отражены в появлении полос 1020—1050, 940 и 832 см^{-1} в области валентных колебаний и трех характерных полос 535, 488 и 450 см^{-1} в области деформационных колебаний.

Остальные фазы получили условные названия: силикат-1 ($7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$), силикат-2 ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), боросиликат-X ($2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{B}_2\text{O}_3$). Химические анализы этих соединений приведены в табл. 4.

Силикат-1. Дифрактограмма соединения (табл. 3) несколько напоминала данные для полученного в системе плавкости оксиортосиликата $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{SiO}_2$ (Торопов, Бондарь, 1961), однако различия были существенными. Впоследствии при рентгеноструктурном анализе (Кузьмин, Белов,

Таблица 3

Межплоскостные расстояния боросиликата-Х и силикатов лантана
Условия съемки: $Cu - K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, скорость 2 град/мин

Боросиликат-Х. обр. 316		Силикаты лантана					
		силикат-1, обр. 288		силикат-2, обр. 100 (без бора)		силикат-2, обр. 284 (с бором)	
		I/I_0	d_{α}	I/I_0	d_{α}	I/I_0	d_{α}
1	2	3	4	5	6	7	8
26	11,69	24	4,22	7	4,81	12	4,82
24	5,84	22	4,03	11	4,48	19	4,51
13	5,69	17	3,576	13	4,35	26	4,17
7	5,04	31	3,293	10	4,27	10	3,534
37	4,552	34	3,191	10	4,17	19	3,458
6	4,332	100	2,912	9	4,03	47	3,386
33	4,129	67	2,886	6	3,757	71	3,288
8	3,876	38	2,810	11	3,539	55	3,143
11	3,675	10	2,339	19	3,485	100	3,096
10	3,581	15	2,143	22	3,396	51	3,028
		8	2,113	27	3,331	23	2,971
19	3,366	8	2,10	18	3,246	57	2,854
27	2,281	33	2,014	29	3,145	14	2,828
24	3,188	17	1,963	24	3,130	8	2,742
67	3,119	7	1,940	100	3,093	13	2,628
62	3,066	37	1,909	24	3,032	19	2,582
15	2,992	23	1,869	32	2,971	8	2,459
100	2,912	22	1,841	14	2,914	34	2,403
19	2,826	28	1,818	25	2,858	7	2,297
16	2,750	12	1,789	19	2,816	15	2,264
14	2,614	4	1,597	11	2,750	9	2,196
6	2,484	4	1,586	8	2,718	14	2,167
9	2,421	7	1,561	8	2,666	48	2,137
6	2,387	6	1,529	5	2,631	21	2,063
8	2,339	10	1,506	13	2,608	49	2,038
5	2,242	8	1,480			29	1,993
12	2,197					25	1,886
17	2,167					11	1,840
14	2,096					20	1,810
20	2,066					12	1,771
18	2,039					10	1,722
37	2,029					17	1,652
22	1,913					10	1,601
27	1,881					10	1,570
11	1,844					7	1,534
13	1,834					8	1,500
16	1,811						
12	1,748						
3	1,687						
6	1,644						
5	1,603						
9	1,544						

Дифрактограмма силиката-2 (см. табл. 3) позволяет идентифицировать эту фазу с низкотемпературной модификацией пиросиликата $La_2Si_2O_7$, синтезированной в сухой системе (Felsche, Hirsiger, 1969).

Боросиликат-Х. Рентгенограмма этого соединения (см. табл. 3) по общему расположению линий близка к таковой силиката-2; возможно, они принадлежат к одному структурному типу. ИК-спектр боросиликата очень сложен (см. рис. 2), и найти подобный ему среди силикатов и боросиликатов не удалось.

Судя по наличию ярко выраженных дублетных полос валентных колебаний $1430-1365\text{ см}^{-1}$ и 720 см^{-1} , бор в этом соединении находится главным

Таблица 4

Химический состав силикатов и боросиликатов лантана

Окислы	Силикат-1	Силикат-2	Боросиликат-Х	Стилуэллит
La ₂ O ₃	76,39	71,97	74,30	63,60
SiO ₂	17,37	25,94	19,77	21,81
B ₂ O ₃	—	—	6,08	13,77
Na ₂ O	2,10	—	—	—
P ₂ O ₅	—	0,47	—	0,44
H ₂ O ⁻	2,0	0,37	—	0,31
CO ₂	—	0,13	—	—
Сумма	97,86*	98,82	100,15	99,93
Аналитик	А. В. Быкова	З. В. Васильева	Г. А. Каширцева	З. В. Васильева

* Дефицит суммы объясняется примесью тонкодисперсного Ag (соединение синтезировали в серебряной ампуле), определение которого не было проведено.

Таблица 5

Частоты максимумов поглощения в ИК-спектрах
La-силикатов и боросиликатов (в см⁻¹)

Силикат-1	Силикат-2 (без бора)	Силикат-2 (с бором)	Стилуэллит	Боросиликат-Х
				1415п 1350с 1205ср 1175ср 1159 1087ср 1062ср 1037ср 1012ср 980п 952с
990ср	1038ср 1003с 983с 959) ^с 952) ^с	1032п 1002с 978с	1035с 982п	925с 904с
918ср	911) ^с 904) ^с 893) ^с 859ср 839ср 805п	943с 902с 878п 852) ^с 843) ^с	939с 887с 832ср	862) ^с 845) ^с 780п 769сл
	701) ^{ср} 692) ^{ср}	693ср	743ср	697ср 640п 615сл 577ср 534ср
543ср	569п 549ср 537п	548ср 533ср	560п 535ср	
498ср	503ср 473ср 460п 444сл 433сл 415сл	498с 474ср 450сл 427сл	488ср 450ср 407сл	498с 467ср

образом в виде треугольников $[\text{VO}_3]^{3-}$. Однако хорошая разрешимость дублетной полосы валентных колебаний в области 1200 см^{-1} свидетельствует о наличии в структуре соединения также бора в тетраэдрической координации. Что же касается силикатной части этого соединения, то присутствие большого числа полос валентных колебаний в области $1050\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ и полосы 700 см^{-1} указывает на близость кремнекислородного радикала к $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Ввиду того, что поле устойчивости боросиликата-Х обширно и положение фигуративной точки в нем неопределенно, эмпирическая формула, приписанная соединению — $2 \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 0,8 \text{B}_2\text{O}_3$, в большей степени условна, чем формулы остальных фаз; она выведена из химического анализа соединения с учетом топологического анализа диаграммы.

Для новых соединений, каким является боросиликат-Х, формулы, разумеется, носят предварительный характер, поскольку эмпирические соотношения окислов, выведенные из химических анализов, могут быть искажены за счет примесей других фаз в количестве, не улавливаемом при рентгеновской съемке. Уточнение состава этих фаз представляет самостоятельную задачу, требующую выращивания кристаллов, невозможного в рамках «чистой» системы.

Жидкая фаза. Изучая состав растворов, находившихся в равновесии с твердой фазой, после закалки автоклавов, мы исходили из того, что задаваемая концентрация борного ангидрида для большей части системы была ниже насыщенной концентрации при нормальной температуре. Поэтому закалка не должна была сопровождаться выпадением избытка борной кислоты. При пересыщении борной кислотой конденсированных «закалочных» растворов последние собирали в мерные колбы при тщательном отмывании автоклава и фильтра с осадком горячей H_2O , что исключало потерю борной кислоты в твердой фазе. Следовательно, найденная концентрация B_2O_3 полностью отражает его содержание в растворе (флюиде), равновесном с твердой фазой.

Концентрация SiO_2 , определяемая в растворах, заведомо не может соответствовать концентрации этого компонента в равновесном растворе. В этом случае мы можем говорить лишь об относительной величине C_{SiO_2} .

Результаты анализов растворов приведены в табл. 6 и 7. Для удобства сопряженные значения концентраций B_2O_3 и SiO_2 , определявшиеся из одного раствора, приведены раздельно. Они размещены в таблицах в соответствии с координатами системы: отношение $\text{Za}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (в мол. %) по горизонтали и B_2O_3 (в мол. %) — по вертикали. При этом отчетливо видны следующие особенности поведения компонентов в растворах.

Левые нижние части таблиц, соответствующие лантановому углу диаграммы, характеризуются нулевыми значениями содержаний B_2O_3 и SiO_2 в растворах. Поле с этими нулевыми концентрациями примерно ограничивается уровнем содержания в системе $\text{La}_2\text{O}_3 > 50$ мол. %. Концентрация B_2O_3 быстро нарастает в зависимости от содержания этого компонента в системе, в то время как концентрация SiO_2 изменяется очень незначительно, хотя и обнаруживает тенденцию к повышению при высоких содержаниях бора.

В остальных частях таблиц концентрации B_2O_3 и SiO_2 в растворах возрастают в прямой зависимости от содержания в системе B_2O_3 и SiO_2 . Особенно интересны те участки, где наблюдаются отклонения от этой общей зависимости. На рис. 3 показано изменение состава растворов в этой части диаграммы в зависимости от общего содержания бора в системе и при постоянных отношениях $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, равных 0,33, 0,43 и 1,00 (вертикальные ряды табл. 6 и 7); на рис. 4 то же дано при постоянном содержании B_2O_3 в системе, равном 15 и 20 мол. % и переменном отношении $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (горизонтальные ряды табл. 6 и 7). Несомненно корреляция между B_2O_3 и SiO_2 в закаленных растворах, хотя концентрации их различаются на целый порядок. Экстремальные значения концентраций обоих компонентов (подчеркнуто) приходится на фазовые переходы. При смене в твердой фазе соединений безборных или содержащих меньшее количество бора соединени-

Таблица 6
Содержание V_2O_5 в закаленных растворах (в мг/мл)

V_2O_5 в системе, мол. %	Отношение мольных количеств $La_2O_3 : SiO_2$ в системе								
	∞	4,00	2,34	1,67	1,33	1,00	0,89	0,78	0,67
90	45,76	47,70	—	—	—	56,00	—	—	—
80	—	28,66	—	—	—	34,00	—	—	—
70	15,65	18,92	—	—	24,36	21,38	—	—	26,35
65	13,19	—	—	—	21,92	—	—	—	—
60	6,76	9,83	—	15,08	—	17,5	—	—	24,34
55	2,08	5,95	—	—	12,76	—	—	—	—
50	He обн.	4,01	—	—	7,83	—	—	—	14,91
45	" "	2,08	4,88	—	6,61	7,31	—	—	—
40	" "	0,21	3,48	3,48	5,22	4,97	—	—	8,95
35	—	He обн.	1,39	3,47	4,88	2,31	—	6,99	—
30	He обн.	" "	He обн.	1,39	He обн.	5,05	6,40	2,61	6,86
25	" "	" "	" "	He обн.	" "	2,82	4,05	5,22	5,74
20	—	" "	" "	" "	" "	0,87	1,31	—	5,36
15	—	—	" "	" "	" "	0,24	—	—	3,54
10	—	He обн.	" "	" "	" "	0,26	0,17	—	—
5	—	—	" "	" "	" "	He обн.	0,19	—	0,96

V_2O_5 в системе, мол. %	Отношение мольных количеств $La_2O_3 : SiO_2$ в системе								
	0,60	0,56	0,50	0,43	0,38	0,33	0,25	0,18	0,11
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	17,54	—	—	—	—	—	—
45	—	—	—	—	—	—	21,46	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	16,70	—
30	6,96	—	—	—	—	9,60	10,44	13,05	15,25
25	7,64	—	5,56	4,97	5,22	4,73	—	9,57	13,92
20	6,61	—	7,32	—	—	7,94	6,38	5,22	10,44
15	6,26	—	6,46	5,46	6,96	—	7,54	6,95	6,09
10	3,68	—	4,22	3,80	5,22	4,97	5,80	5,57	6,96
5	2,32	0,77	2,44	1,93	3,48	—	3,48	3,83	4,35

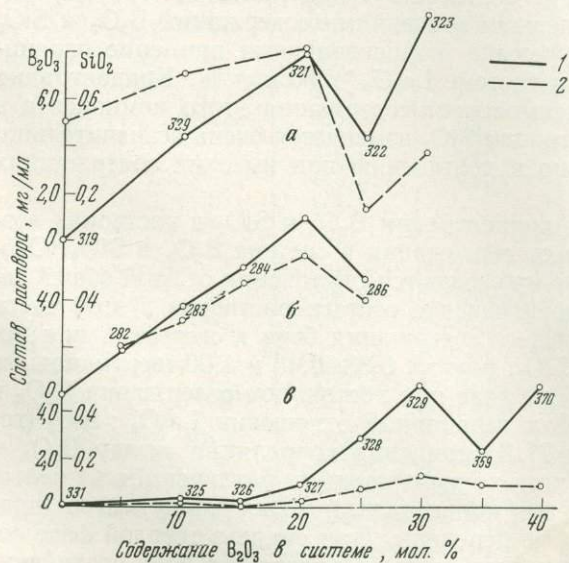


Рис. 3. Зависимость состава закаленных растворов от содержания V_2O_5 в системе при постоянном соотношении мольных содержаний La_2O_3/SiO_2
а — 0,33; б — 0,43; в — 1,00; 1 — концентрация V_2O_5 ; 2 — концентрация SiO_2 . Цифры на графиках — номера опытов

Таблица 7

Содержание SiO_2 в закаленных растворах (в мг/мл)

B_2O_3 в системе, мол. %	Отношение мольных количеств $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в системе									
	9,0	4,00	2,34	1,67	1,33	1,00	0,89	0,78	0,67	
90	—	—	—	—	—	0,21	—	—	—	
80	—	—	—	—	—	0,14	—	—	—	
70	—	—	—	—	0,08	0,09	—	—	—	
65	—	—	—	—	0,0	—	—	—	—	
60	—	—	—	—	0,05	0,05	—	—	—	
55	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—	
50	—	—	—	—	0,05	—	—	—	—	
45	—	—	0,05	—	0,05	0,08	—	—	—	
40	—	—	0,05	0,06	0,06	0,09	—	—	—	
35	—	—	0,02	0,06	0,0	0,09	—	0,04	—	
30	—	Не обн.	Не обн.	0,02	—	0,12	0,12	0,03	0,09	
25	—	" "	" "	Не обн.	Не обн.	0,07	0,07	—	0,10	
20	—	" "	" "	" "	" "	0,02	0,03	—	0,12	
15	—	" "	" "	" "	" "	Сл.	0,02	—	0,12	
10	—	" "	" "	" "	" "	Не обн.	0,02	0,02	—	
5	—	" "	" "	" "	" "	" "	Не обн.	0,02	0,01	
0	—	" "	" "	" "	" "	" "	" "	0,01	0,06	

B_2O_3 в системе, мол. %	Отношение мольных количеств $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в системе									
	0,60	0,56	0,50	0,43	0,38	0,33	0,25	0,18	0,11	
90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
80	—	—	—	—	0,870	—	—	—	—	
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
45	—	—	—	—	—	—	0,97	—	—	
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
30	0,21	—	0,43	—	0,21	0,38	0,43	—	1,46	
25	0,44	—	0,35	0,41	0,20	0,14	—	—	0,59	
20	0,37	—	0,45	—	—	0,82	0,38	—	0,42	
15	0,61	—	0,24	0,48	0,26	—	0,34	—	0,25	
10	0,32	—	0,18	0,32	0,21	0,71	0,20	—	0,8	
5	—	0,04	0,10	0,20	0,10	—	0,20	—	—	
0	0,04	0,04	0,61	0,41	—	0,5	0,17	—	0,20	

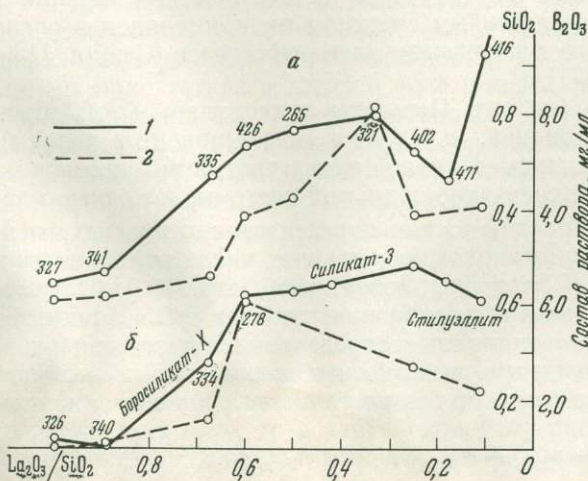


Рис. 4. Зависимость состава закаленных растворов от соотношения $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ при постоянном содержании B_2O_3 в системе а — 20 мол.%; б — 15 мол.%; 1 — концентрация B_2O_3 ; 2 — концентрация SiO_2 . Цифры на графиках — номера опытов

ями, более богатыми бором, в растворе соответственно резко уменьшается концентрация B_2O_3 , несмотря на большую загрузку этого компонента в данной точке системы.

Таким образом, можно заключить, что в правой половине диаграммы в растворах, равновесных с твердыми фазами, формируются кремнеборокислородные комплексы, устойчивость которых в системе совпадает с полями устойчивости твердых фаз. В процессе выведения смеси из опыта эти комплексы остаются устойчивыми в силу своей ненасыщенности бором, т. е. сохраняют свое строение в течение всего времени исследования. Следовательно, при изучении состава закаленных растворов можно получить информацию о содержании бора в твердых фазах (при вычитании его концентрации в растворах из общего количества B_2O_3 в системе) и о наличии фазовых переходов.

Иначе обстоит дело с концентрацией SiO_2 в закаленных растворах. Помимо SiO_2 , связанной с бором, существует еще и «свободная» кремнекислота, которая при закалке выпадает в осадок во все возрастающем количестве по мере увеличения общего содержания SiO_2 и B_2O_3 в системе. Это было установлено при проведении опытов методом подвешенной шихты.

В этом случае навеску окислов La_2O_3 и SiO_2 помещали в небольшой стаканчик из того же сплава, что и корпус автоклава, а воду и H_3BO_3 загружали непосредственно в автоклав. Стаканчик подвешивали к обтюратору автоклава (т. е. в верхней части реактора) так, чтобы уровень воды в автоклаве находился ниже дна стаканчика. При коэффициенте заполнения 0,53 (1000 атм) и достаточно большой длине автоклава по сравнению с его диаметром это не сложно. Надкритические условия, в которых проводился опыт, обеспечивали одинаково полную реакцию гомогенного флюида с шихтой с той разницей, что при закалке после конденсации флюида стаканчик с твердыми продуктами реакции оказывался изолированным от остывающего раствора, кроме небольшой его порции, находящейся над стаканчиком. Из этого следует, что выделение большого количества α -кristобалита в результате закалки затрудняет установление границы его образования как равновесной фазы в силикатном углу диаграммы. В лантановом углу в области нулевых концентраций B_2O_3 и SiO_2 в растворах «закалочные» фазы, аналогичные α -кristобалиту, не были обнаружены. Вероятность выпадения дополнительных твердых фаз при закалке, таким образом, растет с увеличением растворимости компонентов в системе. Это необходимо учитывать при установлении фазовых соотношений.

Фазовые соотношения. Особенностью описанного экспериментального подхода является изучение системы в условиях фиксированных основных интенсивных параметров (T и P) и меняющихся экстенсивных параметров — масс компонентов La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 при постоянной массе воды. Такой подход с успехом используется при изучении изотермических сечений в системах плавкости; к гидротермальным системам он применялся в связи с проблемой гидрохимического разложения алюмосиликатов (Сажин, Панкеева, 1968; Сажин и др., 1971).

В каждой точке диаграммы (см. рис. 1) система является закрытой (объем ее зафиксирован объемом автоклава, а массы всех компонентов заданы). Это значит, что в каждой экспериментальной точке диаграммы применима теорема Дюгема: «равновесное состояние закрытой системы, исходные массы которой m_1^0, \dots, m_c^0 известны, полностью определяется двумя независимыми переменными независимо от числа фаз в системе, числа компонентов и числа химических реакций» (Пригожин, Дефэй, 1966, стр. 190). Следовательно, рассматриваемая диаграмма (рис. 5) представляет собой замкнутое множество равновесий, которые полностью определены задаваемыми параметрами T и P . Условие замкнутости вызвано необходимостью исследовать все варианты составов, что невозможно без постоянства суммы масс компонентов:

$$m_{La_2O_3} + m_{SiO_2} + m_{B_2O_3} = (\text{const})m_k.$$

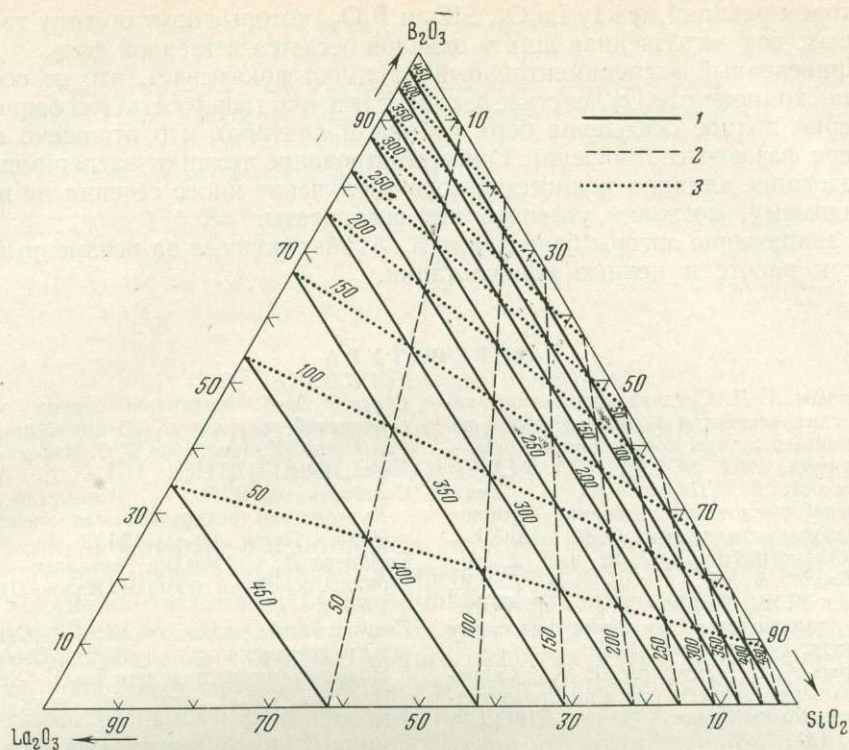


Рис. 5. Изолинии весового содержания компонентов в шихте (в мг) на диаграмме в координатах мол. %

1 — La_2O_3 , 2 — SiO_2 ; 3 — B_2O_3

Экспериментальные данные показывают, что фазовые соотношения имеют различный характер в разных частях системы. В лантановом углу диаграммы (см. рис. 1) выделяется зона трехфазовых равновесий, граница которой совпадает с линией содержания La_2O_3 в системе, равного 50 мол. %. Эта зона последовательно сменяется зоной двухфазовых полей, которая ограничена линией с соотношением $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (в мол. %), равным 2, а затем зоной мономинеральных (однофазных) полей, когда это соотношение становится меньше 2. Наконец, в силикатном и борном углах диаграммы присутствие α -кристобалита и H_3BO_3 вместе с силикатом-2 и стилуэллитом означает снова появление зон двухфазовых и трехфазовых ассоциаций.

С точки зрения закона действующих масс такие фазовые соотношения представляются естественными, если помнить, что La_2O_3 практически не переходит в раствор. Преобладание La_2O_3 в левой части диаграммы обуславливает присутствие в твердой фазе помимо силикатно-боросиликатных фаз бората лантана, а в нижнем лантановом углу, кроме того, появляется еще и гидроксид La . В правом углу диаграммы точно так же избыток SiO_2 в виде α -кристобалита «накладывается» на силикатно-боросиликатные фазы. Принципиальная разница заключается в различной роли SiO_2 и La_2O_3 в системе. Если при увеличении содержания SiO_2 растет концентрация и SiO_2 и B_2O_3 в жидкой фазе, то с увеличением доли La_2O_3 она снижается. Поэтому в силикатном углу диаграммы избыток SiO_2 , выделяющийся в твердой фазе, является избытком против насыщения, а избыточные лантановые фазы — борат лантана и гидроксид — представляют собой избыток осадителя. Если в двухфазном поле с избыточным SiO_2 этим компонентом насыщены и раствор, и то количество лантана в твердой фазе, которое связано с SiO_2 по закону действующих масс, то в лантановом углу растворимости всех компонентов приближаются к нулю и вода уже является не растворителем, а лишь ката-

лизатором реакций между La_2O_3 , SiO_2 и V_2O_5 , которые идут по типу твердофазовых: вся загруженная шихта окислов остается в твердой фазе.

Приведенный экспериментальный материал показывает, что от соотношения компонентов в системе зависит их растворимость (особенно характерно полное осаждение бора избытком лантана), что отражено в характере фазовых соотношений. Совершенствование техники эксперимента и исследование влияния количества воды (получение иного сечения по воде), по-видимому, позволит уточнить эти результаты.

В заключение авторы благодарят А. А. Маракушеву за неизменный интерес к работе и ценные консультации.

ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— *Геохимия*, 1962, № 7.
- Воронков А. А., Пятенко Ю. А. Рентгенографическое исследование атомной структуры стилвелита $\text{CeVO}[\text{SiO}_4]$.— *Кристаллография*, 1967, 12, вып. 2.
- Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. З., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
- Григорьев А. П., Некрасов И. Я. Гидротермальный синтез минералов людвигит-венсенитового ряда.— *Докл. АН СССР*, 1963, 151, № 3.
- Григорьев А. П., Николаев А. В. Плотность растворов V_2O_5 и определение растворимости в системе $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах.— *Докл. АН СССР*, 1967, 174, № 1.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Гостеолтехиздат, 1961.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Кузьмин Э. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура простейших силикатов La и Sm .— *Докл. АН СССР*, 1965, 165, № 1.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Изд-во «Наука», 1968.
- Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.
- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, изд-во «Наука», 1966.
- Сажин В. С., Панкеева Н. Е. Свойства гидроалюмосиликата натрия типа содалита, кристаллизующегося в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 280° .— *Укр. хим. ж.*, 1968, 34, вып. 3.
- Сажин В. С., Мошкина М. К., Панкеева Н. Е., Колесникова И. А. Изучение частного разреза в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.— *Укр. хим. ж.*, 1971, 37, вып. 12.
- Семенов Е. И. Минералы редких земель цериевой подгруппы.— В кн. «Минералогия редких элементов». Т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Серебрянников В. В., Алексеев Л. А. Курс химии редкоземельных элементов. Изд-во Томск. ун-та, 1963.
- Степанов И. С. Редкие металлы — материалы новейшей техники. Изд-во ЦИИН, 1956.
- Торопов Н. А., Бондарь И. А. Силикаты редкоземельных элементов. Сообщ. 4. Новые силикаты в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.— *Изв. АН СССР, отд. хим. наук*, 1961, № 5.
- Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Изд-во «Наука», 1965.
- Чичагов А. В., Литвин Б. Н., Белов Н. В. О синтетических сериях натрий-редкоземельных силикатов и германатов.— *Кристаллография*, 1969, 14, вып. 1.
- Felsche J., Hirsiger W. The polymorphs of the rare — earth pyrosilicates $\text{R}_2\text{E}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (R. E.: La, Ce, Pr, Nd, Sm).— *J. Less-Common Metals*, 1969, 18, № 2.
- Gay P. An X-ray investigation of some rare-earth silicates.— *Mineral. Mag.*, 1957, 31, № 237.
- Holser W. T., Kennedy G. C. Properties of water in the range $400-1000^\circ\text{C}$ and $100-1400$ bars — *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, № 1.
- Ito J., Johnson H. Synthesis and study of yttrialite.— *Amer. Mineralogist*, 1968, 53, № 11—12.
- Kennedy G. C. A portion of the system silica — water.— *Econ. Geol.*, 1950, 45, № 7.
- Levin E. M., Roth R. S., Martin J. V. Polymorphism of ABO_3 type rare-earth borates.— *Amer. Mineralogist*, 1961, 46, № 9—10.
- Neuman H., Bergstöl S., Nilssen B. Stillwellite in the Langesundfiord nepheline syenite pegmatite dikes.— *Norsk geol. tidsskr.*, 1966, h. 3.
- Warshaw I., Roy R. Crystal chemistry of rare-earth sesquioxides, aluminate and silicates.— In: *Progress of science and technology of the rare earths*. V. I. N. Y., Pergamon Press, 1964.

ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Г. П. ЗАРАЙСКИЙ, В. Н. ЗЫРЯНОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАСОМАТОЗА ГРАНИТОВ

Становление любого гранитоидного массива обязательно сопровождается более или менее значительными постмагматическими явлениями. Наряду с массивами так называемых «нормальных гранитов», лишь очень слабо затронутых микроклинизацией, существуют интенсивно метасоматически измененные щелочные граниты. Анализ развития магматизма различных регионов показывает связь интенсивности метасоматических явлений с тектоническими условиями формирования интрузий. Массивы гранитов, внедряющиеся в течение геосинклинального этапа развития региона, исключительно слабо изменены постмагматическими процессами и обычно не несут редкометальной минерализации. Щелочные граниты и ассоциирующие с ними щелочные породы типичны для постгеосинклинального этапа становления складчатой области, характеризующегося преобладанием разрывной тектоники (Шейнман и др., 1961). Интерес к изучению гранитоидов щелочной формации обусловлен, с одной стороны, связанной с ними редкометальной минерализацией, а с другой — некоторой необычностью их состава и строения.

Большой фактический материал, накопленный за последнее время исследователями различных регионов развития щелочных гранитов, позволяет предполагать возможность их формирования как путем кристаллизации из пересыщенного щелочами и летучими компонентами расплава, так и в результате автометасоматического преобразования гранитов нормального ряда в постмагматический этап.

Характерными признаками щелочных гранитов метасоматического происхождения являются фациальная зональность с четкими границами между минеральными фациями, близкий химический состав зон при существенно различном минеральном составе, наличие своеобразных контактовых метасоматов. Довольно детально подобные образования были изучены на востоке Центрального Казахстана (Зырянов, 1969; Минеев, 1968). Совокупность геологических и минералого-геохимических признаков однозначно указывает на их автометасоматическое происхождение. Наиболее вероятным процессом, вызвавшим преобразование биотитовых гранитов нормального ряда, по-видимому, был щелочно-галоидный (фторидный) метасоматоз приконтактового типа. Апикальные части изученных массивов биотитовых гранитов в постмагматическую стадию были преобразованы, с возникновением вертикальной фациальной зональности, в рибекитовые, эгирин-рибекитовые, астрофиллит-эгирин-рибекитовые или биотит-рибекитовые апограниты.

Не обсуждая здесь достоинства и недостатки гипотезы образования щелочных гранитов из расплава, мы предприняли попытку экспериментально смоделировать процесс щелочно-галоидного метасоматоза гранитов в надкритических условиях.

Обзор экспериментальных исследований в области щелочного метасоматоза

Широкое распространение в природе процессов щелочного метасоматоза, связь с ними концентраций рудных компонентов и сравнительная простота моделирования этих процессов в лабораторных условиях давно привлекали внимание исследователей. Щелочной метасоматоз кварц-биотитовых и амфиболовых сланцев изучался И. П. Ивановым (1961, 1962_{1,2}). Им рассмотрено влияние температуры, давления, щелочности, солевого состава раствора и величины навески исходной породы на минеральный состав продуктов метасоматоза. Дальнейшее развитие это направление получило в работе И. В. Александрова (1963) по моделированию натрового метасоматоза в Криворожье. И. В. Александров воспроизвел условия образования бескварцевой эгириновой породы, отвечающей конечным этапам метасоматического изменения железистых кварцитов. Он показал влияние состава исходной породы на преимущественное образование определенного минерала: альбита в слюдистых сланцах, рибекита в куммингтонитовых сланцах и эгирина в железистых кварцитах. На основании проведенных опытов установлены условия формирования метаморфических пород криворожской серии.

Более поздние эксперименты И. П. Иванова (1962₂) по гидротермальному метаморфизму слюдяных сланцев проведены в динамических условиях. В результате была получена метасоматическая зональная колонка по кварц-биотитовым сланцам, состоящая из фельдшпатоидной зоны, зоны альбитизации и зоны мусковитизации.

Изучение диффузионной метасоматической зональности в условиях щелочного метасоматоза начато экспериментами Г. П. Зарайского (1969). Используемая этим автором методика позволила получить серию метасоматических зон на месте первично однородных кварц-биотитовых сланцев и проанализировать закономерности строения экспериментальной колонки с точки зрения теории метасоматической зональности Д. С. Коржинского.

Интересные данные по моделированию постмагматических явлений в гранитах были получены В. Л. Барсуковым и А. П. Клинцовой (1969). Они показали влияние соотношения калия и натрия в растворе на характер постмагматических изменений. Авторами установлена возможность преобладания натрия над калием в гидротермальном растворе даже при адюляризации, что хорошо согласуется с данными Виара и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1956).

Как видно из краткого обзора, экспериментально освещены лишь некоторые стороны процесса щелочного метасоматоза вообще и метасоматоза гранитоидов, в частности. В проведенных нами экспериментах основное внимание было уделено двум вопросам: 1) моделированию зональной метасоматической колонки щелочного метасоматоза гранитов, охватывающей всю совокупность возникающих при этом зон — от неизменных гранитов до конечных продуктов воздействия растворов на породу; 2) изучению зависимости строения колонок от изменения состава раствора, температуры, давления и других внешних факторов.

Методика эксперимента

Опыты проводили в автоклавах из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т объемом 155 см³. Давление определяли по коэффициенту заполнения рабочей камеры автоклава, а температуру регистрировали с точностью $\pm 5^\circ$ С на электронном потенциометре типа ЭПП-09 в комплекте с хромель-алюмелевой термопарой. Внешний нагрев осуществляли электрической печью сопротивления, колебания температуры в течение опыта составляли не более $\pm 10^\circ$ С.

Порошок предварительно измельченных гранитов (фракция 0,25 мм) набивали в небольшие серебряные пробирки (диаметр 5 мм, длина 40 мм), которые помещали в автоклав и заливали раствором. Поскольку темпера-

тура была одинаковой в пределах всей камеры автоклава, возможность конвекционных потоков внутри пробирки с порошком исключалась, и взаимодействие гранитов с раствором осуществлялось в процессе диффузии компонентов породы и раствора навстречу друг другу через открытое отверстие пробирки.

Эксперименты проводили при температуре 500—600° С, давлении 300—1000 кг/см² и выдержке 94—430 час. В качестве производящих метасоматоз растворов использовали растворы NaF, NaCl, Na₂CO₃, NaOH, KF, KHF₂, КОН в различных соотношениях и концентрациях. Объем и pH раствора, а также вес набивки породы определяли до и после опыта. Закалку осуществляли погружением автоклава в холодную проточную воду.

Так как объем раствора в автоклаве примерно в 100 раз превышал объем породы в пробирке, химический потенциал и активность калия или натрия в процессе опыта практически не изменялись. Благодаря этому создавались условия системы с вполне подвижным поведением компонентов (натрия, калия и воды). В системе присутствовало также железо автоклава. После опытов на стенках камеры автоклава всегда присутствовал тонкий порошкообразный налет магнетита, но никаких других соединений железа не обнаружено. На основании этого можно предполагать, что парциальное давление кислорода во время опытов соответствовало железо-магнетитовому буферу Эйгстера (Eugster, 1957).

После окончания эксперимента тонкую серебряную стенку пробирки разрезали скальпелем в продольном направлении, края ее разворачивали, и колонка породы полностью освобождалась. В большинстве опытов исходный сыпучий порошок превращался в довольно плотный цилиндрический столбик с зональным строением. Полученную экспериментальную метасоматическую колонку зарисовывали под стереоскопическим микроскопом, затем расчленили на отдельные зоны, фазовый состав которых изучали кристаллооптически и рентгенометрически.

В качестве исходных пород использовали биотитовые и рибекитовые граниты из массива Керегетас в Центральном Казахстане (Зырянов, 1969), образцы которых были любезно предоставлены А. А. Ганзеевым (табл. 1). Главными породообразующими минералами биотитовых гранитов являются плагиоклаз (40%) — альбит-олигоклаз, калиевый полевой шпат (20%) — преимущественно микроклин, кварц (33%) и биотит (7%). Из аксессуарных в небольшом количестве присутствуют циркон, сфен, магнетит, апатит.

Таблица 1
Химический состав гранитов

Компоненты	Биотитовый гранит	Рибекитовый гранит	Компоненты	Биотитовый гранит	Рибекитовый гранит
SiO ₂	72,91	73,60	CaO	0,92	0,55
Al ₂ O ₃	15,03	13,54	Na ₂ O	4,26	4,79
Fe ₂ O ₃	0,60	1,08	K ₂ O	3,48	4,04
FeO	1,63	1,59	П. п. п.	0,48	0,40
MnO	0,04	0,04			
MgO	0,10	0,34			
			Сумма	99,45	99,97

Рибекитовые граниты сложены плагиоклазом (41%), калиевым полевым шпатом (23%), кварцем (28%), рибекитом (7%) и эгирином (1%). Минералами-примесями, составляющими в сумме не более 1% породы, являются астронит, флюорит, магнетит, циркон, сфен.

Как можно видеть, химический и минеральный состав биотитовых и рибекитовых гранитов очень сходен, существенное отличие заключается лишь в присутствии в рибекитовых гранитах щелочного амфибола и небольшого количества щелочного пироксена вместо биотита.

Обоснование выбора условий экспериментов

Большинство опытов проведено с биотитовыми гранитами, так как именно эти породы наиболее широко распространены в природе и в основном имеют несомненно магматическое происхождение. Анализ продуктов щелочного метасоматоза гранитов позволяет предполагать, что главными компонентами воздействующих растворов являлись фториды щелочей — натрия и калия. Действительно, преобразование гранитов сопровождается, в первую очередь, альбитизацией или калишпатизацией, появлением щелочных амфиболов и пироксенов. Кроме того, в породе, как правило, возрастает содержание фтора, входящего в состав темноцветных минералов, а также образующего самостоятельные минералы, такие как флюорит и криолит (Беус и др., 1962; Минеев, 1968; Зырянов, 1969). Вместе с тем отсутствуют данные, свидетельствующие о сколько-нибудь существенной роли растворов хлоридов, карбонатов или сульфидов. Поэтому при экспериментах в качестве основных использовали растворы NaF , KF , KHF_2 , которые смешивали в различных пропорциях, чтобы изменить мольную долю натрия и калия в растворе. Для изучения влияния повышения щелочности среды применяли растворы NaOH и KOH . Кроме того, для сравнения проводили опыты с хлоридно-карбонатными натровыми растворами. Составы всех применявшихся растворов и значения их рН указаны в табл. 2. В графе «рН после опыта» приведены величины рН «отработанных» растворов для опытов, проводившихся в одинаковых условиях — с биотитовыми гранитами, при температуре 500°C , давлении 1000 кг/см^2 и выдержке 95–96 час, лишь значения, заключенные в скобки, относятся к опытам с температурой 550°C .

Таблица 2

Химический состав и рН использованных растворов

№ п/п	Состав раствора	рН	
		до опыта	после опыта
1	1,0М NaF	8,9	7,1
2	0,5М NaF/0,5М NaOH	13,5	13,2
3	10 г/л Na_2CO_3 /5 г/л NaCl	11,0	9,5
4	40 г/л Na_2CO_3 /20 г/л NaCl	11,2	(9,0)
5	0,8М NaF/0,2М KF	7,6	9,5
6	1,0М KF	7,3	9,8
7	0,1М KOH	12,3	12,3
8	1,0М KOH	13,4	13,1
9	0,8М NaF/0,2М KHF_2	5,2	7,2
10	0,5М NaF/0,5М KHF_2	3,1	(7,9)
11	0,2М NaF/0,8М KHF_2	1,9	Не измер.
12	1,0М KHF_2	1,2	7,8
13	$\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$	6,6	6,2

Меньшая часть опытов посвящена метасоматозу рибекитовых гранитов, причем основное внимание уделялось калиевому метасоматозу этих пород, и только два опыта проведены с растворами, содержащими натрий.

Температура и давление изменялись в меньших пределах, чем состав раствора. В природе щелочной метасоматоз гранитоидов происходит в высокотемпературную раннюю послемагматическую стадию развития гидротермального процесса (Жариков, Омеляненко, 1965). По данным микрометрического изучения газово-жидких включений, в микроклинизированных и альбитизированных гранитах Дальнего Востока для ранней щелочной стадии установлены температуры $450\text{--}650^\circ\text{C}$ (Говоров и др., 1968). Поэтому большинство экспериментов проводили при 500°C , но в некоторых опытах температуру увеличивали до 550 и 600°C . Давление было принято равным 1000 кг/см^2 и только в одном опыте — 300 кг/см^2 .

Результаты опытов

Всего проведено 24 опыта, в результате которых получены 24 экспериментальные метасоматические колонки, различные по внутреннему строению (табл. 3 и 8.) Некоторые из этих колонок совершенно не похожи, другие имеют много общего и различаются лишь в деталях. Одинаковых колонок нет потому, что все опыты проводили в разных условиях. На схемах строения колонок передовые зоны расположены справа, а тыловые — слева, с этой стороны в открытое отверстие пробирки поступал раствор из автоклава. Разделение столбика колонки на зоны проводили под бинокулярным стереоскопическим микроскопом с одновременным контролем в иммерсии. В большинстве случаев зональное строение отчетливо различимо визуально по цвету, структуре, размеру, форме зерен и другим признакам. Первоначальное разделение на зоны мы стремились производить как можно более подробно, используя любые отличия. При дальнейшем детальном изучении нередко оказывалось, что некоторые из выделенных зон имеют одинаковый фазовый состав и не являются самостоятельными. В таких случаях их объединяли и на схеме отдельно не показывали. Однако их отдельное изучение позволило судить об изменениях в строении метасоматических зон в направлении от внутренних границ к внешним. В табл. 3 и 8 для каждой зоны приведен количественный минеральный состав в процентах. Эти цифры получены сопоставлением исходных гранитов и материала зон под поляризационным микроскопом в иммерсии и сравнением относительной интенсивности пиков на дифрактограммах. Эталонный количественный минеральный состав исходных биотитовых и рибекитовых гранитов был установлен путем пересчета химических анализов. Обязательное во всех случаях совместное исследование материала каждой зоны под микроскопом и методом рентгеновской дифрактометрии исключало возможность существенных ошибок. По-видимому, для лейкократовых минералов, содержание которых измеряется десятками процентов, ошибка составляет 5—10%, а для темноцветных — не превышает 1—2%. Вообще следует отметить, что оптический и рентгеновский методы хорошо дополняют друг друга и их комбинацию можно успешно применять для фазового анализа полиминеральных ассоциаций.

Единственным компонентом, количество которого трудно оценить, является плагиоклаз, точнее, содержание в нем анортитовой составляющей. Плагиоклаз неизменных гранитов представлен альбит-олигоклазом, меньше олигоклазом. В процессе экспериментального щелочного метасоматоза плагиоклаз альбитизируется в различной степени, часто его реликты сохраняются. Установить в каждом конкретном случае количественные соотношения между альбитом и олигоклаз-альбитом или олигоклазом, по данным дифрактометрии, невозможно из-за близости рентгенограмм и помех, вызванных линиями калиевого полевого шпата и кварца. Оптические свойства также не позволяют количественно разделить эти минералы. Поэтому в таблицах и в тексте «альбитом» (Аб) называется как собственно альбит, так и альбит с реликтами первичного плагиоклаза, а иногда и альбит-олигоклаз. Строго говоря, следовало бы пользоваться термином «плагиоклаз», однако он не отражает специфику процесса альбитизации, кроме того, в большинстве случаев все же отчетливо преобладает собственно альбит.

На схемах строения колонок не указаны акцессорные минералы, такие как магнетит, гематит, сфен, циркон, апатит и др. Эти минералы есть в исходных гранитах и сохраняются в некоторых зонах, но ни в одном случае не отмечено заметное увеличение их содержания в связи с метасоматическими преобразованиями пород. Исключение, пожалуй, составляет магнетит, который выделяется, например, при замещении биотита щелочным амфиболом. Однако его содержание никогда не превышает нескольких десятых долей процента, поэтому мы сочли возможным исключить из рассмотрения и магнетит наряду с другими акцессориями.

Таблица 3

Схематическое строение экспериментальных колонок натриевого щелочного метасоматоза гранитов

№ колонки	№ опыта	Состав раствора	Температура, °С	Давление, кг/см ²	Время, час	Колонка* (фазовый состав зон указан в %)				
А. Колонки, образованные по биотитовым гранитам										
1	43/1	1,0M NaF	500	1000	95	Аб — 65 Кв — 25 Щ. Амф — 10		Аб — 40 Кв — 33 Кпш — 20 Би ² — 4 Щ. Амф — 3		
						(2)		(1)		
2	71/1	1,0M NaF + +3z SiO ₂	500	1000	96	Аб — 55 Кв — 38 щ. амф — 5 Щ. Пи — 2		Кв — 38 Аб — 35 Кпш — 20 Щ. Амф — 4 Би — 3		
						(2)		(1)		
3	33/1	1,0M NaF	550	1000	430	Аб — 93 Щ. Амф — 7		Кпш — 45 Аб — 48 Щ. Амф — 7		
						(3)		(2)		
4	32/1	1,0M NaF	600	1000	95	Аб — 90 Щ. Пи — 10		Аб — 75 Кпш — 18 Щ. Амф — 7		
						(4)		(3)		
5	42/1	1,0M NaF	500	300	95	Аб — 40 Кв — 33 Кпш — 20 Би — 6 Щ. Амф — 1		Аб — 40 Кв — 33 Кпш — 20 Би — 7		
						(2)		(1)		
6	57/1	0,5M NaF 0,5M NaOH	500	1000	96	Нф — 100	Нф — 90 Флр — 10	Нф — 75 Аб — 25	Аб — 60 Кпш — 35 Щ. Амф — 5	Аб — 38 Кв — 30 Кпш — 25 Щ. Амф — 7
						(5)	(4)	(3)	(2)	(1)
7	41/1	10 г/л Na ₂ CO ₃ 5 г/л NaCl	500	1000	94	Аб — 50 Ккр — 43 Щ. Пи — 5 Щ. Амф — 2		Аб — 73 Кпш — 20 Щ. Амф — 4 Щ. Пи — 3		
						(3)		(2)		
8	34/1	40 г/л Na ₂ CO ₃ 20 г/л NaCl	550	1000	95	Сдл — 50 Ккр — 40 Щ. Пи — 10		Ккр — 50 Сдл — 40 Щ. Амф — 5 Щ. Пи — 5		
						(4)		(3)		
								Аб — 63 Ккр — 30 Щ. Амф — 4 Щ. Пи — 3		
								(2)		
								Аб — 45 Кпш — 30 Кв — 18 Щ. Амф — 4 Щ. Пи — 3		
								(1)		
Б. Колонка, образованная по рибекитовым гранитам										
9	54/1	1M NaF	500	1000	96	Аб — 60 Кв — 33 Щ. Пи — 7 щ. Амф — 2		Аб — 41 Кв — 28 Кпш — 23 Щ. Амф — 7 Щ. Пи — 1		
						(2)		(1)		

* Здесь и далее применяются следующие обозначения минералов: Аб — альбит, альбит-олигоклаз, олигоклаз, Кпш — калиевый полевой шпат (ортоклаз и микроклин), Кв — кварц, Би — биотит, Щ. Амф — щелочной амфибол (рибекит и др.), Щ. Пи — щелочной пироксен (эгирин), Нф — нефелин, Сдл — содалит, Ккр — канкринит, Калс — кальсилит, Элп — эльпасолит, Флр — флюорит, Нрс — нарсарсуцит, Ми — микроклин, Би, щ. амф — биотит и щелочной амфибол в качестве реликтовых минералов.

Результаты экспериментов изложены отдельно для опытов с чисто натриевыми растворами и опытов с использованием калий-натриевых и калиевых растворов.



Рис. 1. Передовая зона колонки 1, отвечающая по составу рибекитовому граниту. Исходная порода — биотитовый гранит, воздействующий раствор — 1,0 NaF. Фото под бинокуляром, увел. 15

Экспериментальный натриевый метасоматоз гранитов

Как уже указывалось, большинство опытов проведено при температуре 500°C , давлении 1000 кг/см^2 и выдержке 96 час, поэтому здесь и дальше вначале рассмотрено строение экспериментальных колонок, образованных в этих «стандартных» условиях, а затем охарактеризованы превращения, которые претерпевает колонка в зависимости от изменения тех или иных параметров.

В результате воздействия 1M раствора NaF на биотитовые граниты в течение 95 час возникает колонка, состоящая из двух зон (см. табл. 3, колонка 1). Визуально и под бинокуляром видно, что внешняя передовая зона (наступающая на неизменную породу) отличается от исходного гранита появлением зелено-черных короткостолбчатых кристаллов щелочного амфибола (рис. 1). Наиболее крупные кристаллы имеют размеры $0,2 \times 0,1 \times 0,03\text{ мм}$, хорошую огранку, яркий блеск, уплощенное ромбическое поперечное сечение. В иммерсии этих сравнительно крупных кристаллов, приближающихся по форме к пластинчатым, различимы более мелкие игольчатые кристаллы щелочного амфибола ($0,05 \times 0,003\text{ мм}$). Пластинчатые кристаллы, как правило, зональны, их центральная часть сложена щелочным амфиболом с положительным удлинением, а периферическая — с отрицательным (рис. 2). Амфибол ядерной части кристаллов имеет буровато-зеленую окраску, плеохроизм от буро-зеленого с синеватым оттенком по N_g до желто-зеленого по N_p , $N_g > N_p$, характерен большой положительный угол угасания: с $N_g = 20-30$, иногда 45° , показатель преломления $n_{cp} \sim 1,680-1,690$, двупреломление $0,007-0,012$, — $2V$ очень мал, в коноскопии наблюдается крест, широкие размытые ветки которого иногда слабо расходятся. Периферическая зона кристаллов сложена щелочным амфиболом с иными оптическими свойствами. Плеохроизм его — от густого сине-зеленого по N_p до светлого желто-зеленого по N_g , $N_p > N_g$, удлинение отрицательное, угол угасания всегда небольшой: $cN_g = 3-8$, редко 15° , светопреломление

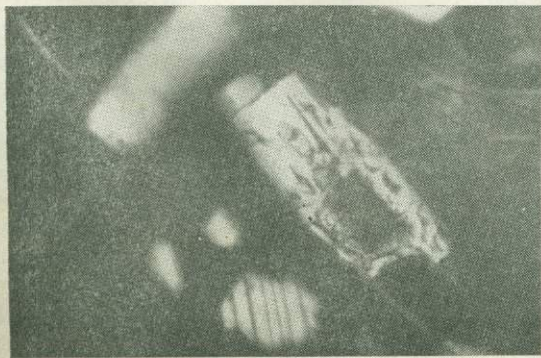


Рис. 2. Зональный кристалл щелочного амфибола. В ядерной части (темное) сохранился амфибол с иными оптическими свойствами. Фото в иммерсии, увел. 300, николи скрещены

колеблется в пределах 1,670—1,695, двупреломление 0,005—0,010, всегда несколько ниже, чем у первой разновидности амфибола, минерал двуосный с большим $2V$, оптически отрицательный, $r > v$. Все без исключения мелкие игольчатые кристаллики щелочного амфибола обладают аналогичными оптическими свойствами, удлинение у них всегда отрицательное. Наблюдающиеся соотношения свидетельствуют о замещении буровато-зеленого амфибола сине-зеленым, первый сохраняется только в виде реликтов в центральной части наиболее крупных кристаллов.

К сожалению, отобрать амфибол из зон колонки на химический анализ невозможно, и судить о его составе приходится только по косвенным признакам. Оптические свойства наиболее обычного сине-зеленого амфибола позволяют довольно уверенно отнести его к ряду рибекита-арфведсонита, причем преобладают разности, близкие к рибекиту, на что указывает большой угол оптических осей, характер дисперсии ($r > v$), отсутствие бурых тонов плеохроизма, малый угол угасания (Дир и др., 1965). Меньшее, чем у чистого рибекита, светопреломление, по-видимому, объясняется содержанием некоторого количества магния и, возможно, кальция. Дифрактограммы щелочного амфибола во всех случаях искажены в связи с постоянным

Таблица 4

Сравнение некоторых межплоскостных расстояний щелочного амфибола из экспериментальных колонок с конечными членами серии арфведсонит-эккерманит, по Кемпу (Кемпе, 1969)

hkl	Щелочной амфибол, колонка 3, зона (3)		Арфведсонит по Кемпу		Эккерманит по Кемпу	
	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
020	—	—	9,046	оч. сл.	8,845	ср.
110	8,489	9	8,484	с.	8,298	сл.
310	3,160	10	3,153	с.	3,105	с.
151	2,721	9	2,728	с.	2,766	с.

Интенсивность по Кемпу: оч. сл. — очень слабая, сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная.

присутствием в пробах количественно преобладающих полевых шпатов, многочисленные и интенсивные пики которых частично или полностью накладываются на близкие отражения решетки амфибола. Все же некоторые наиболее характерные межплоскостные расстояния щелочного амфибола являются специфическими и не искажаются (табл. 4). Они довольно хорошо совпадают с соответствующими линиями эталонной рентгенограммы арфведсонита-рибекита, приведенной Кемпом (Кемпе, 1969), и сильно отличаются от межплоскостных расстояний щелочных амфиболов, содержащих наряду с железом много магния и кальция. Диагностика реликтового зеленовато-бурого амфибола менее надежна. По оптическим свойствам он сходен с феррогастингситом или баркевикитом, т. е., возможно, характеризуется несколько повышенным содержанием кальция. Кроме щелочного амфибола, в передней зоне колонки присутствует биотит, содержание которого уменьшается по направлению к тыловой границе зоны примерно от 5 до 1%. Синхронно в этом же направлении возрастает количество амфибола от 2 до 6%. Однако непосредственное замещение биотита щелочным амфиболом наблюдается редко. В этих случаях биотит, как правило, превращен в черную непрозрачную массу, сохраняется только общий контур его исходных чешуй. Из этой массы растут кристаллы щелочного амфибола (рис. 3). Обычно это очень мелкие иголки, торчащие во все стороны, но иногда и крупные широкие кристаллы, одним концом выходящие наружу из темной массы

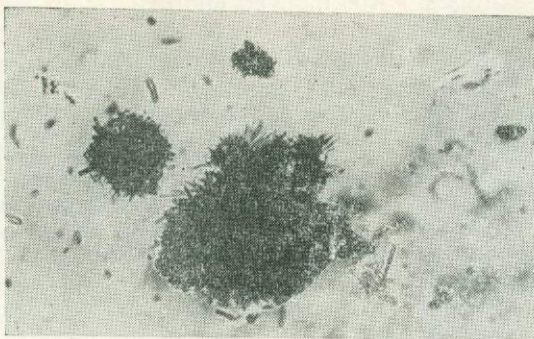


Рис. 3. Развитие мелких игольчатых кристалликов щелочного амфибсла по биотиту. Фото в иммерсии, увел. 280, при одном николе

разложенного биотита. Нередко такие кристаллы зональны — ядро сложено буро-зеленым амфиболом с положительным удлинением, а края — синезеленым. Но значительно чаще замутненные или совершенно черные непрозрачные чешуи биотита и кристаллы амфибола пространственно разобщены, и нет никаких признаков замещения одного другим. Все же несомненно, что щелочной амфибол образуется за счет биотита, так как убывание содержания биотита всегда сопровождается таким же несомненным увеличением содержания амфибола и в породе нет иного источника железа и магния для щелочного амфибола, кроме биотита. Лейкократовые минералы биотитовых гранитов в передовой зоне описываемой колонки почти не претерпевают никаких изменений по сравнению с исходной породой. Их количественные соотношения также остаются прежними. Таким образом, если исключить биотит, который, несомненно, является реликтовым минералом, передовая зона колонки по составу аналогична рибекитовому граниту. Во внутренней, тыловой зоне колонки биотита нет совершенно, и цветной минерал представлен только щелочным амфиболом (рис. 4). Здесь больше мелких игольчатых кристаллов ($0,05 \times 0,004$ мм), а в крупных пластинчатых зернах реже сохраняется ядро бурозеленого амфибола с положительным удлинением и малым $2V$. Почти весь амфибол представлен синезеленой разновидностью, обладающей оптическими свойствами, аналогичными описанным выше. Кроме того, в тыловой зоне колонки исчезает калиевый полевой шпат, замещаясь альбитом, который получает преобладающее развитие, слагает около 65% зоны (рис. 5). Остаются реликты зерен плагиоклаза, нередко окруженные каймой альбита. Зерна кварца не изменяются. Основываясь на том, что природные гидротермальные растворы гранитных массивов должны быть насыщены кремнеземом, мы провели опыт с добавлением к раствору NaF 3 г тонкоизмельченного кварца, который был помещен на дно автоклава (см. табл. 3, колонка 2). После опыта этот кварц остался в виде неизменного порошка, из новообразований в нем появилось очень немного мелких призматических кристалликов эгирина ярко-зеленого

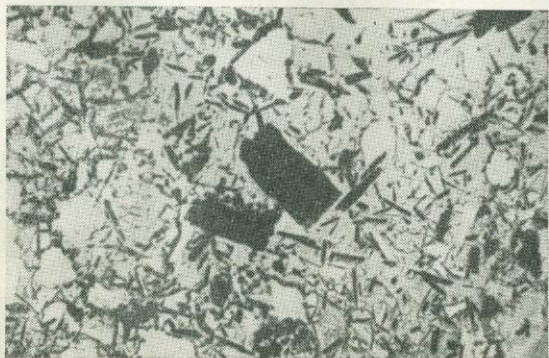


Рис. 4. Тыловая зона колонки 1. Биотит отсутствует, видны темные призматические кристаллы щелочного амфибола, светлые зерна альбита и кварца. Фото в иммерсии, увел. 280 при одном николе

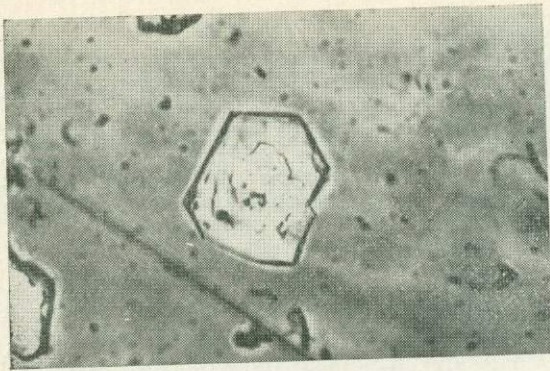


Рис. 5. Зональный кристалл полевого шпата, центральная часть которого сложена калиевым полевым шпатом, а периферическая — новообразованным альбитом. Фото в иммерсии, увел. 560, при одном николе

цвета. Передовая зона колонки и в этом случае по составу соответствует рибекитовому граниту, лишь несколько обогащена кварцем. Биотита в ней немного меньше, а щелочного амфибола больше, чем в колонке 1. Тыловая зона также обогащена кварцем, а калиевый полевой шпат в ней отсутствует. В отличие от колонки 1, здесь, кроме преобладающего щелочного амфибола, появляется щелочной пироксен, образующий мелкие призматические кристаллики ($0,05 \times 0,005$ мм) с высоким показателем преломления $N_p = 1,770$, $N_g = 1,810$, отрицательным удлинением и прямым угасанием. Определение угла оптических осей затруднено мелкими размерами. По-видимому, по составу щелочной пироксен близок к эгирину. Взаимоотношения эгирина со щелочным амфиболом не вполне ясны. Прямых признаков замещения амфибола пироксеном не наблюдалось, но его возникновение при переходе от зоны (1) к зоне (2) позволяет допускать, что щелочной амфибол в тыловой зоне является реликтовым минералом и при достаточной длительности опыта может заместиться эгирином.

Для оценки влияния продолжительности гидротермальной обработки породы в одном из опытов выдержка была увеличена до 430 час (см. табл. 3, колонка 3). Это привело к появлению тыловой зоны (3), образованной только двумя минералами — альбитом и щелочным амфиболом, близким по оптическим свойствам к рибекиту. При этом основной объем занят альбитом, а темноцветный составляет не более 7%, как и в исходном граните, только там он представлен биотитом. Зона имеет мощность 9 мм, возможно, она присутствует и в опыте с выдержкой 95 час (см. табл. 3, колонка 1), но очень маломощна и поэтому не обнаружена. Внешние зоны обеих колонок одинаковы, с увеличением продолжительности опыта исчезает лишь реликтовый биотит, полностью замещаясь рибекитом. Однако строение следующей зоны (2) различно. В колонке 1 эта зона сложена альбитом, кварцем и щелочным амфиболом, а в колонке 3 в ней вместо кварца присутствует калиевый полевой шпат. Можно полагать, что исчезновение кварца и сохранение калиевого полевого шпата при переходе от зоны (1) колонки 3 к зоне (2) связано не с увеличением продолжительности опыта, а с повышением температуры, поскольку опыт 33/1 проводили при 550 вместо 500° С. Это подтверждается сравнением с колонкой 4, полученной при температуре 600° С с выдержкой 95 час, в которой наблюдается аналогичная закономерность — при движении от передовых зон к тыловым первым исчезает кварц (зона 2), а уже затем калиевый полевой шпат (зона 3).

Сопоставление метасоматических колонок, полученных при 500, 550 и 600° С, позволяет обнаружить еще одну особенность: при температуре 600° С во внутренней зоне колонки щелочной амфибол замещается эгирином. Под микроскопом можно наблюдать все стадии этого процесса. Вначале на торцах кристаллов амфибола появляются мелкие одиночные призматические кристаллики эгирина, ось с которых совпадает с одноименной осью амфибола. Затем образуются «щетки» параллельных призм эгирина, полностью покрывающие торцевые поверхности кристаллов амфибола, причем

эти друзья эгирина разрастаются не только наружу, но и внутрь, наступая на амфибол. Интересно, что подошва эгириновых «щеток» совпадает с плоскостью 001 амфибола, поэтому между эгирином и амфиболом образуется резкая прямолинейная граница, составляющая угол 74° с удлинением и продвигающаяся в ходе замещения в сторону амфибола. В меньшей степени эгирин развивается по спайности амфибола и со стороны боковых граней. Наиболее крупные кристаллы достигают размеров $0,15 \times 0,03$ мм, что позволяет достаточно точно определить оптические свойства минерала: $N_p = 1,760$, $N_g = 1,806$, $N_p - N_g = 0,046$, $cN_p = 3^\circ$, $-2V \sim 80^\circ$, плеохроизм, заметный по N_p — желтовато-зеленый, по N_g — светло-желтый, $N_p > N_g$. Приведенные свойства показывают, что минерал близок к чистому эгирину. По диаграмме Л. Л. Перчука (1962), такой щелочной пироксен содержит 78% эгиринового компонента, 17% — геденбергитового и 5% — диопсидового.

Воздействие изменения давления на строение метасоматической колонки было недостаточно изучено. Только в одном опыте давление составляло 300, а не 1000 кг/см². Результатом уменьшения давления оказалась очень слабая проработка порошка породы. Даже в наиболее измененной тыловой зоне плагиоклаз, калиевый полевой шпат и кварц остались такими же, как в исходных гранитах, и только биотит претерпел частичное разложение (см. табл. 3, колонка 5). Чешуи биотита приобрели более темную окраску, некоторые из них стали черными, непрозрачными. Кроме того, за счет биотита образовалось небольшое количество очень мелких иголок щелочного амфибола, эгирина и мельчайших пылевидных частиц гематита. Реакционные взаимоотношения между этими минералами не установлены, что объясняется прежде всего их крайне незначительным развитием. Количественно преобладает щелочной амфибол, который поэтому и указан на схеме. Охарактеризованные изменения проявлены только до глубины 8 мм от отверстия пробирки, а дальше биотитовые граниты ничем не отличаются от исходных.

Метасоматоз рибекитовых гранитов в стандартных условиях экспериментов ($T = 500^\circ \text{C}$, $P = 1000$ кг/см², время 96 час, раствор 1,0M NaF) приводит к возникновению колонки, сходной с колонкой, образованной по биотитовым гранитам (см. табл. 3, колонка 9). Неизменный рибекитовый гранит (1) сменяется зоной (2), в которой отсутствует калиевый полевой шпат, а темноцветный представлен эгирином и щелочным амфиболом. Под микроскопом видно, что промежуточной стадией альбитизации калиевого полевого шпата является образование шахматного альбита. В отличие от опыта с биотитовыми гранитами (колонка 1) из темноцветных в тыловой зоне преобладает не рибекит, а щелочной пироксен, который отчетливо и повсеместно замещает щелочной амфибол. Возможно, в этом случае сказывается влияние присутствия в исходных рибекитовых гранитах эгирина, играющего роль «затравки».

Несколько опытов проведено с более щелочными растворами, содержащими NaOH, Na₂CO₃ и NaCl. В растворе 0,5 M NaF/0,5 M NaOH в пробирке с порошком биотитовых гранитов после опыта появилось большое количество растворимого силиката натрия, имеющего облик полупрозрачного голубоватого стекла. В этой стекловатой массе заключены кристаллические фазы, хорошо различимые в иммерсии и фиксирующиеся на дифрактограммах. Распределение минералов на протяжении колонки подчиняется определенным закономерностям, и, если исключить из рассмотрения стекловатую фазу, колонка обладает зональным строением, изображенным на схеме (см. табл. 3, колонка 6). Внешние зоны колонки имеют такой же состав, как и в опытах с раствором только фтористого натрия. Действительно, зона (1) по составу соответствует рибекитовому граниту, а при переходе к зоне (2) исчезает кварц. Отсутствие, в первую очередь, кварца, а не калиевого полевого шпата, вероятно, следует объяснять возрастанием с увеличением щелочности среды химического потенциала калия как сильного осно-

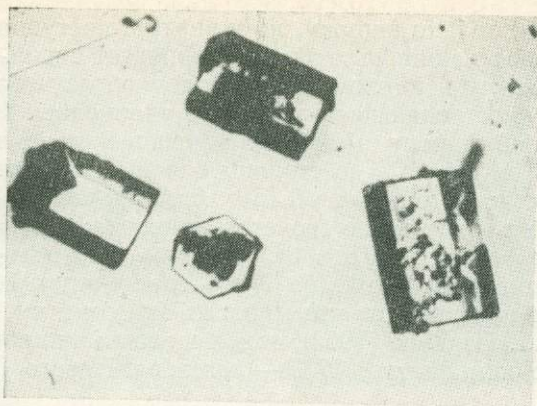


Рис. 6. Хорошо образованные кристаллы нефелина из тыловой зоны колонки 6. Воздействующий раствор 0,5 NaF/0,5 NaOH. Фото в иммерсии, увел. 280, при одном николе

вания (Коржинский, 1956). Таким образом, повышение щелочности раствора в данном случае оказывает такое же воздействие, как и увеличение температуры (см. колонки 3 и 4). Строение внутренних зон колонки иное, чем в опытах без NaOH. В них нет цветных минералов и появляется нефелин (рис. 6). Последняя зона (5) сложена мономинеральным нефелином, а в предыдущей (4) помимо нефелина установлен флюорит. Оптические свойства нефелина из тыловой зоны следующие: бесцветные прозрачные кристаллы правильной гексагональной формы размером $0,2 \times 0,1$ мм, угасание прямое, удлинение отрицательное, минерал одноосный, оптически отрицательный, $N_o = 1,545$, двупреломление около 0,005, показатель преломления выше, чем у чистого нефелина, что может быть вызвано примесью кальсильтовой молекулы. Согласно Баннистеру и Хею (Bannister, Hey, 1931), такой нефелин должен содержать около 25% $KAlSiO_4$. Определение состава нефелина по положению пиков 2022 и 2130 на дифрактограмме дает 29% кальсилита (Гамилтон, Мак-Кензи, 1963). Почти все межплоскостные расстояния нефелина тыловой зоны промежуточные по величине между d , Å чистого синтетического нефелина и калиевого нефелина, содержащего 33% $KAlSiO_4$ (табл. 5). Флюорит установлен только рентгенометрически, по видимому, он присутствует в виде очень мелких кристалликов, обнаружить которые при помощи микроскопии на фоне такого же изотропного стекла невозможно. Источником кальция для флюорита, очевидно, служил плагиоклаз исходной породы.

Обработка породы хлоридно-карбонатным натриевым раствором приводит к появлению в тыловых зонах вместо полевых шпатов канкринита и содалита, ассоциирующих со щелочным пироксеном (см. табл. 3, колонки 7 и 8). Последняя зона колонки 7 сложена канкринитом, альбитом и эгирином, замещающим щелочной амфибол, от которого сохранились лишь реликты. В тыловой части этой зоны в интервале 0—0,5 мм альбита почти нет, а присутствуют только канкринит и эгирин. Собственно, это еще одна самостоятельная зона, на схеме она не показана лишь из-за крайне незначительного развития. Кристаллы канкринита мелкие ($0,2 \times 0,03$ мм), одиночные, бесцветные, прозрачные. Минерал одноосный, оптически отрицательный, имеет отрицательное удлинение и прямое угасание. Светопреломление: $N_o = 1,508$, $N_e = 1,488$, двупреломление 0,020. Эгирин образует кристаллы, по размеру не уступающие канкриниту ($0,15 \times 0,05$ мм), обладает заметным плеохроизмом — ярко-зеленая окраска по N_p и желто-зеленая по N_g , $N_p > N_g$, удлинение отрицательное, угасание $c N_p = 1-2^\circ$, двuosный, оптически отрицательный, $N_p = 1,766$, $N_g = 1,806$, $N_g - N_p = 0,040$. Порошкограммы канкринита приведены в табл. 6.

В опыте с более концентрированным хлоридно-карбонатным натриевым раствором, проведенном при более высокой температуре ($550^\circ C$), в тыловых зонах наряду с канкринитом образуется содалит, количество которого возрастает по направлению к отверстию пробирки (см. табл. 3, колонка 8).

Таблица 5

Порошкограмма нефелина из опытов в сравнении с рентгенограммами чистого синтетического нефелина по Р. Барреру и Е. Уайту (1956), и К-нефелина по ASTM

Нефелин, колонка 6, зона (5)		Синтетический нефелин, по Р. Барреру и Е. Уайту		К-нефелин, ASTM (№ 9-338)	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
—	—	4,68	Ум. сл.	4,354	1
4,320	2	4,30	Сл.	4,319	1
4,195	5	4,16	Ум. с.	4,211	4
3,850	7	3,83	С.	3,870	6
—	—	3,66	Ум. сл.	—	—
3,278	8	3,26	Оч. с.	3,294	4
3,048	1	—	—	3,065	1
3,012	10	3,00	Оч. с.	3,027	10
2,890	7	2,88	Сл.	2,905	4
2,643	1	2,73	—	2,670	1
2,578	3	2,57	Ум. сл.	2,593	2
2,501	2	2,49	" "	2,515	2
2,402	3	2,41	" "	2,415	1
2,350	5	2,34	Сл.	2,359	3
2,312	4	2,30	Ум. сл.	2,322	2
2,127	1	2,13	Сл.	2,135	1
2,095	3	2,09	—	2,105	2
1,987	1	1,98	Ум. сл.	1,999	1
1,934	2	1,93	Сл.	1,939	1
1,889	1	1,88	Ч. сл.	1,895	1
1,794	1	1,79	Оч. сл.	1,805	1
1,696	1	1,70	Сл.	1,705	1
1,618	2	—	—	1,628	1
1,602	1	1,59	Сл.	1,609	1
1,565	3	1,56	Ум.	1,570	2
1,473	1	1,46	Оч. сл.	Нет данных	Нет данных
1,432	2	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных
1,388	3	—	—	—	—
1,376	1	—	—	—	—

Интенсивность по Р. Барреру и Е. Уайту (1956): ч. сл. — чрезвычайно слабая, оч. сл. — очень слабая, ум. сл. — умеренно слабая, сл. — слабая, ум. — умеренная, с. — сильная, ум. с. — умеренно сильная, оч. с. — очень сильная.

Таблица 6

Порошкограммы канкринита из опытов и эталонного канкринита

Канкринит, колонка 7, зона (3)		Канкринит, ASTM (№ 3-0506)		Канкринит, колонка 7, зона (3)		Канкринит, ASTM (№ 3-0506)	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,623	5	4,61	7	2,247	3	2,24	1
4,396	2	4,35	3	2,159	2	2,16	1
4,125	3	4,15	1	2,096	8*	2,09	1
3,639	10	3,61	4	1,863	1	1,87	1
3,371	2	3,41	1	1,793	2	1,80	1
3,214	10*	3,19	10	1,745	4	1,74	1
2,933	5*	2,93	2	1,692	2	1,69	1
2,821	2	2,84	2	1,608	3	1,62	1
2,725	5	2,71	2	1,576	3*	1,58	1
2,600	4	2,58	2	1,482	2	1,48	1
2,409	5	2,40	2	1,443	3	1,44	1

* Значения и интенсивность межплоскостных расстояний несколько искажены в связи с присутствием линий альбита, эгирина и щелочного амфибола.

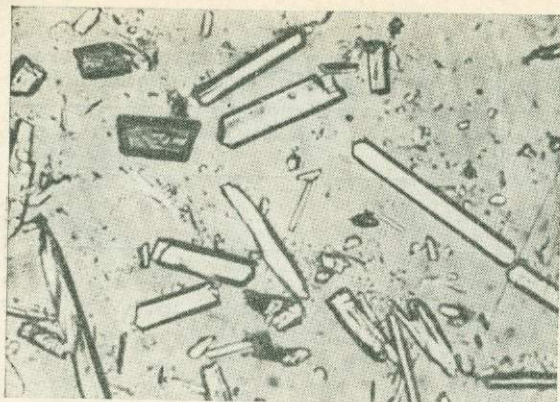


Рис. 7. Кристаллы эгирина, слагающего корочку на наружной поверхности пробирки в опыте с использованием хлоридно-карбонатного раствора. Фото в иммерсии, увел. 280, при одном николе

Цветной минерал — эгирина, выделяющийся в виде голубовато-зеленых, сильно уплощенных кристаллов размером $0,2 \times 0,05 \times 0,001$ мм. На наружной поверхности серебряной пробирки образовалась зеленая корочка мономинерального эгирина, дифрактограмма которого очень сходна с рентгенограммой эталонного синтетического акмита, по ASTM (рис. 7. табл. 7).

Таблица 7
Порошкограммы эгирина из опытов и эталонного акмита

Эгирина, колонка 8, корочка на внешней стенке пробирки		Акмит синтетический, ASTM (№ 15-787)		Эгирина, колонка 8, корочка на внешней стенке пробирки		Акмит синтетический, ASTM (№ 15-787)	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
6,417	3	6,37	9	2,504	3	2,458	5
4,409	2	4,40	5	2,201	1	2,197	1
3,827	1	3,606	1	2,122	2	2,118	1
3,193	1	3,180	2	2,098	2	2,095	2
2,986	7	2,983	9	1,736	1	1,728	2
2,907	10	2,899	10	1,615	2	1,610	3
2,547	2	2,544	3	1,595	1	1,591	2
2,529	2	2,526	2				

Передовые зоны колонок 7 и 8 сложены альбитом, калиевым полевым шпатом, кварцем, щелочным амфиболом и небольшим количеством эгирина, т. е. они имеют такой же состав, как и в описанных выше опытах (рис. 8). Щелочной амфибол рибекитового типа, он так же, как в опытах с раствором NaF, в центральной части крупных кристаллов содержит реликты буровато-

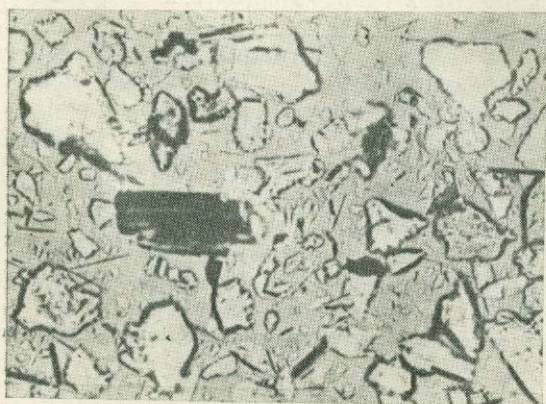


Рис. 8. Передовая зона колонки 7, соответствующая по составу рибекитовому граниту. Виден крупный кристалл рибекита и множество мелких игольчатых кристалликов. Воздействующий раствор 5 г/л NaCl + 10 г/л Na₂CO₃. Фото в иммерсии, увел. 280, при одном николе

зеленого амфибола с малым углом оптических осей и положительным удлинением. В средних зонах этих колонок много полупрозрачного зеленовато-серого растворимого стекла, имеющего едкий вкус.

*Экспериментальный метасоматоз гранитов
под действием калиевых и калий-натриевых растворов*

Вторая серия опытов была посвящена исследованию особенностей щелочного метасоматоза гранитов при воздействии калиевых и калий-натриевых исходных растворов. Применяли растворы с переменным отношением концентраций NaF/KF , NaF/KHF_2 и раствор KOH .

При обработке биотитовых гранитов раствором с отношением 0,8 М $\text{NaF}/0,2\text{М KHF}_2$ в тыловых зонах экспериментальной метасоматической колонки вместо альбита образуется калиевый полевой шпат, несмотря на то, что в растворе натрий количественно существенно преобладает над калием (табл. 8, колонка 10). В то же время биотит на протяжении всей колонки неустойчив, замещается щелочным амфиболом в ассоциации с калиевым полевым шпатом (рис. 9). Изменение гранита начинается именно с замещения биотита амфиболом, одновременно несколько уменьшается содержание плагиоклаза и возрастает количество калиевого полевого шпата — зона (2). В следующей, более проработанной зоне (3) весь полевой шпат становится калиевым, кроме него сохраняются кварц и щелочной амфибол. С переходом к тыловой зоне (4) кварц полностью исчезает, и остаются только два минерала — калиевый полевой шпат, выполняющий около 90% объема зоны, и щелочной амфибол. Калиевый полевой шпат тыловых зон и исходных гранитов различен. В гранитах развит микроклин, очень часто решетчатый, нередко содержащий пертитовые вроски плагиоклаза. Угол оптических осей большой ($70-80^\circ$), дисперсия всегда $r > v$. По порошкограммам отчетливо устанавливается принадлежность минерала к триклинной симметрии. Калиевый полевой шпат тыловых зон экспериментальных колонок обладает очень небольшим углом оптических осей — не более 20° , в коноскопии он обнаруживает крест, в некоторых случаях слабо расходящийся при вращении столика микроскопа. На рентгенограммах дублетные отражения отсутствуют, пики 111, 130, 131 и др. — узкие, четкие, без каких-либо следов расщепления. Положение этих пиков свидетельствует о моноклинной симметрии минерала (Goldsmith, Laves, 1954). По оптическим и рентгеновским данным, этот калиевый полевой шпат соответствует санидину. Под микроскопом в тыловых зонах (4, 3) нередко наблюдаются зональные кристаллы, центральная часть которых сложена двусосным калиевым полевым шпатом, а периферическая — одноосным. В этих случаях угол оптических осей ядра зерен всегда меньше, чем у микроклина исходного гранита, — порядка $40-60^\circ$. Граница между каймой и ядерной частью резкая, фиксируется по разновременному угасанию и некоторой разнице



Рис. 9. Развитие щелочного амфибола по биотиту исходной породы в опыте с использованием раствора 0,8 $\text{NaF}/0,2 \text{KF}$. Фото в иммерсии, увел. 280, при одном николе

Таблица 8

Схематическое строение экспериментальных метасоматических колонок, полученных в результате обработки гранитов калиевыми и калий-натриевыми растворами

№ колонки	№ опыта	Состав раствора	Температура, °C	Давление, кг/см ²	Время, час	Колонка (фазовый состав зон указан в объемн. %)			
						1	2	3	7
А. Колонки, образованные по биотитовым гранитам									
10	67/1	0,8M NaF	500	1000	96	Кпш-90	Кпш-70	Кв-35	Аб-40
		0,2M KF				Щ. Амф-10	Кв-20	Аб-30	Кв-33
						Щ. Амф-10	Кпш-25	Би-4	Кпш-20
						(4)	(3)	(2)	Щ. Амф-3 (1)
11	70/1	1,0M KF	500	1000	96	Кпш-100	Кпш-98 Нрс-2	Кпш-58 Кв-35 Щ. Амф-7	Кв-35 Аб-32 Кпш-25 Щ. Амф-8 (1)
12	69/1	0,1M KOH	500	1000	96	Кпш-70 Аб-15 Щ. Амф-13 Би-2	Кв-30 Кпш-30 Аб-30 Щ. Пи-8 Би-2 (2)	Кв-35 Аб-30 Кпш-25 Щ. Пи-3 Щ. Амф-3 Би-2 (1)	
13	73/1	1,0M KOH	500	1000	96	Клс-60 Би-40	Кпш-94 Би-4 Щ. Пи-2	Кпш-65 Аб-30 Би-3 Щ. Пи-2	Аб-40 Кпш-33 Кв-20 Щ. Амф-5 Би-2 (1)
14	56/1	0,8M NaF	500	1000	96	щ. амф.-45 Элп-40 Флр-10 Би-5	Элп-45 Щ. Амф-45 Флр-10	Кв-45 Элп-30 Щ. Амф-20 Флр-5	Кв-35 Кпш-30 Аб-25 Щ. Амф-7 Би-2 (1)
		0,2M KHF ₂							
15	39/1	0,5M NaF	500	1000	94	Элп-75 Щл. Амф-20 Флр-5	Кв-50 Элп-38 Щ. Амф-7 Флр-5	Кпш-41 Кв-25 Аб-25 Щ. Амф-7 Флр-2 (2)	Аб-40 Кв-33 Кпш-20 Би-5 Щ. Амф-2 (1)
		0,5M KHF ₂							
16	58/1	1,0M KHF ₂	500	1000	96	Элп-70 Би-25 Флр-5	Кр-57 Элп-30 Би-10 Флр-3	Кв-43 Кпш-35 Аб-15 Щ. Амф-7	Кв-40 Аб-33 Кпш-20 Би-7 (1)
17	68	H ₂ O дист.	500	1000	96			Аб-40 Кв-33 Кпш-20 Би-7 (1)	

Таблица 8 (окончание)

№ колонки	№ опыта	Состав раствора	Температура, °С	Давление, кг/см ²	Время, час	Колонка (фазовый состав зон указан в объеме. %)			
						1	2	3	7
Б. Колонки, образованные по рибекитовым гранитам									
18	66/1	1,0М KF	500	1000	96	Кпи-100 (4)	Кпи-98 Нрс-2 (3)	Кв-47 Кпи-45 Щ. Амф-8 (2)	Кв-35 Аб-35 Кпи-22 Щ. Амф-8 (1)
1	69/2	0,1М КОН	500	1000	96	Кпи-90 Аб-10 (4)	Кпи-70 Аб-20 Щ. Пи-10 (3)	Кв-31 Аб-31 Кпи-30 Щ. Пи-8 (2)	Кв-31 Кпи-31 Аб-30 Щ. Амф-6 Щ. Пи-2 (1)
20	73/2	1,0 МКОН	500	1000	96	Клс-85 Би-15 (3)	Кпи-95 Щ. Пи-3 Би-2 (2)	Кпи-50 Аб-25 Кв-22 Щ. Пи-3 (1)	
21	39/3	0,5М NAF 0,5М KHF ₂	550	1000	94	Элп-70 Щ. Амф-30 (4)	Кв-45 Элп-40 Щ. Амф-5 (3)	Кпи-46 Кв-45 Щ. Амф-7 Щ. Пи-2 (2)	Аб-41 Кв-28 Кпи-23 Щ. Амф-7 Щ. Пи-1 (1)
22	58/2	1,0М KHF ₂	500	1000	96	Элп-68 Би-30 Флр-2 (4)	Кв-40 Элп-30 Кпи-25 Щ. Амф-5 (3)	Кв-40 Кпи-40 Аб-23 Щ. Амф-4 Щ. Пи-3 (2)	Кв-35 Аб-35 Кпи-23 Щ. Амф-5 Щ. Пи-2 (1)

в светопреломлении, которое, как правило, у каймы чуть выше. Большинство зерен калиевого полевого шпата испещрено пылевидными включениями (0,001 мм). Степень замутнения минерала возрастает по направлению к тыловым зонам. Эти мелкие выделения в скрепленных николях не видны, они угасают одновременно с кристаллом калиевого полевого шпата, не обнаруживают иной интерференционной окраски. В проходящем свете при максимальном увеличении отчетливо заметно, что все они совершенно прозрачны, бесцветны и выглядят темными только благодаря резкому отрицательному рельефу и мельчайшим размерам. По-видимому, охарактеризованные выделения являются законсервированными включениями раствора, на что указывал Фолк (Folk, 1955) при описании вторичных изменений полевых шпатов. Щелочной амфибол, присутствующий во всех зонах колонки, по оптическим свойствам не отличается от описанного выше рибекит-арфведсонита, образующегося при воздействии на граниты чисто натриевых растворов. И здесь в центральной части наиболее крупных кристаллов обнаруживаются реликты буровато-зеленого амфибола с положительным удлинением и малым 2V.

В растворе 1,0 М фтористого калия образуется хорошо проработанная колонка с мономинеральной калишпатовой тыловой зоной (см. табл. 8, колонка 11, рис. 10). Передовые зоны ее почти не отличаются от аналогичных

зон колонки 10 (рис. 11, 12). Однако отсутствие натрия в исходном растворе обуславливает иное строение тыловой части колонки, в которой щелочной амфибол неустойчив. В зоне (3) колонки 11 амфибол сменяется нарсарсуцитом — $\text{Na}_2(\text{Ti, Fe})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{O, OH, F})$, ассоциирующим с калиевым полевым шпатом, а в самой тыловой зоне (4) темноцветные вообще исчезают. Нарсарсуцит установлен по характерным оптическим свойствам. Его короткопризматические кристаллы ($0,1 \times 0,05$ мм) имеют желто-оранжевый цвет и образуют небольшие изолированные скопления по три-четыре зерна. Форма кристаллов определяется комбинацией тетрагональной призмы с пирамидой, грани которой срезают углы призмы. Минерал одноосный, оптический положительный, с положительным удлинением и прямым угасанием. Плеохроизм отчетливый: по N_e — желтый до оранжевого, по N_p — почти бесцветный. Светопреломление: $N_o = 1,612$, $N_e = 1,629$, двупреломление, определенное по номограмме с измерением толщины зерна при помощи его вращения, составляет $0,017-0,018$. Приведенная оптическая характеристика позволяет однозначно диагностировать минерал как нарсарсуцит (Ларсен, Бергман, 1937; А. Винчелл и Г. Винчелл, 1953). Рибекитовые граниты в результате обработки $1,0 M$ раствором KF дают аналогичную колонку (см. табл. 8, колонка 18). Как можно видеть из сопоставления, строение всех зон колонок 11 и 18 одинаково. Различие заключается лишь в несущественных деталях. Так, например, в случае рибекитовых гранитов зона (2) относительно обогащена кварцем, нарсарсуцит из зоны (3) имеет несколько меньшее двупреломление за счет снижения светопреломления по N_e : $N_o = 1,612$, $N_e = 1,624$, $N_e - N_o = 0,012$. При сравнении с колонкой 9 (см. табл. 3), полученной при тех же параметрах, но с использованием раствора $1,0 M$ NaF, заметно различие в поведении цветных минералов. Воздействие натриевого раствора приводит к замещению рибекита исходного гранита эгирином, а обработка K-содержащим раствором, наоборот, вызывает полное исчезновение в передовых зонах колонки того небольшого количества эгирина, которое имелось в неизменном рибекитовом граните, и замещение его щелочным амфиболом.

В калиевых растворах с повышенной щелочностью возникают колонки, отличающиеся от образованных под воздействием раствора фтористого калия. В опыте с $0,1 M$ раствором едкого кали полученная колонка слабо проработана, в тыловой части содержит большое число минералов, что, по-видимому, объясняется сравнительно низкой концентрацией калия в растворе (см. табл. 8, колонка 12). Плагиоклаз присутствует на протяжении всей колонки наряду с калиевым полевым шпатом, хотя количество его замещено уменьшается в направлении от фронтальных зон к внутренним. Судя по оптическим свойствам, даже в самой тыловой зоне это не чистый альбит, а альбит-олигоклаз со средним показателем преломления $1,539$ и $-2V = 55^\circ$. Сравнительно небольшой и отрицательный угол оптических осей показывает, что минерал представлен «высокой», неупорядоченной фазой, в то время как альбит и альбит-олигоклаз исходных гранитов оптически положительны, имеют большой $2V$. Кварц выносится полностью только из тыловой зоны колонки. Цветные минералы сохраняются во всех зонах, но они очень показательно изменяют состав на протяжении колонки. Как и во всех предыдущих опытах, преобразование биотитового гранита начинается с разложения биотита и замещения его щелочным амфиболом. При этом в передовой зоне колонки 12 возникает не обычный сине-зеленый рибекит-арфведсонит, а буро-зеленый амфибол с положительным удлинением, сравнительно большим углом угасания и очень малым $2V$. По всем оптическим свойствам он совершенно аналогичен описанному выше реликтовому амфиболу из центральной части крупных зерен рибекита, только здесь он образует самостоятельные короткостолбчатые кристаллы размером $0,08 \times 0,04$ мм. Кроме амфибола, во внешней зоне колонки (1) по биотиту развивается эгирин, присутствующий примерно в одинаковом количестве с амфиболом. С переходом к следующей зоне (2) отчетливо проявлено замещение щелочного

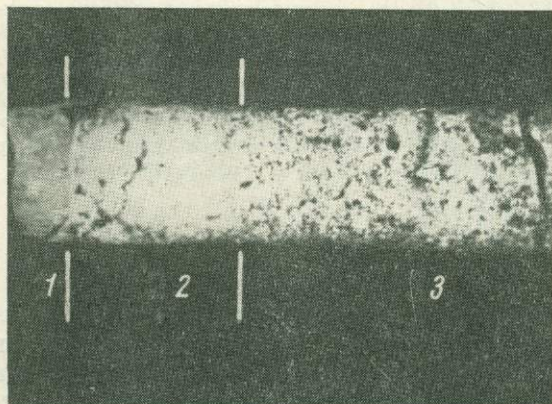


Рис. 10. Общий вид зональной экспериментальной колонки, образованной по биотитовому граниту в результате обработки раствором 1,0 М КФ

1 — тыловая мономинеральная зона, сложенная калиевым полевым шпатом; 2 — зона, сложенная калиевым полевым шпатом и нарсарсукитом; 3 — зона, сложенная калиевым полевым шпатом, кварцем и щелочным амфиболом (темное). Фото под бинокляром, увел. 5



Рис. 11. Передовая зона колонки 11, отвечающая по составу рибекитовому граниту, образующаяся по биотитовому граниту в результате воздействия раствора 1,0 М КФ. Фото под бинокляром, увел. 20



Рис. 12. Передовая зона колонки 11, сложенная альбитом, калиевым полевым шпатом, кварцем и рибекитом. Фото в иммерсии, увел. 126, при одном николе

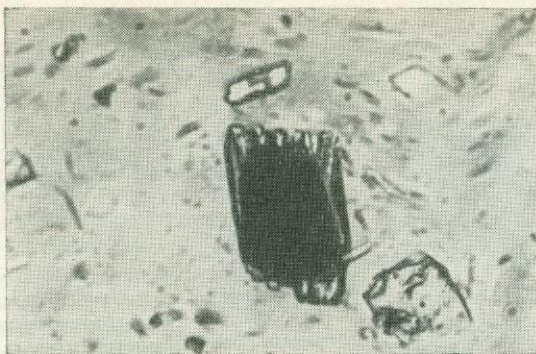


Рис. 13. Замещение щелочного амфибола эгирином и развитие самостоятельных мелких кристалликов эгирина в средних зонах экспериментальной колонки, образованной при воздействии калиевого раствора повышенной щелочности — 0,1 М КОН. Фото в иммерсии, увел. 560, при одном никеле

амфибола эгирином, который нарастает на торцовых и боковых поверхностях кристаллов амфибола, развивается по спайности, часть кристаллов эгирина формируется из самостоятельных зародышей (рис. 13). Эгирин в зоне (2) составляет около 8%, а амфибол сохраняется в небольшом количестве лишь в виде реликтов. Средние размеры кристаллов эгирина $0,1 \times 0,02$ мм, характерна яркая желто-зеленая окраска, удлиненно-призматическая форма, хорошая огранка, обычны остроконечные вершины кристаллов с типичным для эгирина развитием граней [461] и [111], нередко двойники по [100]. Светопреломление заметно ниже, чем у эгирина из серии опытов с натриевыми растворами: $N_p = 1,742$, $N_g = 1,785$. С увеличением степени проработки породы раствором КОН эгирин становится неустойчивым и в тыловой зоне колонки сменяется щелочным амфиболом (?), но совсем не таким, как амфибол передовых зон. Этот щелочной амфибол (?) имеет оптические свойства, совершенно отличные как от рибекита-арфведсонита, так и от буро-зеленого амфибола. Он выделяется в виде сильно вытянутых, бесцветных, прозрачных кристаллов размером $0,15 \times 0,002$ мм, имеющих значительно меньшее светопреломление, чем у щелочного амфибола, образующегося в других опытах: $N_p = 1,601$, $N_m = 1,615$, $N_g = 1,623$. По удлинению ориентирована ось N_m , составляющая с c угол $3-5^\circ$, в редких случаях угол угасания достигает 10° с N_m . Крайне незначительная толщина кристаллов не позволяет определить величину угла оптических осей и его знак. Исходя из показателей преломления, можно рассчитать, что минерал должен быть двусосным, оптически отрицательным, с углом $2V$ порядка $70-75^\circ$. Почти во всем приведенным свойствам он очень близок к рихтериту (натровому тремолиту), исключение составляет ориентировка индикатрисы — у рихтерита по удлинению расположена ось N_g , а у описанных кристаллов — N_m . Кроме рихтерита (?), в зоне (3) присутствует эгирин, по-видимому, реликтовый, в значительно меньшем количестве, чем в зоне (2). В отличие от экспериментов с натриевыми и калий-натриевыми растворами в колонке 12 во всех зонах сохраняется немного биотита (около 2%). По неправильной форме чешуй и их оптическим свойствам можно заключить, что это биотит исходного порошка гранита, частично сохранившийся от замещения. Его светопреломление $(N_g + N_m)/2 = 1,655$, т. е. почти не отличается от показателя преломления исходного биотита, составляющего 1,657.

Рибекитовые граниты в тех же условиях опыта дают сходную, но более четкую колонку, состоящую из четырех зон, на границах между которыми число фаз изменяется на 1 (см. табл. 8, колонка 19). Внешняя зона (1) по составу мало отличается от рибекитового гранита, она сложена кварцем, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, рибекитом и эгирином. В зоне (2) рибекит почти полностью замещен эгирином, его реликты сохраняются только в центральной части крупных кристаллов эгирина в виде темных слабо просвечивающих полуразложившихся включений. При переходе к зоне (3) исчезает кварц, содержание калиевого полевого шпата возрастает до

70%, кроме него, присутствуют плагиоклаз и эгирин. Тыловая зона (4) колонки имеет мощность всего около 1 мм, сложена она преимущественно калиевым полевым шпатом и небольшим количеством плагиоклаза (10%). Таким образом, в колонке, образованной по рибекитовым гранитам, в тыловой части отсутствует рихтерит (?), а во всех остальных зонах интенсивно развивается эгирин.

При более высокой одномолярной концентрации раствора едкого кали в экспериментальных колонках появляется много растворимого стекла, заполняющего промежутки между зернами минералов. Если исключить из рассмотрения эту стекловатую изотропную массу и принимать во внимание только кристаллические фазы, то и в этой колонке устанавливается закономерная смена одних минералов другими и постепенное уменьшение числа фаз по направлению к источнику раствора (см. табл. 8, колонка 13). В передней зоне (1) колонки биотитовые граниты превращены в амфиболовые, хотя некоторое количество биотита сохраняется. Под микроскопом хорошо видно, как многочисленные призматические кристаллы щелочного амфибола ($0,05 \times 0,005$ мм) растут на месте более крупных чешуй биотита. Максимальные размеры кристаллов щелочного амфибола — $0,1 \times 0,03$ мм. Новообразованный амфибол относится к буро-зеленой разновидности с положительным удлинением, большим углом угасания ($15-30^\circ$) и малым углом оптических осей (до 20°). Оптические свойства не у всех кристаллов одинаковы, так, например, периферическая часть крупных кристаллов и мелкие игольчатые кристаллы имеют меньший угол угасания ($cNg = 10^\circ$), несколько больший угол оптических осей и меньшее двупреломление. Однако все амфиболы обладают положительным удлинением, рибекита в зоне нет совсем. В средней части колонки последовательно исчезают кварц и плагиоклаз, а щелочной амфибол сменяется эгирином, количество реликтовых чешуй биотита не уменьшается. В тыловой зоне (4) калиевый полевой шпат замещен кальсилитом, вместо щелочного пироксена присутствует биотит. Несмотря на очень небольшую мощность (менее 1 мм), зона четко выделяется благодаря темно-коричневой окраске, которую ей придают обильные чешуйки биотита. Кальсилит развивается в виде агрегата мелких зерен на месте кристаллов калиевого полевого шпата, он замутнен мелкими низкопреломляющими включениями раствора (?), затрудняющими определение оптических свойств. Но на дифрактограммах все пики кальсилита четко фиксируются, в то время как линии полевого шпата отсутствуют (табл. 9). Биотит составляет около 40% зоны, причем наряду с чешуями, сохранившимися от исходного гранита, появляются новообразованные выделения биотита в виде мелких лейст ($0,01-0,05$ мм), нередко имеющих правильные гексагональные очертания. Угол оптических осей очень близкий к нулю, светопреломление высокое ($Ng \sim Nm = 1,695$), оптическая ориентировка обыч-

Таблица 9

Порошкограмма кальсилита из опытов в сравнении с эталонной

Кальсилит, колонка 13, зона (4)		β-кальсилит (Михеев, 1957, № 676)		Кальсилит, колонка 13, зона (4)		β-кальсилит (Михеев, 1957, № 676)	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,366	2	4,35	6	1,940	1	1,955	4
3,994	5	3,979	10	1,929	1	1,926	4
3,130	10	3,11	10	1,775	1	1,770	4
2,589	8	2,590	10	1,665	3	1,660	6
2,479	3	2,470	6	1,625	2	1,618	6
2,440	2	2,428	6	1,579	2	1,576	6
2,226	2	2,218	4	1,560	3	1,556	2
2,175	3	2,163	6	1,496	3	1,490	6
1,993	2	1,984	4	1,452	2	1,460	4

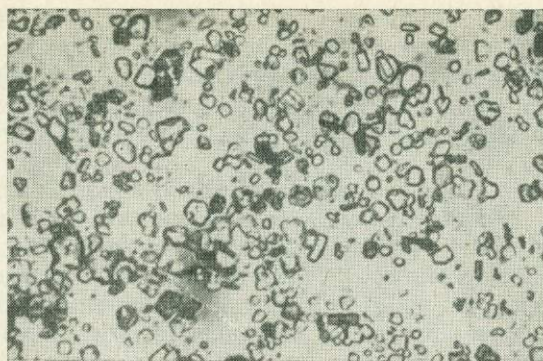


Рис. 14. Тыловая зона колонки 16, сложенная эльпасолитом, мелкими правильными чешуйками новообразованного биотита и редкими кристалликами флюорита. Воздействующий раствор 1,0 М KHF_2 . Фото в иммерсии, увел. 560, при одном николе

ная для слюд — $Np \perp [001]$, но необычна схема плеохроизма: $Ng = Nm$ — желто-зеленый, Np — красно-коричневый, $Ng < Np$. По величине показателя преломления биотит близок к анниту.

По рибекитовым гранитам образуется аналогичная колонка, тыловая зона которой также сложена кальсилитом и биотитом, хотя в исходной породе биотита не было (см. табл. 8, колонка 20).

В экспериментах с кислыми растворами, содержащими гидрофторид калия (KHF_2), в тыловых зонах колонок вместо полевых шпатов появляется эльпасолит K_2NaAlF_6 . Он образует хорошо ограненные, изометрические кристаллы, размером в среднем 0,05 мм. Минерал бесцветный, прозрачный, изотропный с очень низким светопределением: 1,370—1,380. Характерна форма кристаллов — октаэдр, углы которого срезаны гранями куба. Преобладают грани октаэдра, грани куба обычно слабо развиты, но у некоторых кристаллов обе разновидности граней близки по размерам. Рентгенограмма полученного эльпасолита сходна с рентгенограммой эльпасолита американской картотеки (табл. 10). Совместно с эльпасолитом почти всегда присутствует флюорит, оба минерала очень характерны для тыловых зон колонок, возникающих при воздействии на граниты кислых растворов фторидов калия и натрия.

Таблица 10

Порошкограммы эльпасолита из опытов и эталонного синтетического эльпасолита

Эльпасолит, колонка 15, зона (4)		Эльпасолит синтетический, ASTM (№ 3-0701)		Эльпасолит, колонка 15, зона (4)		Эльпасолит синтетический, ASTM (№ 3-0701)	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,695	2	4,68	2	1,863	1	1,86	1
2,870	7	2,87	10	1,658	3	1,66	3
2,345	6	2,34	8	1,561	1	1,56	1
2,024	10	2,03	10	1,436	4	1,43	5

В опыте с чисто калиевым раствором (1,0 KHF_2) тыловая зона (4) колонки сложена эльпасолитом, биотитом и флюоритом (см. табл. 8, колонка 16, рис. 14). Биотит составляет около 25% зоны, т. е. его значительно больше, чем в неизмененном биотитовом граните. По оптическим свойствам он аналогичен биотиту в колонке 20, имеет такую же аномальную схему плеохроизма с более густой окраской по Np . В то же время в переходной зоне (2) колонки биотита нет, а вместо него, как и в соответствующих зонах других колонок, развивается густо окрашенный сине-зеленый щелочной эмфибол типа рибекита-арфведсонита (рис. 15). Кроме амфибола, присутствуют кварц, калиевый полевой шпат и плагиоклаз. При переходе к средней зоне (3) кварц сохраняется, а калиевый полевой шпат и плагиоклаз замещаются эльпасо-

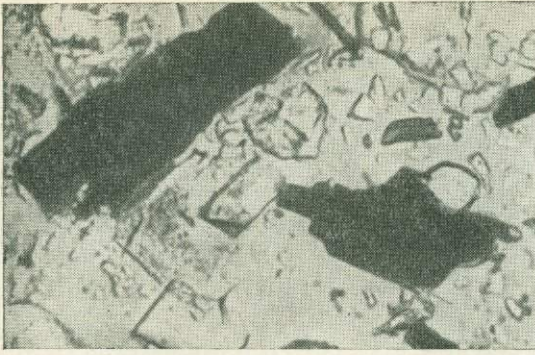


Рис. 15. Передовая зона колонки 16, соответствующая по составу рибекитовому граниту. Исходная порода — биотитовый гранит, воздействующий раствор — 1,0 М KHF_2 . Фото в иммерсии, увел. 560, при одном николе

литом и флюоритом. Щелочной амфибол сменяется биотитом. Таким образом, во внешней части колонки биотит исходного гранита исчезает, а во внутренней вновь появляется, но это уже в виде новообразованного, индивиды которого имеют правильную форму и иные оптические свойства. По рибекитовым гранитам образуется колонка с аналогичным строением (см. табл. 8, колонка 22). В передовых ее зонах совместно со щелочным амфиболом присутствует эгирин, в средних он вытесняется амфиболом, а в тыловой зоне, как и в колонке 16, цветной минерал представлен биотитом, составляющим около 30% объема зоны. Высокое содержание биотита в тыловых зонах колонок 16 и 20, по-видимому, объясняется привнесом железа, извлеченного из стенок автоклава кислым раствором. Для сравнения был поставлен опыт при тех же параметрах, но в плотно закрытом серебряном вкладыше, изолирующем раствор от стенок автоклава. В этом случае в тыловой зоне также образовался биотит, но в небольшом количестве, меньшем даже, чем в исходном граните. В экспериментах со щелочными и близкими к нейтральным растворами никогда не наблюдалось обогащения тыловых зон Fe-содержащими минералами, что позволяет предполагать отсутствие в этих условиях влияния железа автоклава на строение колонок. Для контроля был проведен опыт в серебряном вкладыше, дублирующий опыт 43/1. Полученная колонка ничем не отличалась от описанной выше колонки 1 (см. табл. 3). Лишь в сильнощелочном растворе 1,0 М KOH все же происходило некоторое корродирование стенок автоклава, на что указывает резкое возрастание содержания биотита в тыловой зоне.

Использование смешанного калий-натриевого кислого раствора с существенным преобладанием натрия (0,8 М NaF /0,2 М KHF_2) приводит к образованию колонки, сходной по строению с возникающей в растворе чистого 1,0 М KHF_2 . Основное отличие заключается в повсеместном присутствии щелочного амфибола, содержание которого в тыловых зонах не только не уменьшается, но значительно возрастает (см. табл. 8, колонка 14). Передовая зона (1) колонки сложена кварцем, калиевым полевым шпатом плагиоклазом, щелочным амфиболом и небольшим количеством реликтов чешуек биотита. Содержание калиевого полевого шпата и кварца несколько больше, а плагиоклаза меньше, чем в неизмененном граните. Новообразованные зерна калиевого полевого шпата имеют очень малый угол оптических осей и всегда содержат вставки щелочного амфибола. В соседней зоне (2) вместо полевых шпатов присутствует эльпасолит и появляется немного флюорита. Переход к следующей зоне (3) сопровождается исчезновением кварца, увеличением количества щелочного амфибола до 45%, а флюорита до 10%. Кристаллы амфибола длинные и тонкие, размером в среднем $0,7 \times 0,01$ мм. Перекрещиваясь, они образуют упругий войлокоподобный агрегат, в котором заключены более мелкие изотермические кристаллики эльпасолита и флюорита (рис. 16). Маломощная (1 мм) тыловая зона (4) имеет аналогичный состав, но в ней кроме щелочного амфибола, эльпасолита и флюорита, присутствующих примерно в таком же количестве, как и в зоне (3),

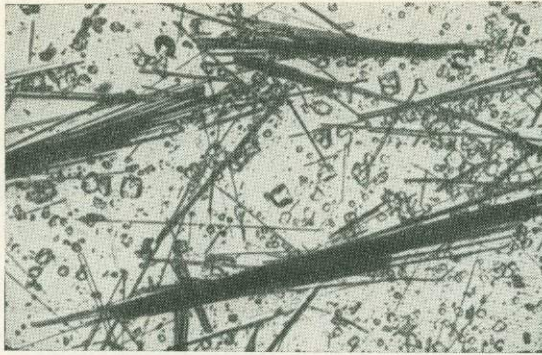


Рис. 16. Длинные тонкие иглы щелочного амфибола и мелкие изометрические кристаллики эльпасолита в зоне (2) колонки 14. Воздействующий раствор — 0,8 М NaF/0,2 М KHF₂. Фото в иммерсии, увел. 280, при одном николе

есть мельчайшие чешуйки биотита (0,001 мм) красновато-бурого цвета. В скрещенных николях агрегат этих частиц проявляет точечную поляризацию света. По рентгенограмме в зоне (4) уверенно фиксируется биотит. В этом опыте на дне автоклава, по-видимому, за счет некоторого количества исходного порошка, высыпавшегося из серебряной пробирки, образовался агрегат, соответствующий по составу тыловой зоне. Основу его составляют сильно удлинённые, волокнистые кристаллы щелочного амфибола, срастающиеся в узкие и длинные пучки. Длина их достигает 4 мм при ширине 0,02 мм, наиболее вытянутые кристаллы имеют размер 1,5 × 0,003 мм. Кроме амфибола, есть эльпасолит, флюорит и пылевидные выделения биотита. По оптическим свойствам амфибол можно отнести к типу рибекита-арфведсонита. Он обладает сильным плеохроизмом: *Np* — зелено-синий, *Nm* — синевато-зеленый, *Ng* — зеленовато-желтый. Удлинение отрицательное, угол угасания $cNp = 10^\circ$. Показатели преломления: $Np = 1,683$, $Nm \sim 1,687$, $Ng \sim 1,689$. Оптические свойства амфибола тыловых зон идентичны. Порошкограмма охарактеризованного щелочного амфибола наиболее сходна с рентгенограммами рибекита и арфведсонита (табл. 11). Характерной особенностью рентгенограммы является высокая интенсивность отраже-

Таблица 11

Сравнение порошкограммы щелочного амфибола, полученного в опыте с кислым К-На раствором, с рентгенограммами рибекита и арфведсонита

Щелочной амфибол, колонка 14, зона (3)		Рибекит, ASTM (№ 9-436)		Арфведсонит, ASTM (№ 14-633)		Щелочной амфибол, колонка 14, зона (3)		Рибекит, ASTM (№ 9-436)		Арфведсонит, ASTM (№ 14-633)	
<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	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
8,584	9	8,42	10	8,51	7	2,421	2	2,38	1	2,406	1
4,853	2	—	—	4,82	1	2,338	*	2,33	1	2,345	3
4,497	1	4,51	3	4,53	2	2,244	1	—	—	2,283	2
3,883	—	—	—	3,883	2	2,188	1	2,18	1	2,185	4
—	—	—	—	3,423	5	2,026	*	2,03	1	2,043	2
3,305	2	3,27	2	3,296	2	1,810	1	1,809	1	Нет данных	
3,175	10	3,13	6	3,161	10	1,674	1	1,684	1		
—	—	—	—	2,991	2	1,654	*	1,639	1		
2,865	*	2,81	2	2,834	2	1,618	2	1,619	1		
2,727	2	2,72	3	2,732	8	1,562	2	1,594	1		
—	—	2,60	1	2,604	4	1,453	1	1,504	1		
—	—	2,54	1	2,550	3	1,435	*	Нет данных			

Примечание. В таблице не приведено несколько наиболее слабых линий. Звездочкой отмечены межплоскостные расстояния, значения и интенсивность которых частично искажены наложением линий эльпасолита.

Таблица 12

Порошкограммы K_2NaCrF_6 из опытов и эталонного K_2NaCrF_6

Колонка 15, порошок на дне автоклава		ASTM (№ 10-174)		Колонка 15, порошок на дне автоклава		ASTM (№ 10-174)	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,786	3	4,78	3	2,393	3	2,385	7
4,144	1	4,14	2	2,299	10	2,292	1
2,936	10	2,93	10	2,075	9	2,069	10
2,519	1	2,495	1	1,694	4	1,688	6

ний, соответствующих межплоскостным расстояниям 8,58 и 3,17, при относительно слабо выраженном рефлексе 2,73, что наиболее типично для рибекита. Вместе с тем по большому значению главных межплоскостных расстояний (8,58; 3,17; 2,73) минерал ближе к арфведсониту.

Резкое возрастание содержания богатого железом щелочного амфибола во внутренней части колонки, очевидно, связано с привнесом железа, выщелоченного кислым раствором из стенок автоклава.

В растворе с равным соотношением NaF и KHF_2 получена колонка, несущественно отличающаяся от описанной (см. табл. 8, колонка 15). Во внутренних ее зонах также наблюдается увеличение содержания щелочного амфибола, но не столь значительное, как в колонке 14. Возможно, это связано с уменьшением отношения Na/K в растворе. В тыловой зоне (4) не обнаружен биотит, правда, он есть в порошке на дне камеры автоклава, где образует правильные буровато-зеленые чешуйки размером 0,01 мм, имеющие показатель преломления около 1,700 (аннит).

С увеличением концентрации гидрофторида калия в растворе из нержавеющей стали автоклава, кроме железа, начинает выщелачиваться хром, о чем свидетельствует появление наряду с эльпасолитом небольшого количества его хромового аналога — K_2NaCrF_6 , легко отличающегося от эльпасолита дифрактометрически по большему значению основных межплоскостных расстояний (табл. 12). В эксперименте с раствором 0,8M $NaF/0,2M$ KHF_2 не обнаружен K_2NaCrF_6 , при отношении 0,5M $NaF/0,5M$ KHF_2 он образуется на дне автоклава, а в случае использования 1,0M раствора KHF_2 появляется даже в тыловых зонах колонки.

Во всех описанных экспериментах метасоматическое преобразование гранитов осуществлялось под воздействием гидротермальных растворов солей или оснований натрия и калия. Кроме них, был также проведен опыт с чистой дистиллированной водой при аналогичных остальных условиях (см. табл. 8, колонка 17). Порошок биотитового гранита после опыта не претерпел никаких заметных превращений и остался таким же нецементированным, одинаковым на всем протяжении пробирки. Состав породообразующих минералов и их количественные взаимоотношения остались прежними, порошкограмма материала после опыта оказалась идентичной порошкограмме исходного гранита. И все же при внимательном рассмотрении некоторые изменения можно установить. Биотит приобретает более темную черно-коричневую окраску с зеленым оттенком, некоторые его чешуйки становятся непрозрачными. На штоке затвора автоклава обнаруживаются редкие и мелкие (0,05—0,08 мм) кристаллики альбита, нарастающие таким образом, что их основанием служит плоскость 001. Кристаллики имеют правильную огранку и таблитчатую форму благодаря наиболее интенсивному развитию грани [010]. По величине светопреломления ($N_m = 1,530$) это почти чистый альбит. Минерал двуосный, оптически отрицательный («высокий» альбит). По-видимому, переотложение альбита было вызвано наличием небольшого перепада температуры в камере автоклава, хотя мы и стре-

мились проводить все опыты в изотермических условиях. Отсутствие на затворе кристаллов калиевого полевого шпата и плагиоклаза с содержанием анортитового компонента свидетельствует о дифференциальной растворимости полевых шпатов в воде, на что указывали многие исследователи (Morey, Chen, 1955; Попов, 1962; Adams, 1968).

Некоторые закономерности строения экспериментальных метасоматических колонок

Общие закономерности

Теория метасоматической зональности разработана Д. С. Коржинским, впервые описавшим и исследовавшим метасоматический процесс при помощи системы дифференциальных уравнений (Коржинский, 1946, 1951, 1952, 1969 и др.). На основании анализа этих уравнений Д. С. Коржинским выведены главные свойства диффузионных и инфильтрационных метасоматических колонок. В основе теоретического исследования лежит ряд допущений, позволяющих упростить математические выкладки и рассмотреть самую суть явления. Основная предпосылка, из которой вытекают все последующие построения, состоит в признании существования термодинамического равновесия между породой и раствором в каждой отдельно взятой точке колонки, в то время как в целом порода и раствор неравновесны, чем и обусловлены метасоматические преобразования. Правомерность подобного теоретического моделирования подтверждается убедительной согласованностью его геологических следствий с природными данными.

Анализируя экспериментально полученные метасоматические колонки, можно видеть, что в них проявлены главные закономерности, которым подчиняется строение природных колонок. Они состоят из ряда зон, отличающихся по минеральному и химическому составу, число минералов в зонах, как правило, неуклонно уменьшается по направлению к тыловой части колонки. Минеральный состав передовых зон, наступающих на неизменную породу, близок к составу исходного гранита, тогда как наиболее проработанные тыловые зоны обычно сложены одним или двумя минералами, обогащенными компонентами раствора. Неблагоприятным фактором, затрудняющим исследование закономерностей внутреннего строения экспериментальных колонок, оказывается сохранение реликтовых минералов в зонах. Приведенные схемы колонок (см. табл. 3 и 8) являются несколько идеализированными. Кроме перечисленных минеральных фаз, во многих зонах обнаружено некоторое количество минералов, типичных для менее измененных внешних зон. Для части колонок такие реликтовые минералы указаны на схемах, но в ряде случаев они просто опущены как несущественные, чтобы не усложнять схему. Как правило, содержание в зонах не отмеченных на схеме минералов не превышает 10—15% для полевых шпатов, кварца, фельдшпатоидов и 2—3% для темноцветных минералов. Состав зоны может также осложняться присутствием минералов, развитых в соседней тыловой зоне. По-видимому, основной причиной появления минералов, не характерных для данной зоны, служит неравномерная степень проработки колонки в поперечном сечении, что может быть связано с неодинаковой пористостью, разной крупностью зерен и прочими неоднородностями исходного материала. Очевидно, играют роль также субъективные причины, определяющиеся сложностью точного механического разделения зон, поскольку по внешним признакам во многих колонках соседние зоны очень плохо различаются визуально, хотя и имеют разный минеральный состав. Поэтому на основании проведенных экспериментов нельзя составить однозначное представление о резком или размытом характере всех границ между зонами. Но в ряде случаев наблюдались несомненно резкие и очень четкие границы. Так, например, в колонке 3 отмечена резкая граница между зо-

нами (2) и (3) — в зоне (2) калиевый полевой шпат и альбит находятся примерно в равном количественном соотношении, а в зоне (3) калиевый полевой шпат не обнаружен ни под микроскопом, ни рентгенометрически, а альбит составляет 93% зоны. В колонке 14 на границе между зонами (2) и (3) резко исчезает весь кварц, составляющий в зоне (2) около 45% объема. Столь же четкие границы зафиксированы в колонке 10 между зонами (2) и (3) по исчезновению альбита, в колонках 15 и 21 между зонами (3) и (4) по полному исчезновению кварца и т. д.

О поведении минералов в пределах одной зоны имеется немного данных. Большинство наблюдений свидетельствует о том, что количество минерала закономерно уменьшается или возрастает в направлении от одного края зоны к противоположному, но в небольших пределах. В то же время скачки содержания минералов на границах зон более резкие и существенные. Например, в передовой части зоны (2) колонки 13 мощностью 30 мм плагиоклаз составляет около 35%, в центральной части его количество уменьшается до 30, а в тыловой — до 25%. При переходе к зоне (3) плагиоклаз исчезает полностью, причем резко, так как зона (3) имеет мощность всего 3 мм. Если новообразованный минерал развит в нескольких зонах, то наиболее крупные кристаллы обычно расположены в самой передней из этих зон. Такая закономерность устанавливается для щелочного амфибола, эгирина, канкринита, эльпасолита, нарсарсукиита, менее отчетливо для других минералов.

Таблица 13

Изменение светопреломления щелочного амфибола
в разных зонах колонок

Колонка	3			4		
	(3)	(2)	(1)	(3)	(2)	(1)
N_p'	1,671	1,669	1,678	1,676	1,677	1,690
N_g'	1,680	1,681	1,683	1,680	1,683	1,695

Наблюдается изменение оптических свойств минералов переменного состава на протяжении колонки. В опытах с раствором NaF светопреломление щелочного амфибола не очень сильно, но закономерно снижается по направлению от передовых зон к тыловым (табл. 13).

По-видимому, уменьшение показателя преломления связано с изменением химического состава щелочного амфибола. Как известно, зависимость оптических свойств амфиболов от состава неоднозначна, поэтому судить о направленности процесса трудно. Возможно, в направлении тыловой части колонки несколько возрастает магнизиальность или кальциевость щелочного амфибола.

Наиболее обычными минералами колонок, присутствующими почти во всех зонах, являются щелочные полевые шпаты. Для определения содержания альбитового и ортоклазового компонентов в полевых шпатах по положению пика 201 проводили более детальную рентгенометрическую съемку интервала 2θ от $19,0$ до $23,0^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) со скоростью $0,25$ град/мин и стандартом KBrO_3 (Bowen, Tuttle, 1950; Orville, 1958, 1963). Эти измерения показали, что во всех опытах щелочные полевые шпаты по составу близки к крайним членам изоморфной серии альбит — ортоклаз. Содержание ортоклазовой молекулы в альбите 0—10%, а альбитовой в калиевом полевом шпате — несколько выше (5—13%). Промежуточные разновидности калий-натриевых полевых шпатов с составами между $\text{Ab}_{90} \cdot \text{Or}_{10}$ и $\text{Ab}_{13} \cdot \text{Or}_{87}$ в исследованных колонках не установлены, поскольку эксперименты проводили при более низкой температуре, чем требующаяся для обеспечения полной смешимости альбитового и ортоклазового компонентов в любых соотношениях. В экспериментах с калиевыми и калий-натриевыми растворами содержание

ортотклазовой молекулы в альбите несколько возрастает при переходе от передовых зон колонок к тыловым. В этом же направлении уменьшается содержание альбитового компонента в калиевом полевым шпате. Однако диапазон изменения составов полевых шпатов составляет несколько процентов, что граничит с чувствительностью метода, поэтому указанная закономерность нуждается в подтверждении.

Во всех колонках внешние зоны имеют заметно большую мощность, чем внутренние. Чаще всего при движении по ходу проникновения в породу раствора мощность каждой последующей зоны возрастает примерно в 2—3 раза. Но наблюдались случаи, наоборот, значительно различались по мощности — в 5 и более раз. Это, по-видимому, связано как с различиями в условиях опытов, так и с неоднородной пористостью исходного материала вдоль колонки.

Причины возникновения зональных колонок и основные черты их строения могут быть объяснены с точки зрения теории метасоматической зональности Д. С. Коржинского (1969).

Исходные биотитовые граниты сложены четырьмя главными минералами: плагиоклазом (альбит-олигоклазом), калиевым полевым шпатом (преимущественно микролином), кварцем и биотитом. Основные породообразующие компоненты: Si, Al, Fe, Ca, Na, K, O₂, H₂O. Содержание марганца и титана не превышает сотых долей процента, и этими элементами можно пренебречь. Магний образует изоморфную пару с железом, к тому же содержание MgO в биотитовых гранитах всего 0,10%, все темноцветные минералы исходных пород и метасоматических зон существенно железистые. Наблюдается также изоморфизм основных породообразующих компонентов — Ca — Na и Na — K в полевых шпатах. Как известно, теория метасоматической зональности предполагает, что в каждой зоне достигается термодинамическое равновесие между породой и раствором, а смена зон обусловлена дифференциальной подвижностью компонентов — последовательным переходом на границах зон инертных компонентов во вполне подвижное состояние. Согласно правилу фаз Гиббса — Коржинского в открытых системах число минералов равно числу инертных компонентов ($\Phi = K_{ин}$), если процесс происходит при постоянном давлении, или на единицу больше ($\Phi = K_{ин} + 1$), когда фактором равновесия является постоянство объема (Коржинский, 1969). Неизменный объем сохраняется благодаря отложению в пустотах породы минерала, сложенного только вполне подвижными компонентами (теми, которыми раствор наиболее пересыщен). В большинстве экспериментально полученных колонок тыловые зоны обладают повышенной пористостью, заключают даже макроскопически заметные пустоты, в которых не обнаружены никакие «вполне подвижные минералы». Следовательно, в таких колонках число минералов в зонах должно быть равно числу компонентов, находящихся в инертном состоянии.

В качестве примера рассмотрим строение метасоматической колонки, образующейся при воздействии на биотитовые граниты 1,0M раствора фтористого натрия при температуре 550° С и давлении 1000 кг/см² (табл. 14).

Таблица 14

Строение колонки натриевого метасоматоза биотитовых гранитов

Зона	Минеральный состав	Инертные компоненты	Вполне подвижные компоненты
(1)	<i>Аб+Ш. Амф+ +Кпш+Кв</i>	Al, Fe, K, Si	Ca, Na, F, O ₂ , H ₂ O
(2)	<i>Аб+Ш. Амф+ +Кпш</i>	Al, Fe, K	Si, Ca, Na, F, O ₂ , H ₂ O
(3)	<i>Аб+Ш. Амф</i>	Al, Fe	K, Si, Ca, Na, F, O ₂ , H ₂ O

Условиями опыта определяется вполне подвижное поведение натрия, фтора и воды. Железо-магнетитовый буфер обеспечивает постоянство химического потенциала кислорода. Переход от биотитового гранита к зоне (1) сопровождается замещением альбита-олигоклаза альбитом и разложением биотита с образованием на его месте щелочного амфибола и калиевого полевого шпата (что подтверждается наблюдениями под микроскопом). Очевидно, в зоне (1) становится вполне подвижным кальций, так как плагиоклаз альбитизируется, а других Са-содержащих минералов в зоне нет. Можно было бы предположить, что разложение биотита вызвано переходом во вполне подвижное состояние калия, но против этого свидетельствует возникновение на месте биотита наряду с Na-амфиболом агрегата мелких кристалликов калиевого полевого шпата. Кроме того, первичные зерна калиевого полевого шпата в граните не растворяются и не замещаются другими минералами. Таким образом, в зоне (1) инертными компонентами являются алюминий, железо, калий и кремний, с ними связано существование четырех минералов, слагающих зону, — альбита, щелочного амфибола, калиевого полевого шпата и кварца. Вполне подвижные компоненты: кальций, натрий, фтор, кислород и вода. На границе между зонами (1) и (2) исчезает кварц, естественно предположить, что это обусловлено переходом во вполне подвижное состояние кремния. Последняя зона (3) сложена только двумя минералами — альбитом и щелочным амфиболом, устойчивость которых, по-видимому, объясняется инертностью алюминия и железа, а калий в этой зоне становится вполне подвижным.

На основании проведенного анализа можно написать следующий ряд дифференциальной подвижности компонентов в условиях опыта (от инертных к наиболее подвижным): Al, Fe, K, Si, Ca, Na, F, O₂, H₂O. Наиболее инертными компонентами, сохраняющимися до самой тыловой зоны, являются Al и Fe. Взаимное расположение этих двух элементов в приведенном ряду условно, поскольку экспериментальные данные не позволяют судить об их относительной подвижности.

Зависимость строения экспериментальных колонок от условий опытов

Мы не ставили перед собой задачу моделирования всех возможных типов щелочного метасоматоза-гранитов и всестороннего изучения влияния на строение экспериментальных колонок состава раствора, температуры, давления и других параметров во всем реальном для природного процесса диапазоне изменения. Поэтому на основании проведенных экспериментов можно сделать лишь ограниченные выводы, касающиеся отдельных особенностей процесса щелочного метасоматоза гранитов.

Изучение продуктов метасоматического преобразования гранитов в природе показывает, что в большинстве случаев метасоматоз происходит с привнесением натрия и фтора. В связи с этим, в первую очередь, внимание было уделено воздействию на граниты раствора фтористого натрия. Как указывалось выше, в стандартных условиях опытов при обработке биотитовых гранитов раствором 1,0M NaF возникала метасоматическая колонка из двух зон (колонка 1, опыт 43/1):

- (1) $Ab + Щ. Амф + Kв + Kпи$
- (2) $Ab + Щ. Амф + Kв$

При тщательном изучении под микроскопом материала самой тыловой части зоны (2) обнаружено, что он почти совершенно не содержит зерен кварца, а состоит только из альбита и щелочного амфибола. Поэтому мы вправе выделить еще одну самостоятельную зону:

- (3) $Ab + Щ. Амф.$

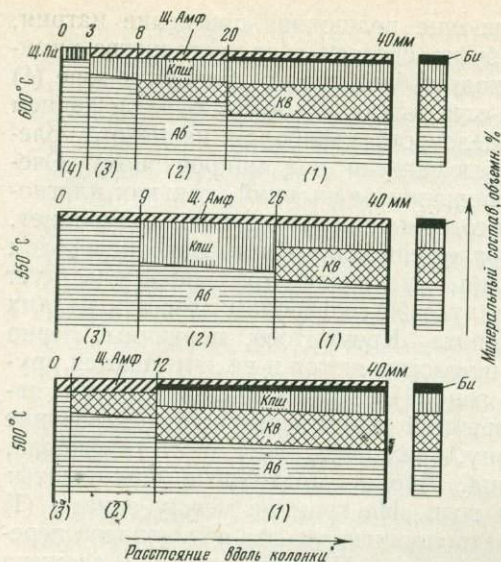


Рис. 17. Зависимость строения экспериментальных колонок Na-метасоматоза гранитов от температуры (пояснения в тексте)

шпата вместо кварца. По-видимому, это связано не с увеличением продолжительности опыта, а с повышением температуры, поскольку опыт 33/1 проводили при 550° вместо стандартных 500° С. Это подтверждается сравнением с колонкой 4, полученной при температуре 600° С и выдержке 95 час, в которой наблюдается аналогичная закономерность — при движении от передовых зон к тыловым первым исчезает кварц (зона (2)), а уже затем калиевый полевой шпат (зона (3)). Это иллюстрируется рис. 17, на котором показано изменение содержания альбита, калиевого полевого шпата и кварца на протяжении колонки для разных температурных условий эксперимента — 500, 550 и 600° С. На диаграммах по горизонтали отложено расстояние вдоль колонки, причем нулевая отметка соответствует месту первоначального вступления раствора в породу, т. е. отверстию пробирки. По вертикали отложено содержание минералов в зонах в объемн.%. Справа в виде отдельного столбика изображен количественный минеральный состав неизменных биотитовых гранитов. Таким образом, в ряду относительной подвижности компонентов калий и кремний меняются местами при возрастании температуры в интервале 500—550° С. Положение остальных элементов при этом не претерпевает никаких изменений: Al, Fe, K, Si, Ca, Na, F, O₂, H₂O.

Использование в опыте вместо фтористого натрия раствора 1,0М KF при 500° С, 1000 кг/см² и выдержке 96 час приводит к образованию близкой по типу метасоматической колонки (колонка 11),

- (1) *Kfs* + *Щ. Амф* + *Кв* + *Аб*
- (2) *Kfs* + *Щ. Амф* + *Кв*
- (3) *Kfs* + *Нрс*
- (4) *Kfs*

Основное отличие от колонок Na-метасоматоза в том, что здесь положение альбита во всех зонах занимает калиевый полевой шпат, а альбит исчезает первым из породообразующих минералов на границе зон (1) и (2). Кроме того, изменение гранитов при экспериментальном К-метасоматозе более интенсивное, чем при воздействии NaF. В приведенной колонке отчетливо проявлена не только биминеральная зона (3), едва намечающаяся в колонке 1, но и тыловая мономинеральная зона (4), состоящая только из калиевого

полевого шпата. Очевидно, ряд подвижности выглядит следующим образом: Al, Fe, Si, Na, Ca, K, F, O₂, H₂O. Отличие его от ряда подвижности при метасоматозе под действием раствора NaF заключается в относительной инертности натрия по сравнению с калием.

Виар и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1956; Виар, 1964) впервые установили экспериментально, что для замещения альбита калиевым полевым шпатом вовсе не обязательно воздействие чисто калиевых растворов, процесс микроклинизации может происходить даже в условиях более высокой концентрации в растворе натрия, чем калия.

Наши эксперименты по щелочному метасоматозу гранитов показывают, что существенно натриевый раствор с отношением 0,8М NaF/0,2М KF приводит к возникновению метасоматической колонки, сходной по строению с колонкой 11, образованной в результате воздействия раствора чистого KF, а не с колонкой 1, характерной для натриевого метасоматоза. В тыловых зонах этой колонки присутствует не альбит, а калиевый полевой шпат:

- (1,2) *Кпш* + *Щ. Амф* + *Кв* + *Аб*
- (3) *Кпш* + *Щ. Амф* + *Кв*
- (4) *Кпш* + *Щ. Амф*

Следовательно, подвижность компонентов в условиях воздействия на граниты раствора 0,8М NaF/0,2М KF соответствует ряду подвижности, свойственному метасоматозу под действием раствора 1,0М KF.

В экспериментах с более кислыми растворами — как с раствором чистого KHF₂, так и с раствором, содержащим совместно KHF₂ и NaF в различных пропорциях, в том числе и при значительном преобладании NaF, в тыловых зонах диффузионных метасоматических колонок вместо полевых шпатов образуется эльпасолит, а щелочной амфибол замещается биотитом. Обработка гранитов раствором 1,0М KHF₂ приводит к возникновению следующей метасоматической зональности (колонка 16):

- (1) *Кпш* + *Аб* + *Щ. Амф* + *Кв*
- (2) *Элп* + *Би* + *Кв* + *Флр*
- (3) *Элп* + *Би* + *Флр*

Отличительной особенностью всех опытов с участием KNF₂ в растворе является присутствие в тыловой части экспериментальных колонок флюорита, количество которого иногда достигает 10%. Можно предположить, что причина появления флюорита заключается в инертном поведении кальция. В таком случае при метасоматозе под действием кислых растворов, содержащих гидрофторид калия, имеет место такая последовательность в ряду подвижности: Al, Fe, Ca, Si, Na, K, F, O₂, H₂O.

Проведено сравнение строения колонки натриевого метасоматоза (рис. 18) (в центре рисунка) с колонками, полученными в результате обработки гранитов калий-натриевыми и чисто калиевыми растворами как щелочными (помещены выше колонки Na-метасоматоза), так и кислыми (в нижней части рисунка). Оно отчетливо показывает, насколько определяющую роль играет состав воздействующего раствора в образовании метасоматической колонки того или иного типа.

Сопоставление приведенных выше рядов относительной подвижности компонентов позволяет заключить, что почти во всем диапазоне изменения условий опытов алюминий и железо оставались инертными, а фтор, кислород и вода вели себя как вполне подвижные компоненты. Промежуточное положение между этими двумя группами элементов занимают кремний, кальций, калий и натрий, которые в одних условиях инертные, а в других вполне подвижные. От последовательности расположения элементов этой третьей группы в ряду подвижности зависят тип возникающей зональности, расположение зон и другие особенности строения экспериментальных метасоматических колонок.

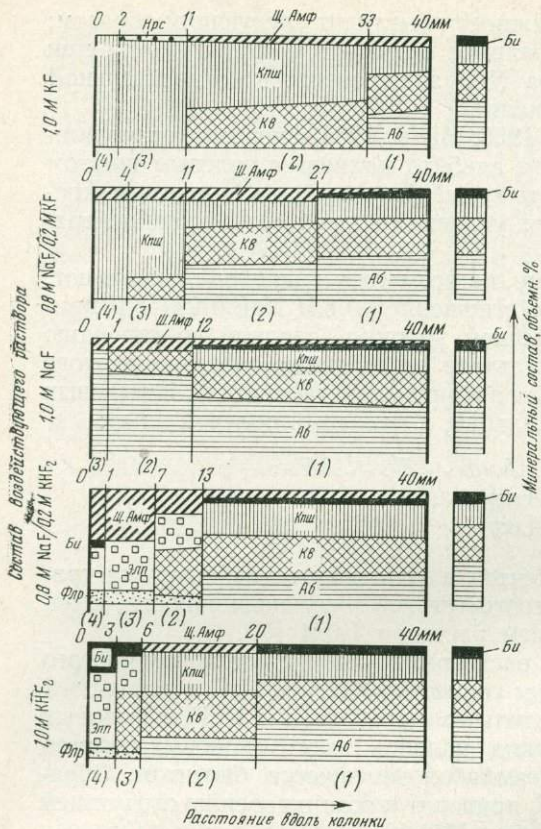


Рис. 18. Зависимость строения экспериментальных колонок щелочного метасоматоза гранитов от состава раствора (пояснения в тексте)

бол. Подобные продукты изменения не характерны для гранитных массивов, а более типичны для метасоматических зон, встречающихся среди собственно щелочных пород, таких как нефелиновые сиениты.

Из прочих закономерностей строения экспериментальных колонок щелочного метасоматоза интересно рассмотреть поведение темноцветных минералов в зависимости от изменения условий опытов. Первичным цветным минералом неизменных гранитов является богатый железом биотит — лепидомелан. При экспериментах он неустойчив, разлагается с образованием щелочного амфибола и калиевого полевого шпата, иногда с небольшим количеством эгирина или магнетита. Развитие тонкоигольчатого агрегата щелочного амфибола по биотиту — наиболее типичный процесс, фиксирующий почти во всех опытах при переходе от исходных гранитов к передовой зоне колонки. Образованный по биотиту амфибол имеет буро-зеленую окраску, положительное удлинение и очень малый угол оптических осей, предположительно он соответствует феррогастингситу или баркевикиту. Однако этот амфибол лишь в одном опыте возникает в передовой зоне, выделяясь в виде самостоятельных индивидов (колонка 12), а во всех остальных случаях он сохраняется только в качестве реликтовых участков в центре кристаллов сине-зеленого амфибола типа рибекита-арфведсонита. Таким образом, обычно невозможно выделить зону, которая отличалась бы развитием буро-зеленого амфибола, поскольку он, не успев образоваться, тут же начинает замещаться сине-зеленым амфиболом, обладающим значительно большей устойчивостью. Можно предполагать, что, с химической точки зрения, этот процесс сопровождается относительным обогащением амфибола

Об относительной подвижности алюминия и железа можно судить только по одному опыту, в котором использовали раствор 1,0 M KF. Полное исчезновение железосодержащих минералов из тыловой зоны колонки при сохранении калиевого полевого шпата свидетельствует о том, что наиболее инертным компонентом в этом случае является алюминий. Из этого, однако, не следует, что и во всех других условиях при щелочном метасоматозе железо более подвижно, чем алюминий; здесь необходимы дополнительные исследования.

Несколько особняком стоит серия опытов с наиболее щелочными растворами, в состав которых входят NaOH, Na₂CO₃, KOH. Передовые зоны таких колонок почти не отличаются от соответствующих зон колонок, образованных в результате воздействия фторидных растворов. Но в тыловых зонах вместо полевых шпатов возникают минералы, богатые щелочами: нефелин (в растворе, содержащем NaOH), канкринит и содалит (в хлоридно-карбонатных растворах) или кальсилит (при обработке раствором KOH). Преобладающим минералом в этих случаях является эгирин, а не щелочной амфи-

железом и вытеснением из его решетки ионов кальция и магния. Существенно железистый рибекит-арфведсонит устойчив в широком диапазоне изменений условий экспериментов, это наиболее обычный минерал средних и тыловых зон большинства колонок, образованных в результате воздействия натриевых и калий-натриевых растворов. Как указывалось выше, в калий-натриевых растворах альбит замещается калиевым полевым шпатом даже при мольном отношении в растворе $\text{Na} : \text{K} = 4 : 1$, в то же время щелочной Na-амфибол при этом остается устойчивым и ассоциирует в тыловых зонах не с альбитом, а с калиевым полевым шпатом или эльпасолитом (в опытах с раствором KHF_2). В чисто калиевых растворах рибекит-арфведсонит отсутствует в тыловой части колонок, но в передовых зонах он устойчив, замещает биотит и сохраняется в средних зонах, где исчезает альбит (колонки 11, 12, 16).

В натриевых растворах для тыловых зон колонок довольно характерно замещение щелочного амфибола щелочным пироксеном — эгирином. По-видимому, это обусловлено главным образом возрастанием в этом направлении химического потенциала натрия. Сопоставление экспериментальных колонок позволяет выявить ряд дополнительных условий, благоприятствующих образованию эгирина вместо рибекита-арфведсонита: 1) повышение температуры, 2) повышение щелочности среды — эгирин возникает даже при воздействии калиевых растворов повышенной щелочности (колонка 13), 3) использование вместо раствора фтористого натрия хлоридно-карбонатных растворов, 4) добавление к раствору NaF кремнезема, 5) увеличение содержания железа в системе — на стенках рабочей камеры автоклава нередко нарастают щеточки кристаллов эгирина, а не щелочного амфибола даже в тех опытах, где в тыловой зоне колонки эгирина нет.

В экспериментах с сильно щелочным раствором 1,0M KOH, а также с кислыми растворами при использовании как чистого KHF_2 , так и раствора, содержащего KHF_2 и NaF в различных пропорциях, в том числе и при существенном преобладании NaF, в тыловых зонах вместо щелочного амфибола всегда образуется биотит. Это кажется странным, потому что в передовых зонах тех же колонок наблюдается прямо противоположное явление — замещение исходного биотита породы щелочным амфиболом (колонки 13, 14, 16). Очевидно, такие растворы агрессивны по отношению к стенкам автоклава и в течение опыта изменяют состав, постепенно обогащаясь железом. По-видимому, в первое время, пока состав раствора близок к исходному, происходит формирование метасоматической колонки обычного типа, сопровождающееся замещением биотита гранита амфиболом. С повышением химического потенциала железа в растворе за счет выщелачивания его из автоклава в тыловой зоне колонки начинается обратный процесс синтеза биотита, при котором источником кремнезема и глинозема является порода, а калия и железа — раствор. В пользу такого предположения свидетельствуют необычно большое для гранитов содержание биотита в зоне и высокая железистость новообразованного биотита, соответствующего по оптическим свойствам анниту.

Колонки, возникающие по рибекитовым гранитам, однотипны с колонками, образованными по биотитовым гранитам, и различаются лишь в деталях. По минеральному составу рибекитовые граниты очень близки к передовой зоне колонок экспериментального щелочного метасоматоза биотитовых гранитов. Поэтому в опытах, где в качестве исходной породы использовались рибекитовые граниты, происходило как бы «надстраивание» тыловой части колонок на уже имеющемся фундаменте передовой зоны (если сравнивать с колонками по биотитовым гранитам). Но в этих колонках наряду со щелочным амфиболом значительно чаще присутствует щелочной пироксен, который при обработке породы раствором NaF в стандартных условиях опытов даже существенно преобладает над амфиболом в тыловой зоне (колонка 9). Подобная особенность, очевидно, объясняется наличием эгирина в неизменной породе, что инициирует его более интенсивное раз-

вите в метасоматических зонах. Из этого следует, что на строение метасоматических колонок может влиять изменение не только химического, но и минерального состава исходной породы, наличие или отсутствие в ней зародышей метасоматических минералов, особенно когда эти минералы устойчивы при новых физико-химических параметрах, заданных условиями эксперимента. Но все же это влияние не является определяющим, и строение экспериментальных колонок, образовавшихся как по биотитовым, так и по рибекитовым гранитам в одинаковых условиях, необычайно сходно. В этом отношении примечательна колонка 22, образованная в результате воздействия раствора $1,0M \text{ KHF}_2$ на рибекитовые граниты. В тыловой зоне этой колонки (как и в колонке 58 по биотитовым гранитам) содержание биотита достигает 30%, хотя в исходной породе его не было.

Подводя итог обсуждению результатов опытов, следует отметить, что экспериментальные метасоматические колонки лишь в известной мере соответствуют теоретической модели. Основные различия обусловлены присутствием реликтовых или метастабильных фаз, которые приходится искусственно отделять и не учитывать при анализе закономерностей строения колонок. Можно полагать, что с уменьшением крупности исходного материала, достижением большей однородности пористости столбика порошка в пробирке, а также с увеличением времени опыта степень приближения экспериментальных колонок к теоретическим должна возрастать. Однако, как показывает проведенный анализ, общая направленность моделируемого метасоматического процесса, основные типы зональных колонок, зависимость их строения от изменения физико-химических условий и прочие закономерности могут быть с достаточной уверенностью выявлены на основании описанных выше простых по методике экспериментов.

Некоторые петрологические приложения

Полученные экспериментальные данные по моделированию щелочного метасоматоза гранитов позволяют объяснить некоторые особенности этого процесса, наблюдаемые в природе. Как отмечалось выше, отобрать отдельные минералы из зон метасоматических колонок для химического анализа не удалось, однако на основании измерений оптических констант их можно сопоставить с минералами, встречающимися в природе. Используя данные химических анализов природных минералов (Зырянов, 1969), можно рассмотреть процесс щелочного метасоматоза гранитов, смоделированный в проведенных экспериментах, в зависимости от изменения химических потенциалов щелочей. Потенциальная диаграмма, построенная для трех инертных компонентов, не позволяет проследить непосредственно все реакции, протекающие при формировании метасоматической колонки, так как по направлению к тыловым зонам число инертных компонентов все время уменьшается при переходе их во вполне подвижное состояние. Однако провести общий обзор процесса щелочного метасоматоза и сопоставить экспериментальные результаты с природными данными очень удобно с помощью мультисистемы.

Возьмем ассоциацию из шести главных породообразующих минералов: микроклина, альбита, кварца, биотита, рибекита и эгирина, встречающихся в экспериментальных колонках. При вполне подвижном поведении натрия и калия и постоянных $T = 500^\circ \text{C}$, $P = 1000 \text{ атм}$ и виртуальных инертных компонентах — кремнии, алюминии и суммарном двух- и трехвалентном железе, согласно правилу фаз Гиббса — Коржинского, число взаимно независимых параметров будет равно:

$$n = K_{\text{ин}} + 2 - \Phi = 3 + 2 - 6 = -1.$$

Диаграмма химических потенциалов щелочей при этом условии будет изображена мультисистемой, состоящей из шести невариантных пучков (рис. 19). На ней выделяются поля устойчивости микроклина, альбита и

и только потом, при более интенсивной проработке, в тыловых зонах колонки щелочной амфибол, в освою очередь, исчезает. Колонки, образованные в результате использования разных растворов, имеют различное строение. Однако сравнимая между собой их передовые зоны, можно видеть, что все они одинаковые, состоят из кварца, альбита, калиевого полевого шпата и щелочного амфибола, т. е. отвечают составу рибекитового гранита.

Сопоставляя результаты экспериментов с природными данными, можно параллелизовать широкие поля развития рибекитовых гранитов с передовыми зонами экспериментальных колонок, а узко локализованные тела калишпатовых, альбитовых, рибекит-альбитовых, эгирин-альбитовых, рибекит-кварц-альбитовых, рибекит-кварц-калишпатовых и других метасоматитов, приуроченных к зонам трещин, — с тыловыми зонами колонок.

Строение тыловых зон колонок сильно зависит от состава исходного раствора. Как было показано, воздействие карбонатных и хлоридных растворов щелочей, а также гидроокисей натрия и калия приводит к появлению в тыловой части колонок таких минералов, как канкринит, содалит, нефелин, кальсилит, не свойственных метасоматитам гранитоидных массивов. На основании этого можно заключить, что подобные гидротермальные растворы не участвуют в процессе щелочного метасоматоза гранитов. В то же время минеральные парагенезисы апогранитных метасоматитов хорошо сопоставимы с парагенезисами зон экспериментальных колонок, образованных в результате воздействия фторидных растворов натрия и калия. Передовые зоны этих колонок отвечают по составу рибекитовому граниту независимо от количественного соотношения натрия и калия в исходном растворе. Строение же тыловой части колонок, при прочих равных условиях, всецело определяется величиной этого отношения. Причем для образования колонки калишпатизации при $T = 500^\circ \text{C}$ и $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ вполне достаточно, если мольная доля калия в растворе составляет всего 0,2, тогда как для альбитизации необходимы существенно натриевые растворы. В зависимости от величины отношения $M \text{ NaF/MKF}$ тыловые зоны колонок щелочного метасоматоза биотитовых гранитов могут иметь рибекит-альбитовый или рибекит-калишпатовый или даже чисто калишпатовый состав. Такого рода метасоматиты типичны для массивов щелочных гранитов. В природных условиях нередко наряду с рибекитом или вместо него присутствует эгирин. Как отмечалось выше, анализ экспериментальных колонок показывает, что появлению эгирина способствует ряд факторов: повышение химического потенциала натрия, кислорода или железа, увеличение щелочности среды, обогащение раствора кремнеземом, возрастание температуры. Совпадение экспериментальных данных с наблюдаемыми в природе парагенезисами (Беус и др., 1962; Минеев, 1968, Зырянов, 1969) позволяет считать, что наиболее вероятными агентами, вызывающими метасоматическое изменение гранитов, являются умереннощелочные растворы фторидов натрия и калия, а температура $500\text{--}600^\circ \text{C}$ и давление 1000 кг/см^2 могут служить подходящими условиями для протекания этого процесса.

Рассмотренный механизм преобразования биотитовых гранитов, конечно, не объясняет всех случаев формирования щелочных гранитов, отличающихся, как известно, большим разнообразием типов. Он относится только к типу рибекит-альбитовых апогранитов (Беус и др., 1962). Кроме того, и рибекитовые граниты не всегда имеют метасоматическое происхождение, а могут быть нормальными магматическими образованиями. Одним из наиболее серьезных доводов в пользу метасоматической природы конкретного массива щелочных гранитов должно служить проявление в его пределах метасоматической зональности, заключающейся в закономерной смене полиминеральных парагенезисов внешних зон колонок более простыми двух-трех минеральными ассоциациями внутренних зон и даже мономинеральными метасоматическими породами. Исследования закономерности строения экспериментальных метасоматических колонок могут оказать определенную помощь в этом отношении.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров Н. В.* Натровый метасоматоз в Криворожье.— В кн. «Геохимия щелочного метасоматоза». Изд-во АН СССР, 1963.
- Баррер Р., Уайт Е.* Гидротермальная химия силикатов.— В кн. «Физическая химия силикатов». ИЛ, 1956.
- Барсуков В. Л., Клинцова А. П.* Экспериментальное моделирование постмагматических процессов изменения гранитов.— Геохимия, 1969, № 4.
- Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д.* Альбитизированные и грейзенизированные границы (апограниты). Изд-во АН СССР, 1962.
- Виар Ж.* Механизм поведения воды в условиях повышенных температур и давлений при образовании и превращении силикатов.— В кн. «Химия земной коры». Т. II. Изд-во «Наука», 1964.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Гамильтон Д. Л., Мак-Кензи В. С.* Твердый раствор нефелина в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$.— В кн. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд-во АН СССР, 1963.
- Говоров И. Н., Филиппова Т. Г., Ефимова М. И.* Химизм и температура минералообразующих растворов редкометалльных месторождений Дальнего Востока, связанных с гранитными интрузиями.— В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Т. I. Изд-во «Наука», 1968.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 2. Изд-во «Мир», 1965.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И.* Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями.— В кн. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов». Изд-во «Недра», 1965.
- Зарайский Г. П.* Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 6.
- Зырянов В. Н.* Петрология метасоматически измененных гранитоидов и щелочных пород Чингизской зоны. Изд-во «Наука», 1969.
- Иванов И. П.* Опыт экспериментального моделирования альбитизации слюдяных сланцев в гидротермальных условиях.— Бюлл. НТИ, 1961, № 2.
- Иванов И. П.* О природе альбитизирующих растворов.— В кн. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Иванов И. П.* Эксперименты по гидротермальному метаморфизму слюдяных сланцев в динамических условиях.— В кн. «Труды VI Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1962.
- Коржинский Д. С.* Метасоматическая зональность при околотрещинном метасоматозе и жилы.— Записки Всес. мин. об-ва, 1946, 75, вып. 4.
- Коржинский Д. С.* Инфильтрационная метасоматическая зональность и образование жил.— Изв. АН СССР, серия геол., 1951, № 6.
- Коржинский Д. С.* Вывод уравнения простой диффузионной метасоматической зональности.— Докл. АН СССР, 1952, 84, № 4.
- Коржинский Д. С.* Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и направленность реакций при постмагматических процессах.— Геохимия, 1956, № 7.
- Коржинский Д. С.* Гидротермальная кислотнo-щелочная дифференциация.— Докл. АН СССР, 1958, 122, № 2.
- Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. Изд-во «Наука», 1969.
- Ларсен Е., Бергман Г.* Определение прозрачных минералов под микроскопом. ОНТИ, 1937.
- Минеев Д. А.* Геохимия апогранитов и редкометалльных метасоматитов Северо-Западного Тарбагатая. Изд-во «Наука», 1968.
- Михеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Перчук Л. Л.* Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов в системе эгирин — геденбергит — диопсид.— Докл. АН СССР, 1962, 147, № 6.
- Попов А. А.* К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях.— В кн. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во «Наука», 1962.
- Шейнман Ю. М., Апелцин Ф. Р., Нечаева Е. А.* Щелочные интрузии, их размещение и связанная с ними минерализация.— Труды ВИМС, серия «Геология месторождений редких элементов», 1961, вып. 12—13.
- Adams J. V.* Differential solution of plagioclase in supercritical water.— Amer. Mineralogist, 1968, 53, № 9—10.
- Bannister F. A., Hey M. H.* A chemical, optical and X-ray study of nepheline and kaliophilite.— Mineral. Mag., 1931, 22, 569.
- Bowen N. L., Tuttle O. F.* The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8$.— J. Geol., 1950, 58, 489—611.
- Eugster H. P.* Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures.— J. Chem. Phys., 1957, 26, 1760.
- Folk R. L.* Note on the significance of «turbit» feldspars.— Amer. Mineralogist, 1955, 40, 356.
- Goldsmith J. R., Laves F.* Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, 100—118.
- Kempe D. R. C.* The cell parameters of the arvedsonite-eckermanite series, with observations on the MgO and total iron con-

- tent of amphiboles.— *Mineral. Mag.*, 1969, 37, 287.
- Morey G. W., *Chem. W. I.* The action of a hot water on some feldspars.— *Amer. Mineralogist*, 1955, 40, № 11—12.
- Orville P. M. Feldspar investigations.— *Annual Rept. Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington*, Year Book 57, 1958.
- Orville P. M. Alkali exchange between vapour and feldspar phase.— *Amer. J. Sci.*, 1963, 261, 201—237.
- Wyart J., Sabatier G. Transformations mutuelles des feldspaths alcalines. Reproductions du microcline et de l'albite.— *Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr.*, 1956, 79.

Ю. В. АЛЕХИН

ГИДРОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ФИЛЬТРАЦИИ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Представления о фильтрационном эффекте как явлении раздельного перемещения компонентов вследствие дифференциации потоков гидротермальных растворов, фильтрующихся через пористые среды, выдвинуты Д. С. Коржинским (1942, 1947) и Маккеем (Maskey, 1946). Эти представления, первоначально привлекавшие для объяснения закономерностей кислотно-основной эволюции условий гидротермального минералообразования, нашли экспериментальное подтверждение в работах ряда исследователей.

Первые экспериментальные работы, установившие явления дифференциации состава растворов электролитов, выполнены Б. Эршлером (1934), Мак-Бейном (McBain, 1931), Геккером (Hacker, 1941), на органических мембранах и предшествуют представлениям, позднее развитым для неорганических природных систем Д. С. Коржинским и Маккеем. Фильтрационный эффект при просачивании растворов электролитов через неорганические фильтры был обнаружен Л. Н. Овчинниковым и В. Г. Максенковым (1949) и изучался рядом исследователей (Овчинников, Шур, 1953, 1956; Чернорук, Ромашева, 1955).

Изучение фильтрационного эффекта в гидротермальных условиях при температурах 20—360° С и давлениях 280—500 атм проводилось А. М. Масаловичем (1968).

Очень подробно рассмотрены закономерности фильтрационного эффекта в насыпных кварцевых фильтрах в лаборатории экспериментального метасоматоза ИГЕМ АН СССР (Жариков, и др., 1962; 1963; Жариков, Максимова, 1966; Жариков, 1967), где позднее были выполнены и наши исследования на плотных фильтрах, представляющих собой срезы горных пород (Жариков, Алехин, 1968).

Концепция кислотно-основного фильтрационного эффекта неоднократно обсуждалась в литературе и подвергалась критике в части как теоретических представлений, так и истолкования экспериментальных результатов (Жариков и др., 1963; Жариков, 1965; Чернобережский, 1963; Смирнов, 1963). Первоначально ограниченная проницаемость тонкопористых фильтров и мембран трактовалась исследователями как ситовый эффект (Эршлер, 1934; McBain, 1931; Hacker, 1941; Овчинников, Максенов, 1949; Овчинников, Шур, 1953, 1956; Коржинский 1969), т. е. по существу проводилась аналогия с осмотическими явлениями, представления о которых переносились на случай фильтрации. Позднее большинство исследователей стали связывать дифференциальную подвижность компонентов в фильтрующемся потоке с электрокинетическими процессами (Дерягин и др., 1947; Жариков и др., 1963; Шур, Овчинников, 1964; McKelvey et al., 1957), но возможная роль ситовых явлений, особенно для ультрамикropористых образцов, не отрицалась.

Попытки свести наблюдаемые эффекты к процессам сорбционного ионнообменного или химического взаимодействия достаточно распространены (см., например, Чернобережский, 1963; Смирнов, 1963; Голубев, Гарибьянц, 1968), однако необходимо отметить, что все исследователи, изучавшие эти процессы экспериментально, не сомневались в иной их природе. Целый ряд особенностей, а точнее, комплекс взаимосвязанных явлений, не может быть объяснен с позиций взаимодействия фильтрующихся растворов с пористой минеральной средой на уровне химических реакций или сорбционнообменных явлений. Эти вопросы хорошо разработаны в ряде работ (Жариков и др., 1963; Жариков, Максакова, 1966), и мы их касаться не будем.

Подчеркнем лишь следующие особенности, наиболее ярко проявившиеся в опытах (Жариков, Алехин, 1968) на плотных фильтрах: 1) поровый раствор имеет концентрацию, обычно в несколько раз превышающую концентрацию исходного раствора, что устанавливается после его выдавливания; 2) концентрация катиона в пробах после фильтра на протяжении недель и месяцев после сорбционного насыщения остается на 5—10% ниже исходной концентрации, поднимаясь выше исходной лишь при продавливании последних порций раствора, и резко возрастает при отжимании раствора из пор; 3) концентрация аниона (в наших опытах хлора) в пробах после фильтра обычно близка к исходной, но в умереннокислых растворах (рН 2,5—4,5) несколько превышает ее (3—5%); 4) ряд явлений начального нестационарного периода фильтрации противоречит представлению об их исключительно сорбционном характере: во-первых, концентрация аниона на 30—50% превышает исходную, что по расчетам не удается объяснить сорбцией растворителя, во-вторых, все подсчеты дефицита катиона после фильтра указывают на то, что образец поглощает значительно больше, чем можно ожидать, учитывая сорбционную емкость в статических условиях; 5) возрастание концентрации растворенного электролита до фильтра к концу опыта (начальный объем 500 мл) достигает 15—20% при исходной концентрации 0,001—0,002 моль/л; 6) во всех опытах с разбавленными растворами скорость фильтрации во времени экспоненциально убывает параллельно возрастанию концентрации порового раствора. Наблюдаемые особенности свидетельствуют о существовании дифференциации раствора, выражающейся, с одной стороны, в разной подвижности отдельных компонентов, а с другой — в значительном концентрировании порового раствора. Большая подвижность анионов и протона вызывает кислотно-основную дифференциацию.

Анализ собственного экспериментального материала, большого количества опытов, выполненных в ИГЕМ АН СССР Э. М. Максаковой, а также данных других исследователей привел нас к выводу, что комплекс наблюдаемых явлений не находит непротиворечивого объяснения и согласования в рамках существующих представлений. Это относится как к рядам относительной подвижности ионов (Жариков, 1965, 1967), так и к другим закономерностям. Накопленный материал требовал рассмотрения с более общих термодинамических позиций, так как стала очевидна комплексность, сложность явлений фильтрации, представляющих тесное переплетение и взаимодействие гидродинамических, электрохимических и электрокинетических в своей основе процессов. С другой стороны, анализ закономерностей таких процессов в растворах электролитов, фильтрующихся через пористые среды, показал, что общим для них является преодоление сил внутреннего трения жидкости, вязкости. Большая величина поверхности раздела фаз раствор — твердое позволяет рассматривать фильтрацию как взаимное перемещение фаз в своеобразных обратных аналогах коллоидных систем, где роль дисперсной фазы выполняет раствор. Значительное увеличение концентрации растворов при фильтрации и их дифференциация указывает на то, что равновесие поровый раствор — свободный раствор характеризуется рядом термодинамических особенностей и что, возможно, искать их причину надо в перемещении фаз раствор — твердое, т. е. в гидродинамике.

Термодинамика процессов вязкого течения

Современные представления о вязком течении жидкостей рассмотрены в любом достаточно полном курсе гидродинамики (Кочин и др., 1948; Лойцянский, 1950; Левич, 1959; Ландау, Лифшиц, 1944). Однако мы подробно остановимся на некоторых положениях классической гидродинамики потому, что вводимые нами представления об особенностях вязкого течения многокомпонентных жидкостей были бы некорректны без анализа их связи с классическими положениями. Основная цель, которую мы преследуем, обосновать попытку такой термодинамической формализации при описании процессов вязкого течения, которая позволила бы связать явления раздельного перемещения компонентов в вязком потоке с величинами химической работы, совершаемой при этом отдельными компонентами.

Опыты с окрашенными жидкостями достаточной вязкости позволяют легко установить, что распределение скоростей движения отдельных слоев жидкости в цилиндрическом капилляре имеет параболическую форму

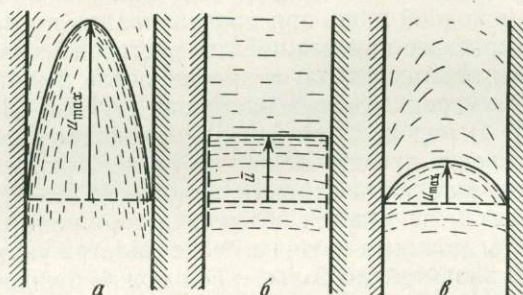


Рис. 1. Характер распределения скоростей сдвига в вязких потоках (пояснения в тексте)

(рис. 1, а). Непосредственно у стенок капилляра скорость течения жидкости минимальна, а по оси трубок — максимальна. По-видимому, это явление можно связать со свойствами поверхности раздела фаз жидкость — твердое. Можно представить, что поверхность твердой фазы создает какое-то сопротивление движению жидкости или даже прочно удерживает пограничный слой жидкости. В теории ньютоновских жидкостей принимается, что скорость слоя жидкости, непосредственно прилегающего к стенке, равна нулю, однако это справедливо далеко не всегда.

Если бы между молекулами жидкости отсутствовало взаимодействие т. е. отсутствовали силы межмолекулярного сцепления, то можно было бы ожидать, что тормозиться будет лишь слой, непосредственно прилегающий к стенке, и распределение скоростей будет аналогично изображенному на рис. 1, б. Однако в реальном случае скорость постепенно и лишь в центре сечения достигает максимального значения. Таким образом, пограничные слои жидкости не только удерживаются сами, но и тормозят движение более внутренних слоев, удаленных от поверхности раздела жидкость — твердое. По-видимому, следует отнести это торможение за счет сил, характеризующих саму жидкость.

Уже это простейшее рассуждение позволяет нам предполагать, что растворение любого электролита будет действовать на движение раствора двояко, меняя характер и величину сил взаимодействия фаз раствор — твердое и изменяя вязкость раствора.

Предположим, что при движении жидкость разбивается на ряд тончайших слоев, скользящих относительно друг друга с некоторой скоростью u . Скольжение по поверхностям слоев будет сопровождаться трением. Примем, что существует сила, которая целиком обуславливает уменьшение скорости относительного перемещения слоев жидкости в результате трения, и назовем ее силой внутреннего трения или силой вязкого трения.

Распределение скоростей движения слоев жидкости в поперечном сечении потока можно описать градиентом скорости через поперечное сечение $\Delta u/\Delta l$, где l — расстояние от стенки. Под действием одной и той же приложенной силы или, точнее, под действием одинакового давления, различные жидкости будут не только двигаться с разной средней скоростью u , но и сама величина производной du/dl будет меняться по-разному.

В вязких жидкостях,двигающихся относительно более медленно, большие силы трения, между слоями приводят к тому, что разница в скоростях у слоев, отдаленных от стенок и прилегающих к ним, невелика, т. е. скорость u меняется в узких пределах и величина du/dl мала (см. рис. 1, в). Легкоподвижные жидкости (вода, спирты и т. д.) при той же величине приложенного давления приобретут не только большую скорость, но и сам характер распределения скоростей в поперечном сечении будет иной, так как скорость будет меняться в значительно более широких пределах (см. рис. 1, а). Таким образом, величина производной du/dl при одинаковом приложенном давлении для данной точки поперечного сечения потока характеризует величину внутреннего трения жидкости: при больших значениях du/dl трение, т. е. взаимодействие между слоями, меньше, при малых значениях du/dl силы вязкого трения велики. Коэффициент вязкого трения η (коэффициент вязкости), как величина, определяющая это свойство жидкостей, обычно вводится посредством уравнения

$$F_{\text{тр}} = \eta \cdot S \frac{\Delta u}{\Delta l}.$$

Коэффициент вязкости η имеет размерность силы, приходящейся на единицу площади сдвига и приводящей к движению с градиентом скорости, поперечным по отношению к направлению вектора скорости. Вязкость обычно измеряется в пуазах:

$$1 \text{ пз} = \frac{\text{дин}}{\text{см}^2} : \frac{\text{см/сек}}{\text{см}} = \frac{\text{дин} \cdot \text{сек}}{\text{см}^2}.$$

Таким образом, вязкость 1 пз можно определить как силу 1 дин, которую необходимо приложить к сечению жидкости 1 см², перпендикулярному к вектору приложенной силы, чтобы вызвать перемещение этого сечения со скоростью 1 см/сек по отношению к слою жидкости, отстоящему от рассматриваемого на 1 см. Надо оговориться, что само движение происходит под действием внешней силы (например, приложенного давления), а вязкость является силой, порождающей торможение и тангенциальный к направлению приложенной силы градиент скорости движения отдельных слоев жидкости.

С другой стороны, очевидно, что вязкость как сила, приходящаяся на единицу площади, может быть также уподоблена давлению:

$$\eta = \frac{P_{\text{тр}}}{\text{grad } u},$$

однако действие этого давления тангенциально по отношению к давлению, вызывающему движение жидкости.

Рассмотрим процесс фильтрации жидкости через капилляр правильной цилиндрической формы. Различные скорости движения отдельных слоев жидкости приведут к тому, что к некоторому моменту времени t элементарные слои одинакового объема, отстоявшие на разные расстояния от поверхности, будут представлены на выходе из капилляра различными объемными долями. По-видимому, идеальное распределение этих объемных долей должно быть полностью аналогично аппроксимированному распределению скоростей $\Delta u/\Delta l$. Однако будем наблюдать к этому моменту некоторый объем жидкости V , в котором истинное распределение объемных долей разных элементарных слоев жидкости будет иное в силу неравенства

$$\frac{du}{dt} \neq \frac{\Delta u}{\Delta l}.$$

Отметим, что уже в этом случае, т. е. для однокомпонентной жидкости, силы вязкого трения находятся в прямой зависимости от скорости относительного перемещения элементарных слоев и объемов. Заметим, что разная подвижность ионов при диффузии или при электрохимических процессах также свидетельствует о различиях в величине силы вязкого трения для отдельных ионов.

Решение задачи о связи объема раствора \bar{V} с величиной вязкости, т. е. с величиной поперечного градиента скорости, сводится к замене объема, образованного фигурой, основание которой представляет поперечное сечение капилляра, а боковая поверхность — поверхность вращения кривой du/dr (r — радиус капилляра) вокруг оси капилляра, на объем такого цилиндра, основание которого есть поперечное сечение капилляра, а высота равна некоторому \bar{u} , так что $\bar{V} = \pi \cdot r^2 \bar{u}$ (см. рис. 1, а, б).

Классическая работа Пуазейля, посвященная экспериментальному изучению закономерностей движения жидкости (воды) в капиллярах, привела к установлению уравнения, лежащего в основе теории ламинарного течения жидкостей, в основании современной гидродинамики (Воларович, 1947).

Пуазейлем уравнение для капилляров дано в форме

$$\bar{V}_t = K' \frac{\Delta P \cdot r^4}{l}; \quad (1a)$$

оно не содержит коэффициента вязкости η , Пуазейль слово «вязкость» не применял. Уравнение Пуазейля в современной записи:

$$V_t = \frac{\pi r^4 \cdot \Delta P}{8 \eta l}, \quad (1)$$

где \bar{V}_t — объемный расход (в $см^3/сек$), r — радиус (в $см$), Δp — разность давлений между концами капилляра (в $дин/см^2$) длиной l (в $см$), η — вязкость в ($пз$).

Стокс (Stokes, 1842, 1842—1843) теоретически показал, что в трубе круглого сечения должно иметь место параболическое распределение скоростей, и даже предполагается, что он впервые вывел уравнение (1), о чем есть упоминание в его работе. Вывод им никогда не приводился, возможно, из-за того, что опубликованные тогда результаты опытов Дюбуа, Боссю и др. противоречили (из-за турбулентности потоков) позднее появившемуся уравнению Пуазейля. Величину вязкости η в уравнение (1) ввел, по-видимому, Видеман (Wiedemann, 1856) при теоретическом выводе закона Пуазейля. Достаточно строгое определение коэффициента вязкости η , приводимое, например, British Engineering Standards Association (1929), впервые дано Максвеллом.

Однако надо подчеркнуть, что представления о силах и сущности вязкости впервые даны И. Ньютоном в его второй книге «Принципов» (I. Newton, Principia, Lib. II, Sect. IX), посвященной экспериментам и анализу закономерностей движения твердых тел в жидкости. Им подчеркивалось, что «сопротивление, которое возникает вследствие недостаточной скользкости жидкости, при прочих равных условиях пропорционально скорости, с которой слои жидкости отделяются друг от друга», т. е. приходим к формулировке $F' = \eta \cdot \frac{du}{dt}$. Это положение И. Ньютона было позднее строго доказано Кулоном.

Представления И. Ньютона о вязкости и уравнения гидродинамики идеальной жидкости, данные Д. Бернулли, позволили Навье, Пуассону и Стоксу (Stokes, 1842, 1843) вывести общие уравнения гидродинамики вязкой жидкости, носящие название уравнений Навье — Стокса, например,

$$\rho \cdot \frac{du}{dt} = - \text{grad } P + \eta \cdot \Delta u + f. \quad (2)$$

Это уравнение в левой части содержит произведение массы единицы объема (так как ρ — плотность) жидкости на его ускорение. Силы, действующие на этот объем жидкости, таковы: $\text{grad } P$ — объемная сила (взятая с обратным знаком), если давление изменяется от точки к точке; f — внешние объемные силы, действующие на данный объем, например сила тяжести; $\eta \cdot \Delta u$ учитывает действие вязких сил. Уравнение (2) записано в векторном виде, так что Δ представляет оператор Лапласа. Заметим, что значение давления в жидкости определено лишь с точностью до произвольной постоянной ($-\text{grad } P$).

Можно вывести соотношения, аналогичные уравнению Пуазейля, задавая различную форму поперечных сечений капилляров, но сохраняя неизменной площадь поперечного сечения. Нетрудно будет убедиться, что при одинаковой скорости фильтрации величина падения давления, т. е. и сила вязкого сопротивления, зависит от формы поперечного сечения. Таким образом, конфигурация порового пространства будет существенно влиять на величину вязкого трения и, по-видимому, также на величину работы против этих сил.

Для перехода к более сложным формам поперечного сечения вместо геометрически строгого понятия длины поперечного сечения или радиуса r часто вводится понятие гидравлического радиуса ε , который определяется как отношение объема проводника к его поверхности: $\varepsilon = V/S_n$.

Тогда формула Пуазейля в обобщенном виде для любых сечений запишется

$$Q = \frac{\varepsilon^2}{C_0} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l}, \quad (3)$$

где $Q = \bar{u} = \bar{V}_i/S$, т. е. линейная скорость представляет объемный расход на единицу площади сечения капилляра, а C_0 — параметр, отражающий геометрию порового пространства.

Величина C_0 для разных форм поперечных сечений принимает различные значения (Сагман, 1956):

Форма поперечных сечений		C_0
Круг		2,00
Эллипс	Прямоугольник	
$a=2b$	$a = 2b$	1,94
$a=10b$	$a = 10b$	2,65
Квадрат	Трещина с параллельными краями	3,00
	Равносторонний треугольник . .	1,67

Очевидно, что общий случай фильтрации через образец пористой породы значительно сложнее, и даже знание эффективной пористости и удельной поверхности не позволяет расчетным путем связать объемный расход, т. е. скорость фильтрации, с градиентом давления. Эта проблема является общей для гидродинамики. Так, В. Г. Левич (1959) пишет: «С математической точки зрения, решение системы уравнений гидромеханики, являющихся нелинейными дифференциальными уравнениями с частными производными, представляет значительные трудности. Поэтому общее решение их удается получить только в исключительных случаях. Такие уравнения, как правило, стремятся упростить, после чего отыскивают приближенные решения упрощенной системы».

Попытки решения задач, связанных с проблемами гидрогеологии, нефтяного дела и т. п., с помощью уравнений Навье — Стокса сталкиваются с непреодолимыми препятствиями. Обычно, чтобы избежать сложного интегрирования по объему и поверхности пористой среды, а также учесть неизвестные факторы, влияющие на фильтрацию, вводится представление об удельной проницаемости пористой среды K . Уравнение Дарси, аналогичное

уравнению Пуазейля, записывается следующим образом:

$$\bar{u} = \frac{\bar{V}_l}{S} = \frac{K}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l}, \quad (4)$$

где \bar{u} — средняя линейная скорость, S — поперечное сечение пористого проводника, через которое совершается фильтрация, K — константа Дарси (проницаемость).

Удельная проницаемость K имеет размерность L^2 , и в системе CGS единицей проницаемости является 1 см^2 . Это очень большая проницаемость и на практике чаще используются единицы дарси и производные от них: $1 \text{ д} = 1,013 \times 10^{-8} \text{ см}^2$; по определению 1 д — это проницаемость такого материала, в котором через куб с длиной ребра 1 см при градиенте давления 1 ат/см и вязкости жидкости 1 спз поддерживается расход жидкости $1 \text{ см}^3/\text{сек}$. Проницаемость, вводимая таким образом, очевидно, является эмпирической константой и учитывает все эффекты, сопровождающие фильтрацию от вязкого трения и тепловых потерь до работы против других сил. В микрогетерогенной системе порода — поровый раствор проницаемость служит характеристикой, отражающей гидродинамические свойства обеих фаз и особенности взаимодействия при их относительном перемещении. Как мы покажем, использование этой характеристики удобно при описании процессов фильтрации. Проницаемость большинства магматических, метаморфических и осадочных пород, как правило, колеблется в интервале $10^{-2} — 10^{-6} \text{ мд}$ (Пэк, 1968),

Общий случай фильтрации жидкости представляет перенос тепла и массы с конечной скоростью и не может быть исследован с помощью равновесной термодинамики. Но это не мешает выразить условия равновесия в системах с градиентами некоторых интенсивных параметров (давления, гравитационного потенциала) для предельного случая, когда фильтрация прекратилась.

В опытах мы всегда наблюдали тенденцию к уменьшению скорости фильтрации, и, по-видимому, предельным случаем будет ее прекращение. С другой стороны, имеются основания чтобы связывать это явление с изменением концентрации в поровом растворе.

Нами рассматривается такое предельное состояние, когда фильтрация прекратилась, но сохранился градиент давления в системе. Условие прекращения фильтрации в любой макроточке потока при сохранении концентрационных градиентов химических потенциалов компонентов и давления означает, что для всех i компонентов выполняется равенство противоположно направленных материальных потоков (диффузионного и «фильтрационного») в пределах рассматриваемой системы, т. е.

$$\sum_i J_i^{\text{диф}} = - \sum_i J_i^{\text{фил}}.$$

Данный случай отличается от общего случая стационарных процессов тем, что если система может считаться равновесной, то в ней

$$(dU)_{S=\text{const}} = 0 \quad \text{или} \quad (dS)_{U=\text{const}} = 0.$$

Эти условия как наиболее общее выражение закона сохранения энергии являются достаточными для того, чтобы система была равновесной.

При таком подходе жидкость, заключенная в поровом пространстве, рассматривается как своеобразная осмотическая система, проницаемая (но ограничена) для всех компонентов, что и ведет к возникновению градиентов интенсивных параметров в растворе. Теоретически возможность таких осмотических равновесий, когда диафрагма частично проницаема для всех компонентов, еще в 1897 г. рассматривалась Д. В. Гиббсом (1950, стр. 129).

Тогда для произвольного сечения равновесной колонны порового раствора, представляющего часть системы Δ , будет справедливо также:

$$d(\Delta U) = T \cdot d(\Delta S) - P \cdot d(\Delta V) + \sum_i \mu_i \cdot d(\Delta n_i) = 0. \quad (5)$$

Из общих условий равновесия $dU = 0$, $dS = 0$ очевидно, что и в любом сечении

$$P \cdot d(\Delta V) = \sum_i \mu_i \cdot d(\Delta n_i), \quad (6)$$

а для двух произвольных сечений

$$\Delta P \cdot d(\Delta V) = \sum_i (\Delta \mu_i)_{T,P} \cdot d(\Delta n_i). \quad (6a)$$

Это будет справедливо для всех равновесных изотермических систем, в которых фаза большей притяженности гомогенна, но не однородна и отсутствуют (или не учитываются) внешние потенциальные поля.

Системы, в которых при равновесии значения некоторых интенсивных параметров зависят от координаты, достаточно распространены. Состояние равновесия в таких непрерывных системах называют обычно стационарным состоянием нулевого порядка. Гиббсом этот случай рассмотрен для осмотических систем и для распределения в гравитационном поле (с учетом поверхностных явлений). Для общего случая внешних стационарных полей такой подход развит Ван-дер-Ваальсом в 1912 г.

Полный дифференциал внутренней энергии можно представить уравнением

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + d \sum_i n_i \cdot \mu_i. \quad (7)$$

Так как внутренняя энергия является изохорно-изоэнтروпийным потенциалом, то

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i.$$

Тогда

$$- SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (8)$$

Последнее уравнение известно под названием уравнения Гиббса — Дюгема. Оно удобно тем, что позволяет при постоянной температуре однозначно связать концентрационные изменения химических потенциалов компонентов с изменением давления для любого сечения колонны порового раствора, пришедшей в состояние равновесия.

Тогда для произвольной малой части системы Δ имеем уравнение, очевидно, симметричное уравнению (6):

$$\Delta V dP - \sum_i \Delta n_i d\mu_i = 0, \quad (9)$$

и условие равновесия для i -го компонента запишется:

$$\text{grad } \mu_i = \bar{V}_i \cdot \text{grad } P + (\text{grad } \mu_i)_{T,P} = 0, \quad (10)$$

где \bar{V}_i — парциальный мольный объем, а $(\text{grad } \mu_i)_{T,P}$ указывает на возникновение градиента при постоянных температуре и давлении, т. е. отражает изменение μ_i в связи с изменением состава от сечения к сечению.

Замедление фильтрации и установление концентрационных градиентов химических потенциалов с общих позиций вполне объяснимо как стремление системы к равновесию в новых условиях и отвечает принципу симметрии потоков Онзагера — Казимира.

Известно, что некоторые эффекты, сопровождающие фильтрацию (возникновение концентрационных градиентов химических потенциалов и потенциала протекания), связаны с реакцией системы на внешнее воздействие, т. е. характеризуют внутреннюю силу. В то же время градиент давления или градиент гравитационного потенциала представляют силы, вызывающие сам процесс фильтрации.

Однако движение фильтрующейся жидкости с постоянной скоростью или прекращение фильтрации означает равенство приложенных сил и сил, характеризующих реакцию системы.

Часто рационально не раскрывать работу фильтрующегося в поле градиента давления ΔP элемента ΔV через работу механических сил $\Delta V \cdot \Delta P$ (см. уравнения (6) и (6а)). Удобнее представить эту работу с позиции процессов, происходящих в самой системе. Так, в общем случае известно, что фильтрация в поле градиента давления сопровождается работой против внутреннего трения и электрохимическим переносом. Введя представления о работе против сил вязкости, можно записать

$$\Delta A_{\eta} = -\Delta A_{\text{мех}} - \Delta A'_{\eta} + \sum_i \Delta \mu_i \cdot \Delta n_i + \sum_i |z_i| \cdot F \cdot \Delta \psi \cdot \Delta n_i, \quad (11)$$

где $\Delta A'_{\eta}$ — приращение механической работы, связанное с работой вязкого сдвига, а второй и третий члены описывают приращение работы химических и электрических сил при движении вязкого потока. Этим приемом выражаем работу сил, вызывающих фильтрацию, с помощью сил, преодоление которых и ведет к энергетическим тратам среды в данной системе.

Тогда общее выражение для дифференциала изобарного потенциала в таких системах запишется:

$$dZ \leq -SdT + \sum_i \mu_i dn_i - dA_{\eta}, \quad (12)$$

где первый и второй члены в правой части уравнения характеризуют возможность тепло-массообмена со средой. Здесь знак равенства относится к рассмотренному выше предельному случаю, когда система равновесна. Если $dT = 0$, $dZ = 0$, то условием равновесия между двумя произвольными сечениями будет (см. уравнение (11)):

$$\Delta A_{\eta} - \sum_i (\Delta \mu_i)_{T, P, \psi} \cdot \Delta n_i = 0. \quad (13)$$

Последнее условие будет справедливо для всех систем, где прекратились процессы фильтрации и вязкого сдвига. Оно позволяет исследовать осмотические равновесия в системах поровый раствор — свободный раствор и закономерности фильтрационного эффекта.

Введение работы против сил вязкости для предельного случая, когда фильтрация прекратилась, лишь на первый взгляд содержит противоречия. Можно показать, что член ΔA_{η} в этих условиях не представляет в строгом смысле прекращения работы против сил вязкости, а отражает изменение внутреннего давления в жидкости. В работе Я. И. Герасимова и др. (1964) содержится достаточно подробный анализ представлений о внутреннем давлении. Внутреннее давление жидкостей — характеристическая величина, широко используемая при построении теорий жидких растворов. Для наших рассуждений существенно, что вязкость жидкостей очень тесно связана с внутренним давлением.

Этот прием позволяет описать такое состояние системы как частный случай фильтрации, когда нет надобности в учете возрастания энтропии ($dS = 0$),

а общий случай будет отличаться лишь необходимостью учета этого приращения. При таком подходе вместо $\text{grad } P$ и $\eta \cdot \Delta u$ в уравнении (2) можно подставить суммарный тензор:

$$\pi_{ik} = -P \cdot \delta_{ik} + P_{ik}, \quad (14)$$

где $ik = 1, 2, 3$ и относятся к декартовым координатам. Суммарный тензор состоит из двух частей: из гидростатического давления $-P \cdot \delta_{ik}$ (δ_{ik} — символ Кронекера; при $i \neq k$ он равен нулю, а при $i = k$ — единице) и тензора вязкого давления P_{ik} . Можно показать, что для вязкого потока выражение для возникновения энтропии (σ) запишется:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{\eta} = \sigma_{\eta} = T^{-1} \cdot \sum_{i,k=1}^3 P_{ik} \cdot \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (15)$$

При отсутствии в системе вязкого сдвига

$$\sum_{i,k=1}^3 \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) = 0,$$

откуда

$$\sigma_{\eta} = 0, \quad \text{т. е.} \quad dS = 0.$$

Это предельное равновесное состояние рассматриваемых систем не содержит членов, характеризующих работу внешних сил. Внутреннюю энергию (U) порового раствора удобно представить функцией независимых параметров состояния — объема раствора V и температуры T . Тогда

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT. \quad (16)$$

С другой стороны, $dU \equiv \delta Q - \delta A$, т. е.

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \delta A.$$

Рассмотрим вначале случай фильтрации однокомпонентной жидкости под действием сил механической природы, так что $\delta A = PdV$. Тогда

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT.$$

Введя теплоемкость при постоянном объеме C_v и теплоту изотермического расширения q , можно написать:

$$\delta Q = qdV + C_v dT.$$

Калорический коэффициент q по размерности совпадает с давлением и складывается из внешнего давления и члена $(\partial U/\partial V)_T$, который представляет внутреннее давление жидкости, так что

$$q = P_{\text{вн}} + P.$$

Тогда можно показать, что $dU = (q - P) dV + C_v T$, т. е. в отличие от калорического коэффициента q $P_{\text{вн}} = q - P$ является производной внутренней энергии и представляет поэтому характеристическую величину, так что $P_{\text{вн}} \cdot dV$, строго говоря, не является работой.

Для многокомпонентной жидкости, с учетом $dS = 0$, можно написать:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{S,V,n_a,\dots,n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,T,n_a,\dots,n_i} \cdot dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,S,n_a,\dots,n_j} \cdot dn_i.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,T,n_a,\dots,n_i} = P_{\text{ВН}} \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,S,n_a,\dots,n_j} = \mu_i,$$

то

$$dU = C_v dT + P_{\text{ВН}} \cdot dV + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Отсюда при $dT = 0$ и $dU = 0$ химическая работа изменения масс компонентов от сечения к сечению однозначно определяется работой против внутреннего давления и вязкости жидкости. Этот вывод естествен и отражает тот факт, что состояние равновесной системы может быть описано независимо от процессов, происходящих вне ее¹. Это состояние может рассматриваться как предельное, к которому стремится система в процессе неравновесной фильтрации и химической дифференциации. От уравнения (12) для случая равновесной системы легко перейти к уравнению, аналогичному уравнению Гиббса — Дюгема. Тогда

$$dA_n + \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Во избежание недоразумений подчеркнем следующее. Работа против сил вязкости, вводимая таким образом, представляет работу против внутреннего давления, или, как мы его ниже называем, давления трения, т. е. в равновесной системе представляет характеристическую величину и не является работой в строгом смысле слова. Этим приемом мы заменяем работу сил не всегда ясной природы, а главное, сил не всегда легко измеримых, величиной работы сил, преодоление которых и является особенностью рассматриваемых систем. Именно под этим углом зрения следует рассматривать и вводимые нами ниже представления о сопряженных экстенсивном и интенсивном параметрах работы против сил вязкости, которые, очевидно, вовсе не являются независимыми внешними параметрами для фильтрующихся растворов. Однако введение представлений о работе против сил вязкости удобно тем, что при фильтрации элемента потока от некоторого состояния P_1 профиль градиента давления будет зависеть именно от вязкости жидкости и проницаемости среды.

Рассмотрение предельного состояния равновесия с помощью уравнений, содержащих вязкость, при таком подходе может оказаться плодотворным. Так, Р. Хаазе (1967) было показано, что фильтрационный поток может быть представлен как

$$J = \alpha \cdot S \cdot \text{grad } P, \quad (17)$$

где α — коэффициент фильтрации, S — живое сечение потока, $\text{grad } P = \Delta P/l$. Уравнение (17) справедливо, когда фильтрация не сопровождается возникновением потенциала протекания ($\Delta\psi = 0$). Для цилиндрического капилляра коэффициент фильтрации α может быть выражен через параметры уравнения Пуайзея

$$\alpha = \frac{r^2}{8\eta} = \frac{K}{\eta} \quad (18)$$

при подстановке в уравнение (17) для потока вещества значения $\text{grad } P$ (Хаазе, 1967). С другой стороны, это выражение потока вещества будет, очевидно, соответствовать уравнению Пуайзея (см. уравнения (4), (17), (18), и подстановка этого выражения для потока в уравнение условия механического равновесия (10) приводит к выводу, что концентрационный градиент химического потенциала зависит от структуры порового пространства.

¹ Хотя существование градиента гидравлического давления задается внешними условиями и должно быть связано с причинами, внешними по отношению к рассматриваемой системе.

Вводимая нами замена величины механической работы работой против сил вязкости позволяет подойти к решению иначе. Проанализируем, производением каких сопряженных величин — интенсивной и экстенсивной — можно выразить работу сил вязкости. По-видимому, η — вязкость является интенсивной величиной, так как имеет размерность удельной силы. Это подчеркивалось крупным исследователем растворов Н. А. Измайловым (1959), однако он ошибочно считал, что вязкость не имеет сопряженного с ней экстенсивного параметра. Для решения этой задачи применим метод размерностей. Зададимся вопросом — произведение параметра X какой размерности, будучи сопряжено с вязкостью, даст размерность работы (точнее энергии).

$$X \cdot \eta \frac{\text{дин} \cdot \text{сек}}{\text{см}^2} = A \text{ дин} \cdot \text{см}.$$

Параметр X имеет размерность $\text{см}^3/\text{сек}$. Это размерность объемной скорости фильтрации или объемного расхода \bar{V}_t , который при постоянстве других внешних условий зависит именно от вязкости (см. уравнение Пуазейля).

Связь величин и их внутренняя симметрия очевидны. Применим метод размерностей к произведению этих параметров более последовательно, введя $\eta \text{ нпз} = \gamma \frac{\text{дин} \cdot \text{сек}}{\text{см}^2}$, $\bar{V}_t = X \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}$. Вязкость имеет размерность $\eta = [F][t]/[S]$,

а объемный расход $\bar{V}_t = [V]/t$. Но, как было показано, $F_{\text{тр}}/S = P_{\text{тр}}$, т. е. коэффициент вязкости может быть определен как импульс давления $\eta = P_{\text{тр}} \cdot t$, действующий на поверхности проскальзывающих друг по другу слоев (Френкель, 1948). \bar{V}_t можно определить как объем, прошедший, например, через мембрану за то же время t , т. е. $\eta \cdot V_t = P_{\text{тр}} \cdot t \cdot V/t = P_{\text{тр}} \cdot V$.

Трактовка вязкости как импульса давления трения согласуется с ролью произведения $\eta \cdot \Delta l$ в уравнении (2) Навье — Стокса, где этот член характеризует перенос количества движения от участков,двигающихся с большей скоростью (Левич, 1959).

Придя к выражению работы вязкого течения через произведение давления трения на объем, мы по существу показали, что вязкость является интенсивным параметром, а объемный расход — экстенсивным. Анализ размерности убеждает в том, что работу сил вязкости не обязательно выражать через произведение параметров, содержащих в размерности время. Это позволяет при конкретных расчетах использовать произведение $\eta \cdot \bar{V}_t$ как характеристику работы сил вязкости, так как их произведение времени не содержит.

Необходимо также решить, не содержится ли перед произведением $\bar{V}_t \cdot \eta$ некоторый безразмерный множитель K' . Для этого величину механической работы переноса объема раствора ΔV от сечения P_1 до сечения P_2 , равную $\Delta V \cdot \Delta P$, выразим через параметры уравнения Пуазейля для цилиндрического капилляра

$$\Delta P = \frac{8\eta \cdot l \cdot V_t}{\pi \cdot r^4},$$

откуда

$$A_\eta = \Delta V \cdot \Delta P = \Delta V \frac{8\eta \cdot l \cdot \bar{V}_t}{\pi \cdot r^4}.$$

Но для такого капилляра

$$\Delta V = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta l, \quad A_\eta = \frac{8l \cdot \Delta l \cdot \eta \cdot V_t}{r^2} \quad \text{и} \quad K' = \frac{8l \cdot \Delta l}{r^2}.$$

Используя обобщенную формулу Пуазейля для проводников с любой формой поперечного сечения и вводя переменные ε и C_0 (см. выше), можно показать, что

$$A_\eta = C_0 \cdot \frac{l \Delta l}{\varepsilon^2} \cdot \bar{V}_t \cdot \eta. \quad (19)$$

Таким образом, величина работы вязкого течения зависит не только от вязкости жидкости и скорости фильтрации, но также от величины пути, проходимого потоком жидкости. Еще более существенно, что величина работы при таком выражении зависит не столько от объема жидкости, сколько от структуры порового пространства, в котором этот объем заключен. Этот вывод важен уже тем, что при выражении работы потока жидкости посредством произведения $\Delta V \cdot \Delta P$ он никак не подразумевается, хотя в общем известно, что уменьшение проницаемости пористых материалов ведет к более быстрому падению давления в движущемся потоке.

В уравнении (19) соотношение $C_0 \cdot l \cdot \Delta l / \varepsilon^2$ характеризует структуру порового пространства. Так, величина Δl представляет собой тот участок движущегося в направлении l потока, который занимает объем ΔV при данной пористости. Совершенно очевидно, что для некоторого элементарного сечения потока величина Δl будет тем больше, чем меньше пористость. При одинаковой пористости работа против сил трения будет тем больше, чем меньше гидравлический радиус пор ε . Кроме того, величина работы сил вязкого трения зависит и от геометрии порового пространства, что выражается введением постоянной C_0 Кармана (Carman, 1956). Очевидно, что при постоянных пористости, структуре порового пространства и размере пор величина $C_0 \cdot l \cdot \Delta l / \varepsilon^2$ постоянна.

Мы снова сталкиваемся с проблемой необходимости знания структуры порового пространства или по крайней мере пористости и величины удельной поверхности пористого тела. В большинстве случаев, особенно при реконструкции гидротермальных процессов, такие данные отсутствуют. Тем не менее численные решения задач по оценке величины работы вязкого течения вполне возможны, если рассматривается фильтрация без химического взаимодействия с твердыми фазами и без изменения структуры порового пространства.

При отсутствии знаний о структуре порового пространства можно выразить работу вязкого течения с помощью уравнения Дарси. В этом случае

$$\Delta P = \frac{\bar{V}_t \cdot \eta \cdot l}{K \cdot S_{\text{сеч}}},$$

где K — константа Дарси, представляющая проницаемость, $S_{\text{сеч}}$ — величина поверхности поперечного сечения образца пористого материала и ω — пористость материала.

Тогда

$$A_\eta = \frac{\Delta l \cdot l \cdot \omega}{K} \bar{V}_t \cdot \eta. \quad (20)$$

В таком виде формула применима в случае изотропной пористости, что чаще всего отвечает действительности. Из уравнений (19) и (20) можно показать, что $\omega/K = C_0/\varepsilon^2$. Таким образом, $K = \omega \cdot \varepsilon^2 / C_0$. Из определения закона Дарси следует, что проницаемость представляет объемную скорость, определенную для некоторых единичных значений градиента давления, поверхности образца и вязкости, т. е. во столько раз в одной части образца средняя объемная скорость фильтрации, во столько же раз больше проницаемость K . В связи с этим работы, совершаемые равными объемами жидкости в полуцилиндрах пористого проводника, одинаковы, так как в уравнениях типа $A_\eta = \frac{\Delta l \cdot l \cdot \omega}{K} \cdot \bar{V}_t \cdot \eta$ все остальные параметры одинаковы, т. е. $\Delta l_1 = \Delta l_2$, $l_1 = l_2 = l$, $\omega_1 = \omega_2$, $\eta_1 = \eta_2 = \eta$.

Проницаемость такого образца будет равна сумме проницаемостей в полуцилиндрах. Это приводит к убеждению, что безразмерные выражения типа $\frac{\Delta l \cdot l \cdot \omega}{K}$, $\frac{\Delta l \cdot l \cdot C_0}{\varepsilon^2}$ или подобные им, отражающие структуру порового пространства, в выражении работы вязкого течения будут сопряжены

со средней объемной скоростью фильтрации \bar{V}_t , образуя фактор емкости, в то время как вязкость η является фактором интенсивности.

Выражение \bar{V}_t/K характеризует объемную скорость фильтрации (или объемный расход), отнесенную к единичной проницаемости образца. Для краткости и однородности записи введем понятие удельного объемного расхода, назвав его фильтруемостью и обозначив буквой v . $A_\eta = \frac{\Delta l \cdot l \cdot \omega}{K} \cdot \bar{V}_t \cdot \eta = \Delta l \cdot l \cdot v \cdot \eta$. Таким образом, фильтруемость v представляет собой фильтруемость образца с пористостью ω , проницаемостью K при средней объемной скорости фильтрации \bar{V}_t и имеет размерность линейной скорости *см/сек*. При фильтруемости $0,01$ *см/сек*, вязкости 1 *спз* элементарный слой потока жидкости толщиной 1 *см* и объемом 1 *см³* на пути 1 *см* совершает работу против сил вязкости:

$$\frac{1 \text{ см} \times 1 \text{ см} \times 0,01}{1 \text{ см}^2} \times 1 \text{ см}^3/\text{сек} \times 1 \text{ спз} = 0,01 \text{ эрг/см}^3 = 2,388 \times 10^{-10} \text{ кал/см}^3.$$

Для воды это составит $4,3 \times 10^{-9}$ *кал/моль*.

Однако обычно проницаемость значительно меньше 1 *см²* и для подавляющего большинства нетрещиноватых осадочных, магматических и метаморфических пород равна 10^{-2} — 10^{-5} *мд* (Пэк, 1968). Для рассмотренного случая работа против сил вязкости составляет приблизительно 43 *кал/моль* для $K = 10^{-2}$ *мд* и 430 *ккал/моль* для $K = 10^{-6}$ *мд*. В породах с такой низкой проницаемостью нужны слишком большие градиенты давления, чтобы обеспечить фильтруемость $0,01$ *см/сек*. Обычно объемные расходы будут отвечать фильтруемости на 3—4 порядка ниже, но в этом расчете оценивалась работа против сил вязкости на пути 1 *см*.

По-видимому, реальным случаям фильтрации больших потоков гидротермальных растворов будут отвечать более высокие проницаемости пород, однако при перемещении потоков растворов на расстояния, измеряемые километрами, возможны значительные энергетические эффекты. Если представить, что работа против сил вязкого трения не может быть целиком сведена к механической работе $\Delta V \cdot \Delta P$ и вязкий сдвиг в жидкости, кроме того, сопровождается электрическими и химическими процессами¹, то даже если эти энергетические траты составляют доли процента механической работы, они тем не менее могут привести к электрохимическим преобразованиям, тем большим, чем меньше проницаемость.

Широкое развитие электроосмотических явлений и процессов химической дифференциации при фильтрации растворов электролитов через пористые среды позволяют считать, что работа вязкого течения в этих случаях не может быть представлена только как работа механического перемещения однородной жидкости. Об этом свидетельствует и резкое изменение проницаемости (скорости фильтрации), закономерно связанное с изменением концентрации порового раствора.

При протекании электрического тока в растворах электролитов или при диффузии ионов под влиянием градиента концентрации или температуры движения ионов с постоянной скоростью означает, что $F_{эл} = F_{тр}$ или $F_{осм} = F_{тр}$, т. е. вся энергия электрического поля, или осмотического давления, или другой силы, вызывающей движение, расходуется на преодоление сил вязкости. Это делает работу вязкого течения A_η универсально

¹ Рассмотрение систем после прекращения фильтрации как систем с градиентами химических потенциалов (уравнение ба), конечно, условно. В изотермических системах при равновесии $(\Delta \mu_i)_T = 0$, но $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{PT} \cdot \Delta n_i = \bar{V}_i \cdot \Delta P \neq 0$ (см. уравнения (7), (9) и (10)). Именно поэтому мы говорим о концентрационных градиентах химических потенциалов. Ради строгости изложения можно было бы ввести представления о градиентах концентраций компонентов и градиенте гидравлического давления, вызывающих в каждом сечении потока компенсирующие друг друга изменения химических потенциалов.

пригодной для описания¹ процессов диффузии, фильтрации и переноса в растворах в поле градиентов других сил.

Разбиение интенсивного и экстенсивного параметров, характеризующих работу вязкого течения, на пару, содержащую в размерности время, вовсе не обязательно. С другой стороны, широкое использование вязкости в гидродинамике в электрохимии позволяет применять при конкретных расчетах целый ряд уравнений, связывающих вязкость с подвижностью компонентов. Ниже мы постараемся показать, что именно неодинаковая вязкость отдельных компонентов раствора, т. е. неравенство сил, необходимых для сообщения отдельным компонентам единичных скоростей, вызывает в движущихся многокомпонентных жидкостях фильтрационный эффект.

Вязкость растворов электролитов и подвижность ионов

Последовательное изучение фильтрации как процесса, при котором происходит преодоление сил вязкого трения, поставило перед нами проблему связи работы вязкого течения A_η для отдельных компонентов фильтрующихся растворов с экспериментально наблюдаемым частичным разделением компонентов, т. е. с различной скоростью фильтрации.

Выше было показано, что при рассмотрении работы вязкого течения вязкость является интенсивным параметром, сопряженным с расходом или фильтруемостью. Если интенсивное свойство аддитивно, то величина этого свойства, отнесенная к единице количества вещества, по-видимому, может быть введена следующим уравнением:

$$G = \frac{G_1 n_1 + G_2 n_2 + \dots + G_i n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}.$$

Если выражать количество каждого компонента через мольные доли, то

$$G = G_1 N_1 + G_2 N_2 + \dots + G_i N_i. \quad (21)$$

Точно так же для вязкости, если она аддитивна, можно записать

$$\eta = \frac{\eta_1 n_1 + \eta_2 n_2 + \dots + \eta_i n_i}{\sum n_i} = \eta_1 N_1 + \eta_2 N_2 + \dots + \eta_i N_i, \quad (22)$$

где η — вязкость раствора, $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i$ — вязкости компонентов.

При постоянстве остальных интенсивных параметров вязкость как фактор интенсивности системы должна быть в равновесной системе постоянной на протяжении всей жидкой фазы или всей гомогенной системы и не будет зависеть от объема системы. Однако, как любая интенсивная величина, вязкость зависит от соотношения количеств компонентов, от состава системы. Проанализированный нами большой материал по зависимостям вязкости растворов электролитов от концентрации показывает, что вязкость в растворах электролитов не является в строгом смысле аддитивной величиной, т. е.

$$\left(\frac{d\eta}{dn_i} \right)_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \neq \text{const}, \quad (23)$$

и прибавление определенного количества растворяющегося электролита не приводит к одинаковым изменениям вязкости во всем интервале концентраций.

В разных интервалах концентраций растворенного электролита на изменение вязкости оказывают решающее влияние лишь некоторые из таких механизмов взаимодействия ион — ион и ион — растворитель, как гидратация, структурные нарушения, поляризация и иногда гидролиз. Так,

¹ Далее везде эта работа оценивается для $l = 1$ и $\Delta l = 1$, так что $A_\eta = v \cdot \eta$.

при очень низких концентрациях на увеличение вязкости растворов в основном влияет кулоновское взаимодействие ионов растворенного электролита, приводящее к стабилизации структуры воды, однако взаимодействия ион—растворитель не приводят к заметным изменениям вязкости, которая почти целиком определяется вязкостью растворителя (воды). При более высоких концентрациях электролита гидратация большинства ионов увеличивает вязкость растворов, однако такие ионы, как K^+ , NH_4^+ , Cl^- , I^- и некоторые другие крупные ионы, называемые иногда «антистоксами», понижают вязкость раствора. Разрушая структуру воды во внутренней и внешней координационных сферах, они порождают так называемый эффект деполимеризации по Эйкену, или эффект разрушения структуры по Франку и Эвансу.

При таких более высоких концентрациях ионы растворенных электролитов изменяют вязкость пропорционально концентрации, давая начало квазикристаллическим структурам, все более далеким от структуры воды. При еще более высоких концентрациях во внешней координационной сфере начинается конкуренция между ионами электролита за координацию молекул растворителя (воды). Происходит дальнейшее возрастание вязкости при образовании структуры ионных квазикристаллов, далеких от структуры воды, и вязкость увеличивается значительно быстрее, чем раньше.

Отражением этих закономерностей является эмпирическое уравнение Джонса и Дола, в котором, однако, каждому члену в теории растворов электролитов может быть дано достаточно строгое истолкование:

$$\eta/\eta^0 = 1 + A_1 \sqrt{C} + A_2 C + A_3 C^2, \quad (24)$$

где η/η^0 — относительная вязкость, представляющая отношение вязкости раствора η к вязкости растворителя η^0 , A_1 , A_2 , A_3 — эмпирические коэффициенты, C — концентрация.

Вязкость раствора можно представить в виде $\eta = \eta^0 + \eta^S$, где η^S — вклад в вязкость раствора растворенного вещества. Тогда

$$\frac{\eta^0 + \eta^S}{\eta^0} = 1 + A_1 \sqrt{C} + A_2 C + A_3 C^2, \quad (25)$$

$$\eta^S/\eta^0 = A_1 \sqrt{C} + A_2 C + A_3 C^2. \quad (26)$$

Член $A_2 C$ имеет решающее влияние на изменение вязкости в интервале концентраций 0,01—0,1 моль. Однако и при отсутствии строгой аддитивности молярных вязкостей компонентов для них, как и для других интенсивных свойств, существует мощный метод исследования — изучение дифференциальных молярных величин.

Общеизвестно, что парциальные молярные величины вводятся соотношениями типа

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_i}{\partial n_i} \right)_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$$

и

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 + \bar{V}_3 n_3 + \dots + \bar{V}_i n_i,$$

где $\bar{V}_1, \bar{V}_2, \dots, \bar{V}_{i-1}, \bar{V}_i$ — парциальные молярные объемы.

Точно так же дифференциальные молярные величины вводятся соотношением (например, для вязкости):

$$\bar{\eta}_i = \left(\frac{\partial (\eta \Sigma n_i)}{\partial n_i} \right)_{n_2, n_3, \dots, n_{i-1}}. \quad (27)$$

Физический смысл производных такого типа (сравн. с уравнениями (22) и (23)), с помощью которых вводятся дифференциальные молярные величины, в том, что они отражают изменение интенсивного свойства и массы сис-

темы от прибавления бесконечно малого количества i -го компонента. Впервые эти величины были введены М. А. Решетниковым и широко использовались Н. А. Измайловым (1959), который подробно исследовал их свойства.

В частности, им показано, что для интенсивного параметра G :

$$G = \bar{G}_1 N_1 + \bar{G}_2 N_2 + \dots + \bar{G}_i N_i, \quad (28)$$

где

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial (G \cdot \Sigma n_i)}{\partial n_i} \right)_{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}}$$

Этот прием использован Н. А. Измайловым и для описания изменения вязкости в бинарных и более сложных системах при изменении состава. Однако он полагал, что вязкость не имеет сопряженного с ней экстенсивного параметра. Он отмечал также, что даже для сложных многокомпонентных систем вязкость раствора представляет аддитивную сумму таким образом вводимых дифференциальных вязкостей.

Мы не приводим методов расчета дифференциальных вязкостей, которые могут быть выполнены либо некоторыми из методов, описанных Дж. Л. Льюисом и М. Рендаллом (1936), либо методом, приводимым Н. А. Измайловым. В применении к нашим задачам они имеют тот недостаток, что дают лишь суммарное значение вклада катиона и аниона растворяемого электролита. Отметим, что понятие парциального давления в общем случае должно вводиться соотношением, подобным использованному М. А. Решетниковым для давления и более широко Н. А. Измайловым. Парциальные давления, не являясь частными производными от экстенсивного свойства, строго говоря не могут быть названы парциальными, что отмечалось и другими авторами (Герасимов и др., 1964, т. I, стр. 450). В идеальных газах парциальные давления, т. е. интенсивные по своей природе величины, аддитивны. Аддитивность свойства обычно отражает факт «персональной ответственности» компонента за изменение свойства, т. е. каждый компонент вносит независимый вклад в величину свойства.

Поясним это следующим примером: из аддитивности ионных эквивалентных электропроводностей следует независимость движения катионов и анионов электролита в электрическом поле, что и составляет основное содержание закона Кольрауша. $\lambda^0 = \lambda_k^0 + \lambda_a^0$, где λ^0 , λ_k^0 , λ_a^0 — соответственно, эквивалентные электропроводности электролита и слагающих его катиона и аниона при бесконечном разбавлении.

Ниже мы постараемся показать, что величина силы, необходимой, чтобы придать ионам в растворе определенную скорость, для каждого вида ионов специфична и пропорциональна его вкладу в вязкость раствора.

Кох и Вольфенден (Cox, Wolfenden, 1934), а также Каминский (Kaminsky, 1958) показали, что значения параметра A_2 в уравнении Джонса и Дола для отдельных ионов специфичны, и коэффициент A_2 для солей может быть представлен в виде суммы значений A_2 отдельных ионов. Наблюдается очень хорошее согласие данных по A_2 (Cox, Wolfenden, 1934; Asmus, 1949; Gurney, 1953) для различных солей (табл. 1).

Таблица 1

Значения ΔA_2 для растворов некоторых солей

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{Na}^+ - \text{K}^+$		$\text{Mg}^{2+} - 2 \text{Na}^+$	
	$\Delta A_2(\text{NaCl} - \text{KCl})$	$\Delta A_2(\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4)$	$\Delta A_2(\text{MgCl}_2 - 2\text{NaCl})$	$\Delta A_2(\text{MgSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4)$
15	0,106	0,107	0,237	0,237
25	0,093	0,093	0,212	0,213
35	0,080	0,079	0,192	0,195
42,5	0,074	0,074	0,175	0,175

Это можно рассматривать как доказательство аддитивности значений A_2 . Подобно тому, как в случае эквивалентных электропроводностей исходной посылкой для создания системы значений служило равенство $\lambda_{K^+}^0 = \lambda_{Cl^-}^0$ в силу близости их подвижностей, так и для коэффициентов A_2 Каминским было принято, что вклады K^+ и Cl^- в вязкость одинаковы.

Значения коэффициентов A_2 (табл. 2), приводимых Каминским (Kaminsky, 1958), мы дополнили своими расчетами (табл. 3). Сущность метода расчета, примененного нами, сводится к следующему. Взяв за основу уравнение (24) Джонса и Дола и переписав его в иной форме (см. уравнения (25) и (26)), мы исследовали функцию $y = A_2 + A_3C + A_4C^2 + A_5C^3 \dots$,

где $y = \frac{\eta^s}{\eta^0} / C$. При этом мы пренебрегли членом A_1 / \sqrt{C} , вклад которого велик лишь при низких концентрациях. Если не учитывать вязкость при низких концентрациях, то при $C \rightarrow 0$, $y = A_2$. Рассчитанные величины y представляют избыточные значения функции $\frac{\eta^s}{\eta^0} / C = f(A_2 + A_3C + \dots \text{ и т. д.})$.

Экспериментальные данные по вязкости растворов электролитов крайне неравноценны, и найденные значения A_2 можно рассматривать лишь как предварительные.

Однако уже этот материал, например, для двухвалентных ионов дает достаточно строгую корреляцию с величинами эквивалентных электропроводностей ионов:

По значениям A_2

Pb^{2+}	$<$	Ba^{2+}	$<$	Sr^{2+}	$<$	Ca^{2+}	$<$	Ni^{2+}	$<$	Co^{2+}	$<$	Mg^{2+}	$<$	Mn^{2+}	$<$	Cd^{2+}	$<$
0,212		0,244		0,283		0,289		0,346		0,380		0,384		0,409		0,411	

По значениям λ^0

Pb^{2+}	$>$	Ba^{2+}	$>$	Ca^{2+}	$>$	Sr^{2+}	$>$	Co^{2+}	$>$	Ni^{2+}	$=$	Cd^{2+}	$>$	Cu^{2+}	$>$	Mn^{2+}	$=$
69,5		63,6		59,5		59,45		55		54		54		53,6		53,5	

Для Al^{3+} и Fe^{3+} A_2 соответственно равняется 0,632 и 0,748.

Отсутствие абсолютно строгой корреляции связано, с одной стороны, с экспериментальными погрешностями как в наших расчетах, так и в значениях λ^0 . Но наиболее существенно, что не учтен вклад в вязкость члена $A_1 \sqrt{C}$, после чего корреляция между η^s , т. е. вкладом иона в вязкость, и λ^0 становится очень хорошей. Величина параметра A_1 может быть найдена для любого иона из предельного соотношения, даваемого теорией вязкости Г. Фалькенхагена (1935):

$$A_1 = \frac{51,2 \cdot 10^{-2} \cdot |z|^2}{v^0 \cdot \eta^0 \sqrt{D_0 T}} \quad (29)$$

где $|z|$ — валентность иона, v^0 — его абсолютная подвижность, тождественно связанная с эквивалентной электропроводностью иона, η^0 — вязкость растворителя, D_0 — диэлектрическая постоянная, T — температура, °К. Параметр A_1 характеризует кулоновское взаимодействие ионов и всегда $A_1 > 0$. Из уравнения (29) очевидно, что вклад в вязкость здесь обратно пропорционален электропроводности.

Привлекает внимание отрицательная величина A_2 для некоторых крупных ионов, однако при повышении температуры эффект изменяется на противоположный, что связано с разрушением льдоподобной структуры и слабкой гидратацией этими ионами мономеров воды.

Таблица 2

Значения коэффициента A_2 для отдельных ионов в уравнении вязкости Джонса и Дола

$$\eta/\eta^0 = 1 + A_1\sqrt{C} + A_2C \quad (C \text{ моль/л}) \quad (\text{Kaminsky, 1957}_2)$$

$t, ^\circ\text{C}$	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Ag^+	H^+		
15	0,1615	0,0860	-0,0200			-0,0137				
25	0,1495	0,0863	-0,0070	(-0,030)	(-0,045)	-0,0074	(0,091)	(0,069)		
35	0,1385	0,0851	+0,0049			-0,0027				
42,5	0,1310	0,0861	+0,0121			+0,0018				
$t, ^\circ\text{C}$	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	La^{3+}	Ce^{3+}
15	0,4345	0,4091				(0,4372) ^{15,5°}				0,5841
25	0,3923	0,3852	(0,285)	(0,265)	(0,220)	0,4160			(0,588)	0,5765
35	0,3444	0,3625			(0,276)	0,3955	0,360	0,306		0,5573
42,5	0,3105	0,3472				(0,3950) ^{40°}				0,5427
$t, ^\circ\text{C}$	Cl^-	Br^-	J^-	OH^-	IO_3^-	BrO_3^-	ClO_3^-	NO_3^-	MnO_4^-	SO_4^-
15	-0,0200									0,1889
25	-0,0070	(-0,042)	(-0,0880) ^{18°}	(0,109) ^{18°}	(0,125) ^{18°}	(0,0062)	(-0,041) ^{18°}	(-0,055) ^{18°}	(-0,059)	0,2085
35	+0,0049		-0,0685		(0,140)		(+0,0240)	(0,0460)		0,2277
42,5	+0,0121		-0,0536				(0,0084)			0,2399
			(-0,0490) ^{40°}							

Таблица 3

Значения коэффициента A_2 для некоторых ионов при 25°C

Ион	Ag^+	Al^{3+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Cb^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}
Рассчитанные значения	0,131	0,632	0,244	0,289	0,410	0,380	0,412	0,748	0,384
Данные Каминского (Kaminsky, 1957 ₂)	0,091*	—	0,220*	0,285*	—	0,360* ^{35°}	—	—	0,3852
Ион	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Sr^{2+}	Zn^{2+}	NO_3^-	SO_4^{2-}	OH^-	H^+
Рассчитанные значения	0,415	0,352	0,212	0,283	0,453	0,0467	0,210	0,139	0,072
Данные Каминского (Kaminsky, 1957 ₂)	—	0,306* ^{35°}	—	0,265*	—	0,0460*	0,2085	0,109* ^{18°}	0,069*

* Данные приводятся Каминским как ориентировочные.

Приведенный материал показывает, что вклад каждого иона в вязкость раствора специфичен, хотя и не наблюдается строгой аддитивности, так как в различных интервалах концентраций на вязкость оказывают решающее влияние различные механизмы межионного взаимодействия. Этот вывод подтверждается исследованиями Н. А. Измайлова и других авторов и находит полную аналогию в концентрационных зависимостях электропроводности отдельных ионов.

Все многообразие эмпирических и полуэмпирических уравнений, связывающих электропроводность растворов электролитов с концентрацией (Харнед, Оуэн, 1952; Робинсон, Стокс, 1963), сводится к учету тех же сил ион-ионного, ион-молекулярного и межмолекулярного взаимодействия.

Между вязкостью как силой, необходимой для сообщения слою жидкости, а следовательно, и отдельным ее молекулам определенной скорости и электропроводностью как скоростью ионов под действием электрической силы есть глубокая симметрия, отраженная в ряде электрохимических соотношений. Обширный материал по диффузии и электропроводности ионов в водных растворах (Харнед, Оуэн, 1952; Робинсон Стокс, 1963), а также приведенные выше ряды показывают, что к чем большему изменению вязкости приводит добавление электролита, т. е. чем прочнее связи ион — растворитель, тем с меньшей скоростью этот ион будет двигаться в растворе в поле градиента какого-либо интенсивного параметра: температуры, электрического потенциала, осмотического давления и, наконец, гидравлического давления. Во всех этих случаях при движении ионов совершается работа против сил вязкости, однако специфика действующих сил определяет разнообразие проявлений. Так, в поле градиента электрического потенциала происходит движение катионов и анионов в противоположных направлениях по отношению к неподвижному растворителю, а скорости движения отдельных ионов (Скорчелетти, 1963) определяются величинами вязкого сопротивления среды.

При диффузии в температурном или концентрационном поле, как правило, и катионы, и анионы движутся в одном направлении по отношению к неподвижному растворителю, но скорости диффузии отдельных ионов также обусловлены величиной работы против сил вязкости.

Строго говоря, и здесь происходит движение воды, в первом случае гидратированной ионами, а при диффузии вода обычно диффундирует в направлении, противоположном движению ионов.

В поле градиента гидравлического давления движение растворителя, увлекающего растворенное вещество, становится основным процессом, но так как вязкий сдвиг — это разрыв межмолекулярных и ион-молекулярных связей, то, очевидно, и здесь работа против сил вязкости будет неодинакова для связей $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ и H_2O — ион. Коренным отличием процессов фильтрации от процессов диффузии и переноса в электрическом поле является то, что при фильтрации с растворителем будут увлекаться, т. е. быстрее двигаться с потоком, именно те ионы, для которых наиболее велики силы вязкого взаимодействия с растворителем.

Сопоставление ряда вкладов ионов в вязкость раствора от взаимодействия ион — растворитель (A_2):

$$\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$$

0,748	0,632	0,416	0,409	0,384	0,289	0,244
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

с рядом уменьшения экспериментально определенных коэффициентов фильтрации (ϕ), приводимым В. А. Жариковым (1965, 1967):

$$\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+},$$

показывает хорошую сходимость. Несовпадение в положении Al^{3+} и Fe^{3+} может быть связано с большим вкладом члена $A_1\sqrt{C}$ для многозарядных ионов в вязкость при концентрации 0,001 моль/л, применявшейся в экспе-

риментах. Влияние Al^{3+} и Fe^{3+} на структуру воды должно быть значительным, но в то же время $\lambda_{Al^{3+}}^0 = 63$, а $\lambda_{Fe^{3+}}^0 = 68$, что приводит к большему вкладу в вязкость в первом случае. Из этого следует очень любопытный вывод о том, что в передовых частях потока при общем разбавлении должна увеличиваться относительная концентрация ионов, наименее подвижных при диффузии и электрохимических процессах. Следует подчеркнуть, что это справедливо для компонентов в их реальных формах существования в растворах, и ряды могут быть иными при образовании комплексов. Таким образом, можно объяснить ранее непонятный экспериментальный факт большей подвижности при фильтрации многозарядных сильно гидратированных ионов. Очевидно также, что такой ряд прямо противоположен тому, который должен наблюдаться при сорбционном характере дифференциации, что неоднократно подчеркивалось В. А. Жариковым.

Особое место занимают также ионы, понижающие вязкость воды. Прежде чем исследовать эти вопросы, необходимо рассмотреть некоторые соотношения, связывающие вязкость с подвижностью ионов и электропроводностью.

Для частицы, размеры которой велики по сравнению с размерами частиц вязкой среды настолько, что ее движение можно считать движением в сплошной среде (континууме), скорость движения частицы u в зависимости от величины приложенной силы f определяется формулой Стокса:

$$u = \frac{f}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta},$$

где r — радиус движущейся частицы, η — вязкость среды. Движение ионов, строго говоря, не подчиняется этому соотношению, так как реальные размеры ионов сопоставимы с размером молекул растворителя, а также из-за специфики электростатических взаимодействий ион — растворитель, которые приводят к поляризации молекул растворителя, гидратации ионов и проявлению при движении эффектов релаксации ионной атмосферы и катифореза (Робинсон, Стокс, 1963).

Тем не менее в ряде случаев применение закона Стокса оказывается плодотворным и для изучения движения ионов. Так, из данных по абсолютным скоростям движения ионов можно сделать вывод, что радиусы в растворе не отвечают кристаллографическим ионным радиусам. Ионы меньшего кристаллографического радиуса, такие, например, как Li^+ , Be^{2+} , имея большую поверхностную плотность заряда, гидратируются сильнее и их «стоксовский радиус» больше, чем у крупных ионов с малой поверхностной плотностью заряда. «Стоксовские радиусы» — это такие радиусы, которые должны иметь гидратированные ионы, чтобы выполнялся закон Стокса, а увеличение этих радиусов с увеличением заряда иона и уменьшением кристаллографического ионного радиуса показывает, что их величины скорее отражают силы гидратации, чем эффективный размер при движении.

При рассмотрении движения ионов в электрическом поле удобно ввести понятие подвижности v_0 . Подвижность определяется как предельная скорость, приобретаемая частицей в среде данной вязкости под действием единичной силы (Робинсон, Стокс, 1963; Скорчелетти, 1963):

$$v_0 = \frac{u}{f}. \quad (30)$$

При движении ионов в электрическом поле в качестве единицы подвижности v_0 выбирается единица, отвечающая скорости движения элементарного заряда в поле с градиентом потенциала 1 в/см . Для последующих рассуждений удобнее ввести понятие абсолютной подвижности (Робинсон, Стокс, 1963), которая в системе CGS будет иметь размерность $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{дин}^{-1}$, т. е. отвечает скорости (в см/сек), приобретаемой частицей под действием силы 1 дин . Так как $1 \text{ в (абс.)} = 10^8 \text{ ед. потенциала CGSM}$,

а элементарный заряд (протона) $e = 1,602 \times 10^{-20}$ ед. заряда CGSM, то поле напряженностью 1 в/см действует на ион с зарядом $|z|$ с силой $1,602 \times 10^{-12} \times |z| \text{ дин}$. Абсолютная подвижность v_0 , таким образом, связана с подвижностью в электрическом поле единичной напряженности соотношением $v_0 = \frac{v_0^3}{|z| \cdot e}$.

Удельная электропроводность представляет собой ток, текущий через единичное сечение электролита под действием единичного градиента потенциала, поэтому полный ионный заряд в единице объема равен $F \cdot C$, где C — концентрация (в $г\text{-экв/см}^3$), F — число Фарадея. Если эти ионы движутся со скоростью, равной подвижности v_0 , то они вызывают ток κ , равный удельной электропроводности $\kappa = F \cdot C \cdot v_0$. Если перейти к эквивалентной электропроводности, то $\lambda = F \cdot v_0^3$, и выражая v_0^3 через v_0 , получим

$$\lambda = F \cdot v_0 \cdot |z| \cdot e.$$

В то же время $e = F/N$, где N — число Авогадро. Тогда

$$N \cdot \lambda = F^2 \cdot v_0 \cdot |z|. \quad (31)$$

Но при движении ионов в вязкой среде под действием электрического поля вся энергия, сообщаемая ионам этим полем, диссипируется в виде работы против сил вязкого трения. В силу того, что величина этой работы неодинакова для различных ионов, они приобретают в поле единичной напряженности разную скорость, т. е. обладают разными подвижностями v_0 . Поэтому формула Стокса может быть записана в виде:

$$v_0 = \frac{1}{6\pi \cdot r \cdot \eta}, \text{ так как } v_0 = u/f. \quad (32)$$

Важно отметить, что подвижность каждого вида ионов в среде определенной вязкости постоянна — вся энергия электрического поля тратится на преодоление сил вязкого трения. Произведение подвижности иона на «стоксовский радиус» для среды данной вязкости есть величина постоянная для всех ионов (мы здесь не касаемся вопроса о применимости формулы Стокса для нахождения реальных радиусов гидратированных ионов и влияния катафореза и эффекта релаксации). Найденные через предельную эквивалентную электропроводность радиусы ионов «по Стоксу», а также абсолютные подвижности ионов представлены в табл. 4.

Хотя из соотношения (32) следует, что под действием одинаковой силы в среде с определенной вязкостью частицы разного размера приобретут разную скорость, тем не менее надо помнить, что в случае растворов электролитов величины радиусов ионов «по Стоксу» не столько отражают реальные размеры ионов, сколько характер и степень их взаимодействия с растворителем. Но чем больше силы этого взаимодействия, тем большее сопротивление приходится преодолевать иону при его движении и тем меньше скорость движения иона.

Отражением этой закономерности является правило Вальдена — Писаржевского (по-видимому, известное еще В. Оствальду) о том, что произведение предельной эквивалентной электропроводности иона или соединения на вязкость чистого растворителя есть величина постоянная, т. е. это произведение не изменяется при переходе от растворителя к растворителю или при изменении температуры:

$$\lambda^0 \cdot \eta^0 = \text{const.}$$

Правило Вальдена — Писаржевского детально обсуждалось И. И. Котюковым (1933), который приводит его вывод, сделанный Р. Герцогом из двух формул для диффузии: Эйнштейна и Нернста.

На рис. 2, заимствованном из работы Р. Робинсона и Р. Стокса (1963), представлена зависимость $\lambda^0 \cdot \eta^0$ для отдельных ионов. Хорошо видно, что

для одновалентных ионов K^+ , Rb^+ , Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- значения $\lambda^0 \cdot \eta^0$ близки и изменяются с температурой приблизительно одинаково. Для крупных ионов, большой размер которых может быть связан как с интенсивной гидратацией (Li^+ , La^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}), так и с многоатомностью (SO_4^{2-} , CH_3COO^-), постоянство произведения $\lambda^0 \cdot \eta^0$ сохраняется достаточно хорошо.

Отступления от правила Вальдена — Писаржевского могут быть объяснены гидратацией ионов, часто комплексобразованием. Б. С. Смоляковым найдено, что $\lg \lambda^0 \cdot \eta^0$ является линейной функцией $1/T$ в диапазоне изученных температур $25-200^\circ C$ (Смоляков, 1969 г.). С другой стороны, Каминским (Kaminsky, 1958) показано, что имеется связь между температурной зависимостью вязкости водных растворов и взаимодействием ион — растворитель, причем значения A_2 в уравнении Джонса и Дола показывают температурную зависимость, идентичную температурной зависимости парциальных молярных теплоемкостей ионов (\bar{C}_p) и их парциальных молярных объемов (\bar{V}).

Повышение температуры, вызывающее понижение вязкости, увеличивает подвижность ионов, однако относительный вклад растворенных электролитов в вязкость раствора при этом увеличивается.

Рассмотрим теперь вопрос о внутренней симметрии между величинами λ и η . Вязкость равна силе, необходимой для того, чтобы сообщить слою жидкости, а следовательно, и отдельным молекулам и ионам жидкости скорость, равную единице. Подвижность и тождественно связанная с ней эквивалентная электропроводность — это скорость частицы под действием единичной силы. Радиусы ионов «по Стоксу» лишь в малой степени отражают действительные радиусы гидратированных ионов, а скорее, играют роль поправочного коэффициента к закону Стокса в применении к ионам. Нам представляется, что даже после успешного решения вопроса о размере движущихся ионов другими методами, мы не получим согласия с законом Стокса, так как силы сопротивления движению ионов определяются не размерами ионов, а силами взаимодействия ион — растворитель. Иначе говоря, сомнительно, чтобы подход, в котором жидкость рассматривается как континуум, может быть строго применен при описании процессов перемещения отдельных компонентов, ионов, молекул этой жидкости.

Хорошая выполнимость правила Вальдена — Писаржевского может свидетельствовать лишь об одном — между эквивалентной электропроводностью и вязкостью есть тесная связь и эти две величины в определенном смысле обратны друг другу. Это явствует и из видоизмененной записи уравнения Стокса (32). В самом деле, вязкость имеет размерность $\text{дин} \cdot \text{сек} / \text{см}^2$, а абсолютная подвижность $\text{см} / \text{дин} \cdot \text{сек}$, т. е. умноженная на радиус иона r_s ,

$$v^0 \cdot r_s \text{ см}^2 / \text{сек} \cdot \text{дин}. \quad (33)$$

По ранее выведенному соотношению (31):

$$v^0 = N \cdot \lambda / |z| \cdot F^2. \quad r_s = \frac{|z| \cdot F^2}{6\pi \cdot N \cdot \eta^0 \cdot \lambda^0}.$$

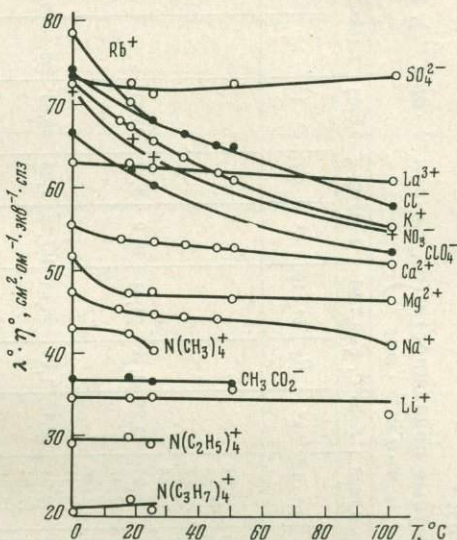


Рис. 2. Изменение произведения $\lambda^0 \cdot \eta^0$ в зависимости от температуры

Таблица

Радиусы гидратированных ионов (R_s , Å, по „Стоксу“) и их абсолютные подвижности (v° , см·сек⁻¹·дин⁻¹), а также эквивалентные электропроводности (λ° , см²·ом⁻¹·эquiv⁻¹)

Ион	$t=0^\circ\text{C}, \eta=1,787$			$t=15^\circ\text{C}, \eta=1,138$			$t=25^\circ\text{C}, \eta=1,053$			$t=25^\circ\text{C}, \eta=0,8903$			$t=35^\circ\text{C}, \eta=0,7194$			$t=45^\circ\text{C}, \eta=0,5963$			$t=55^\circ\text{C}, \eta=0,5044$			$t=100^\circ\text{C}, \eta=0,2829$			
	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	λ°	R_s	$v^\circ \cdot 10^7$	
Ag ⁺	33,1	1,39	21,41				53,5	1,46	34,61	61,9	1,49	40,04										175	1,66	113,2	
Al ³⁺										63	4,39	13,58													
Ba ²⁺	34,0	2,70	11,00				54,6	2,85	17,66	63,63	2,89	20,58										195	2,97	31,54	
Be ²⁺										45	4,09	14,56													
Ca ²⁺	31,2	2,84	10,09	46,98	3,07	15,19	50,7	3,07	16,40	59,50	3,10	19,25	73,26	3,11	24,44	88,2	3,12	28,03				180	3,22	29,11	
Cd ²⁺							44,8	3,47	14,49	54	3,41	17,47													
Co ²⁺										55	3,35	17,79													
Cr ³⁺										67	4,12	14,44													
Cs ⁺	44	1,04	28,46	63,16	1,14	40,86	67	1,16	43,34	77,26	1,19	49,98	92,10	1,24	59,58	107,53	1,28	69,56	123,66	1,31	80,00				
Cu ²⁺										53,6	3,44	17,34													
Fe ²⁺										53,5	3,44	17,31													
Fe ³⁺										68	4,06	14,66													
H ⁺	225	0,20	145,55	300,6	0,24	194,46	315	0,25	203,8	349,81	0,25	226,29	397,0	0,29	256,8	441,4	0,31	285,54	483,1	0,34	312,52	630	0,46	407,55	
K ⁺	40,7	1,13	26,33	59,66	1,21	38,58	63,9	1,22	41,34	73,50	1,25	47,52	88,21	1,29	57,06	103,49	1,33	69,96	119,29	1,36	77,17	195	1,49	126,14	
Li ⁺	19,4	2,36	12,55	30,20	2,21	19,54	32,8	2,37	21,22	38,68	2,38	25,02	48,00	2,37	31,05	58,04	2,37	37,55	68,74	2,36	44,47	115	2,52	74,39	
Mg ²⁺	28,9	3,18	9,35				44,9	3,47	14,52	53,05	3,47	17,16										165	3,51	29,19	
Mn ²⁺										53,5	3,44	17,31													
Na ⁺	26,5	1,73	17,14	39,77	1,81	25,73	42,8	1,82	27,69	50,10	1,84	32,41	61,54	1,85	39,81	73,73	1,86	47,70	86,88	1,87	56,20	145	2,00	93,76	
NH ₄ ⁺							63,9	1,22	41,34	73,55	1,25	47,58	88,73	1,28	57,40							180	1,61	116,44	
Ni ²⁺										54	3,41	17,50													
Pb ²⁺										69,5	2,65	22,48													
Ra ²⁺										66,8	2,76	21,61													
Rb ²⁺	43,9	1,04	28,40	63,44	1,14	41,04	66,5	1,17	43,02	77,81	1,18	50,34	92,91	1,23	60,10	108,55	1,27	70,22	124,25	1,31	80,38				
Sc ³⁺										64,7	4,27	13,95													
Sr ²⁺	31	2,96	10,03				50,6	3,08	13,67	59,45	3,10	19,23													
Tl ⁺										74,7	1,23	48,32													
Zn ²⁺										52,8	2,49	17,08													
OH ⁻	105	0,44	67,92				171	0,46	110,62	198,3	0,46	128,28										450	0,64	291,11	
F ⁻							47,3	1,65	30,60	55,4	1,66	35,84													
Cl ⁻	41,0	1,12	26,52	61,41	1,17	39,73	66,0	1,18	42,70	76,35	1,21	49,39	99,21	1,15	64,18	108,92	1,26	70,46	126,40	1,29	81,77	212	1,37	137,14	
Br ⁻	42,6	1,08	27,56	63,15	1,14	40,85	68,0	1,14	43,99	78,15	1,18	50,55	94,03	1,21	60,83	110,68	1,24	71,60	127,8	1,27	82,67				
I ⁻	41,4	1,11	26,78	62,17	1,16	40,22	66,5	1,17	43,02	76,84	1,20	49,71	92,39	1,23	59,77	108,64	1,27	70,28	125,44	1,30	81,12				
NO ₃ ⁻	40,0	1,15	25,88				62,3	1,25	40,30	71,46	1,29	46,23	85,48	1,33	55,30							195	1,49	126,15	
ClO ₄ ⁻	36,9	1,24	23,87				58,8	1,32	38,04	67,36	1,37	43,58										185	1,57	119,68	
SO ₄ ²⁻	41	2,24	13,26				163,4	2,29	22,11	80,02	2,30	25,87										260	2,23	42,05	
BrO ₃ ⁻	31,0	1,48	20,05				49,0	1,59	31,70	55,74	1,65	36,04										155	1,89	110,28	
CO ₃ ²⁻	36	2,55	11,04				60,5	2,57	19,57	69,3	2,66	22,41													
CrO ₄ ²⁻	42	2,18	13,58				72	2,16	23,29	85	2,16	27,48													
IO ₃ ⁻	21,0	2,18	13,58				33,9	2,30	22,93	40,54	2,27	26,21										127	2,28	82,12	
MnO ₄ ⁻	36	1,27	23,28				53	1,47	34,29	62,8	1,47	40,61													
WO ₄ ²⁻	35	2,62	11,36				59	2,64	19,07	69,4	2,85	22,44													
HCO ₃ ⁻										44,5	2,07	28,77													
HS ⁻										65	1,42	42,05													
SO ₃ ²⁻										72	2,17	27,49													
S ₂ O ₃ ²⁻										66,5	2,77	18,28													
S ₂ O ₄ ²⁻										93	1,98	30,08													
S ₂ O ₈ ²⁻										86	2,14	31,05													
HSO ₃ ⁻										50	1,84	32,35													
SeO ₄ ²⁻										75,7	2,43	25,94													
H ₂ AsO ₄ ⁻										34	2,71	21,99													
IO ₄ ⁻										54,55	1,69	35,29													
MoO ₄ ²⁻										74,5	2,47	24,10													
H ₂ PO ₄ ⁻										36	1,56	23,29													
HPO ₄ ²⁻										57	3,23	18,44													
ReO ₄ ⁻										54,97	1,63	35,56													

Таким образом:

$$\eta^0 \cdot \lambda^0 = \frac{|z| \cdot \mathcal{F}^2}{6\pi \cdot r_s \cdot N}, \quad (34)$$

и $r_s \lambda^0$ и η^0 связаны безразмерным множителем $\frac{|z| \cdot \mathcal{F}^2}{6\pi \cdot N}$, а в более общем случае множителем, характеризующим геометрию движущейся частицы.

А. Эйнштейном (Эйнштейн, Смолуховский, 1936) из формулы Стокса выведена подобная же по смыслу закономерность для коэффициентов диффузии (D): $v_0 = D/kT$, где k — постоянная Больцмана. Из уравнения (32) легко получить формулу Эйнштейна — Стокса:

$$r_s = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot D}. \quad (35)$$

При диффузии ионов в направлении градиента температуры (термодиффузия) или концентрации (осмос) вся энергия движения иона также диссипируется при работе против сил вязкости, однако движущие силы здесь иные. Так, при диффузии в поле градиента концентраций такой силой может считаться осмотическое давление или, более точно, концентрационная разность химических потенциалов иона (Гиббс, 1950), и работа по переносу n молей компонента может быть записана как $A = \Delta Z = (\mu_i^2 - \mu_i^1) n_i$.

При движении ионов в электрическом поле от потенциала ψ^1 до потенциала ψ^2 работа переноса ионов может быть записана как $A = \Delta Z = (\mu_i^2 - \mu_i^1) n_i + |z| \cdot \mathcal{F} \cdot (\psi^2 - \psi^1) \cdot n_i$, т. е. условием равновесия будет равенство не химических, а электрохимических потенциалов.

Здесь химический потенциал является функцией не только концентрации, температуры и давления, но и потенциала ψ .

В общем случае условием равновесия системы при постоянной температуре будет равенство полных потенциалов системы с учетом работы всех процессов, вклад которых в энергетику системы существен. Так, при рассмотрении работы против сил тяготения и распределения компонента в фазе, которая обладает значительной протяженностью в поле тяготения, условием равновесия будет равенство потенциалов:

$$\mu_i^2 + M_i g h^2 = \mu_i^1 + M_i g h^2,$$

где M_i — молекулярный вес i -го компонента, g — гравитационная постоянная, h — высота. Введение вместо перечисленных параметров вязкости в число параметров системы по аналогии позволяет нам записать:

$$(\mu_i^2)_{P, T, \psi, gh} - \bar{v}_i^2 \cdot \eta^2 = (\mu_i^1)_{P, T, \psi, gh} - \bar{v}_i^1 \cdot \eta^1, \quad (36)$$

где \bar{v}_i^1 и \bar{v}_i^2 — мольные парциальные фильтруемости в сечениях 1 и 2.

Наш экспериментальный материал и данные многих других исследователей однозначно показывают, что при вязком движении многокомпонентной жидкости в поле градиента давления, гравитационного и электрического потенциалов изменяется концентрация компонентов раствора. Причиной этого является работа движущейся многокомпонентной жидкости против сил вязкости. В рассмотренных случаях мы показали, что условием равновесия в общем случае является равенство полных, а не химических потенциалов. Было бы странно, если бы при вязком движении многокомпонентной жидкости в поле градиента давления работа против сил вязкости была бы одинакова для всех компонентов. Из всего обширного экспериментального материала по электропроводности и диффузии в растворах электролитов следует, что эта работа далеко не одинакова для отдельных компонентов. Между коэффициентами диффузии и эквивалентной электропроводностью ионов легко получить (см. уравнения (32) и (35)) соотношение:

$$\frac{D}{kT} = \frac{\lambda}{\mathcal{F} \cdot |z| \cdot e}, \quad (37)$$

показывающее, что независимо от природы действующей силы ряды подвижности ионов, не отличающихся по заряду, должны быть одинаковы. В этом отношении между разностью электрических потенциалов, осмотическим давлением и гидравлическим давлением как силами, инициирующими движение, нет принципиальной разницы. Во всех этих случаях работа против сил вязкости различна для разных компонентов и должна приводить к перемещению в направлении градиента параметра с различными скоростями.

Если фильтрация колонны растворов совершается под действием градиента гидравлического давления, то в тонкопористых средах она сопровождается химической дифференциацией, электрокинетическими явлениями (возникновение потенциала протекания) и вязким сдвигом, энергия которого диссипируется в джоулево тепло. В общем случае фильтрации эти процессы представляют собой те слагаемые, сумма которых равна тратам механической работы в системе. Тогда можно написать

$$A_{\eta} = -V \cdot \Delta P = \sum_i n_i \cdot (\Delta \mu_i)_{T,P} + \sum_i n_i \cdot |z| \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta \psi + A'_{\eta}. \quad (38)$$

Для предельного случая, когда в системе прекратились процессы вязкого сдвига, условием механического равновесия будет $A_{\eta} = 0$, т. е.

$$-V \cdot \Delta P = \sum_i n_i \cdot (\Delta \mu_i)_{T,P} + \sum_i n_i |z| \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta \psi.$$

Это уравнение по форме аналогично уравнению Гиббса — Дюгема (см. уравнения (8)—(10)) и также дает связь между изменениями интенсивных параметров при переходе от сечения к сечению в пределах градиентной системы.

Удобно выразить член $-V \cdot \Delta P$ через параметры уравнения Пуазейля (уравнения (18)—(20)). Тогда условие равновесия при $\Delta Q = 0$ запишется:

$$\sum_i n_i \cdot (\Delta \mu_i)_{T,P} + \sum_i n_i \cdot |z| \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta \psi = v_i \cdot \Delta \eta. \quad (39)$$

В общем случае фильтрации вязкий сдвиг в системе приводит к тому, что $\Delta Q \neq 0$. Если рассматривается изотермическая фильтрация, то $\Delta Q \neq 0$ означает, что процесс сопровождается производством энтропии в системе и $dS \neq 0$. Однако и тогда работа против сил вязкости может быть выражена через параметры уравнения Пуазейля.

Рассмотрим, например, два состояния колонны порового раствора — фильтрацию с некоторой объемной скоростью \bar{V}_t и предельный случай равновесия.

Если градиент гидравлического давления задается перепадом давления до и после фильтра, то фильтрационный поток $J^{\text{фил}}$ может быть найден с помощью уравнения Пуазейля (см. уравнения (4), (17), (18)). Он, очевидно, в обоих случаях будет определяться гидродинамическими характеристиками среды и вязкостью, т. е. может быть выражен через фильтруемость и вязкость. Вязкий сдвиг и связанные с ним процессы химической дифференциации и возникновения потенциала протекания приводят к появлению встречного диффузионного электрохимического потока. Предельным условием равновесия будет возникновение таких градиентов электрохимических потенциалов, когда $\sum_i J_i^{\text{диф}} = -\sum_i J_i^{\text{фил}}$. Все предыдущие состояния характеризуются неравенством $\sum_i J_i^{\text{диф}} < \sum_i J_i^{\text{фил}}$, так что условию равновесия отвечают максимальные значения концентрационных градиентов электрохимических потенциалов всех компонентов:

$$\bar{V}_t \cdot \text{grad } P = -(\text{grad } \bar{\mu}_i)_{T,P,\psi,gh}^{\text{max}}$$

По достижении его процессы химической дифференциации, так же как и процесс фильтрации в своем макровыражении, прекратятся.

Для этого состояния для любых двух произвольных сечений должно быть справедливо условие

$$(\bar{\mu}_i)_{P,T}^1 + \bar{V}_i^1 \cdot P^1 = (\bar{\mu}_i)_{P,T}^2 + \bar{V}_i^2 \cdot P^2.$$

По существу это выражение аналогично записи условия равновесия с помощью вязкостного члена (уравнение (36)) и термодинамически более строго. Однако первая запись предпочтительнее для наших целей, так как позволяет связать концентрационные изменения химических потенциалов компонентов с гидродинамическими характеристиками среды. Так, очевидно, что с учетом условия неразрывности для всех сечений потока должно выполняться соотношение $\bar{V}_i = \text{const}$, однако проницаемость сред с различной пористостью неодинакова. Поэтому фильтруемость воды в слоях с низкой проницаемостью будет выше, что должно вести к соответствующему увеличению уровней химических потенциалов ряда компонентов (уменьшению химического потенциала растворителя — воды). Ниже эти вопросы будут исследованы подробнее. Здесь отметим, что в соответствии с представлениями о медленных движениях (Хаазе, 1967) для исследуемых нами осмотических систем и при фильтрации будет выполняться приблизительное равенство

$$\bar{V}_i \cdot \text{grad } P \approx -(\text{grad } \bar{\mu}_i)_{T,P,\psi,gh}$$

или

$$(\bar{\mu}_i)_{P,T}^1 - \bar{v}_i^1 \cdot \eta^1 \approx (\bar{\mu}_i)_{P,T}^2 - \bar{v}_i^2 \cdot \eta^2.$$

С помощью этих соотношений можно достаточно точно исследовать условия медленной фильтрации в гидротермальных условиях.

С одной стороны, этому благоприятствуют обычные крайне небольшие скорости фильтрации порядка долей сантиметра в час, так что силы трения и работа вязкого сдвига A'_n малы. С другой стороны, фильтруемость слоев с резко различной проницаемостью может изменяться в пределах нескольких порядков, что приведет к заметно различным уровням химических потенциалов компонентов.

Уравнение (38) можно представить в виде

$$A_n = A_n^{\text{хим}} + A_n^{\text{эл.кин}} + A'_n,$$

где первый член в правой части — химическая работа собственно фильтрационного эффекта, совершаемая в системе при переносе n молей каждого i -го компонента от $(\mu_i)_{T,P}^1$ до $(\mu_i)_{T,P}^2$, второй член — работа против электрических сил в системе по переносу ионов в поле потенциала протекания, член A'_n — часть механической работы в системе, которая затрачивается на вязкий сдвиг раствора как целого.

Тогда

$$A_n^{\text{фил}} = A_n^{\text{хим}} + A_n^{\text{эл.кин}} = \sum_i (\Delta \bar{\mu}_i)_{T,P} \cdot n_i, \quad (40)$$

где $A_n^{\text{фил}}$ — работа собственно фильтрационного эффекта, $(\bar{\mu}_i)_{T,P}$ — электрохимический потенциал как функция C_i и ψ .

Можно сказать, что $A_n^{\text{фил}}$ — та часть работы против сил вязкости, которая представляет электрохимическую работу фильтрационного эффекта.

В общем случае $A_n^{\text{фил}} = A_n - A'_n$, а при термодинамическом равновесии $A_n = A_n^{\text{фил}}$, причем и при медленной фильтрации $A'_n \approx 0$, особенно в слоях с высокой проницаемостью (большой радиус пор).

Специальный интерес, связанный в каждом конкретном случае с решением ряда таких вопросов, как учет реального компонентного состава раствора, комплексообразования и т. д., имеет решение обратной задачи — нахождение из дифференциальных вязкостей компонентов рядов «разгонки», рядов абсолютной подвижности компонентов (ионов). В качественной форме решение может быть основано на рядах абсолютной подвижности ионов (см. табл. 4).

Расчеты дифференциальных вязкостей ионов, как это делается для парциальных величин, или нахождение вкладов в вязкость раствора отдельных ионов на основе системы коэффициентов A_1 , A_2 и A_3 в уравнении Джонса и Дола предполагают наличие надежного экспериментального материала. Таких данных явно недостаточно из-за большого вклада растворителя (воды) в вязкость раствора, особенно до концентраций 0,5—1 моль/л и большого температурного коэффициента вязкости $d\eta/dT$. Значения вязкости растворов электролитов при высоких температурах, характерных для гидротермальных процессов, практически отсутствуют.

Это заставило нас искать другой подход к оценке относительной подвижности ионов в растворах при фильтрации. Кажется целесообразным введение понятий «ионная вязкость» η_i^* и «ионная молярная (или эквивалентная) вязкость, подобно понятию эквивалентной электропроводности, через которую часто выражают подвижность v_i^0 (уравнение (31)). Молярная ионная вязкость — это сила (в дин), необходимая для придания 1 моль (или 1 г-эquiv) молекул или ионов определенного вида скорости 1 см/сек по отношению к данной среде (к растворителю). Далее и везде молярная ионная вязкость обозначается как $\bar{\eta}_i^*$ и вводится соотношениями

$$\bar{\eta}_i^* = \frac{\eta_i^*}{n_i}, \quad \eta_i^* = \frac{1}{v_i^0}.$$

Таким образом, ионная вязкость η_i^* имеет размерность, обратную размерности абсолютной подвижности¹, т. е. дин·сек/см, а размерность молярной ионной вязкости $\bar{\eta}_i^*$ дин·сек/см/моль.

Ньютоновская вязкость и ионная вязкость имеют разные размерности — у первой дин·сек/см², у второй — дин·сек/см, но в обоих случаях речь идет о величине силы, необходимой для сообщения слою жидкости или отдельным его компонентам определенной скорости. Причина различия будет ясна, если сопоставить определения. Обычно под вязкостью, как было показано выше, понимается сила F , необходимая для передвижения слоя жидкости площадью 1 см² со скоростью (u) 1 см/сек относительно другого такого же слоя, находящегося на расстоянии 1 см от первого:

$$\eta = \frac{F \cdot u}{S \cdot l} \text{ (дин} \cdot \text{см/сек} \cdot \text{1/см}^2 \cdot \text{1/см)}.$$

Введение в определение вязкости площади слоев жидкости и расстояния между ними связано с тем, что в теории вязкости ньютоновских жидкостей среда рассматривается как континуум. При вязком сдвиге увлечение одних слоев другими, приводящее к некоторому распределению скоростей, заставляет выбрать начальные координаты отсчета, чтобы охарактеризовать скорость этого вязкого сдвига. Так в размерности и определении вязкости появляется величина $\text{grad } u$ как отношение u/l . Введение отношения F/S связано с необходимостью ввести вязкость однородной жидкости как удельную величину силы, приходящейся на единицу поверхности трения.

При введении ионной вязкости в этом нет надобности. Ион может рассматриваться как материальная точка, с определенной силой взаимодействующая с растворителем и движущаяся относительно растворителя при

¹ Совпадает в этом значении с коэффициентом трения отдельной частицы (Френкель, 1948).

наложении на систему градиента параметра. Введение ионной вязкости как силы, которую необходимо приложить к ионам или молекулам определенного вида, чтобы вызвать их движение с единичной скоростью по отношению к растворителю, позволяет вообще не решать проблему радиусов ионов. При таком подходе наиболее ценно, что появляется возможность использовать для решения вопросов о рядах подвижности ионов и для расчетов величины работы при процессах фильтрации огромный материал по эквивалентным электропроводностям растворов при различных температурах и концентрациях.

Ионная вязкость через подвижность для каждого иона тождественно связана с эквивалентной электропроводностью (см. уравнение (31) соотношением

$$\eta_i^* \equiv \frac{1}{v_i^0} \equiv \frac{\mathcal{F}^2 \cdot |z|}{N \cdot \lambda_i} \quad (41)$$

Для 1 экв будем иметь

$$(\bar{\eta}_i^*)_3 \equiv \frac{\mathcal{F}^2}{\lambda_i}, \quad (42)$$

а для 1 моля

$$\bar{\eta}_i^* \equiv \frac{\mathcal{F}^2 \cdot |z|}{\lambda_i}. \quad (43)$$

Это позволяет раскрыть работу собственно фильтрационного эффекта A_η^Φ не через химическую работу, а через работу вязкого трения при движении части ионов относительно неподвижного растворителя или раствора исходной концентрации. Такой подход возможен, так как суммарную работу против сил вязкости мы выразили через работу раствора против сил трения, ведущую к затрате механической работы движения раствора исходной постоянной концентрации, и работу «разгонки» — работу фильтрационного эффекта. Мы получаем возможность решать обратную задачу нахождения величины работы фильтрационного эффекта из ионных вязкостей компонентов.

Пусть ω_0 — скорость движения растворителя, ω_i — средняя скорость движения ионов i -го компонента, u_i' — относительная скорость движения ионов i -го компонента, причем $u_i' = \omega_i - \omega_0$.

Эта скорость (u_i') отличается от абсолютной подвижности ионов v_0 лишь тем, что она приобретает под действием не единичной, а произвольной силы. Тогда сила, очевидно, может быть найдена из соотношения $F_i = \eta_i^* \cdot u_i'$. Для 1 моля, соответственно

$$F_i = \eta_i^* u_i' = \frac{\mathcal{F}^2 \cdot |z|}{\lambda_i} \cdot u_i' = \frac{\mathcal{F}^2 \cdot |z|}{\lambda_i} \cdot (\omega_i - \omega_0),$$

где $\omega_0 = \bar{V}_l/S$.

Работа фильтрационного эффекта для компонента i при изменении концентрации от n_i до $n_i + \Delta n_i$ на пути l запишется так:

$$A_i = F_i \cdot l \cdot \Delta n_i = \frac{\mathcal{F}^2 \cdot |z|}{\lambda_i} \cdot u_i' l \cdot \Delta n_i.$$

Полная работа, которую также можно представить как $A_\eta^\Phi = \sum_i \Delta \bar{u}_i \cdot \Delta n_i$, равна

$$A_\eta^\Phi = \sum_i A_i = \mathcal{F}^2 \cdot l \cdot \sum_i \frac{|z| \cdot u_i'}{\lambda_i} \cdot \Delta n_i. \quad (44)$$

Привлекает внимание случай, когда $u_i' = \omega_i - \omega_0 > 0$, что характерно для ионов, понижающих вязкость раствора.

Попытаемся выразить работу фильтрационного эффекта через коэффициенты фильтрации φ_i и сопоставить подход, развитый Д. С. Коржинским, и в данной работе.

В основной формуле фильтрационного эффекта, данной Эршлером, $dn_i = \varphi_i C_i dV$, где dn_i — мольное количество компонента i , просочившееся вместе с объемом dV раствора через сечение фильтра, C_i — концентрация i в растворе, φ_i — коэффициент фильтрационного эффекта, ко орый характеризует степень отставания i -го компонента от растворителя. При $\varphi_i = 0$ вещество полностью задерживается, при $\varphi_i = 1$ вещество совершенно не задерживается фильтром, и в редких случаях, когда $\varphi_i > 1$, вещество обгоняет растворитель.

Д. С. Коржинским показано, что $\varphi_i = \omega_i/\omega_0$, $dV = S\omega_0 \cdot dt = \bar{V}_i \cdot dt$ и $dn_i = S\omega_i C_i \cdot dt$.

Перепишав формулу Эшлера как $dn_i/dV = \varphi_i \cdot C_i$, заметим, что $\varphi_i \cdot C_i^0 = C_i^0 + \Delta C_i$, $dn_i = (C_i^0 + \Delta C_i) \cdot dV$ и $n_i = n_i^0 + \Delta n_i$. В то же время $A_{n_i}^\Phi = \Delta \bar{\mu}_i \cdot \Delta n_i$, и можно показать, что $\Delta C_i = \varphi_i \cdot C_i^0 - C_i^0 = C_i^0 (\varphi_i - 1)$, а $\Delta n_i = \Delta C_i \cdot V$, откуда $\Delta n_i = C_i^0 \cdot (\varphi_i - 1) V$. $A_{n_i}^\Phi = \Delta \bar{\mu}_i C_i^0 (\varphi_i - 1) V = \Delta \bar{\mu}_i (\varphi_i - 1) n_i^0$. А так как $\varphi_i = \omega_i/\omega_0$ и $\omega_i - \omega_0 = u_i'$, то $\varphi_i - 1 = u_i'/\omega_0$ и $A_{n_i}^\Phi = \Delta \mu_i \frac{u_i'}{\omega_0} n_i^0$. Принимая во внимание, что $A_{n_i}^\Phi = \bar{\eta}_i^* \cdot u_i' \cdot l \cdot \Delta n_i = \frac{\mathcal{F}^2 \cdot |z|}{\lambda_i} \cdot u_i' \cdot l \cdot \Delta n_i$, можно показать, что $\Delta \mu_i \frac{u_i'}{\omega_0} n_i^0 = \bar{\eta}_i^* u_i' \cdot l \cdot \Delta n_i$, т. е.

$$\Delta \mu_i = \frac{\bar{\eta}_i^* l \cdot \Delta n_i \cdot \omega_0}{n_i^0} = \bar{\eta}_i^* \cdot l \cdot (\varphi - 1) \cdot \omega_0. \quad (45)$$

Таким образом, концентрационный градиент химического потенциала иона в потоке является функцией ионной вязкости и зависит от скорости фильтрации ω_0 , величины фильтрационного эффекта φ и изменяется с расстоянием. Так как обычно $\varphi_i < 1$ и растворенное вещество отстает от растворителя, то движение ионов в таком потоке можно условно рассматривать как движение в неподвижном растворителе в направлении, противоположном направлению фильтрации. Очевидно также, что чем больше молярная ионная вязкость компонента, чем прочнее он связан с растворителем, тем в меньшей степени он смещается относительно первоначального положения, увлекаясь с растворителем, т. е. ряды «разгонки» будут обратны подвижностям. Так как обычно $\varphi < 1$, то в породах с более низкой фильтруемостью растворенного вещества химические потенциалы ионов возрастают. Это же следует и из условия равенства полных потенциалов на границе двух сред с разной фильтруемостью v :

$$(\mu_i^1)_{P, T} - v_i^1 \cdot \bar{\eta}_i^{*2} = (\mu_i^2)_{P, T} - v_i^2 \cdot \bar{\eta}_i^{*2}.$$

Это согласуется с выводами, сделанными Д. С. Коржинским из анализа уравнения Эршлера. (Мы приводим вывод без изменений, лишь для единообразия заменив x на l , q на S .)

Дифференцируя обе части уравнения Эршлера, записанного $dn_i/dV = \varphi_i \cdot C_i$, по l получим

$$\frac{\partial \frac{dn_i}{dV}}{\partial l} = -S \frac{\partial C_i}{\partial V} = \frac{\partial (\varphi_i C_i)}{\partial l} \quad \text{или} \quad -S \frac{\partial C_i}{\partial V} = \varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial l} + C_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial l},$$

откуда

$$S \frac{C_i}{V} + \varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial l} + C_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial l} = 0.$$

Так как

$$\partial V = S \cdot \omega_0 \cdot \partial t, \text{ то } \frac{1}{\omega_0} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + \varphi_i \frac{\partial C_i}{\partial l} + C_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial l} = 0.$$

Рассматривая частные случаи уравнения, можно прийти к следующим выводам.

1. Если φ_i постоянно, т. е. $(\partial\varphi_i/\partial l) = 0$, то

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \varphi_i \omega_0 \frac{\partial C_i}{\partial l} = 0.$$

Выражая изменение концентрации в произвольном сечении потока, как функцию независимых переменных t и l , можно записать

$$dC_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} dt + \frac{\partial C_i}{\partial l} dl = 0.$$

Тогда, комбинируя с уравнением (45), получим:

$$\left(\frac{dl}{dt}\right)_{C_i} = -\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right) : \left(\frac{\partial C_i}{\partial l}\right) = \varphi_i \omega_0 = \omega_i.$$

Отсюда видно, что волны повышенной или пониженной концентрации в потоке фильтрующихся растворов при постоянстве пористости (и при отсутствии реакций) перемещаются вдоль потока с постоянной скоростью, сохраняя постоянные концентрации.

2. Пусть коэффициент φ меняется в потоке раствора, фильтрующегося через толщу пород с разной проницаемостью. Если в начальный момент, предшествующий фильтрации, $t = 0$, концентрация C_i вдоль всего потока была постоянна, т. е. $dC_i/dl = 0$, то

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\omega_0 C_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial l},$$

и величина φ_i будет убывать при вступлении раствора в труднопроницаемые породы ($d\varphi_i/dl < 0$), а в более проницаемых породах — возрастать ($d\varphi_i/dl > 0$). Это должно приводить к возрастанию концентрации в труднопроницаемых породах и к уменьшению ее в породах с большой фильтруемостью.

По тем же соображениям поровый раствор, равновесный с раствором в полости, должен иметь существенно большую концентрацию, что согласуется и со всем экспериментальным материалом. При исчезновении градиента параметра (давления), вызывающего фильтрацию, концентрации компонентов в поровом растворе толщи должны выравниваться при существенном участии диффузионных процессов. Разность концентраций (или концентрационных вкладов в химические потенциалы) между двумя средами с разной фильтруемостью будет определяться разностью величин работы против сил вязкости в пределах каждой толщи.

Д. С. Коржинским показано также, что с течением времени должно достигаться стационарное состояние с $dC_i/dt = 0$, для которого

$\varphi_i \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{d\varphi_i}{dt} = 0$, $C_i \varphi_i = \text{const}$, т. е. при установившемся фильтрационном потоке произведение концентрации каждого компонента на его коэффициент фильтрационного эффекта — для всего потока величина постоянная.

Это же условие, выраженное через полный потенциал компонента i , запишется

$$(\mu_i)_P, T, \varphi, gh - v_i \cdot \bar{\eta}_i = \text{const}. \quad (46)$$

Интересно рассмотреть, каким образом будет достигаться это условие, когда исходный раствор постоянной концентрации, содержащийся в порах пород многослойной толщи с различной проницаемостью отдельных слоев, приходит в движение под действием градиента давления.

В первую очередь, фильтрация приведет к нарушению равновесий между поровыми растворами пород с различной фильтруемостью в отношении различных компонентов. Начнутся диффузия и перенос потоком с уве-

личением концентрации раствора в слоях с низкой фильтруемостью и уменьшением концентрации в слоях с высокой фильтруемостью. Условием равновесия будет достижение всей толщey такого состояния, когда во всем потоке $(\mu_i)_{P,T} - v_i \cdot \bar{\eta}_i = \text{const}$. Особенно велики будут градиенты концентраций на границе толщ резко различной проницаемости, и результатом может быть такое повышение концентрации, которое приведет к кристаллизации или замещению в толще с низкой проницаемостью.

Еще более важным следствием условия $(\mu_i)_{P,T} - v_i \cdot \bar{\eta}_i = \text{const}$ является вывод о возможности значительного возрастания концентрации солей в тыловых зонах потока растворов, фильтрующихся через однородную толщy. Возникновение градиента концентрации компонента в потоке будет приводить к процессам встречной диффузии, и условием равновесия будет равенство диффузионного потока компонента фильтрационному потоку (направленному против градиента давления для компонентов с $\varphi < 1$), т. е. $J_i^d = -J_i^f$.

Так как в общем случае условие равновесия записывается как равенство полных потенциалов, то, очевидно, в потоке могут появиться значительные градиенты концентрации, тем большие, чем больше работа против сил вязкости. До какого уровня возможно возрастание концентрации и химического потенциала компонента в тыловых зонах потока? При низких солевых концентрациях дифференциальная вязкость компонента в растворе в значительной степени определяется взаимодействием ион — растворитель, и пока концентрации невелики, дифференциальная молярная вязкость (приходящаяся на 1 моль растворенного вещества) слабо изменяется с концентрацией. При больших концентрациях основное значение приобретают силы межйонного взаимодействия, и вязкость в основном определяется не растворителем, а растворенным электролитом. При достижении такой концентрации компонента, когда ее дальнейшее повышение будет вести к затрате работы против сил вязкости, не компенсирующей увеличением химического потенциала от возрастания концентрации, процесс дифференциации прекратится.

Таким образом, только когда увеличение концентрации ведет к уменьшению полного потенциала компонента и требует затрат дополнительной работы на перемещение раствора, прекратится увеличение концентрации компонента. Это условие может быть записано следующим образом: $\mu_i - v \cdot \bar{\eta}_i^* = \text{const}$, если $d\mu_i = d(v \cdot \bar{\eta}_i^*)$. Вывод о возможности значительного концентрирования поровых растворов при фильтрации хорошо подтверждается нашими экспериментами, в которых концентрации до и после фильтра обычно были близки и значительно более низкие, чем концентрация равновесного с ними порового раствора. Так как $\mu_i - \mu_0 = RT \cdot \ln C$, $\ln C = \frac{\mu_i - \mu_0}{RT} = \Delta\mu/RT$.

При постоянной температуре

$$\frac{d\mu_i}{dC_i} = RT \frac{d \ln C}{dC} = RT/C. \quad (47)$$

С другой стороны, $\eta_i^s = A_1 \sqrt{C} + A_2 C + A_3 C^2 + A_4 C^3 + \dots$,

т. е.

$$\frac{d\eta_i^s}{dC_i} = 1/2 A_1 \frac{1}{\sqrt{C}} + A_2 + 2A_3 C + 3A_4 C^2 + \dots \quad (48)$$

Так, при $PT = 600$, $v = 1000$, $A_1 = 10^{-2}$, $A_3 = 5 \times 10^{-2}$, $A_4 = 10^{-3}$ на фиг. 3, построенной для этого условия, нанесены кривые $d\mu_i/dC_i$ и $v \cdot d\eta_i^s/dC_i$. Точка их пересечения дает концентрацию, далее которой при данных условиях не будет происходить концентрирование компонента i . Чем меньше коэффициенты A_1 , A_2 , A_3 и т. д., т. е. чем меньше взаимодействия ион — ион и ион — растворитель, тем при более высоких концентрациях достигается условие равенства производных.

Таким образом, в потоке условие равенства производных для щелочных и щелочноземельных элементов достигается при концентрациях, значительно больших, чем для многозарядных, сильно взаимодействующих ионов. Кроме того, при постоянстве прочих условий увеличение температуры также приводит к увеличению равновесной концентрации в тыловых зонах потока, однако надо учитывать, что обычно увеличение температуры, значительно понижая вязкость воды, быстрее увеличивает вклад ионов в вязкость — их дифференциальную вязкость.

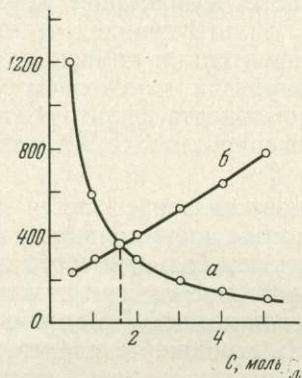


Рис. 3. Изменение химического потенциала компонента и парциальной работы против сил вязкости в зависимости от кон-

$$\text{центрации: } \frac{d\psi_i}{dC_i} \text{ (а)}$$

$$\text{и } \nu_i \frac{d\eta_i^s}{dC_i} \text{ (б)}$$

Приведенный материал позволяет считать, что в фильтрующемся потоке равенство концентрационных вкладов в химические потенциалы компонента в произвольных сечениях не является обязательным условием. Но при «разгонке» ионов, конечно, должно выполняться правило электронейтральности. Представляется, что возможны два механизма, удовлетворяющие этому условию: трансляционная передача заряда протона и изменение валентности ионов элементов переменной валентности. Первый механизм широко известен и часто применяется при объяснении аномально высокой подвижности ионов водорода и гидроксила (Скорчелетти, 1963). Особенности трансляционного движения этих ионов по-разному трактуются различными авторами (Bernal, Fowler, 1933; Самойлов, 1957; Ageno, 1967; Робинсон, Стокс, 1963) в зависимости от представлений о структуре воды и водных растворов. Но все исследователи согласны с тем, что движение ионов не следует рассматривать как движение конкретных частиц. Это скорее передача заряда (протона) от одного структурного элемента (домена) воды к другому. В пределах структурного элемента передача заряда осуществляется поляризацией.

Трансляцию заряда протона можно рассматривать как движение водородного иона в сторону возрастания отрицательного потенциала поля, возникающего при «разгонке» ионов, или как движение гидроксильного иона при обратном направлении трансляции. Работа этого процесса существенно меньше по сравнению с работой движения конкретных и часто гидратированных катионов и анионов.

Сопоставление подвижностей ионов (см. табл. 4) показывает, что среди катионов более подвижны ионы с малой поверхностной плотностью заряда — ионы с большими кристаллографическими радиусами и меньшими зарядами. Дифференциация и отставание таких ионов, как Na^+ , Ca^{2+} и др., в результате чего должна повышаться щелочность в тыловых зонах потока, находится в полном согласии с представлениями Д. С. Коржинского и В. А. Жарикова о кислотно-основном фильтрационном эффекте, причем отставание катионов будет компенсироваться эквивалентным увеличением в передовых зонах потока концентрации водородных ионов.

Особая роль при процессах фильтрации растворов электролитов должна принадлежать ионам, понижающим вязкость растворов. К ним, в первую очередь, относятся крупные анионы Cl^- , NO_3^- , MnO_4^- . Среди катионов отчет-

ливо устанавливается разрушающее влияние на структуру воды NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , отчего, например, растворы аммонийных солей невысоких концентраций имеют вязкость более низкую, чем вязкость воды. Существенно, что в концентрированных растворах, когда основной вклад в вязкость определяется ион-ионным взаимодействием, растворы этих солей также имеют вязкость более высокую, нежели вода.

Мы старались не прибегать к рассмотрению вопросов, связанных с тонкой структурой взаимодействий в растворах электролитов, проводя при необходимости аналогию с процессами диффузии и переноса в электрическом поле. При формальном термодинамическом подходе изучение тонкой структуры явлений, очевидно, не обязательно, и, кроме того, исследуемые явления хорошо описываются в рамках существующих в электрохимии представлений. Точно так же движение ионов, понижающих вязкость, в поле градиента давления можно рассматривать как движение со скоростями, большими, чем скорость движения молекул растворителя. С термодинамических позиций это легко объясняется, если учесть, что для таких ионов работа против сил вязкости (работа разрыва связей ион — вода) будет меньше, чем работа разрыва связей вода — вода.

По аналогии с приведенными выкладками увеличение концентрации таких анионов в голове потока, сопряженных с более подвижным протоном, может продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто условие $\frac{d\mu_i}{dC_i} =$

$= \frac{d(v \cdot \bar{\eta}_i^+)}{dC_i}$. Это условие также будет выполняться, когда вклад в вязкость иона члена A_3C^2 , описывающего ион-ионное взаимодействие (например, взаимодействие $\text{H}^+ - \text{Cl}^-$), не станет достаточно велик, что по расчетам может происходить при концентрациях 0,05—0,1 моль/л.

В отношении тонкой структуры механизма дифференциации растворов при фильтрации нам близки представления О. Я. Самойлова (1957), считающего, что ионы растворенного электролита приводят к увеличению трансляционной подвижности воды около ионов с отрицательной гидратацией (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , Br^-) и к ослаблению трансляционного движения молекул воды около ионов с положительной гидратацией, т. е. около большинства остальных ионов, особенно катионов.

Второй механизм, предлагаемый нами, более дискуссионен. Мы полагаем, что способом, аналогичным механизму движения протона, можно объяснить передачу электрона. Так, уже движение — трансляцию протона в воде можно описывать или как передачу заряда протона в одном направлении, а отрицательного заряда (заряда гидроксила) — в противоположном. Но не впадая в противоречие, можно рассматривать в качестве процесса, сопряженного с уходом вперед положительного заряда — протона, окисление элемента переменной валентности с уходом вперед электрона, компенсирующего заряд протона или вызывающего восстановление. Таким образом, можно представить, что движение в поле вязких сил и дифференциация компонентов, ведущая к возникновению электрического поля, что обычно при электроосмотических явлениях, будут вызывать сопряженные реакции окисления-восстановления. Этот вывод хорошо согласуется с представлениями Д. С. Коржинского о связи кислотности-щелочности с окислительно-восстановительным потенциалом, согласно которым увеличение щелочности должно вызывать процессы окисления.

В данной работе мы не ставили задачу показать применимость развитых здесь представлений к конкретным геологическим примерам, так как при формальном подходе есть опасность интерпретировать с позиций развитых здесь представлений эффекты, связанные в большей степени с влиянием температуры, химическими взаимодействиями и другими причинами.

Однако предстает несомненной огромная роль фильтрационного эффекта при движении флюидов достаточно высокой плотности в гидротер-

мальных условиях. Об этом свидетельствуют, с одной стороны, многочисленные гидрохимические материалы, указывающие на значительно более высокие концентрации фильтрующихся поровых растворов по сравнению с концентрациями контактирующих с ними растворов полостей, а с другой стороны, неоднократно подчеркивавшаяся Д. С. Коржинским последовательность гидротермальных процессов кислотного выщелачивания и последующего отложения в стадии возрастающей щелочности. Д. С. Коржинским и другими исследователями подчеркивалось, что такая последовательность является общей для разнотемпературных постмагматических процессов и не может быть объяснена только температурной эволюцией флюида в силу изменения кислотно-основных равновесий. Пульсационная гипотеза С. С. Смирнова здесь также наталкивается на неразрешимый вопрос о том, почему существует та же последовательность процессов при значительной удаленности от интрузивного очага или даже вне видимой связи с ним. Основная трудность в этом случае сводится к объяснению того, почему агрессивные растворы, вызывающие разнотемпературные процессы кислотного выщелачивания, не взаимодействовали в процессе движения от источника растворов. Развитие здесь представления подтверждают взгляды Д. С. Коржинского о существенной роли при гидротермальных процессах кислотно-основного фильтрационного эффекта. Аргументом в пользу того, что теория кислотно-основного фильтрационного эффекта применима к природным процессам дифференциации в гидротермальных растворах, является непротиворечивое описание этой теорией экспериментально наблюдаемых эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

- Барр Г. Вискозиметрия. ГОНТИ, 1938.
- Бурдун Г. Д., Калашников Н. В., Стоцкий Л. Р. Международная система единиц. Изд-во «Высшая школа», 1964.
- Воларович М. П. Работы Пуазейля о течении жидкости в трубах.— Изв. АН СССР, серия физ., 1947, **11**, № 1.
- Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии. Т. I и II. Изд-во «Химия», 1964—1966.
- Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Изд-во АН СССР, 1950.
- Голубев В. С., Гарибянц А. А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. Изд-во «Недра», 1968.
- Дерягин Б. В., Сидоренко Т., Зубашенко Е., Киселева Е. Кинетические явления в граничных пленках жидкостей.— Колл. ж., 1947, **9**, № 5.
- Жариков В. А. Экспериментальное исследование кислотно-основного фильтрационного эффекта.— В кн. «Проблемы постмагматического рудообразования». Т. I. Прага, 1962.
- Жариков В. А. О возможной геохимической роли электрокинетических явлений.— В кн. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965.
- 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». Изд-во «Наука», 1967.
- Жариков В. А., Алексин Ю. В. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. IV.— Тезисы VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968.
- Жариков В. А., Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. II. Опыты по сорбции и фильтрации растворов хлоридов металлов при различной кислотности растворов.— В кн. «Исследование природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. I. Различная скорость фильтрации анионов и катионов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 1.
- Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. О фильтрационном эффекте в растворах электролитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 10.
- Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1959.
- Коржинский Д. С. Понятие о геохимической подвижности элементов.— Записки Всес. мин. об-ва, 1942, **71**, № 3—4.
- Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект и его значение в геологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 2.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. Изд-во «Наука», 1969.
- Котоков И. И. Физическая химия. Т. I. Томск, 1933.
- Кочин Н. Е., Кибель И. А., Розе Н. В. Теоретическая гидродинамика, Т. I и II. Гостехиздат, 1948.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. Гостехиздат, 1944.
- Левин В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, 1959.

- Лейбензон Л. С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. Гостехиздат, 1947.
- Лойцянский Л. Г. Механика жидкостей и газов. Гостехиздат, 1950.
- Льюис Дж. Л., Рендалл М. Химическая термодинамика. Химтеоретиздат, 1936.
- Овчинников Л. Н., Максенков В. Г. Экспериментальное исследование фильтрационного эффекта.— Изв. АН СССР, серия геол., 1949 № 3.
- Овчинников Л. Н., Шур А. С. О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры.— В кн. «Труды IV Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Вып. 2. Изд-во АН СССР, 1953.
- Овчинников Л. Н., Шур А. С. Исследование инфильтрации растворов под давлением.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1956, вып. 6.
- Пэк А. А. О динамике ювенильных растворов. Изд-во «Наука», 1968.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Скорчелетти В. В. Теоретическая электрохимия. Госхимиздат, 1963.
- Смирнов С. И. К вопросу о фильтрационном эффекте.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 10.
- Справочник химика. Т. III. Изд-во «Химия» 1964.
- Фалькенхаген Г. Электролиты. Химтеоретиздат, 1935.
- Френкель Я. И. Статистическая физика. Изд-во АН СССР, 1948.
- Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Изд-во «Мир», 1967.
- Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952.
- Чернобережский Ю. М. Некоторые замечания к статье В. А. Жарикова, Т. Н. Дюжиковой, Э. М. Максаковой «Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта».— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 10.
- Чернорук С. Г., Ромашева М. Р. Экспериментальное изучение дифференциальной подвижности компонентов горных пород и руд.— Сборник НТИ, Мин-во геол. и охр. недр., 1955, вып. 1.
- Шур А. С., Овчинников Л. Н. Роль двойного электрического слоя в капиллярах при фильтрации растворов.— Тезисы VII Юбилейного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Львов, 1964.
- Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение. ОНТИ, 1936.
- Эриллер Б. О применении ультрафильтрации для разделения коллоидов и кристаллоидов.— Ж. физ. хим., 1934, 5, № 10.
- Agens M. On the nature of the hydrogen bond and the structure of water.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1967, 53, № 3.
- Asmus E. The B-coefficient of the Jones-Dole equation.— Z. Naturforsch., 1949, 4a.
- Bernal G. D., Fowler R. H. Theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions.— J. Chem. Phys., 1933, 1, № 8.
- British Engineering Standards Association, Specification, 1929, № 188.
- Carman P. C. Flow of gases through porous media. London, Buittenworth, 1956.
- Cox W. M., Wolfenden G. H. Viscosity of strong electrolytes measured by a differential method.— Proc. Roy. Soc., 1934, A.
- Erschler B. O. Über die grenzen der anwendung der ultrafiltration zum nachweis des kolloidmembranen.— Kolloid-Z., 1934 68, H. 3.
- Falkenhagen H. Quantitatives grenzgesetz der viskosität starker binärer electrolyte.— Physik, Z., 1931, 32.
- Gurney R. W. Ionic processes in solution. New-York, McGraw — Hill Book Co., 1953.
- Hacker W. Konzentrationsänderung in electrolitlösungen bei der filtration durch kolloidmembranen. —Kolloid-Z., 1941, 94, H. 1.
- Hagenbach G. E. Ueber die bestimmung der zähigkeit einer flüssigkeit durch den ausfluss aus röhren.— Poggendorf's Annalen der Physik, 1860, 109 (185).
- Kaminsky M. Experimental investigation of the concentration and temperature dependence of the viscosity of aqueous solution of strong electrolytes. 1. Potassium iodide, ammonium chloride, and sodium sulfate solutions.— Z. physik. Chem., 1955, 5.
- Kaminsky M. Concentration- and temperature — dependence of the viscosity of aqueous solution of strong electrolytes. 2. Sodium chloride, lithium chloride, ferrous chloride solution.— Z. Physik. Chem., 1956, 8.
- Kaminsky M. The concentration and temperature dependence of the viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes. 3. KCl, K₂SO₄, MgCl₂, BeSO₄ and MgSO₄ solutions.— Z. Physik, Chem., 1957, 12.
- Kaminsky M. Investigation of the interaction between ion and solvent by measurement of viscosity.— Z. Naturforsch., 1957, 12a.
- Kaminsky M. Ion-solvent interaction and the viscosity of strong electrolyte solutions.— Discuss. Farad. Soc., 1958, № 24, Interaction in ionic solution.
- Mackey R. The control of impounding structures of the ore deposition.— Econ. Geol., 1946, 41, № 1.
- McBain G. W. Persorption and monomolecular sieves.— J. Phys. Chem., 1931, 35.
- McKelvey G., Spiegler K., Wyllie M. Salt filtering by ion-exchang grains and membranes.— J. Phys. Chem., 1957, 61.
- Stokes G. G. On the steady motion of incompressible fluids.— Trans. Cambr. Phil. Soc., 1842, 7.
- Stokes G. G. On the analytical condition of the rectilinear motion of fluids.— Trans. Cambr. Phil. Soc., 1842, 21; 1843, 22.
- Wiedemann G. Ueber die bewegung der flüssigkeiten in kreise der geschlossen galvanischen säule und ihre beziehungen zur electrolyte.— Poggendorf's Annalen der Physik, 1856, 99 (175).

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ-КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГЕДЕНБЕРГИТА

Геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ является одним из наиболее распространенных минералов, входящих в состав скарновых рудных месторождений. Он экспериментально изучался в сухих искусственных системах $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ как член непрерывной серии твердых растворов CaSiO_3 и FeSiO_3 . Минерал устойчив ниже 965°C (Дир и др., 1965). Геденбергит также был синтезирован при плавлении пироксенов с разными соотношениями $\text{Mg} - \text{Fe} - \text{Ca}$ в трехкомпонентной системе MgSiO_3 (энстатит) — FeSiO_3 (ферросилит) — CaSiO_3 (волластонит) в виде твердого раствора (Тупнов, 1962). Методом гидротермального синтеза геденбергит был получен Д. В. Калининым и О. Н. Овчинниковой (1968) в стальных автоклавах из смеси $\text{Fe} \cdot \times \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 20\text{NaCl} + 1-2\%$ -ный раствор FeCl_3 при температуре 550°C и общем давлении 400 атм. и из смеси $\text{Fe} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и раствора FeCl_3 при температурах 500 и 460°C .

Нами проведены многочисленные эксперименты в различных условиях температуры и давления в щелочных, кислых и нейтральных растворах с химической смесью $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_3$, стехиометрически соответствующей составу геденбергита в растворах NaCl , NaOH и HCl разной концентрации, для выяснения наиболее благоприятных кислотно-щелочных условий образования геденбергита. Опыты проводили в герметизированных серебряных ампулах диаметром 5—7 мм, длиной 50 мм. Заполненные шихтой и раствором закрытые ампулы помещали в автоклавы из жаропрочной стали, которые ставили в вертикальные электрические печи сопротивления с автоматически регулирующейся температурой. Регистрирующую хромель-алюмелевую термопару вкладывали в металлический карман автоклава, а ее показания записывали на потенциометре ЭПП-09, точность измерения температуры $\pm 5^\circ$. Общее давление в процессе опытов обусловлено степенью заполнения ампул и автоклавов для данных температуры и давления. Количество раствора, заливаемого в ампулу, определяли по таблице плотности Кеннеди (Kennedy, 1950) для воды, учитывая, что слабые концентрации разбавленных растворов мало отличаются от плотности от воды, во всяком случае не больше допустимых ошибок. Длительность опытов 94—670 час. После опытов автоклавы охлаждали погружением в холодную проточную воду. В опытах использовали 0,1 — 0,2 — 0,4 — 0,5 — 0,6 — 0,8 — 1 М растворы NaCl , NaOH и HCl . Концентрацию водородных ионов (рН) приготовленных растворов определяли до опытов с помощью откалиброванного по стандартным буферным растворам рН-метра с литиевым электродом с точностью $\pm 0,04$ рН, а после опытов — лакмусовой бумажкой с точностью $\pm 0,4$ рН, так как в последнем случае раствора мало (табл. 1).

Таблица 1
Концентрации и рН использованных растворов NaOH , HCl и NaCl

№ п/п	Раствор	М раствора	рН раствора (измеренный)	№ п/п	Раствор	М раствора	рН раствора (измеренный)
1	NaOH	0,2	12,00	8	HCl	0,8	0,35
2	NaOH	0,5	12,70	9	HCl	1,0	0,25
3	NaOH	0,8	12,85	10	NaCl	0,2	6,90
4	NaOH	1,0	13,95	11	NaCl	0,4	6,80
5	HCl	0,1	1,25	12	NaCl	0,6	6,70
6	HCl	0,4	0,55	13	NaCl	0,8	6,60
7	HCl	0,6	0,45	14	NaCl	1,0	6,50

Таблица 2

Экспериментальные данные по синтезу геденбергита в растворах NaOH из химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ при $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	Раствор NaOH	T, °C	Продолжительность, час	Продукты опыта
99	0,2 M	700	670	Wol, Mt, And*
299	0,2 M	700	235	Wol, Mt, And, Hed
201	0,5 M	700	289	Wol, Mt, And
198	0,8 M	700	289	Wol, Mt, And
202	1,0 M	700	289	Wol, Mt, And
196	0,2 M	600	309	Wol, Mt, Hed, Pc, Q
197	0,5 M	600	309	Wol, Mt, Pc, Q
199	0,8 M	600	309	Wol, Mt, Pc
200	1,0 M	600	309	Wol, Mt, And
293	1,0 M	600	220	Wol, Mt, And
211	0,2 M	500	119	Wol, Mt, Hed, Pc
212	0,5 M	500	119	Pc, Wol, Mt, Hed
232	0,5 M	500	383	Pc, Wol, Mt, Hed
213	0,8 M	500	119	Pc, Mt, Wol
272	1,0 M	500	168	Pc, Mt, Wol
216	0,2 M	400	623	Wol, Mt, Hed, Pc
164	0,5 M	400	215	Pc, Mt, Wol, Hed
217	0,8 M	400	623	Mt, Pc, Wol, Hed
163	1,0 M	400	215	Pc, Mt, Wol

* Здесь и далее применяются следующие сокращенные названия минералов: *And* — андрадит, *Hed* — геденбергит, *α-Kt* — α-кристобалит, *K* — кирштейнит, *Mt* — магнетит, *Pc* — пектолит, *Q* — кварц, *Wol* — волластонит.

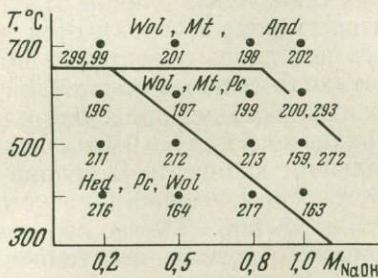


Рис. 1. Диаграмма $T - M_{\text{NaOH}}$ с полями синтеза минеральных ассоциаций для химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (цифры — номера опытов)

Всего по синтезу геденбергита проведено более 90 опытов в интервале температур 300—700°С при общем давлении флюида 1000 атм., кроме того, с раствором 1 M NaCl выполнены опыты при давлении флюида 500, 1500 и 2000 атм. Ниже описаны результаты синтеза геденбергита в разных средах.

Синтез геденбергита в растворах едкого натра. Стехиометрическую смесь $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ весом 200 мг в виде равномерно перемешанного порошка закладывали в серебряную ампулу и заливали раствором NaOH различной концентрации: 0,2, 0,5, 0,8 и 1 M, имеющим рН, замеренный с помощью рН-метра, в пределах 12—13,95 (см. табл. 1). После опытов рН растворов равна 7, т. е. раствор в процессе опытов становился нейтральным, по-видимому, за счет разложения NaOH. Результаты опытов приведены в табл. 2 и на графике $T - M_{\text{NaOH}}$ (рис. 1). Геденбергит получен преимущественно в области сравнительно низких температур (400 и 500°С) с 0,2, 0,5, 0,8 M растворами NaOH, причем он здесь ассоциирует с преобладающими количественно пектолитом, волластонитом и магнетитом. Пектолит $\text{Ca}_2\text{NaN}[\text{SiO}_3]_3$ относится к группе волластонита, образуя с последним изоморфные смеси. Пектолит был синтезирован Кларком и Бунном (Дир и др., 1965) при нагревании SiO_2 , CaO, H_2O и NaOH в закрытом сосуде до 180°С в течение трех дней. В наших опытах пектолит получен при 400,

500 и 600° С в 0,2—0,8 М растворах NaOH. При более высоких температурах при тех же концентрациях растворов пектолит не образуется. С повышением как температуры опытов, так и концентрации NaOH поле устойчивости геденбергита выклинивается, заменяясь при увеличении концентрации и пектолита, а при температуре 700° С — андрадит-волластонит-магнетитовой ассоциацией. При 600° С андрадит получен только в наиболее щелочном растворе (опыты 200, 293). Андрадит занимает в количественном отношении подчиненное положение по сравнению с волластонитом и магнетитом, но отчетливо определяется как под микроскопом, так и на дифрактограммах. Таким образом, повышение только температуры в наших опытах, при сохранении той же концентрации раствора, обуславливает появление андрадита. На графике $T - M_{\text{NaOH}}$ можно выделить следующие поля синтеза: 1) геденбергита, пектолита и волластонита, 2) волластонита, пектолита и магнетита, 3) волластонита, магнетита и андрадита.

Синтез геденбергита в растворах соляной кислоты. В опытах с соляной кислотой стехиометрическую смесь геденбергита $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, заложенную в серебряную ампулу, заливали раствором HCl разной концентрации: 0,1, 0,4, 0,6, 0,8 и 1 М и рН в пределах 0,25—1,25 (см. табл. 1). Однако после опытов раствор становился менее кислым, с рН 3,7—4,5, так как реакции происходят с нейтрализацией растворов. Геденбергит образовался во всех опытах с раствором соляной кислоты при температурах 400—700° С и общем давлении 1000 атм. Необходимо отметить, что количество перекристаллизованного материала в пробе и степень кристаллизации находятся в прямой зависимости от продолжительности и температуры опыта. При малой продолжительности (не более трех-четырех суток) или при сравнительно низкой температуре (400—500° С) геденбергит возникает в виде волокнистых скоплений, метелок, радиально-лучистых стяжений с длиной отдельных волокон 0,01—0,1 мм. При этом в центре стяжений сохраняется нераскристаллизованная тонкодисперсная масса исходного вещества, а вместе с геденбергитом присутствует некоторое количество α -кристобалита и магнетита. При более высоких температурах и при большей продолжительности опытов образуются скопления длиннопризматических (до 0,1 мм в длину) кристаллов геденбергита, иногда с небольшим количеством кварца и магнетита. При температуре 700° С вместе с геденбергитом кристаллизуется некоторое количество андрадита, магнетита и кварца. Таким образом, андрадитовая ассоциация здесь появляется также с повышением температуры. Результаты опытов по синтезу геденбергита в растворе соляной кислоты приведены в табл. 3 и на графике $T - M_{\text{HCl}}$ (рис. 2). На этом графике отчетливо выделяются два поля: почти мономинерального геденбергита, лишь с небольшой примесью магнетита и кварца и поле четырехфазовой ассоциации из геденбергита, андрадита, магнетита и кварца, находящееся, по-видимому, в условиях, близких к равновесию геденбергит-андрадит + магнетит + кварц.

Синтез геденбергита в растворах поваренной соли разной концентрации (0,2, 0,4, 0,6, 0,8 и 1 М) в интервале температур 300—700° С и при давлении флюида 1000 атм проводили в тех же условиях, что и в растворах HCl и NaOH. Концентрация водородных ионов (рН) растворов поваренной соли до опытов находится в пределах 6,5—6,9 (см. табл. 1), а после опытов изменяется с повышением кислотности до 4—5 единиц рН. Результаты опытов с NaCl приведены в табл. 4 и на графике $T - M_{\text{NaCl}}$ (рис. 3). Как видно из этих данных, в результате экспериментов с NaCl в поле синтеза получены три области, отличающиеся температурой и минеральными ассоциациями. Так, при наиболее высоких температурах (600 и 700° С) устойчива ассоциация из геденбергита, магнетита, андрадита и кварца. При 400—500° С андрадит уже отсутствует в продуктах опытов, в них диагностируются только геденбергит, магнетит и кварц. А при температуре 300° С уже нет и геденбергита, а отмечается только присутствие магнетита, кирштейнита

Таблица 3

Экспериментальные данные по синтезу геденбергита в растворах HCl из химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ при $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	Раствор HCl	T, °C	Продолжительность, час.	Продукты опытов
248	0,1 M	700	232	Hed, Mt, And, Q
249	0,4 M	700	232	Hed, Mt, And, Q
250	0,6 M	700	232	Hed, Mt, And, Q
251	0,8 M	700	232	Hed, Mt, And, Q
297	1,0 M	700	149	Hed, Mt, And, Q
277	0,1 M	600	129	Hed, Mt
278	0,4 M	600	129	Hed, Mt
279	0,6 M	600	129	Hed, Mt, Q
280	0,8 M	600	129	Hed, Mt, Q
281	1,0 M	600	115	Hed, Q, Mt
261	0,1 M	500	94	Hed, Mt, α -Kr
262	0,4 M	500	94	Hed, Mt, α -Kr
304	0,6 M	500	99	Hed, Mt, α -Kr
263	0,8 M	500	94	Hed, Mt, α -Kr
264	1,0 M	500	94	Hed, Mt, α -Kr
301	0,1 M	400	306	Hed, α -Kr, Mt
214	0,4 M	400	623	Hed, α -Kr, Mt
302	0,6 M	400	306	Hed, α -Kr, Mt
215	0,8 M	400	623	Hed, α -Kr, Mt
296	1,0 M	400	623	Hed, α -Kr, Mt

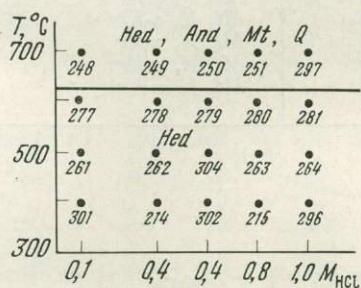


Рис. 2. Диаграмма $T - M_{\text{HCl}}$ с полями синтеза минеральных ассоциаций для химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ (цифры — номера опытов)

и α -кристобалита. Кирштейнит CaFeSiO_4 , железистый аналог монтичеллита, был получен вместо геденбергита В. И. Густавсоном и В. Г. Эрнстом (1971) также при самых низких температурах. Почти во всех опытах получена кристаллическая фаза NaCl.

Таким образом, состав минеральных ассоциаций зависит в большей мере от изменения температуры, чем от концентрации растворов. Для характеристики роли давления при синтезе геденбергита были проведены опыты в 1 M растворах поваренной соли при температурах 300—700° C и общем давлении 500, 1000, 1500 и 2000 атм. Результаты опытов приведены в табл. 5 и на графике $T - P$ (рис. 4). Изменение давления даже в таких сравнительно небольших пределах, как 500—2000 атм, существенно влияет на продукты опытов. На графике (см. рис. 4) выделяются четыре главных поля.

1. Самое низкотемпературное представлено ассоциацией из α -кристобалита, кирштейнита и магнетита, и устойчиво при температуре 300° C при всех давлениях.

2. Преимущественно геденбергитовое поле с небольшим количеством магнетита и кварца ограничено условиями: 400—500° C при 1000 атм и 400—700° C при 500 атм общего давления.

3. Дальнейшее повышение или давления, или температуры приводит к возникновению андрадита в ассоциации с геденбергитом, причем количество андрадита увеличивается с ростом давления и температуры. Это геденбергит-андрадитовое поле, пожалуй, самое сложное по составу. В про-

Таблица 4

Экспериментальные данные по синтезу геденбергита из химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ в растворах NaCl при $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

№ опыта	Раствор NaCl	$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность, час.	Продукты опытов
285	0,2 М	700	315	<i>Hed, Mt, Q, And</i>
286	0,4 М	700	315	<i>Hed, Mt, Q, And</i>
287	0,6 М	700	315	<i>Hed, Mt, Q, And</i>
288	0,8 М	700	315	<i>Hed, Mt, Q, And</i>
190	1,0 М	700	431	<i>And, Q, Mt, Hed</i>
283	0,2 М	600	115	<i>Hed, Mt, And</i>
289	0,4 М	600	220	<i>Hed. And, Mt</i>
284	0,6 М	600	115	<i>Hed, Mt, And, Q</i>
290	0,8 М	600	220	<i>Hed, And, Q, Mt</i>
282	1,0 М	600	115	<i>Hed, And, Mt, Q</i>
158	0,2 М	500	99	<i>Hem, Wol</i>
269	0,4 М	500	168	<i>Hed, Mt, Q</i>
270	0,6 М	500	168	<i>Hed, Mt, Q</i>
271	0,8 М	500	168	<i>Hed, Mt, Q</i>
187	1,0 М	500	161	<i>Hed, Mt, Q</i>
303	0,2 М	400	306	<i>Hed, Mt, Q</i>
294	0,4 М	400	432	<i>Hed, Mt, Q</i>
295	0,6 М	400	432	<i>Hed, Mt, Q</i>
276	0,8 М	400	248	<i>Hed, Mt, Q</i>
275	1,1 М	400	248	<i>Hed, Mt, Q</i>
307	0,2 М	300	434	<i>Mt, K, α-Kr</i>
308	0,4 М	300	434	<i>Mt, K, α-Kr</i>
309	0,6 М	300	434	<i>Mt, K, α-Kr</i>
310	0,8 М	300	434	<i>Mt, K, α-Kr</i>
219	1,0 М	300	478	<i>Mt, K, α-Kr</i>

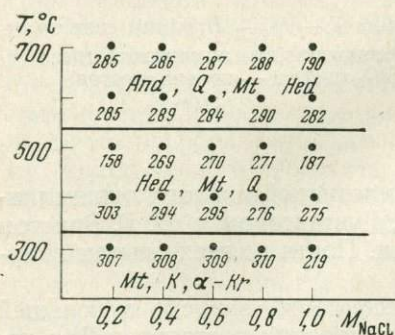


Рис. 3. Диаграмма $T - M_{\text{NaCl}}$ с полями синтеза минеральных ассоциаций для химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (цифры — номера опытов)

дуктах некоторых опытов, кроме геденбергита и андрадита, присутствуют магнетит и кварц.

4. В результате опыта 192, проведенного при наиболее высоких параметрах (температура 700°C , общее давление 2000 атм) получен практически мономинеральный андрадит без каких-либо следов геденбергита, лишь с небольшой примесью кварца. Таким образом, поле синтеза геденбергита выклинивается с повышением давления и температуры.

Характеристика синтезированных фаз. В результате экспериментальных работ получены в виде продуктов синтеза следующие минералы: геденбергит, андрадит, волластонит, пектолит, кварц, магнетит, кирштейнит, α -кristобалит. Все фазы изучены под микроскопом с увеличением в 160—480 раз и рентгенометрически. Средний размер новообразований (0,02 мм) позволяет определить окраску минералов, их форму, угол погасания, удлинение, плеохроизм, интерференционную окраску, двупреломление, количественные и возрастные взаимоотношения полученных фаз и измерить показатели преломления в иммерсионных жидкостях. Малый размер зерен не позволил провести более полную оптическую диагностику полученных фаз. Расшифровку фазового состава также проводили с помо-

Таблица 5

Экспериментальные данные по синтезу геденбергита из химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ с раствором 1 M NaCl при $P_{\text{общ}} = 500\text{--}2000 \text{ атм}$

№ опыта	Давление, атм	T, °C	Продолжительность, час	Продукты опытов
189	500	700	142	Hed
190	1000	700	431	And, Q, Mt, Hed
191	1500	700	362	Hed, And, Wol
192	2000	700	142	And, Q
291	500	600	436	Hed, Mt, Q
282	1000	600	115	Hed, Mt, And, Q
298	1500	600	72	Hed, Mt, And, Q
292	2000	600	100	Hed, And
186	500	500	161	Hed,
187	1000	500	161	Hed, Q
188	1500	500	161	Hem, Wol, And
305	2000	500	453	Hed, And
274	500	400	248	Hed, Mt
275	1000	400	248	Hed, Mt, Q
256	1500	400	180	Mt, Hed, Q, And
300	2000	400	242	Hed, Mt, α -Kr, And
218	500	300	478	Mt, K, α -Kr
219	1000	300	478	Mt, K, α -Kr
220	1500	300	453	Mt, K, α -Kr
221	2000	300	453	Mt, K, α -Kr

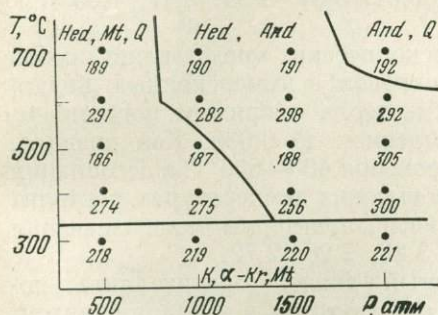


Рис. 4. T — P-диаграмма с полями синтеза минеральных ассоциаций для химической смеси $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ с одномолярными растворами NaCl (цифры — номера опытов)

щью дифрактометра ДРОН-1 с использованием железного излучения с марганцовым фильтром. Условия съемки: 1000 *имп/сек*, RC — 800, 160, щель счетчика 0,25, 0,5; скорость съемки 2 *град/мин*, 7—14 *ма*, 35 *кв*. Дифрактограммы снимали А. И. Голоднова и Е. И. Аветисян. Ниже дается описание синтетических фаз.

Геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$. Синтезированный минерал образуется в виде отдельных длинно- или короткопризматических кристаллов, собранных в сростки или радиально-лучистые агрегаты, и в виде волокон, образующих метельчатые, снопо- и войлокообразные агрегаты и скопления. Размер отдельных зерен и волокон колеблется от $0,001 \times 0,01$ до $0,01 \times 0,1 \text{ мм}$. Цвет кристаллов зеленый, в иммерсии окраска незаметная или слабая в бледно-зеленых тонах. Угол погасания до $47\text{--}48^\circ$, двупреломление $0,018\text{--}0,020$. Показатели преломления, замеренные в иммерсионных жидкостях: $N_g = 1,753 \pm 0,003$, $N_m = 1,738 \pm 0,003$, $N_p = 1,732 \pm 0,003$. Геденбергит образует чаще мономинеральные агрегаты, иногда находится в ассоциации с магнетитом и кварцем или с андрадитом. В этих случаях магнетит расположен в центре радиально-лучистых или тонкодисперсных скоплений геденбергита, кварц образует самостоятельные идиоморфные

выделения в виде дипирамидальных или неправильной формы зерен, а андрадитовые мелкие округлые зерна присутствуют среди кристаллов и агрегатов геденбергита. Все пробы исследовали на дифрактометре, и наиболее отчетливые и типичные дифрактограммы приведены в табл. 6. Там же для сравнения помещены дифрактограммы природных геденбергитов из работы С. И. Берхин и др. (1962) и из американской картотеки (ASTM, 1967). Основные значения межплоскостных расстояний и их интенсивностей для наших образцов сходны с литературными данными. Положение основного максимума синтезированного геденбергита постоянно характеризуется числом 2,99. К нему обязателен набор пиков 3,27; 2,58; 2,55; 2,53; 1,77; и 1,63.

А н д р а д и т $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ получен почти во всех опытах, проведенных при высоких температурах и повышенных давлениях. Под микроскопом он выгибается в виде изометричных зерен размером около 0,02 мм, иногда с сечениями гексагональной формы. Окраска зерен слабая зеленовато-желтоватая. Минерал обычно изотропен, реже в более крупных зернах заметно слабо анизотропное строение. Показатель преломления, замеренный в иммерсионной жидкости, $1,871 \pm 0,003$. Андрадит образуется обычно в ассоциации с кварцем, геденбергитом и магнетитом. Дифрактограммы андрадита отчетливые, основные рефлексы 2,70; 1,61; 2,46; 1,96 (см. табл. 6, опыт 191).

В о л л а с т о н и т CaSiO_3 чаще всего ассоциирует с магнетитом и микроскопически они выглядят серой тонкокristаллической массой. Под микроскопом волластонит имеет форму призматических бесцветных кристалликов с углом погасания около 10° , с двупреломлением 0,013—0,014. Размер отдельных зерен достигает $0,01 \times 0,1$ мм. Чаще всего призматические и волокнистые зерна волластонита собраны в пучки и метельчатые агрегаты. На дифрактограммах волластонит отличается характерным набором значений межплоскостных расстояний: 2,97; 3,31; 3,51; 3,83; 2,47; 1,83 (см. табл. 6, опыт 191).

П е к т о л и т $\text{Ca}_2\text{NaH}[\text{SiO}_3]_3$ микроскопически представляет собой белые волокнистые скопления. Под микроскопом в иммерсионных жидкостях видны волокнистые и призматические зерна с прямым погасанием, положительным удлинением, с двупреломлением до 0,030. Как правило, пектолит образуется в опытах с едким натром при $400\text{--}600^\circ\text{C}$ в ассоциации с магнетитом и волластонитом. При более высоких температурах пектолит не возникает. На дифрактограммах для него характерны такие значения межплоскостных расстояний: 2,90; 3,08; 3,28, 2,28; 2,72.

К и р ш т е й н и т CaFeSiO_4 , железистый аналог монтичеллита, получен при температуре 300° в ассоциации с магнетитом и α -кристобалитом. Этот минерал определен главным образом по дифрактограммам при сравнении с данными американской картотеки. Кириштейнит на дифрактограммах характеризуется следующим набором основных максимумов: 2,96; 2,63; 3,69; 1,83; 4,21; 2,42. Под микроскопом видно войлокообразное вещество с двупреломлением около 0,013 угол погасания 0° , удлинение +.

К в а р ц встречается практически повсеместно, кроме тех случаев, когда вместо него присутствует α -кристобалит. Кварц отлично диагностируется как под микроскопом, так и по дифрактограммам.

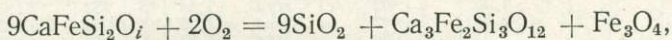
α -**к р и с т о б а л и т** отмечен вместе кириштейнитом, а также с наиболее низкотемпературным геденбергитом, полученным в растворах соляной кислоты. Под микроскопом он отличается от кварца розетковидными и веерообразными формами и волнистым угасанием. Основные максимумы его дифрактограмм: 4,05; 3,13; 2,83.

Магнетит является единственным рудным минералом наших проб. Он хорошо диагностируется под микроскопом и на дифрактограммах.

Анализируя полученные результаты по синтезу геденбергита в разных условиях кислотности-щелочности, приходим к выводу, что из химической смеси одного состава $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$, стехиометрически соответствующего составу геденбергита, можно получить геденбергит и в кислых, и в близких

к нейтральным, и в щелочных растворах. Однако успешнее всего геденбер- гит синтезируется в кислых растворах, где он кристаллизуется наиболее полно и дает наиболее крупные агрегаты. В кислых растворах при темпера- турах 400—600° С образуется практически мономинеральный геденбер- гит, а при 700° С он возникает в ассоциации с андрадитом, кварцем и магнетитом. В почти нейтральных растворах NaCl геденбер- гит получен при 400 и 500° С в ассоциации с магнетитом и кварцем, а при 600 и 700° — с магнетитом, кварцем и андрадитом. В низкотемпературных условиях синтеза (300° С) в растворах NaCl вместо геденбергитовой получена ассоциация магнетита, кирштейнита и α -кristобалита. В щелочных растворах геденбер- гит обра- зуется труднее всего и только при сравнительно небольших температурах (400—500° С) и концентрациях (0,2 и 0,5 М) растворов NaOH. Как видим, состав минеральных ассоциаций, полученных в результате опытов, зависит больше от температуры, чем от концентрации растворов. Давление также имеет большое значение и влияет на результаты опытов. Андрадитовая ассоциация возникает практически в растворах любой кислотности-щелочно- сти при температурах 600—700° С. Повышение давления также расширяет поле устойчивости андрадита.

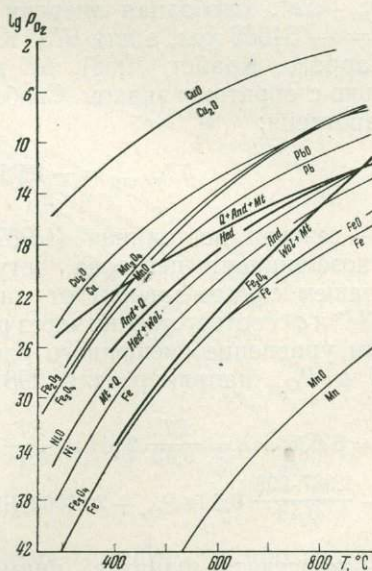
Посмотрим, каким образом эти данные согласуются с данными по рав- носвию геденбергита (Куршакова, 1970_{1,2}). Устойчивость геденбергита обусловлена равновесием



т. е. геденбер- гит + кислород = кварц + андра- дит + магнетит, опреде- ляющимся такими условиями на графике $\lg P_{\text{O}_2} - T$ (рис. 5):

$T, ^\circ\text{C}$	$\lg P_{\text{O}_2}$
400	-22
500	-19
600	-17
700	-15

Рис. 5. Экспериментально уста- новленные линии равнове- сия $\text{Hed} = \text{Q} + \text{And} + \text{Mt}$, $\text{Hed} + \text{Wol} = \text{And} + \text{Q}$, $\text{Wol} + \text{Mt} = \text{And}$ на графике $\lg P_{\text{O}_2} - T$. Тонкие линии показывают поло- жение кислородных буферов



Поле устойчивости геденбергита, ограниченное линией геденбер- гит + кис- лород = кварц + андра- дит + магнетит, характеризуется широким тем- пературным диапазоном и сравнительно низким давлением кислорода, при- чем с повышением температуры геденбер- гит может образовываться в усло- виях все более высокого давления кислорода. Из данных по равновесному давлению кислорода можно рассчитать условия щелочности-кислотности, так как при наличии водных растворов каждым произвольно выбранным значениям Eh и pH при постоянстве температуры отвечает определенное давление кислорода (Коржинский, 1963; Маракушев, 1965). Как известно, вода диссоциирует по схеме $\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2$ или $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 0,5\text{O}_2 +$

Таблица 6

Дифрактограммы геденбергита и его смеси (оп. 191) с андрадитом и волластонитом

Опыт 214 с 0,4М HCl			Опыт 186 с 1М NaCl			Опыт 191 с 1М NaCl				Берхин и др., 1962			Американская картотека, 1967		
d/n	I	hkl	d/n	I	hkl	d/n	I	hkl	Минерал	d/n	I	hkl	d/h	I	hkl
3,34	10		3,27	16	220	3,31	7		Wol	3,31	5	220	6,45	20	110
3,27	12	220	2,993	100	221	3,25	17	220	Hed	3,01	10	221	4,70	10	200
2,998	100	221	2,905	11	311	2,996	100	221	Hed	2,91	3	311	4,45	10	020
2,90	12	311	2,58	23	131	2,978	60		Wol	2,60	4	131	3,24	20	220
2,58	32	131	2,55	35	002	2,90	13	311	Hed	2,56	9	002, 202	2,97	100	221
2,55	39	002	2,34	6	311	2,70	48		And	2,35	4	2,35	2,87	10	130?
2,53	44	112	2,24	7	022	2,57	23	131	Hed	2,24	4	112, 022	2,56	30	131
2,34	7	311	2,18	5	330	2,54	53	112, 221	Hed	2,16	5	331	2,53	50	002, 202
2,23	7	022	2,14	16	331	2,46	28		And, Wol	2,13	4	421	2,51	10	112, 221
2,18	9	330	2,12	13	421	2,36	12	311	Hed	2,07	2	041	2,32	10	311
2,14	20	331	2,03	23	041	2,23	6	022, 222	Hed	2,04	3	202	2,22	20	022, 222
2,12	20	421	2,01	24	402	2,14	23	331	Hed	2,02	3	402	2,16	10	330
2,03	6	041	1,76	28	150	2,12	13	421	Hed	1,779	6	150	2,13	30	331
2,01	9	402	1,63	27	531	2,05	5	041	Hed	1,64	7	531	2,10	20	421
1,77	14	150	1,58	33	600	2,02	9	402	Hed	1,59	3	600	2,04	10	041
1,63	17	531	1,55	5	402	1,95	15		And	1,57	3	350	2,02	10	402, 240
1,50	10	060	1,53	5	602	1,90	9		Wol	1,55	2	402	1,76	30	
1,44	12	531	1,51	6	060	1,76	17	150	Hed	1,537	2	602	1,63	30	
1,41	7	352	1,44	12	531	1,67	11		And	1,516	5	060	1,61	20	
			1,42	6	352	1,63	20	531	Hed	1,449	8	531	1,58	10	
			1,34	5	252	1,61	34		And	1,424	5	352	1,55	10	
						1,56	6	402	Hed	1,34	5	252	1,52	10	
						1,53	7	602	Hed	1,29	4	064	1,50	20	
						1,51	11	060	Hed	1,27	5	362	1,44	30	
						1,44	9	531	Hed	1,09	9	404	1,29	20	
						1,41	9	352	Hed				1,26	20	
						1,34	7	252	Hed				1,08	40	

+ 0,5O₂ + 2e⁻. Свободная энергия (ΔZ) реакции образования воды для 298° К = - 54635 кал, а для 673° К (400° С) = - 50160 кал (Эллиот и др., 1969; Гаррелс, Крайст, 1968). ΔZ реакции разложения воды будет такой же, только с обратным знаком. Свободная энергия реакции связана константой равновесия:

$$\Delta Z_{\text{реакц}} = -RT \ln K = -\frac{RT}{0,43} \lg K,$$

где R — газовая постоянная (1,987 кал), T — абсолютная температура, 0,43 — коэффициент перевода натуральных логарифмов в десятичные, K — в нашем случае зависит от давления и активности Н⁺. Выразим величины Н⁺ и e⁻ соответственно через рН и Eh и найдем для реакции диссоциации воды уравнение смещенного равновесия, которое связывает величины Eh, рН и P_{O₂}, например, для 298° К:

$$\Delta Z = 54635 \text{ кал} = \frac{RT}{0,43} 2 \text{ рН} - \frac{RT}{0,43} 0,5 \lg P_{\text{O}_2} + 2F \text{ Eh} = \frac{1,987 \cdot 298}{0,43} 2 \text{ рН} - \frac{1,987 \cdot 298}{0,43} 0,5 \lg P_{\text{O}_2} + 2,23062 \text{ Eh} = 2753,4 \text{ рН} - 688,35 \lg P_{\text{O}_2} + 46124 \text{ Eh},$$

где F — константа Фарадея, применяющаяся для перевода энергии из электрон-вольтов в калории, равная 23062 кал/в.г = экв. По аналогичной формуле рассчитываются Eh и рН любого равновесия, для которого известно давление кислорода. Так, для реакции $9\text{Hed} + 2\text{O}_2 = 9\text{Q} + 3\text{And} + \text{Mt}$ при 298° К, у которой P_{O₂} = -35 по экстраполированной линии равновесия, получаем такое числовое соотношение Eh и рН: Eh = 0,64 — 0,06 рН. Для температуры 400° С при которой lg P_{O₂} = - 22 по этой линии равновесия, ΔZ разложения воды, как сказано выше, равна 50 160 кал. Отсюда

$$\Delta Z_{673^\circ \text{К}} = 50160 \text{ кал} = \frac{1,987 \cdot 673}{0,43} 2 \text{ рН} - \frac{1,987 \cdot 673}{0,43} 0,5 \lg P_{\text{O}_2} + 2,23062 \text{ Eh} = 6218,52 \text{ рН} - 1554,63 \lg P_{\text{O}_2} + 46124 \text{ Eh}.$$

Таблица 7

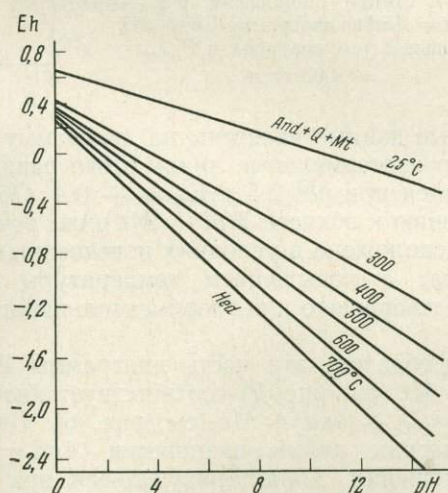
Значения E_h при величине pH 1 — 14 для равновесия $Hed = Q + And + Mt$ в условиях разных температур

pH	Температура, °C					
	25	300	400	500	600	700
1	0,58	0,29	0,24	0,20	0,12	0,08
2	0,52	0,18	0,11	0,05	-0,05	-0,11
3	0,46	0,07	-0,02	-0,10	-0,22	-0,30
4	0,40	-0,04	-0,15	-0,25	-0,39	-0,49
5	0,34	-0,15	-0,28	-0,40	-0,56	-0,68
6	0,28	-0,26	-0,41	-0,55	-0,73	-0,87
7	0,22	-0,37	-0,54	-0,70	-0,90	-1,06
8	0,16	-0,48	-0,67	-0,85	-1,07	-1,25
9	0,10	-0,59	-0,80	-1,00	-1,24	-1,44
10	0,04	-0,70	-0,93	-1,15	-1,41	-1,63
11	0,02	-0,81	-1,06	1,30	-1,58	-1,82
12	-0,08	-0,92	-1,19	-1,45	-1,75	-2,01
13	-0,14	-1,03	-1,32	-1,60	-1,92	-2,20
14	-0,20	-1,14	-1,45	-1,75	-2,09	-2,39

Подставляя значение $\lg P_{O_2} = -22$, получаем $15958,14 \text{ кал} = 6218,52pH + 46124E_h$. Таким образом, для 673°K $E_h = 0,34 - 0,13pH$. Если принять pH за единицу, то $E_h = 0,34 - 0,13 = 0,21$, если же pH 2, то $E_h = 0,34 - 0,26 = 0,08$. Так же рассчитаем числовые соотношения E_h и pH для разных температур:

$T, ^\circ\text{C}$	E_h
25	0,64—0,06 pH
300	0,40—0,11 pH
400	0,37—0,13 pH
500	0,35—0,15 pH
600	0,29—0,17 pH
700	0,27—0,19 pH

Рис. 6. Линии равновесия $Hed = Q + And + Mt$ на диаграмме $E_h - pH$ при разных температурах и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$



Все рассчитанные E_h реакции разложения геденбергита при указанных температурах для pH от 1 до 14 приведены в табл. 7 и показаны на диаграмме $pH - E_h$ (рис. 6) в виде изотермальных линий равновесия. Из этих данных видно, что геденбергит устойчив в значительном диапазоне кислотности-щелочности и область его устойчивости расширяется с понижением температуры и перемещается в более щелочные условия. Это подтверждается результатами эксперимента: в щелочных условиях геденбергит получен лишь при наиболее низких температурах. С ростом температуры расширяется область андрадита, и линия равновесия $Hed = Q + And + Mt$ сдвигается в сторону меньших E_h и pH . Образование андрадита по геденбергиту может происходить при увеличении E_h или pH . На диаграмме $E_h - pH$ линии равновесия для всех рассчитанных температур пересекаются за пределами положительных pH .

Аналогично рассчитывается и равновесие $And = Wol + Mt + O_2$, для которого также экспериментально установлены соотношения T и $\lg P_{O_2}$ (Густавсон, Эрнст, 1971; Куршакова, 1970_{1,2}). Это равновесие на графике $T - \lg P_{O_2}$ (см. рис. 5) отвечает условиям:

$T, ^\circ C$	$\lg P_{O_2}$
400	-34
500	-28
600	-23
700	-19

В результате расчетов выведены следующие числовые соотношения Eh и pH для разных температур:

$T, ^\circ C$	Eh — pH
400	-0,06 — 0,13 pH
500	-0,02 — 0,15 pH
600	-0,03 — 0,17 pH
700	-0,08 — 0,19 pH

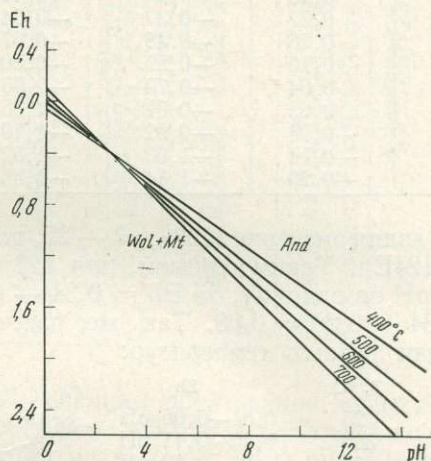


Рис. 7. Линии равновесия $Wol + Mt = And$ на диаграмме Eh — pH при разных температурах и $P_{общ} = 1000 \text{ атм}$

Полученные данные нанесены на диаграмму Eh — pH (рис. 7), из которой видно, что изотермальные линии этого равновесия для разных температур пересекаются при pH 2,5 и Eh = -0,4. Область устойчивости андрадита, по отношению к области $Wol + Mt$ ниже точки пересечения изотермальных линий, расположена в условиях повышенной щелочности и окислительного потенциала, с повышением температуры область андрадита расширяется, что подтверждено и экспериментальными данными по синтезу геденбергита.

Таким образом, эта часть диаграммы Eh = pH для равновесия $And = Wol + Mt$ (см. рис. 7) соответствует диаграмме Eh — pH для равновесия $Hed = Q + And + Mt$ (см. рис. 6). Однако выше точки пересечения изотермических линий равновесия $And = Wol + Mt$, видны обратные взаимоотношения, характеризующиеся при повышении температуры расширением области волластонита с магнетитом.

На диаграммы Eh — pH, построенных для 500 (рис. 8) и 700° С (рис. 9), нанесены обе рассчитанные линии равновесия $Hed = Q + And + Mt$ и $And = Wol + Mt$, которые идут параллельно и довольно близко. По ним видно, что узкая область совместного существования андрадита и геденбергита ограничивается для каждого значения щелочности сравнительно небольшим диапазоном окислительного потенциала. Кроме того, из этих диаграмм следует, что полям устойчивости наиболее окислительных частей каждого равновесия соответствуют условия наиболее высокого окислительного потенциала и наиболее щелочные. Таким образом, подтверждается вывод Д. С. Коржинского (1963) о прямой зависимости активности кислорода в растворах от их щелочности в высокотемпературных условиях минералообразования.

Для более наглядного представления о влиянии температуры и pH растворов на синтез геденбергита мы построили для условия Eh = -1

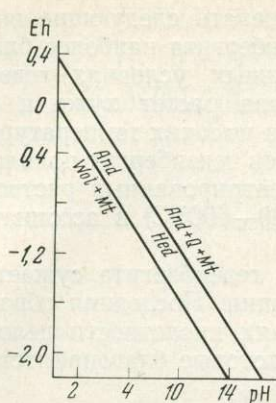


Рис. 8. Линии равновесия $Hed = Q + And + Mt$ и $Wol + Mt = And$ на диаграмме Eh — pH при температуре 500°C и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

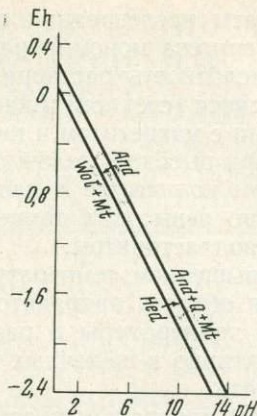


Рис. 9. Линии равновесия $Hed = Q + And + Mt$ и $Wol + Mt = And$ на диаграмме Eh — pH при температуре 700°C и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$

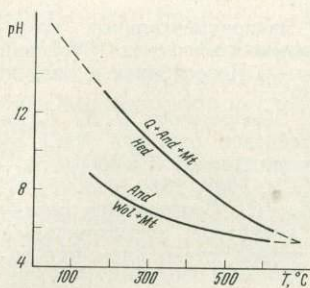
график зависимости pH — T обоих равновесий (рис. 10). Равновесие $Hed = Q + And + Mt$ при Eh = -1 в соответствии с графиком (см. рис. 6) характеризуется следующими данными:

T, °C	pH	T, °C	pH
25	14	500	9
300	12,7	600	7,6
400	10,3	700	6,7

Для равновесия $And = Wol + Mt$ снимаем с графика (см. рис. 7) следующие данные:

T, °C	pH	T, °C	pH
400	7	600	5,9
500	6,3	700	5,6

Рис. 10. Диаграмма pH — T для равновесий $Hed + O_2 - Q + And + Mt$ и $Wol + Mt + O_2 = And$ при Eh = -1



Эти значения нанесены на диаграмму pH — T (см. рис. 10), на которой устанавливается широкая возможная область существования геденбергита, но тоже при более низких температурах, чем равновесная с ним кварц-андрадит-магнетитовая ассоциация. В то же время линия равновесия андрадит-волластонит + магнетит расположена в области с более низкой pH по сравнению с линией устойчивости геденбергита. Это совпадает с графиками Eh — pH (см. рис. 8, 9) и с диаграммой $\lg P_{O_2} - T$ (см. рис. 5), если принять во внимание прямую зависимость давления кислорода от щелочности, но в какой-то степени противоречит данным нашего синтеза, так как ассоциация $Wol + Mt$ синтезирована нами только в растворах едкого натра, т. е. в щелочных условиях, и, значит, вне поля обычной ее устойчивости.

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Для синтеза мономинерального геденбергита наиболее благоприятна высокая кислотность раствора. В нейтральных условиях геденбергит из исходной смеси стехиометрического состава растет хуже и образуется в ассоциации с магнетитом и кварцем, а при высоких температурах и с андрадитом. При высокой щелочности растворов геденбергит появляется лишь в небольшом количестве в наименее концентрированных растворах и при сравнительно невысоких температурах (400—500° С) в ассоциации с магнетитом и волластонитом.

2. С повышением температуры область геденбергита сужается за счет расширения области андрадитовой ассоциации. Последняя образуется при повышении температуры в разных условиях кислотности-щелочности, но наиболее активно в щелочных растворах, которые благоприятствуют окислению железа.

3. Состав минеральных ассоциаций, по данным наших экспериментов, зависит скорее от температуры, чем от концентрации растворов.

4. Изменение давления значительно влияет на состав минеральных ассоциаций: давление расширяет поля устойчивости андрадита и его ассоциаций.

ЛИТЕРАТУРА

- Берхин С. И., Дмитриева М. Г., Анисимова А. С.* Рентгенограммы минералов. Вып. 1, М., ИГЕМ АН СССР, 1962.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. Изд-во «Мир», 1968.
- Густавсон В. И., Эрнст В. Г.* Предварительные данные по фазовым соотношениям андрадита и геденбергита.— В кн. «Труды VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Изд-во «Наука», 1971.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 2. Изд-во «Мир», 1965.
- Калинин Д. В.* Экспериментальные исследования физико-химических условий сканирования. Новосибирск, изд-во «Наука», 1969.
- Калинин Д. В., Овчинникова О. Н.* Каталитическое действие раствора NaCl на скорость реакции синтеза геденбергита.— Докл. АН СССР, 1968, 181, № 5.
- Коржинский Д. С.* Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 3.
- Куришакова Л. Д.* Поле устойчивости геденбергита на диаграмме $\lg P_{O_2} - T$.— Геохимия, 1970₁, № 5.
- Куришакова Л. Д.* Экспериментальное изучение реакции геденбергит + волластонит-андрадит + кварц.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Т. II. Изд-во «Наука», 1970₂.
- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. Изд-во «Металлургия», 1969.
- American Society for testing of materials (ASTM), 1967.
- Kennedy G. C.* Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1950, 248, № 8.
- Turnock A. C.* Preliminary results on melting relations of synthetic pyroxenes of the diopside — hedenbergite.— Annual Rept Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book 61, 1962.

ПРИЛОЖЕНИЕ НК-СПЕКТРОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

Ю. Е. ГОРБАТЫЙ, Г. В. БОНДАРЕНКО

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ ВОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследование строения надкритических растворов, в частности наиболее важного их компонента — воды, прямыми методами представляет несомненный интерес не только в общем плане, но главным образом в петрологических целях. Степень и характер ассоциации молекул воды при высоких давлениях и температурах оказывает решающее влияние на транспортные свойства растворов, растворимость в воде важнейших компонентов глубинных растворов, особенно летучих, и другие физико-химические свойства, такие как коэффициент активности компонентов раствора, вязкость, граничное натяжение и т. п. Таким образом, состояние и свойства надкритической фазы в значительной степени определяют характер важнейших магматических и метаморфических процессов.

Однако сведения относительно структур воды в надкритическом состоянии крайне недостаточны даже для того, чтобы с уверенностью судить об агрегатном состоянии воды в различных участках закритической области $P - T$ -диаграммы состояния (рис. 1). Еще до недавнего времени неоднократно высказывались взгляды о невозможности существования надкритического флюида, по свойствам приближающегося к жидкости, хотя совершенно очевидно, что при высоких давлениях и температурах, превышающих критические, возможны и существенно жидкоподобное, и газоподобное, и промежуточное между ними состояния.

Естественно, что разные взгляды на агрегатное состояние флюида могут привести к качественно различной трактовке важнейших геологических процессов, таких как, например, возникновение постмагматических растворов, гидротермальное и пневматолитическое минералообразование.

Таким образом, первая задача, которую предстоит решить, это рассмотрение возможности установления неких границ, условно разделяющих на диаграмме состояния переходную область и область газоподобного состояния. Как будет показано ниже, исследования вращательно-колебательных спектров воды непосредственно при высоких давлениях и температурах позволяют выбрать достаточно надежный критерий для того, чтобы судить о состоянии воды в надкритической области.

Если признать возможность существования жидкоподобной фазы при температурах и давлениях, значительно превышающих критические, то интересно проследить изменение степени ассоциации молекул воды, характеризующей ее аномальную структуру. Имеется в виду хорошо известный факт, что вода представляет собой аномальную жидкость, молекулы которой объединяются водородными связями, образуя агрегаты, строение которых и количество объединяемых ими молекул достоверно не установлены.

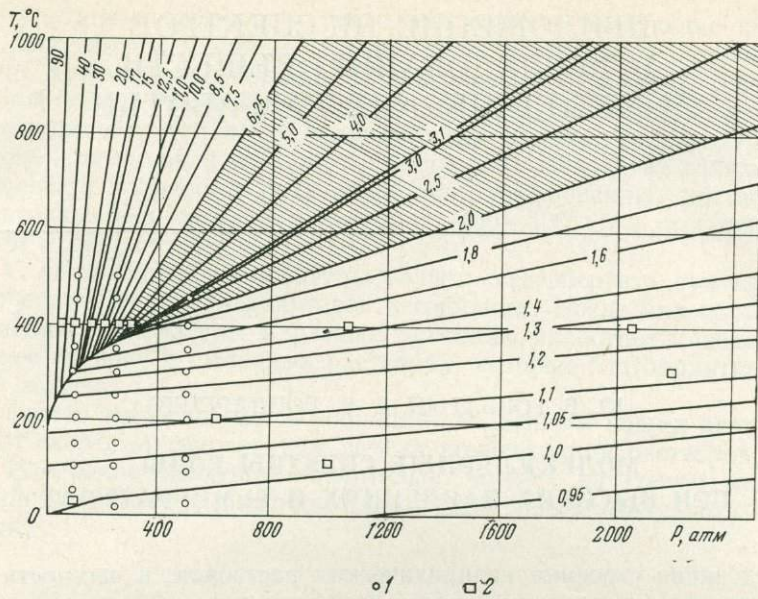


Рис. 1. $P - T$ -диаграмма состояния воды Ф. Г. Смита (1954) с нанесенной на нее (заштриховано) областью «флюидов» (по А. Н. Заварицкому и В. С. Соболеву, 1961)

1 — параметры, при которых были получены спектры в работе авторов;
2 — некоторые из опытов Франка и Рота

Многие замечательные свойства воды, резко выделяющие ее из ряда гидридов элементов соответствующей подгруппы периодической системы, обусловлены этим обстоятельством. При обсуждении возможности сохранения ассоциатов молекул воды в закритической области, следует оговариваться идет ли речь об образованиях, типичных для любой жидкости вообще, т. е. агрегатов молекул, удерживаемых вместе вандерваальсовыми силами, как рассматривал этот вопрос Ф. Г. Смит (1954), или имеются в виду ассоциаты молекул, охваченных совокупностью водородных связей, типичных или имеющих такое же происхождение, как в жидкой воде при нормальном давлении. Иными словами, мы можем представить, вслед за Д. Берналом и П. Фаулером (1934) и Марчи и Эйрингом (Marchi, Eyring, 1964), что при определенных температурах сохраняется жидкое или жидкоподобное состояние воды, но в ней отсутствуют водородные связи, и вода представляет собой нормальную жидкость, составленную из плотноупакованных молекул (по представлениям Марчи и Эйринга — «свободно вращающихся мономеров»). Если допустить существование водородных связей при температурах и давлениях, превышающих критические, то на диаграмме состояния воды ограничиваются область существования водородных связей и охваченных ими агрегатов молекул и область существования воды как нормальной жидкости. Существует, однако, и другой вариант, когда в воде, находящейся в жидкоподобном или даже в переходном к газообразному состоянии, сохраняется определенное количество водородных связей, изменяющихся в соответствии с постепенным изменением агрегатного состояния воды, причем пока возможна ассоциация молекул воды, возможно участие в этом процессе водородных связей. Наконец, может оказаться, что водородные связи, как это было принято считать, существуют только до определенной температуры.

Таким образом, следующий вопрос, который интересно решить методами исследования молекулярных спектров, это определение области существования водородных связей на $P - T$ -диаграмме состояния. Эта задача имеет важное практическое приложение, например, потому, что протон (точнее

H_3O^+) и гидроксильная группа в воде и водных растворах транспортируются путем туннельного переноса протона от одного кислородного атома к другому, между которыми существует водородная связь (Конузэй, 1967).

Привлекает внимание еще один аспект рассматриваемой проблемы. Как будет показано ниже, несмотря на многочисленные экспериментальные исследования и теоретические построения отсутствует единое мнение относительно строения воды даже при нормальных температурах и давлениях. Информация, которая может быть получена при помощи инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния света, не может быть полностью использована, поскольку нет достоверной интерпретации наблюдаемых полос. Впрочем, любое конкретное отнесение полос при достаточно сложном строении молекулярных агрегатов, в свою очередь, должно опираться на более или менее вероятную модель структуры воды. Если бы оказалось, что, в соответствии с предположениями Д. Бернала и П. Фаулера, имеется некоторый температурный интервал, в котором вода существует как нормальная жидкость, сложенная мономерными молекулами, или по крайней мере последние преобладают, то изменения спектров по мере достижения структурой воды этого состояния могли бы оказать существенную помощь в интерпретации полос в ИК-спектрах и линий комбинационного рассеяния и при нормальных давлениях.

В дальнейшем изложении будут рассмотрены возможности, которые дают исследования молекулярных спектров воды, для решения перечисленных задач.

Состояние воды вблизи критической точки и в надкритической области

В обзоре, посвященном свойствам надкритических флюидов, Ф. Г. Смит (1954) особое внимание уделил возможности существования жидкоподобной воды при высоких температурах и давлениях. Основываясь главным образом на результатах изучения малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в сжатых газах и растворимости летучих и нелетучих компонентов в надкритической фазе, Ф. Г. Смит пришел к выводу, что «вода и водные растворы солей в условиях нормальных геотермобар имеют свойства, характерные для жидкостей». Не выделяя на $P-T$ -диаграмме воды области состояния, переходного между газом и жидкостью, он предложил считать «весьма приблизительной» границей между ними критическую изохору.

В. С. Соболев (Заварицкий, Соболев 1961), критикуя, как и Ф. Г. Смит, представление о невозможности существования жидкости в надкритической области, предлагает другой способ разграничения жидкого и газообразного состояния путем «выделения некоторой области флюидов, которая должна начинаться еще ниже критической точки и клинообразно расходиться в области высоких температур и давлений». В этой области надкритическую фазу можно рассматривать как взаимный раствор газа и жидкости с постепенно изменяющимся отношением концентраций. Этот способ нам представляется более эффективным в связи со следующими соображениями. Если принять точку зрения Ф. Г. Смита относительно того, что состояние воды изменяется в соответствии с возможными геотермобарами, то выявление области переходного состояния в большинстве случаев может и не иметь существенного значения. Это справедливо только тогда, когда парциальное давление воды принимается равным общему. Однако вследствие наличия других летучих компонентов и неравного давления на твердые и жидкие фазы, парциальное давление воды значительно меньше общего давления.

Если, например, предположить, что парциальное давление воды составляет в среднем 1000 атм и не зависит от глубины (Маракушев, 1968), то легко видеть, что соответствующая изобара проходит через возможную область переходного состояния при реальных для условий земной коры

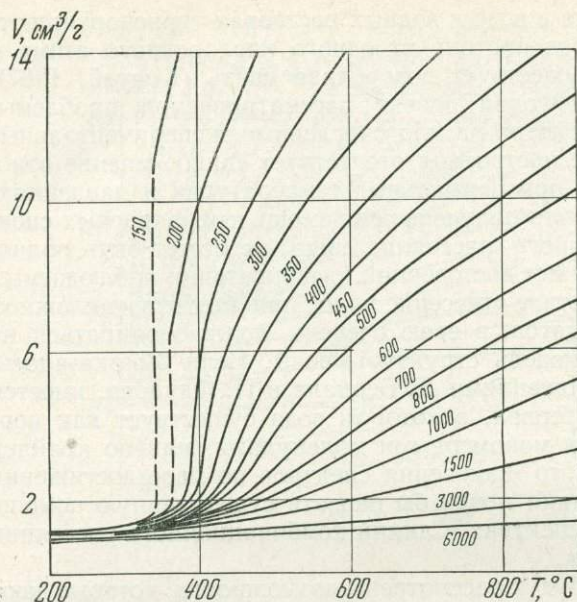


Рис. 2. $V - T$ -диаграмма состояния воды

Изобары до 1000 бар — по Кеннеди (Kennedy, 1950); изобары 1500, 3000 и 6000 бар — по Бернхему и др. (Burnham et al., 1969)

температурах. Если принять, по Дж. Б. Томпсону (1963), что $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx \approx 1/_{2,7} P_{\text{общ}}$, то возможные параметры надкритического флюида также, вероятно, попадут в переходную область.

Возвращаясь к вопросу о возможности жидкоподобного состояния надкритической фазы, следует упомянуть хорошо известную работу А. А. Штернберга (1962), в которой автор, анализируя изобары коэффициента термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

приходит к выводу, что двухфазовая кривая на $P - T$ -диаграмме имеет продолжение в закритической области в виде проходящей через максимумы изобар α «кривой скрытого кипения», которая асимптотически приближается к изотерме 600°. Отсюда А. А. Штернберг делает вывод, что выше этой температуры жидкоподобного состояния уже не может быть. Рассмотрим это утверждение подробнее.

Из данных $V - T$ -диаграммы состояния воды (рис. 2) следует, что при увеличении давления максимум на производных изобар постепенно сглаживается и при определенных давлениях исчезает, хотя перегиб производной функции должен сохраняться и при высоких давлениях. Это свидетельствует только о том, что за критической точкой существует область пониженной устойчивости (Семенченко, 1966) в отличие от области термодинамической неустойчивости до критической точки. Правильнее было бы при анализе $V - T$ -отношений рассмотреть не коэффициент термического расширения $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, а изодинамический коэффициент устойчивости $(\partial T / \partial V)_P$, минимумы на изобарах которого в закритической области (и, соответственно, условие $(\partial^2 T / \partial V^2)_P = 0$), должны определять положение точек закритического фазового перехода. Нетрудно убедиться, что условие $(\partial^2 T / \partial V^2)_P = 0$ соответствует критической изохоре. Минимум на кривых $(\partial T / \partial V)_P - V$ хорошо наблюдается еще для изобары 1200 атм, но в дальнейшем выполаживается и размывается. Поэтому можно предполагать, что при давлениях больше 3—5 тыс. атм область пониженной устойчивости, в которой фазовый переход имеет исключительно флуктуационный характер (Семенченко, 1966), постепенно исчезает, и выше некоторой «сверхкри-

тической» точки наблюдается только плавное, без скачков изменение удельного объема, соответствующего жидкости. Только при продолжении изобары в область очень высоких температур может быть достигнут удельный объем, характерный для газа. В то же время совершенно иные результаты получатся, если в качестве изодинамического коэффициента устойчивости использовать $(\partial P/\partial V)_T$.

В. Б. Баскаковой (1966) отмечено несовпадение экстремумов коэффициентов устойчивости c_p/T , $(\partial V/\partial P)_T$ и $(\partial V/\partial T)_P$ в области аномального фазового перехода. По-видимому, более полное представление об устойчивости системы и о положении сверхкритической точки может быть получено при анализе полного детерминанта устойчивости:

$$D = \frac{1}{D_{\text{изод}}} \frac{1}{\begin{vmatrix} \frac{c_p}{T}; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \left(-\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \end{vmatrix}},$$

как это было сделано В. К. Семенченко (1965) и В. Б. Баскаковой (1966). Положение сверхкритической точки, по данным этих авторов, определяется $T_{\text{ск}} = 463,2^\circ$ и $P_{\text{ск}} = 470 \text{ атм}$. Заметим, что Люк (Luck, 1967₁) наблюдал аномальное явление градиента оптического плотности в поле тяжести для воды и других жидкостей до температуры $T = 1,1 T_{\text{кр}}$.

Однако предположение о том, что выше сверхкритической точки вода может находиться только в газообразном состоянии, высказанное в работах В. К. Семенченко (1965) и В. Б. Баскаковой (1966), основано на том же весьма распространенном заблуждении, которое приписывало это свойство критической точке. В соответствии с термодинамическим смыслом коэффициентов устойчивости можно сделать вывод только о том, что выше сверхкритической точки состояние вещества термодинамически устойчиво при любых параметрах. Таким образом, подобного рода обработки экспериментальных $P - V - T$ -данных помогают лишь выявить диапазон температур и давлений, при которых имеет место закритический фазовый переход, но не позволяют судить о возможности жидкоподобного состояния, протяженности области промежуточного состояния и тем более о свойствах вещества в этой области.

В связи с нашими рассуждениями может возникнуть вопрос о правомерности применения удельного объема в качестве критерия, определяющего агрегатное состояние надкритической фазы. В этом случае, естественно, подразумевается, что вдоль изохор свойства фазы и ее строение не должны существенно меняться, и изохоры, следовательно, могут быть использованы для выделения областей, отличных по агрегатному состоянию. Вопрос этот не вполне ясен. Например, спектральные исследования Франка и Рота (Frank, Roth, 1967) показали, что вдоль изохоры $0,98 \text{ см}^3/\text{г}$, т. е. для явно жидкого состояния, как будто бы имеют место структурные изменения, которые, впрочем, скорее всего связаны с изменением ассоциатной структуры воды, обусловленной водородными связями. Можно, однако, выбрать в качестве критерия другой термодинамический фактор, который по физическому смыслу характеризует в общем виде межмолекулярные взаимодействия в жидкостях и газах. Имеется в виду статическое давление $P_i = -(\partial U/\partial V)_T$ (Мелвин-Хьюз, 1962), называемое еще внутренним давлением. Его величина может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, притягиваются или отталкиваются молекулы вещества, и для идеального газа, следовательно, $P_i = 0$:

$$P_i = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P_{\text{общ}}$$

Несколько отличные результаты получаются из:

$$P_i = a/\bar{V}^2, \text{ (Киреев, 1956)}$$

где $a = 27 R^2 T_{кр}^2 / 64 P_{кр}$ — постоянная в уравнении Ван-дер-Ваальса, \bar{V} — мольный объем.

В связи с отсутствием заметного изгиба изохор на $P - T$ -диаграмме воды линии равного внутреннего давления будут совпадать с изохорами. Это как будто бы свидетельствует о правильности применения величины удельного объема для характеристики агрегатного состояния.

Чтобы определить, при каких значениях удельного объема или в каком интервале температур и давлений свойства надкритической фазы более всего приближаются к таковым для жидкого или газообразного состояния, желательно иметь некий полученный в результате прямого эксперимента критерий, характеризующий структуру надкритической фазы. Мы намерены показать дальше, что исследования молекулярных спектров воды при высоких температурах и давлениях могут дать необходимую информацию. Для этого обратимся к различиям спектров жидкой воды и ее пара.

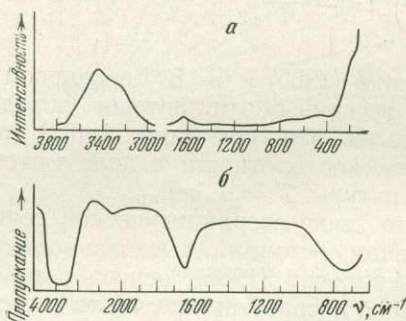


Рис. 3. Обзорные спектры жидкой воды, по Валрафену (Walrafen, 1962)

a — спектры комбинационного рассеяния в области 3800—3000 и 1700—100 $см^{-1}$; b — ИК-спектр поглощения в области 4000—600 $см^{-1}$

ИК-спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния света (СКРС) воды более детально будут рассмотрены ниже. Здесь только укажем, что интенсивные полосы в ИК- и КР-спектрах жидкой воды (рис. 3) наблюдаются в области валентных колебаний (3000—3600 $см^{-1}$), деформационных колебаний Н—О—Н (1645 $см^{-1}$), либрационных (заторможенное вращение) колебаний (400—700 $см^{-1}$), и, кроме того, имеется ряд полос в длинноволновой области (менее 200 $см^{-1}$). В спектрах водяного пара присутствуют полосы только в области валентных и деформационных колебаний (обертоновую область, выше 4000 $см^{-1}$, пока не рассматриваем). У этих полос достаточно сложная тонкая структура, и они, в свою очередь, состоят из ряда узких полос, соответствующих разным вращательным уровням. Таким образом, вода в газообразном состоянии характеризуется хорошо выраженным колебательно-вращательным спектром, являющимся результатом того, что водяной пар состоит из мономерных молекул, не связанных друг с другом и обладающих поэтому способностью к свободному квантованному вращению. Изменение спектра воды при переходе от газообразного состояния к жидкому заключаются, следовательно: 1) в исчезновении вращательных полос, изменении формы, интенсивности и положения полос; 2) в появлении новых колебательных полос. Последнее обстоятельство связано с ассоциативной структурой воды. Частотный сдвиг для воды в значительной мере объясняется влиянием образующихся в воде водородных связей, однако он наблюдается, хотя и в меньшей степени, и для неассоциированных жидкостей (для H_2S , например, $\nu_{газ} = 2611$ $см^{-1}$, а $\nu_{жидк} = 2574$ $см^{-1}$). Это означает, что при переходе от газа к жидкости исчезновение вращательного спектра связано не просто с уширением и размыванием вращательных линий, но происходит и резкое перераспределение интенсивности рассматриваемой колебательно-вращательной полосы (Герцберг, 1949). Иными словами, форма полос поглощения в жидкости не соответствует неразрешенному спектру газа (т. е. такому спектру, в котором вследствие, предположим, широких щелей и низкой разрешающей способности прибора

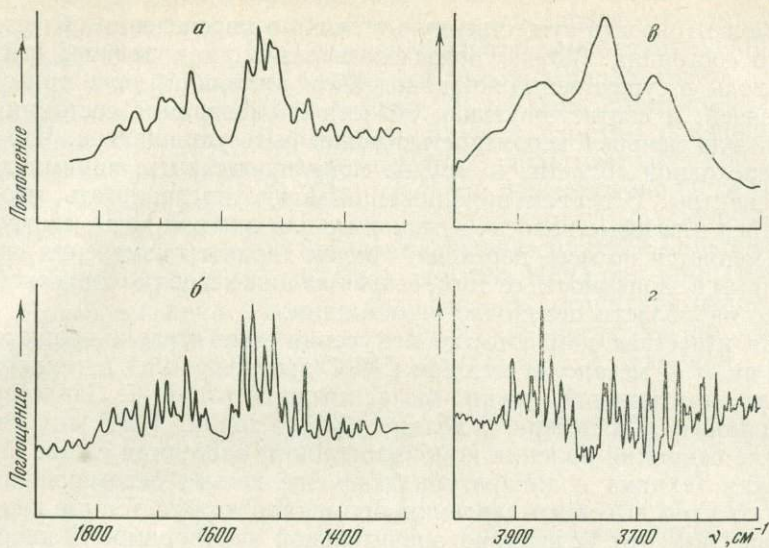


Рис. 4. Разрешенные и неразрешенные спектры водяного пара. Получены на приборе UR-20 («Карл Цейсс») при следующих условиях

а — деформационные колебания, призма NaCl, ширина щели 12 см^{-1} , скорость сканирования $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$; *б* — деформационные колебания, призма NaCl, ширина щели 4 см^{-1} , скорость сканирования $6,4 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ с замедлителем; *в* — валентные колебания, призма NaCl, ширина щели 28 см^{-1} , скорость сканирования $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$; *г* — валентные колебания, призма LiF, ширина щели $2,5 \text{ см}^{-1}$, скорость сканирования $6,4 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ с замедлителем

тонкая структура не проявляется). Такой неразрешенный спектр паров воды в области валентных колебаний показан на рис. 4, *в*.

Поскольку молекулы вещества в газообразном состоянии находятся в свободном вращательном движении, можно принять, что надкритическая фаза приобретает свойства газа, когда молекулы воды приобретают свободное вращение. Спектральным признаком этого состояния будет появление вращательного спектра, которое принимается нами за достаточно объективный критерий, позволяющий наметить границу газоподобного состояния надкритической фазы. Конечно, нельзя ожидать появления хорошо разрешенного вращательного спектра газовой фазы с высокой плотностью и температурой, но можно надеяться на получение спектра, представляющего собой огибающую вращательных полос, до некоторой степени подобного изображенному на рис. 4, *в*. Следовательно, если в спектре воды при некоторых параметрах появляются пусть даже очень широкие и размытые полосы с максимумами примерно при 3680 , 3760 и 3880 см^{-1} , то можно считать, что количество свободно вращающихся мономеров в надкритической фазе достаточно велико, а в том случае, когда отсутствуют какие-либо другие полосы, кроме указанных, имеются основания утверждать, что вода находится в газообразном состоянии.

На рис. 4, *г* показан колебательно-вращательный спектр деформационной полосы, снятый с таким же разрешением, что и спектр в валентной области на рис. 4, *в*. Даже при самом плохом разрешении тонкая структура полосы отчетливо проявляется. Поэтому особенно интересно проследить поведение этой полосы, хотя это методически более сложно. Здесь для газоподобной фазы должны присутствовать два максимума, отделенных друг от друга более четко выраженным минимумом нулевого промежутка, совпадающего с центром колебательной полосы (1595 см^{-1}). При жидкоподобном состоянии, даже в отсутствие водородных связей, следует ожидать появления одной полосы с максимумом между 1595 и 1645 см^{-1} .

Таким образом, исследование ИК- и КР-спектров воды в надкритической

области может оказать существенную помощь в определении области газоподобного состояния. Можно предсказать также, как должны выглядеть спектры воды в существенно жидкоподобном состоянии, даже при отсутствии Н-связей, и соответствующая область на диаграмме состояния тоже с большей или меньшей вероятностью может быть установлена. Что же касается переходной области, то трудно пока представить, какими должны быть ее спектры. В первом приближении можно предполагать, что будут наблюдаться и газовые полосы, и типичные для жидкой воды, соотношение которых меняется по мере перехода, причем характер изменения спектров будет разным в зависимости от того, выше или ниже сверхкритической точки пересекаются области переходного состояния.

Первая известная нам попытка получения колебательно-вращательных спектров воды (и метанола) методом СКРС при давлениях и температурах вплоть до критической точки была предпринята Г. С. Ландсбергом и А. С. Ухолиным (Ландсберг, Ухолин, 1937; Ухолин, 1937) спустя всего 9 лет после открытия явления комбинационного рассеяния света. Спектроскопическая техника и аппаратура были еще весьма несовершенны, а в качестве сосудов высокого давления применяли толстостенные кварцевые капилляры, так что вследствие значительной растворимости кварцевого стекла авторы имели дело не с чистой водой. Несмотря на это выводы работы не потеряли значения, тем более, что до настоящего времени нет других публикаций по спектрам комбинационного рассеяния воды при высоких температурах и давлениях.

Спектры жидкой воды в области валентных колебаний были получены вблизи двухфазовой кривой вплоть до критической точки и в области газоподобного состояния также вблизи кривой равновесия при удельных объемах 7,5—140 см³/г.

Изучение изменений спектров позволило установить, в частности, что отнесение полос, предложенное Д. Берналом и П. Фаулером (1934), не отвечает действительному, и переход через критическую точку не сопровождается существенным изменением комбинационного спектра (это особенно интересно в связи с рассматриваемой нами проблемой). Лишь при удельном объеме около 10 см³/г наблюдается спектр, до некоторой степени подобный спектру пара и все более приближающийся к последнему по мере увеличения удельного объема.

Исследования молекулярных спектров воды при высоких температурах и давлениях возобновились только в последние годы. Был выполнен ряд работ, относящихся к изучению спектров воды при докритических параметрах и в критической точке в оберточной области ИК-спектра (Luck, 1965, 1966, 1967_{1,2}; Грюн и др., 1968) и в области валентных колебаний (Fishman, 1966; Fishman, Saumagne, 1965). Известны лишь два исследования, в которых получены ИК-спектры в закритической области. Это прежде всего замечательная работа Франка и Рота (Frank, Roth, 1967). при давлениях до 5 кбар и температуре до 400° и работа авторов (Горбатый и др., 1971) при давлении до 500 атм и температуре до 500°.

Франк и Рот исследовали поглощение НДО в валентной области OD колебаний при помощи дифференциальных спектров, полученных вычитанием спектра чистой Н₂O из спектра водного раствора НДО. Эта методика имеет определенные преимущества, связанные со значительным упрощением спектров (Falk, Ford, 1966), но особенно ценна для исследований при высоких параметрах возможность работы с большой толщиной поглощающего слоя и количественных измерений интенсивности поглощения. В то же время результаты изучения высокотемпературных спектров дейтероаналогов воды, по нашему мнению, не могут быть использованы в полной мере для интерпретации спектров воды в нормальных условиях.

В отличие от предыдущих исследований при высоких давлениях в работе Франка и Рота, так же как и в нашей, применена экзоклавная система, что позволяет изменять температуру в кювете независимо от давления.

Использование кюветы оригинальной конструкции, главным достоинством которой является неизменность толщины поглощающего слоя при повышении давления, позволило авторам впервые осуществить количественные измерения в этой области спектра при высоких параметрах.

Положения некоторых точек на $P-T$ -диаграмме состояния воды, для которых Франком и Ротом были получены спектры, показаны на рис. 1. Наиболее интересны изменения спектров вдоль изотермы 400° при давлениях 48—3900 бар (рис. 5). При удельном объеме около $60 \text{ см}^3/\text{г}$ отчетливо проявляется типичная для газа вращательная структура полосы, состоящей из трех (P, Q и R) ветвей, причем положение нулевой Q-ветви (2719 см^{-1}) очень хорошо совпадает с таковым для газа H₂O при комнатной температуре. При повышении давления вращательная структура полосы становится менее явственной, и авторы не наблюдали Q-ветви уже при удельном объеме ниже $10 \text{ см}^3/\text{г}$, что совпадает с данными С. А. Ухолина. Дальнейшее

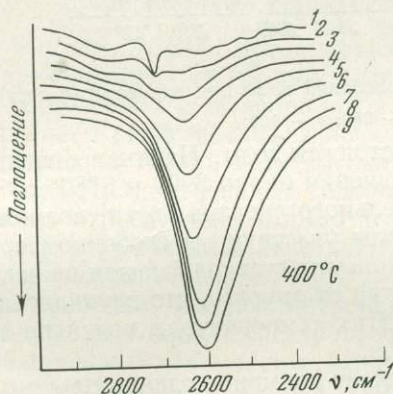


Рис. 5. ИК-спектры валентных OD колебаний раствора H₂O в H₂O (Frank, Roth, 1967)

Получены при температуре 400°C и удельных объемах (в $\text{см}^3/\text{г}$): 1 — 27,8; 2 — 27,8; 3 — 16,7; 4 — 10,5; 5 — 6,67; 6 — 3,23; 7 — 1,43; 8 — 1,25; 9 — 1,1

повышение давления приводит к исчезновению всяких признаков вращательного спектра, и присутствует только один максимум, сдвигающийся постепенно к низким частотам, интенсивность которого непрерывно возрастает.

Таким образом, и в этой работе хорошо выделяется граница газоподобного состояния. Область вероятного промежуточного состояния в этой части $P-T$ -диаграммы, по-видимому, слишком узка, чтобы получить представление о характере спектров воды, тем не менее в спектре при удельном объеме $10,5 \text{ см}^3/\text{г}$ имеются наряду с максимумом около 2650 см^{-1} , отвечающим уже жидкой воде, остатки R-ветви вращательного спектра газоподобных молекул, что как будто бы соответствует нашему предположению.

ИК-спектры валентных колебаний H₂O в закритической области были получены в нашей работе (Горбатый и др., 1971). Экспериментальная трудность изучения спектров воды в области валентных колебаний заключается в необходимости выдерживать толщину поглощающего слоя порядка 1—2 мк в связи с сильным поглощением воды в этой области, в то время как давление и нагрев вызывают изменение расстояния между окнами на значительно большую величину. Поэтому в процессе опыта приходится изменять положение окон. Толщина поглощающего слоя при этом не контролируется, что практически не дает возможности проводить количественные измерения. С другой стороны, имеется некоторое преимущество в применении кюветы переменной толщины (Бабашов и др., 1970), поскольку она позволяет по мере достижения водой газоподобного состояния и связанного с этим сильного уменьшения поглощения увеличивать в нужных пределах толщину поглощающего слоя.

Параметры, при которых получены спектры, показаны на рис. 1. Рассмотрим прежде всего спектры, полученные вдоль изобары 100 атм (рис. 6, а). Здесь, как и следовало ожидать, при пересечении кривой равновесия жидкость — газ в спектрах наблюдаются резкие изменения, свя-

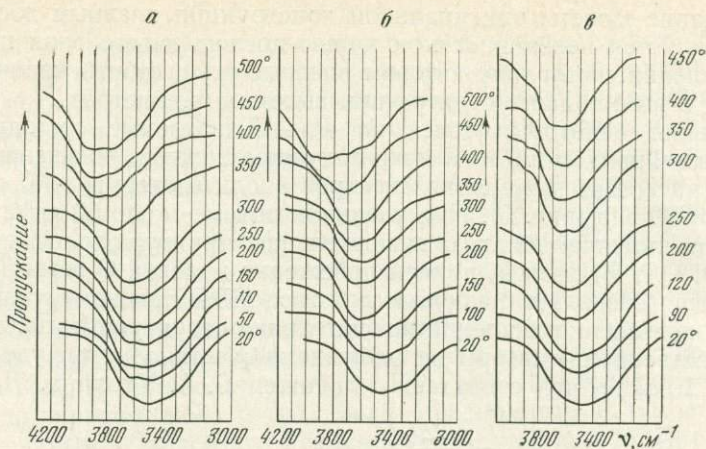


Рис. 6. ИК-спектры валентных колебаний воды при давлении (в атм)
а — 100, б — 250; в — 500

занные с изменением агрегатного состояния воды. Начиная с температуры 350°C появляются максимумы поглощения около 3900 и 3780 см^{-1} , характерные для неразрешенного вращательного спектра, хотя, возможно, при этой температуре еще не все молекулы участвуют в свободном вращении. При температурах 400 , 450 и 500°C присутствует огибающая вращательных полос, и спектры мало отличаются один от другого, что неудивительно, поскольку удельный объем воды при этих температурах почти не меняется и находится в пределах $30\text{--}35\text{ см}^3/\text{г}$.

При низких температурах привлекает внимание сдвиг полос в коротковолновую область и некоторое увеличение интенсивности высокочастотного компонента при 3750 см^{-1} , наблюдающегося в виде плеча основной полосы поглощения. Это свидетельствует об увеличении доли мономерных молекул, но присутствие низкочастотного максимума и при температуре 300°C позволяет утверждать, что водородные связи, хотя и значительно ослабленные, сохраняются вплоть до температуры кипения.

Теперь рассматривая спектры, полученные при нагреве воды под давлением 250 атм , можно с уверенностью утверждать, что при температуре 500°C , т. е. при удельном объеме $11\text{ см}^3/\text{г}$, вода находится в газообразном состоянии и должна обладать соответствующими свойствами. Появление вращательного спектра начинается при более низкой температуре, но тогда доля вращательного движения еще невелика.

Можно считать, что спектр 450°C при удельном объеме воды $10\text{ см}^3/\text{г}$ приближается к спектру, полученному при 100 атм и 350°C , и, следовательно, состояние воды в этом случае близко к газообразному.

При давлении 500 атм переход к газообразному состоянию имеет постепенный характер. Вращательные полосы проявляются уже при температуре 350°C . Однако при температуре 450°C спектр не может быть отнесен к такому состоянию, при котором преобладающая часть молекул находится в состоянии свободного вращения, несмотря на хорошо выраженный максимум при 3890 см^{-1} . Более того, при температуре 450°C сохраняются низкочастотные максимумы, позволяющие предположить, что часть молекул находится в ассоциированном состоянии, и сохраняется подвижное равновесие между этими частицами и свободно вращающимися мономерами. По-видимому, такое состояние характерно для области «флюидов» вблизи критической точки.

Проведенное обсуждение позволяет сделать следующие выводы.

1. Анализ $P - V - T$ -отношений воды при помощи критериев теории термодинамической устойчивости не может дать полного представления о состоянии воды в надкритической области.

2. Исследования молекулярных спектров воды при высоких температурах и давлениях позволяют получить прямые данные о состоянии и структуре воды. Критерием для отнесения состояния к существенно газоподобному может служить подобие наблюдаемого спектра неразрешенному спектру пара.

3. По данным разных авторов, газоподобное состояние в близкой к критической точке области достигается при удельном объеме $10 \text{ см}^3/\text{г}$.

4. В области промежуточного состояния, или «флюидов», спектры наряду с неразрешенными ветвями колебательно-вращательного спектра, характерного для газа, содержат также полосы, типичные для жидкого состояния.

Спектроскопические исследования строения жидкой воды при высоких температурах и давлениях

Вопрос о строении воды при высоких давлениях и температурах представляет определенный интерес для петрологии. К сожалению, в настоящее время нет достоверной и общепринятой модели, достаточно полно описывающей строение и свойства воды даже в нормальных условиях. В большинстве существующих теорий вода рассматривается как состоящая из ассоциатов молекул H_2O , охваченных водородными связями, и мономерных молекул, однако относительно формы ассоциатов, положения мономерных молекул в структуре воды и их относительных количеств высказываются резко противоположные мнения.

Один из основных методов изучения аномальной структуры воды — исследования молекулярных спектров, чрезвычайно чувствительных к проявлению водородного связывания, ограничивается неопределенностью интерпретации наблюдаемых спектров. Тем не менее спектральные исследования воды при высоких температурах и давлениях, пока весьма немногочисленные, могут не только внести определенный вклад в понимание строения воды в условиях, моделирующих ее участие в природных процессах, но и во многом объяснить аномальную структуру и свойства воды вообще.

Эта точка зрения основывается на предположении, впервые высказанном в классической работе Д. Бернала и П. Фаулера (1934), относительно того, что при нагревании воды под давлением может быть достигнуто такое состояние, когда водородные связи и ассоциаты водных молекул разрушаются, но вода остается в жидком состоянии, т. е. приобретает структуру нормальной жидкости. Изменение спектров при таком непрерывном переходе к неассоциированному состоянию позволило более корректно относить наблюдаемые в спектрах полосы и сделать некоторые заключения относительно количественных отношений между ассоциатами и мономерами. Однако, как увидим дальше, нельзя с уверенностью сказать, что такое состояние воды было достигнуто в каком-либо случае в исследованном до сих пор диапазоне температур и давлений.

Поскольку количество спектральных исследований воды при высоких P и T в последние годы возрастает и их результаты должны, по-видимому, интересовать специалистов, работающих в области физико-химической петрологии, считаем полезным сделать краткий обзор этих работ и общих направлений в изучении строения воды методами ИК- и КР-спектроскопии.

Спектроскопические проявления межмолекулярных водородных связей в воде и в других веществах, вызывающих резкое отличие их колебательных спектров от спектра водяного пара (см. табл. 1), сводятся к следующему. Наблюдается сильное (до нескольких сот см^{-1}) смещение полос валентных колебаний к низким частотам, сопровождающееся значительным уширением полос, примерно пропорциональным частотному сдвигу. Интенсивность самих валентных полос сильно возрастает, тогда как интенсивность обертонов (колебаний с кратными, по отношению к основным, частотами) уменьшается.

Деформационные колебания, напротив, сдвигаются к высоким частотам примерно на 50 см^{-1} , а полуширина и интенсивность соответствующей полосы меняются незначительно.

Наконец, образование Н-связей вызывает появление новых колебательных степеней свободы за счет уменьшения числа вращательных и поступательных, что приводит к появлению в спектрах полос, отвечающих либрационным колебаниям ν_L (заторможенное вращение или качание молекулы в целом), трансляционным ν_T (которые можно трактовать как валентные колебания водородной связи $\text{O—H}\dots\text{O}$) и деформационным колебаниям $\text{O—H}\dots\text{O}$ ($\nu\delta$). Два последних типа колебаний существуют в трудной для исследования длинноволновой части спектра.

Прежде чем перейти к обсуждению спектров, следует коротко изложить существующие взгляды на строение воды. В первую очередь рассмотрим теории, опирающиеся на модели с энергетически различными компонентами структуры¹, т. е. такие, в которых молекулы воды находятся по крайней мере в двух энергетически различных состояниях, например, мономерные молекулы и молекулы, связанные определенным образом водородными связями.

Среди этого типа особенно распространена двуструктурная модель О. Я. Самойлова (1946, 1959), в соответствии с которой в жидкой воде сохраняется каркас, в значительной степени подобный таковому у льда, но имеются и мономерные молекулы, которые могут входить в полости открытой структуры льдоподобного каркаса. Такая картина хорошо согласуется с кривыми радиального распределения электронной плотности в воде при различных температурах и вычисленными из них координационными числами для кислорода (Morgan, Wargen, 1938; Brady, Romanow, 1960; Narten et al., 1967). Модель О. Я. Самойлова в дальнейшем была развита (Гуриков, 1963; Гуриков, Товбина, 1967; Гуриков и др., 1968; Михайлов, 1967^{1,2} и др.). Примерно таких же взглядов придерживаются Марчи и Эйринг (Marchi, Eyring, 1964), Валрафен (Walrafen, 1964, 1966—1968).

Таким образом, если опустить детали, модель двух состояний подразумевает, что в основе трехмерной сетки, образуемой молекулами жидкой воды, лежит тетраэдрически скоординированная пятимолекулярная ассоциация (Walrafen, 1964) и каждая молекула участвует в четырех водородных связях, т. е. число Н-связей i , приходящихся на одну молекулу, может быть равно 0 в случае мономерных молекул и $i = 4$ для связанных.

Напротив, в других моделях, которые тоже следует отнести к типу с энергетически различными компонентами структуры, принимается что i равно 0, 1, 2, 3, 4, т. е. возможны как мономерные молекулы, так и димеры, тримеры и более высокосвязанные агрегаты. Таковы некоторые «кластерные» модели (Frank, Wen-Iang-Wen, 1958; Nemety, Scheraga, 1962; Thomas et al., 1965; Luck, 1965; Buijs, Choppin, 1963; Vand, Senior, 1965). В двух последних работах предполагается, что $i = 0, 1, 2$.

Следует упомянуть еще о работе Ажено (Ageno, 1967), поскольку она довольно часто цитируется в отечественной литературе (см. например, Блох, 1968, 1969). Этот автор полагает, что молекулы воды не участвуют более чем в двух межмолекулярных связях и при этом возможны только некие кольцевые двумерные структуры. К сожалению, эти интересные предположения недостаточно обоснованы. Укажем, например, что аппарат, использованный Ажено для описания связей в жидкой воде, может быть с таким же успехом применен и для случая льда, в котором тетраэдрическая координация и участие каждой молекулы в четырех Н-связях не вызывает сомнений (Коулсон, 1965; Пиментел, Мак Клелан, 1964), а гипотетические двумерные модели возможных структур противоречат экспериментально

¹ В литературе на английском языке этот тип модели обозначается термином «mixture model».

подтвержденным представлениям об определенной направленности и практической линейности водородных связей.

Совершенно иная, чем перечисленные выше, гипотеза, описывающая строение жидкой воды, опирается на континуальную модель, т. е. модель с непрерывным распределением по энергии и геометрии водородных связей, образующих трехмерную сетку. Иными словами, распределение водородных связей, например, по величине расстояния $0 - 0$ или по энергии связи описывается некоторой типичной функцией распределения с одним максимумом так, что в структуре воды нельзя выделить чистые мономеры и определенного вида ассоциаты. Эта точка зрения получила в последнее время экспериментальное обоснование в исследованиях температурных изменений КР- и ИК-спектров HDO (Wall, Hornig, 1965; Falk, Ford, 1966; Frank, Roth, 1967).

Таким образом, используя упрощенный подход к описанию и классификации существующих взглядов на строение жидкой воды, мы смогли выявить три основных типа моделей структуры. При этом небезынтересно отметить, что, по-видимому, в спектроскопических работах на выбор модели в значительной степени влияют применяемые авторами объекты и методы исследования. В частности, континуальная или «непрерывная», модель подтверждается преимущественно на спектрах HDO, исследования в обертоновой области используются главным образом для описания «кластерных» моделей и т. п.

Существенной особенностью теорий, предусматривающих возможность одновременного существования мономерных и ассоциированных молекул в жидкой воде, является предположение о том, что каждой определенной температуре соответствует равновесное отношение между этими компонентами структуры. Это позволяет определить количество охваченных водородными связями молекул, константу равновесия и термодинамические характеристики водородных связей в воде на основе изменения интенсивностей полос в спектрах (Buijs, Choppin, 1963; Walrafen, 1964, 1967; Warley, Klotz, 1966; Luck, 1967₁).

Наличие изобестической точки¹ в контуре полосы при температурных изменениях спектров H₂O в валентной области, обнаруженное Вальрафеном и в обертоновой области Ворлеем и Клотцом, используется как одно из основных доказательств существования равновесия между мономерными и связанными молекулами. С другой стороны, исследования отделенных друг от друга значительным промежутком пиков валентных колебаний OH и OD молекулы HDO показывают, что они могут быть аппроксимированы симметричной функцией распределения, и с повышением температуры симметричность полос как будто бы не нарушается, т. е. в контуре полосы не выделяются другие максимумы, которые могут быть отнесены к качественно различным элементам структуры. Впрочем, Люк (Luck, 1967₂; Luck, Ditter, 1968), пытаясь объяснить эти противоречивые данные, указывает, что изобестическая точка при двух разрешенных максимумах и даже просто несимметричность полосы могут проявляться только при определенном соотношении разницы частот, отвечающих максимум двух накладывающихся полос и их полуширин. Но в этом объяснении, возможно, не было нужды, поскольку Вальрафен (Walrafen, 1968) обнаружил в полученных им превосходных спектрах комбинационного рассеяния HDO очень четкое высокочастотное плечо в контуре полосы OD колебаний, интенсивность которого с повышением температуры возрастает, и при этом наблюдается изобестическая точка при 2570 см^{-1} . Поскольку эти результаты подвергают сомнению главный аргумент в пользу континуальной модели, следует, очевидно, отдать предпочтение модели с дискретным распределением молекул по

¹ Точка в контуре перекрывающихся полос, в которой поглощение при неизменной длине волны остается постоянным, несмотря на изменение отношения интенсивностей самих полос, соответствующих концентрациям компонентов смеси.

энергии, и, следовательно, воду можно рассматривать как некую смесь мономерных и ассоциированных молекул.

Рассмотрим теперь ИК- и КР-спектры воды. В табл. 1 даны значения колебательных частот для мономерных молекул, полученные тремя различными способами. Хорошо видно, что наиболее свободными от влияния межмолекулярных взаимодействий следует считать спектры водяного пара, и поэтому при сравнении со спектрами жидкой воды предпочтительно опираться на эти данные.

Таблица 1

Частоты колебаний мономерных молекул H_2O , полученные различными методами

Симметричные валентные колебания ν_1 , $см^{-1}$	Деформационные колебания ν_2 , $см^{-1}$	Антисимметричные валентные колебания ν_3 , $см^{-1}$	Метод, литературный источник
3657	1595	3756	Водяной пар (Benedikt et al., 1956)
3627	1600	3725	Матричная изоляция (Van Thiel et al., 1957)
3614	1640	3705	Разбавленные растворы в неполярных растворителях (Чулановский, 1953)

В табл. 2—4 помещены сводки более или менее достоверных данных о положении полос в ИК- и КР-спектрах жидкой воды (и в некоторых случаях HDO и D_2O) в длинноволновой, валентной и оберточной областях спектров соответственно. Где это возможно, дается отнесение полос, рекомендуемое авторами работ.

Даже беглый обзор этих данных показывает, что не только положение полос, но и их количество не установлены с достаточной точностью. Особенно это относится к валентным колебаниям (см. табл. 3), для которых разные авторы обнаруживают от двух до шести полос. С. И. Андреев и Т. Г. Баличева (1958) нашли даже 15 полос в этой части спектра.

Отсутствие общепринятой модели строения воды и противоречия в экспериментальных данных приводят к совершенно различной интерпретации спектров. Можно, впрочем, выделить две основные тенденции в отнесении наблюдаемых полос, в частности, в наиболее трудной для интерпретации валентной области. Первая состоит в том, что широкая и интенсивная полоса поглощения с тремя плохо разрешенными максимумами рассматривается как результат наложения многих полос, соответствующих различным типам ассоциатов, которые могут иметь в своем составе одну, две, три и четыре водородные связи.

Другое направление заключается в том, что спектр валентной области рассматривается как состоящий из трех полос, соответствующих каждая нормальным колебаниям водной молекулы с частотами, измененными по отношению к таковым в паре вследствие возмущения водородными связями. С этой точки зрения, высокочастотный компонент валентной полосы, наблюдаемый в виде нечеткого плеча примерно при 3620 см^{-1} (см. рис. 3), считается соответствующим антисимметричным валентным колебаниям ν_3 молекулы H_2O . Средняя наиболее интенсивная полоса при 3450 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям ν_1 и слабо выраженный максимум при $3220\text{—}3280\text{ см}^{-1}$ — к обертому деформационных колебаний $2\nu_2$, интенсивность которого возрастает вследствие Ферми-резонанса с ν_1 . Такая интерпретация была поддержана Хорнигом и Шульцем (Schultz, Hornig,

Таблица 2

Положение полос в спектрах жидкой воды в области 2500—50 см^{-1}
по литературным данным

Частота, отвечающая максимуму полосы, см^{-1}		Отнесение полос, предло- женное авторами	Литературный источник
ИК-спектры по- глощения	спектры комбина- ционного рас- сеяния		
2150		$\nu_1 + \nu_L$	Walrafen, 1962
2130		$\nu_1 + \nu_L$	Bayly et al., 1963
2130		$\nu_1 + \nu_L - \nu_T$	Dudley, 1966
2120		Основная частота „ло- кальной решетки“	Draeger et al., 1966
1645	1645	ν_2	Walrafen, 1962
1645		ν_2	Bayly et al., 1963
1640		ν_2	Draeger et al., 1966
705	717 538 439	} ν_L	Walrafen, 1967
685		ν_L	Draeger et al., 1966
700 525 435		} ν_L	Гуриков и др., 1968
	175 60	} ν_T } ν_8	Walrafen, 1964
193 170			Draeger et al., 1966

1961), которые измерили степень деполяризации компонентов полосы в спектрах КР. Это измерение показало приемлемое согласие с предсказываемой для антисимметричных и симметричных колебаний величиной. Хотя подобное отнесение чаще всего рассматривается в связи с двухструктурной моделью, оно, по нашему мнению, может быть использовано и в рамках континуальной модели.

С другой стороны, тот факт, что многие авторы обнаруживают в валентной области не три, а большее количество полос, не согласуется с этой простой и определенной интерпретацией. Для примера укажем на эволюцию взглядов Валрафена, который в первых работах (Walrafen, 1964) придерживался упомянутого отнесения, но в дальнейшем, выделив с помощью машинного анализа в контуре валентной полосы уже не три, а четыре полосы, по-видимому, отказался от этой интерпретации (Walrafen, 1967).

Таблица 3

Положение полос в спектре валентных колебаний жидких
H₂O, HDO, D₂O (по литературным данным)

Частота, отвечающая максимумам полос, см ⁻¹			Отнесение полос, предложенное авторами	Метод	Литературный источник
H ₂ O	HDO	D ₂ O			
3290 3450				ИК	Буланин, 1957
	2520 3465		ν_1 ν_3	ИК	Waldron, 1957
3290 3450 3480	2930 3420 2510	2435 2510 2580	$2\nu_2$ ν_3 ν_1	КР	Сидоров, 1960
3225 3450				КР	Busing, Hornig, 1961
3261 3460 3613		2405 2523 2680	$2\nu_2$ ν_1 ν_3	КР	Schultz, Hornig, 1961
3240 3440 3610		2375 2520 2680	$2\nu_2$ ν_1 ν_3	КР	Weston, 1962
3225 3450 3225 3450 3650			$2\nu_2$ ν_1 $2\nu_2$ ν_1 ν_3	ИК КР	Walrafen, 1962
3280 3450	3410 2500	2450 2540	$\nu_1; 2\nu_2$ ν_3 ν_1	ИК	Bayly et al., 1963
	2516 3439		ν_{OD} ν_{OH}	КР	Wall, Hornig, 1965
3050 3210 3450 3620			$\nu_1 - \nu_T$ Льдоподобная структура Нарушенная структура мономеров	КР	Габричадзе, 1965
	2500 3400		ν_1 ν_3	ИК	Falk, Ford, 1966
3200 3300 3420 3490 3620				ИК НПВО*	Золотарев, 1966

Таблица 3 (окончание)

Частота, отвечающая максимумам полос, $см^{-1}$			Отнесение полос, предложенное авторами	Метод	Литературный источник
H ₂ O	HDO	D ₂ O			
3240 3435 3540 3620			} ν связ. молек. H ₂ O } ν мономеров	ИК	Walrafen, 1967
3247 3435 3535 3622				} ν связ. молек. H ₂ O } ν мономеров	
	2525 2645		ν_{OD} связ. молек. H ₂ O ν_{OD} мономеров		КР

* ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения.

Этому же автору (Walrafen, 1964) принадлежит попытка приписать наблюдаемые в длинноволновой области (меньше 800 см^{-1}) колебательные полосы нормальным колебаниям условной тетраэдрической молекулы X_2YZ_2 (где Y — центральная молекула H₂O, а X и Z — молекулы, объединенные с Y водородными связями) с симметрией C_{2v} . Следует заметить, что подобная обработка может дать хорошие результаты для изолированного пятимолекулярного агрегата, но если такая частица является элементом трехмерного каркаса, как, например, в двуструктурной модели, простое отнесение становится весьма затруднительным. Тем не менее общий подход к интерпретации молекулярных спектров с позиции колебаний трехмерной решетки наиболее рационален и ограничивается в настоящее время только сложностью теории колебаний кристаллических решеток.

В общем по поводу отнесения полос в длинноволновой области нет особых разногласий. Широкая полоса в интервале $800\text{—}400\text{ см}^{-1}$ приписывается либрационным колебаниям, причем в соответствии с наличием у молекулы H₂O трех моментов инерции в неразрешенном контуре полосы обнаруживаются три гауссовых компонента (Walrafen, 1967). В табл. 2 помещены также данные Ю. В. Гурикова, Л. В. Моисеевой и А. И. Сидоровой (1968), которые очень хорошо совпадают с данными Валрафена, хотя и получены не для чистой воды, а для ее растворов в неполярных растворителях.

Полосы в области $200\text{—}150\text{ см}^{-1}$, как правило, приписываются соответственно трансляционным ν_T и деформационным колебаниям $\nu_8\text{ O—H...O}$. Исследование зависимости от температуры и давления интенсивности этих полос, возникающих только вследствие образования H-связей, представляет большой интерес, но чрезвычайно сложно в методическом отношении. Несколько лучшую перспективу имеет метод КР, хотя и в этом случае наблюдение полос затруднено их малой интенсивностью и близостью к возбуждающей линии.

Гораздо удобнее исследовать при меняющихся температуре и давлении поведение полосы 2130 см^{-1} , которую большинство авторов рассматривает как отвечающую составной частоте деформационных и либрационных колебаний ($\nu_2 + \nu_L$). Впрочем, Дадли (Dudly, 1966) отнес эту полосу к комбинации $\nu_2 + \nu_L - \nu_T$, а Дрегерт и др. (Draeger et al., 1966) приписывают ее каркасным колебаниям.

Стоит упомянуть о том, что А. Е. Станевич и Н. Г. Ярославский (1961_{1,2}) наблюдали целую серию полос в области от 240 до 140 см^{-1} , однако Дрегерт и др. не подтвердили их результатов, указав на то, что А. Е. Станевич и

Н. Г. Ярославский применяли кювету из кварца, который тоже имеет поглощение в этой области.

Относительно ближней инфракрасной или обертоновой области следует заметить, что хотя в табл. 4 указано отнесение полос, даваемое Бэйли и др. (Bauly et al., 1963) и Яматера и др. (Yamatera et al., 1964), оно вовсе не является очевидным, на что указывал, например, Хорниг (Hornig, 1964) в своих возражениях по поводу работ Бюиша и Шоппи (Buijs, Choppin, 1963).

Таблица 4

Спектры поглощения жидкой воды в ближней инфракрасной области

Частота, отвечающая максимумам полос поглощения, $см^{-1}$	Отнесение полос, используемое авторами		
	при комнатной температуре (Bauly et al., 1963)	вблизи точки замерзания	вблизи точки кипения
	Yamatera et al., 1964		
5170	5160	5220	$\nu_2 + \nu_3$
5595	5620	5600	$\nu_2 + \nu_3 + \nu_L$
6900	6880	7020	$\nu_1 + \nu_3$
8265	8310	8640	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$
10190	10210	10340	$2\nu_1 + \nu_3$
11365	11800	11900	$2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$
13350	13000	13500	$3\nu_1 + \nu_3$

В самом деле, мы раньше убедились в трудности отнесения полос в валентной области. В обертоновой части спектра, где полосы должны отвечать обертонам и комбинациям валентных и деформационных полос, отнесение должно быть еще более затруднительным. Поэтому выводы, сделанные из исследований спектров воды в ближней инфракрасной области, в большей степени сомнительны, хотя методика исследований несравненно проще.

Перейдем теперь к изучению совместного влияния температуры и давления на устойчивость водородных связей и ассоциатной структуры воды, сведения о которых могут быть получены из спектров воды, полученных при высоких параметрах.

Имеется всего несколько работ, посвященных действию давления на водородные связи в более простых, по сравнению с водой, случаях. И. И. Шишкин и И. И. Новак (1953) изучили поведение полосы валентных колебаний ОН нескольких спиртов и фенола в ИК-спектрах при невысоких температурах, но при давлении до 3200 атм и нашли, что с повышением давления полоса сдвигается в сторону низких частот и увеличивается в интенсивности, что является характерным признаком усиления водородной связи. Повышение давления в среднем на 100—120 атм оказывает такое же действие, что и понижение температуры на 1° С. Осуги и Китamura (Osugi, Kitamura, 1965), исследовавшие ИК-спектры растворов этанола в C_2S и толуоле, также обнаружили усиление водородного связывания, приводящее к сдвигу валентной полосы ОН в низкочастотную сторону и увеличение интенсивности.

Очевидно, и для воды давление должно оказывать действие на водородные связи, противоположное температуре. Попытаемся рассмотреть результаты спектрального исследования воды при высоких температурах и давлениях с точки зрения влияния этих параметров на характер ассоциатной структуры воды.

Основываясь на интерпретации трех максимумов валентной полосы, предложенной Д. Берналом и П. Фаулером (1934), которые относили высокочастотный максимум к воде, находящейся в состоянии идеальной плотно упакованной жидкости, а два других соответственно к воде со структурой типа льда-кварца и льда-тридимита, С. А. Ухолин (1937) пытался выяснить характер перехода к структуре нормальной жидкости при нагрева-

нии воды под давлением при помощи спектров КР. Повышение температуры до 200°C в его опытах приводило к существенному перераспределению интенсивности в контуре валентной полосы, и вместо наблюдавшихся ранее трех максимумов при 3200 , 3400 и 3600 см^{-1} выше этой температуры оставалась одна полоса с максимумом при 3530 см^{-1} . Она, по-видимому, не была результатом смещения высокочастотного компонента при 3600 см^{-1} , а развивалась параллельно с ослаблением последнего, в связи с чем интерпретация Д. Бернала и П. Фаулера была поставлена под сомнение. Дальнейшие изменения в спектрах при повышении температуры до 380°C выражались только в уменьшении ширины оставшейся полосы, которую С. А. Ухлин отнес к ожидаемой нормальной плотно упакованной структуре. Вряд ли можно согласиться с таким толкованием, но привлекает внимание сам факт сильного сдвига валентной полосы по отношению к соответствующим частотам для пара даже при критической температуре.

Серия работ Люка и Диттера (Luck, 1965, 1967_{1,2}; Luck, Ditter, 1966, 1968) относится к исследованиям изменений в оберточной области спектра воды при давлении насыщения и нагревании вплоть до критической точки. Основываясь на «кластерной» модели Немети и Шерага (Nemety, Scheraga, 1962), Люк пришел к заключению, что при нормальной температуре количество «свободных» ОН-групп составляет $8\text{--}10\%$ и возрастает почти до 100% при критической температуре. Кластеры при низких температурах объединяют несколько сотен молекул H_2O , но при нагревании размеры кластеров резко уменьшаются, и при 100°C в кластеры входит $40\text{--}50$ молекул, а при температуре, близкой к критической, $1\text{--}2$ молекулы H_2O . Следовательно, по Люку состояние, соответствующее почти полному разрушению водородных связей, достигается в критической точке. В соответствии с нашими прежними высказываниями интерпретация полос в оберточной области весьма затруднительна, что признает и В. Люк (Luck, 1967₁), поэтому для извлечения столь обильной информации неизбежны до некоторой степени произвольные допущения.

Результаты Люка, тем не менее, не подтверждают предположения Д. Бернала и П. Фаулера и высказывания Марчи и Эйринга (Marchi, Eyring, 1964) относительно того, что при температурах около $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ вода должна принимать нормальную структуру или, по выражению Марчи и Эйринга, состоять из «свободно вращающихся мономеров». Такое состояние, по Люку, достигается, да и то не полностью, только при температуре критической точки, в которой состояние вещества нельзя отнести к жидкоподобному. Это не означает, что в области собственно жидкоподобного состояния не может быть выделен участок, отвечающий нормальной жидкости.

Чтобы выяснить это обстоятельство, обратимся еще раз к результатам работы Франка и Рота (Frank, Roth, 1967), изучавших поведение полосы валентных колебаний ОД разбавленных растворов НДО в воде. В одном из наиболее интересных экспериментов были получены спектры при температурах и давлениях, отвечающих трем изоходам. На рис. 7 показаны изменения интенсивности поглощения и контура полосы валентных колебаний ОД вдоль изохоры $0,98\text{ см}^3/\text{г}$. При повышении температуры наблюдается сильное смещение полосы к высоким частотам и уменьшение ее интенсивности, что возможно при ослаблении водородных связей. Это как будто бы противоречит нашему предположению о неизменности состояния вещества при изо-

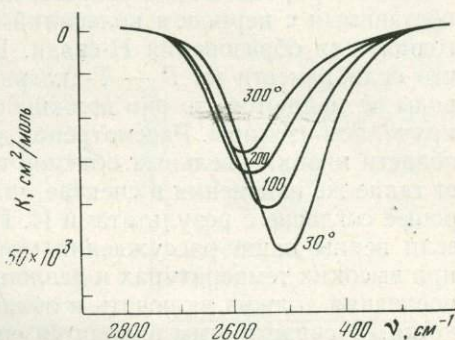


Рис. 7. ИК-спектры валентных ОД колебаний раствора D_2O в H_2O , полученные Франком и Ротом (Frank, Roth, 1967) при нагревании воды по изохоре $0,98\text{ см}^3/\text{г}$

хорическом нагреве, но, по-видимому, претерпевает изменение ассоциатная структура воды, а не ее агрегатное состояние, характеризующееся постоянной величиной сил межмолекулярного притяжения. Но в этом случае получается, что при неизменном расстоянии $O - O$ повышение температуры приводит к существенному ослаблению водородных связей. Это не укладывается в привычные представления о корреляции частоты колебаний и энергии водородных связей с расстоянием $O - H \dots O$. Может быть, это связано с тем, что при изохорическом нагреве структура воды все более приближается к структуре нормальной плотно упакованной жидкости, в которой водородные связи становятся энергетически невыгодными, или с тем, что изменение взаимной ориентации молекул воды происходит все более быстро, так что все большее количество молекул в момент времени, сопоставимый с периодом колебаний $O - H$, находится в положении, невыгодном для образования H -связи. Во всяком случае совершенно очевидно, что если нанести на $P - T$ -диаграмму изолинии, вдоль которых спектры воды не меняются, то они должны быть наклонены к оси давлений гораздо круче, чем изохоры. Рассмотрение данных Франка и Рота показывает, что в области низких удельных объемов повышение давления на 90 атм вызывает такие же изменения в спектре, что и понижение температуры на 1°C (хорошее согласие с результатами И. И. Шишкина и И. И. Новака). Поэтому если верны наши рассуждения относительно возможности существования при высоких температурах и давлениях области жидкоподобного состояния, последняя должна включать и область воды со структурой идеальной жидкости. В связи с этим находится еще один важный вывод, который можно сделать при рассмотрении спектральных кривых на рис. 7. Очевидно, что при температуре 300°C положение максимума полосы далеко от такового для невозмущенных водородными связями OD колебаний. Если экстраполировать выведенную Франком и Ротом зависимость частоты OD колебаний от температуры при удельном объеме $0,98 \text{ см}^3/\text{г}$, то положение полосы, отвечающее отсутствию водородного связывания, может быть достигнуто только при достаточно высоких температурах. Следовательно, причины, вызывающие сдвиг частоты валентных колебаний, т. е. ослабление силовой постоянной OD (или OH) и ее удлинение за счет притяжения дейтерона (или протона) к соседнему атому кислорода, имеют место и при высоких температурах в области жидкоподобного состояния. Это означает, что аномальная ассоциатная структура воды при высоких давлениях может сохраняться до более высоких, чем предполагалось раньше, температур.

Описываемые явления удобно рассматривать в рамках континуальной модели, оперирующей только усредненными характеристиками водородных связей. Однако асимметрия высокотемпературных спектров (см. рис. 7) всегда может быть истолкована в пользу существования второго компонента полосы, хотя вполне вероятно и несимметричная функция распределения характеристик водородных связей с одним максимумом. Весьма интересно, следуя примеру Валрафена, попытаться выяснить, разрешается ли полоса OD колебаний на спектрах, снятых при высоких давлениях и температурах.

Прежде чем перейти к рассмотрению полученных нами спектров валентных колебаний чисто H_2O , следует остановиться на работе Фишмана и Соманя (Fishman, Saumagne, 1965), которые изучали эту же часть спектра жидкой воды вблизи кривой равновесия вплоть до критической точки. На спектрах, полученных при низких температурах (рис. 8), Фишман и Сомань отмечают только одну полосу поглощения, которая, по их мнению, расщепляется на две при температуре выше 200°C . Авторы допускают альтернативное толкование наблюдаемых в спектрах изменений. С одной стороны, появление высокочастотного компонента может служить доказательством теории Марчи Эйринга, если принять его показателем наличия неохваченных водородными связями мономеров. С другой стороны, наблюдаемые полосы можно интерпретировать как ν_3 и ν_1 жидкой воды. Нам представляется, что пересепредположение недостаточно оправданно, хотя исчезновение не от-

меченного авторами максимума поглощения примерно при 3300 см^{-1} и появление полосы с максимумом при 3590 см^{-1} действительно наводит на мысль о значительных структурных изменениях при этой температуре. Однако если обратиться к тем же спектрам, но опубликованным Фишманом в более ранней работе (Fishman, 1962), то в контуре спектральных кривых при всех температурах можно обнаружить три максимума поглощения.

Если наблюдаемые полосы интерпретировать как ν_3 и ν_1 водной молекулы, то следует отметить, что их частоты даже и при критической температуре далеки от положения этих полос в спектрах мономерных молекул, например в растворах воды в неполярных растворителях или полученных методом матричной изоляции (см. табл. 1). Таким образом, и здесь мы приходим к выводу, что водородные связи между молекулами воды сохраняются до высоких температур.

Результаты наших исследований изменений в спектрах валентной полосы при изобарическом нагреве воды до температур выше критической представлены на рис. 6. Рассмотрим спектры, полученные при нагревании воды до 450°С при давлении 500 атм (см. рис. 6, в). К сожалению, по указанным выше причинам измерения интенсивности не проводились, и спектры не очень хорошего качества, но в общем по ним можно судить об изменении соотношения интенсивностей поглощения для компонентов полосы.

При комнатной температуре можно выделить три максимума в контуре слабо разрешенной полосы. Высокочастотный максимум (компонент I) наблюдается в виде слабого плеча примерно до 3630 см^{-1} , наиболее интенсивный центральный компонент полосы (компонент II) — при 3450 см^{-1} , и низкочастотное плечо (компонент III) около $3250\text{—}3300\text{ см}^{-1}$. Хотя последний компонент не проявляется четко при температурах $200\text{—}250^\circ\text{С}$, но несомненно присутствует, поскольку он четко виден при этих же температурах, но при меньшем давлении (см. рис. 6, б) и при давлении 500 атм , но при более высокой температуре, когда ширина полосы уменьшается.

Как следует из спектров рис. 6, в при изобарическом нагреве воды наблюдаются следующие изменения.

1. Постепенное увеличение интенсивности высокочастотного компонента I по отношению к интенсивности компонента II, тогда как интенсивность компонента III, наоборот, понижается, и при температурах $400\text{—}450^\circ\text{С}$ он уже слабо выражен.
2. Максимум поглощения компонента II сдвигается в коротковолновую сторону, и можно предположить также, что низкочастотный компонент III, наоборот, смещается к низким частотам.
3. Расщепление полосы при температуре 200°С , о котором упоминают Фишман и Сомань, на самом деле не имеет места, поскольку высокочастотный компонент присутствует и при низких температурах.
4. Общая ширина полосы, по-видимому, уменьшается, хотя это не так заметно, потому что при температурах 300°С и выше накладывается еще одна полоса с максимумом более 3700 см^{-1} , которая, в соответствии с нашими представлениями о характере переходной области, принадлежит уже газовой фазе, так же как и только начинающий проявляться максимум при 3880 см^{-1} .

Таким образом, при температуре 450°С и давлении 500 атм скорее всего одновременно наблюдаются спектры свободно вращающихся мономерных молекул воды, относящихся к флуктуационным зародышам газовой фазы

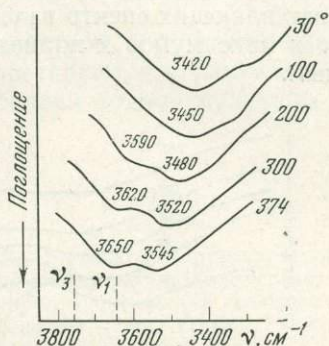


Рис. 8. ИК-спектры валентных колебаний H_2O в докритической области, полученные Фишманом и Соманем (Fishman, Saumagne, 1965)

количество которых уже достаточно велико, и спектры жидкости, в какой-то мере свободные от влияния водородных связей.

Если относить рассматриваемые полосы в спектрах жидкой воды к нормальным колебаниям водной молекулы, то изменения в спектрах можно представить как уменьшение частотного сдвига полос, соответствующих ν_3 (компонент I) и ν_1 (компонент II), по мере общего ослабления водородных связей в структуре воды. При этом Ферми-резонанс между ν_1 и $2\nu_2$ уменьшается, и аномально высокая интенсивность компонента III, т. е. $2\nu_2$, быстро падает. Одновременно $2\nu_2$ смещается к низким частотам, при температуре 450°C его максимум находится около 3190 см^{-1} , что соответствует значению невозмущенных Н-связью деформационных колебаний. Однако, как отмечено выше, пока не будет установлено по крайней мере количество полос, составляющих спектр валентных колебаний воды, отнесение трех наблюдаемых максимумов к нормальным колебаниям не может считаться достоверным.

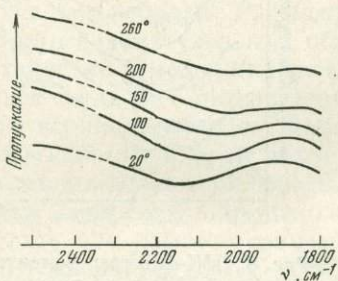


Рис. 9. Изменение контура полосы 2130 см^{-1} при нагревании воды под давлением 250 атм в кювете с окнами из монокристаллического кремния

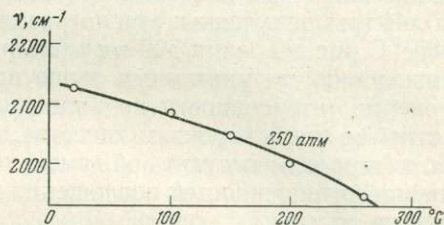


Рис. 10. Зависимость положения минимума полосы 2130 см^{-1} от температуры при изобарическом нагревании

Результаты наших опытов позволяют надеяться, что при тщательных измерениях в районе валентных колебаний воды как в ИК-, так и в КР-спектрах при высоких давлениях и температурах могут быть получены весьма интересные данные. Еще больший интерес представляет исследование тех полос, источником которых является непосредственно ассоциативная структура. В первую очередь, должно быть изучено поведение полосы 2130 см^{-1} , происхождение которой обсуждалось выше. В связи с тем, что пока нет сведений относительно изменения ее интенсивности и положения максимума при высоких температурах и давлениях, на рис. 9 помещены спектры этой полосы, полученные при давлении 250 атм и до температуры 260°C в кювете с окнами из монокристаллического кремния. Поскольку в дальнейшем мы надеемся получить более качественные спектры за счет лучшей компенсации собственного излучения окон, эти спектры приведены только как иллюстрация возможности исследования соответствующей части ИК-спектра. В частности, спектры показывают почти линейную зависимость частотного сдвига от температуры (рис. 10) с коэффициентом около $-1\text{ см}^{-1}/\text{град}$, что в общем не отличается от величины $-0,9 \pm 0,15\text{ см}^{-1}/\text{град}$, полученной Д. Дрегертом и др. (Draeger et al., 1966) при нормальном давлении. Если полоса 2130 см^{-1} действительно характерна для колебаний трехмерной сетки, образуемой молекулами жидкой воды, как не без оснований указывают эти авторы, то изменение ее интенсивности может служить мерой ослабления или разрушения водородных связей в воде.

Краткий обзор экспериментальных данных, касающихся спектроскопических исследований воды при нормальном давлении и при высоких температурах и давлениях, приводит нас к следующему заключению.

Исследования ИК- и КР-спектров при высоких температурах и давлениях позволяют оценить характер структуры воды в области существенно жидкоподобного состояния, в частности зависимость степени охваченности водных молекул водородными связями от температуры и давления.

Пока неясно, при каких параметрах возможно существование ассоциатов водных молекул, но очевидно, что в области высоких давлений (порядка нескольких килобар) водородные связи должны сохраняться до температур не менее 500—600° С.

При параметрах, не намного превышающих критические, в области, переходной между газо- и жидкоподобной надкритическими фазами, степень ассоциации молекул воды, по-видимому, незначительна, но есть основания предполагать, что водородные связи сохраняются до температур не менее 300—350° С.

Изменения в районе валентных колебаний ИК-спектров, полученных при изобарическом нагреве воды, лучше всего интерпретируются в рамках отнесения наблюдаемых полос к нормальным колебанием водной молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев С. И., Баличева Т. Г. Инфракрасный спектр поглощения воды в области 3200—3600 см⁻¹.— Докл. АН СССР, 1958, 90, № 2
- Бабашов И. В., Бондаренко Г. В., Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б. Кювета для ИК-спектроскопии сильнопоглощающих жидкостей при высоких давлениях и температурах.— Приборы и техника эксперимента, 1970, № 2.
- Баскакова В. Б. Термодинамическая устойчивость и фазовые переходы. Минск, АН БССР, 1966.
- Бернал Д., Фаулер П. Структура воды и ионных растворов.— Усп. физ. наук, 1934, 14, № 1.
- Блох А. М. Модель структуры воды Марио Ажено в связи с вопросами геологии.— В кн. «Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций». ВИМС, 1968.
- Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. Изд-во «Недра», 1969.
- Буланин М. О. Структура полос поглощения жидких Н₂О, D₂O и HDO, определяемая структурой молекул.— Оптика и спектр., 1957, 2, № 5.
- Габричадзе З. А. Исследование спектров КР воды, насыщенных водных растворов электролитов и кристаллов льда.— Оптика и спектр., 1965, 19, № 9.
- Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, 1949.
- Горбатый Ю. Е., Эпельбаум М. Б., Бондаренко Г. В. Инфракрасные спектры воды в околокритической области.— В кн. «Труды VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной минералогии и технической петрографии». Изд-во «Наука», 1971.
- Грюн Д. М., Ньюмен Д. С., МакБет А. Л. Оптическая кювета с компенсацией давления для измерений на жидкостях при повышенных температурах и давлениях.— Приборы для научных исследований, 1968, 55, № 2.
- Гуриков Ю. В. О сходстве структур воды и льда I (по поводу результатов исследования неупругого рассеяния холодных нейтронов водой).— Ж. структ. хим., 1963, № 4.
- Гуриков Ю. В., Товбина З. М. Молекулярные модели структуры воды.— В кн. «Исследования в области поверхностных сил». Изд-во «Наука», 1967.
- Гуриков Ю. В., Моисеева Л. В., Сидорова А. И. Инфракрасный спектр воды и водных растворов ацетонитрила в области либрационных колебаний молекулы воды.— Докл. АН СССР, 1968, 182, № 5.
- Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
- Золотарев В. М. Применение метода нарушенного полного отражения к измерению поглощения и дисперсии жидкой воды в области валентных колебаний.— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 2.
- Киреев В. А. Курс физической химии. Госхимиздат, 1956.
- Конузэ Б. Е. Процессы переноса и сольватации протона в растворах.— В кн. «Современные аспекты электрохимии» Изд-во «Мир», 1967.
- Коулсон И. Валентность. Изд-во «Мир», 1965.
- Ландсберг Г. С., Ухолин С. А. Частота колебаний метилового алкоголя и ее зависимость от плотности.— Докл. АН СССР, 1937, 16, № 8.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. ИЛ, 1962.
- Михайлов В. А. Льдоподобная модель Самойлова и термодинамические свойства воды. Рассмотрение методом Франка и Квиста.— Ж. структ. хим., 1967, 8, № 2.
- Михайлов В. А. О положении молекул воды в пустотах льдоподобной структуры жидкой воды и степени заполнения пустот — Ж. структ. хим., 1967, 8, № 4.

- Пиментел Дж., Мак Клеан О. Водородная связь. Изд-во «Мир», 1964.
- Самойлов О. Я. Координационное число в структуре некоторых жидкостей.— Ж. физ. хим., 1946, 20, № 12.
- Самойлов О. Я. Исследование ближней упорядоченности в жидкостях и растворах.— В кн. «Термодинамика и строение растворов». Изд-во АН СССР, 1959.
- Самойлов О. Я., Буслаева М. Н. Льдоподобная модель структуры воды.— Ж. структ. хим., 1963, № 4.
- Семенченко В. К. О закритической области воды.— Ж. физ. хим., 1965, 39, № 12.
- Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. Изд-во «Просвещение», 1966.
- Сидоров А. Н. Исследование взаимодействия пиридина и воды по инфракрасным спектрам поглощения.— Оптика и спектр. 1960, 8, № 1.
- Смит Ф. Г. Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов.— В кн. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». ИЛ, 1954.
- Станевич А. Е., Ярославский Н. Г. Поглощение жидкой воды в длинноволновой области спектра (42—2000 мк).— Оптика и спектр., 1961, 10, № 4.
- Станевич А. Е., Ярославский Н. Г. Низкочастотный инфракрасный спектр водородной связи в жидкой воде и кристаллогидратах.— Докл. АН СССР, 1961₂, 137, № 1.
- Томпсон Дж. Б. Термодинамические основы теории минеральных фаций.— В кн. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ, 1963.
- Ухолин С. А. Зависимость комбинационного спектра воды от плотности и давления.— Докл. АН СССР, 1937, 16, № 8.
- Чулановский В. М. Инфракрасный спектр поглощения группы О—Н в воде и некоторых ее растворах. Докл. АН СССР, 1953, 93, № 1.
- Шишкин И. И., Новак И. И. Изучение молекулярных связей в жидкостях. Зависимость инфракрасных спектров поглощения водородной связи от температуры и давления.— Ж. технич. физ., 1953, 23, № 9.
- Штернберг А. А. Состояние воды в надкритической области в связи с проблемами глубинного минералообразования.— Геол. рудн. месторожд., 1962, № 5.
- Агено М. On the nature of hydrogen bond and structure of water.— Proc. Nat. Acad. USA, 1967, 57, № 3.
- Bayly J. G., Kartha V. B., Stevens W. H. Absorption spectra of liquid phase of H₂O, HDO, D₂O.— Infrared Phys., 1963, 3, № 1.
- Бенедикт В. С., Гейлор Н., Пайлер Е. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapours.— J. Chem. Phys., 1956, 24, № 4.
- Brady W., Romanov W. J. Structure of water.— J. Chem. Phys., 1960, 32, № 1.
- Buijs K., Choppin G. R. Near-infrared studies of the structure of water. I. Pure water.— J. Chem. Phys., 1963, 39, № 8.
- Burnham C. W., Holloway J. R. The specific volume of water in range 1000 to 8900 bars, 20° to 900° C.— Amer. J. Sci., 1969, 267A.
- Busing W. R., Hornig D. F. The effect of dissolved KBr, KOH and HCl on the Raman spectrum of water.— J. Phys. Chem., 1961, 65, № 2.
- Draeger D. A., Stone N. W., Curnutte B., Williams D. Farinfrared spectrum of liquid water.— J. Opt. Soc. America, 1966, 54, № 1.
- Dudly W. Frequency assignments in infrared spectrum of water.— Nature, 1966, 210, № 9.
- Falk M., Ford I. A. Infrared spectrum and structure of liquid water.— Canad. J. Chem., 1966, 44, № 14.
- Fishman E., Infrared observation of the O—H band of pure ethanol and ethanol solution to the critical temperature.— J. Chem. Phys., 1962, 65, № 12.
- Fishman E., Saumagne P. Near-infrared spectrum of liquid water from 30 to 374° C.— J. Phys. Chem., 1965, 69, № 10.
- Frank E. U., Roth K. Infrared absorption of HDO in water at high pressures and temperatures.— Disc. Faraday Soc., 1967, № 43.
- Frank N. S., Wen-Iang-Wen. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions. A suggested picture of water structure.— Disc. Faraday Soc., 1958, № 24.
- Giguere P. A., Horvey K. B. On the infrared absorption of water in condensed states.— Canad. J. Chem., 1956, 34, № 4.
- Hornig D. On the spectrum and structure of water and ionic solutions.— J. Chem. Phys., 1964, 40, № 10.
- Kennedy G. C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1950, 248, № 8.
- Luck W. A. P. Zur Assoziation des Wassers. Die Temperaturabhängigkeit der Wasserbanden bis zum kritischen Punkt. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1965, 69, № 7.
- Luck W. A. P. Spectroscopic studies concerning the structure and the thermodynamic behaviour of H₂O, CH₃OH and C₂H₅OH.— Disc. Faraday Soc., 1967₁, № 43.
- Luck W. A. P. Spectroscopic results and structures of liquids.— Rap. Lab. fis. Inst. super. sanita, 1967₂, № 30.
- Luck W. A. P., Ditter W. Spektroskopische Untersuchungen im superkritischen Bereich.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, 70, № 9/10.
- Luck W. A. P., Ditter W. Band-overlapping and water structure.— J. Molec. Struct., 1968, 1, № 4.
- Marchi R. P., Eyring H. Application of significant structure theory to water.— J. Phys. Chem., 1964, 68, № 2.
- Morgan J., Warren B. E. X-ray analysis of the structure of water.— J. Chem. Phys., 1938, 6, № 11.
- Narten A. N., Danford M. D., Levy H. A. X-ray diffraction study of liquid water

- in the temperature range 4—200° C.—
Disc. Faraday Soc., 1967, № 43.
- Nemety J., Scheraga N. A.* Structure of water and hydrophobic bonding in proteins.—
J. Chem. Phys., 1962, 36, № 12.
- Osugi J., Kitamura I.* The study of effect of pressure by optical methods.—
Rev. Phys. Chem. Japan, 1965, 35, № 1.
- Schultz J. W., Hornig D.* The effect of dissolved alkali halides on the Raman spectrum of water.—
J. Chem. Phys., 1961, 65, № 12.
- Thomas M. R., Scheraga H. A., Schuier E. E.* A near-infrared study of hydrogen bonding in water and deuterium oxide.—
J. Chem. Phys., 1965, 69, № 11.
- Vand V., Senior W. A.* Structure and partition function of liquid water. III. Development of the partition function for a bond model of water.—
J. Chem. Phys., 1965, 43, № 6.
- V. n Thiel M., Becker E. C., Pimentel G. C.* Infrared studies of hydrogen bonding of methanol by matrix isolation technique.—
J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1.
- Waldron R. D.* Infrared spectra of HDO in water and ionic solution.—
J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4.
- Wall T. T., Hornig D. F.* Raman intensities of HDO and structure in liquid water.—
J. Chem. Phys., 1965, 43, № 6.
- Walrafen G. E.* Roman spectral studies of the effect of electrolytes on water.—
J. Chem. Phys., 1962, 36, № 4.
- Walrafen G. E.* Raman spectral studies of water structure.—
J. Chem. Phys., 1964, 40, № 11.
- Walrafen G. E.* Raman spectral studies of the effect of temperature on water structure and electrolyte solutions.—
J. Chem. Phys., 1966, 44, № 4.
- Walrafen G. E.* Raman spectral studies of effect of temperature on water structure.—
J. Chem. Phys., 1967, 47, № 1.
- Walrafen G. E.* Raman spectral studies of HDO in H₂O.—
J. Chem. Phys., 1968, 48, № 1.
- Warley J. D., Klotz I. M.* Near-infrared spectra of H₂O—D₂O solution.—
J. Chem. Phys., 1966, 45, № 8.
- Weston R. E.* Raman spectra of electrolyte solution in light and heavy water.—
Spectrochim. acta, 1962, 18, № 9.
- Yamatara H., Fitzpatrick B., Gordon G.* Near-infrared spectra of water and aqueous solution.—
J. Molec. Spectrogr., 1964, 14, № 3.

В. В. СУРИКОВ, Г. В. БОНДАРЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Mg^{2+} и Fe^{2+} ПО КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМ ПОЗИЦИЯМ СТРУКТУРЫ КУММИНГТОНИТА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящее время вопрос о распределении катионов по кристаллографическим позициям (подрешеткам) минералов привлекает внимание минералогов, петрологов, специалистов в области физики твердого тела. Намечены принципы термодинамического анализа особенностей этого распределения (Mueller, 1960), дающие возможность использовать их для оценки температур образования пород (Ghose, Hafner, 1967; Перчук, Суриков, 1970), и это еще больше стимулирует подобные исследования. С 1969 г. в лаборатории фазового соответствия Института экспериментальной минералогии АН СССР проводится серия работ по изучению особенностей распределения катионов по кристаллографическим позициям ортопироксенов, клинопироксенов, куммингтонитов, роговых обманок, биотитов, ставролитов, кордиеритов методами инфракрасной (ИК) и мёссбауэровской спектроскопии. Настоящая публикация посвящена исследованию методом ИК-спектроскопии минералов серии куммингтонит — грюнерит, задача интерпретации ИК-спектров которых является простейшей.

Методика получения ИК-спектров и краткое их описание

ИК-спектры 13 минералов серии куммингтонит — грюнерит с магнезиальностью от 0,115 до 0,688 (табл. 1) в области 3000—3800 $см^{-1}$ были получены на двухлучевом спектрофотометре UR-20 с призмой LiF, спектральной шириной щели при 3500 $см^{-1}$ 3,5 $см^{-1}$ и скоростью сканирования 10 $см^{-1}/мин$.

Таблица 1
Магнезиальность куммингтонитов и их парагенезис

№ образца	Mg ²⁺	Минеральная ассоциация	Район
	Mg ²⁺ + Fe ²⁺		
2В	0,115	Гед+Кум+ +Акт+Мт*	Квебек, Канада
Б-15	0,197	Гед+Кум+ +Акт+МТ+	" "
В-13		+Кв+Ка	
	0,217	Гед+Кум+ +Акт+Мт+ +Кв	" "
Б-72/1, С. П. Кори- ковский	0,23	Гр+Кум+ +Мт+Кв	Хребет Удокан
Б-17, С. П. Кори- ковский	0,24	Гр+Кум+ +Мт+Кв	" "
442, Г. М. Другова	0,27	Гр+Кум+Би+ +Ро+Мт+Кв	Кольский п-ов
Б-71/5	0,36	Гр+Кум+ +Кор+Кв	Хребет Удокан
Б-71/4	0,43	Гр+Кум+Кв	" "
В-32/2			
439 ^a , Г. М. Друго- ва	0,54	Гр+Кум+ +Би+Ро+ +Пл+Кв	Кольский п-ов
111 ^a , Н. И. Пина- ева	0,56	Гр+Кум	Северная Ка- релия
2/8, С. И. Турченко	0,573	Гр+Кум+Кв	То же
С-318/2, С. П. Ко- риковский	0,688	Кум+Пл+Кв	Хребет Кодар

* Здесь и далее для минералов приняты следующие сокращения: Гед — геденбергит, Кум — куммингтонит (грюнерит), Акт — актинолит, Гр — гранат, Би — биотит, Ро — роговая обманка, Кор — кордиерит, Пл — плагиоклаз, Мт — магнетит, Кв — кварц.

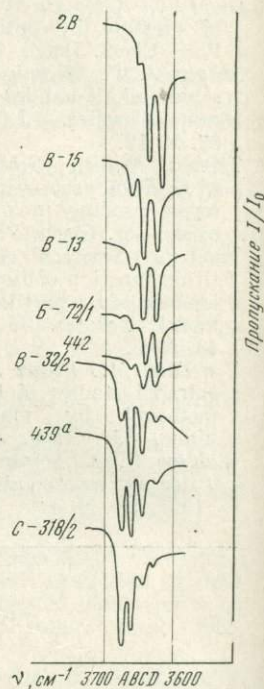


Рис. 1. ИК-спектры минералов серии куммингтонит — грюнерит в области валентных ОН-колебаний

Для хорошего разрешения спектра образца, в соответствии с рекомендациями Тадденхема и Лайона (Tuddenham, Lyon, 1960), смешивали с изопропиловым спиртом и тщательно растирали в агатовой ступке до полного испарения спирта. Измельченный минерал высушивали в течение трех-четырёх часов при 200° С, после чего перемешивали с растертым и высушенным КВч. Концентрация минерала в смеси составляла ~ 2,45%. Смесь запрессовывали в таблетки в вакуумной прессформе. Для компенсации молекулярной воды, содержащейся в КВч в пучок сравнения помещали таблетку, приготовленную из чистого КВч. Спектральную кривую регистрировали в процентах пропускания. Кроме того, к спектрофотометру подключали дополнительный самописец, одновременно регистрирующий кривую оптической плотности.

На рис. 1 приведены некоторые из полученных спектров. В области 3600—3700 см⁻¹ в спектрах наблюдается до четырех полос поглощения: А, В, С, D. У грюнеритов полоса А отсутствует. Усредненные (по всем снятым спектрам) положения полос таковы: А — 3675 см⁻¹ (по 32 спектрам); В — 3661 см⁻¹ (по 50 спектрам); С — 3644 см⁻¹ (по 50 спектрам); D — 3625 см⁻¹ (по 43 спектрам). Какое-либо смещение положения полос спектра, связанное с изменением магнезиальности минералов, не отмечено. Если оно и наблюдается, то не превышает разброса значений положения полос, получаемого при повторной съемке спектра одного минерала.

Идентификация полос поглощения ИК-спектров куммингтонитов, методика их обработки

В структуре куммингтонитов имеются четыре кристаллографические позиции с координационным числом шесть: M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , причем на элементарную ячейку приходится по две позиции $M_1M_2M_4$ и одна позиция M_3 (Брэгг, Кларингбулл, 1967). Из табл. 2 видно, что группа ОН координирует только M_1 и M_3 позиции. Поскольку позиций M_1 две, а M_3 одна, то каждая ОН-группа связана одновременно с тремя катионами, что схематически выглядит следующим образом:

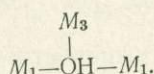


Таблица 2

Характеристика кристаллографических позиций куммингтонита состава
 $\text{Mg}_{4,05} \text{Fe}_{2,5} \text{Mn}_{0,17} \text{Ca}_{0,35} \text{Si}_{7,5} \text{Al}_{0,1} \text{O}_{22} (\text{OH})_2$ (Ghose, 1965)

Позиция	Координационное число	Величина отдельного межатомного расстояния, Å					Среднее расстояние, Å	Размах колебаний межатомных расстояний
		M—O ₁	M—O ₂	M—ОН	M—O ₄	M—O ₆		
M_1	6	2,077(2)	2,116(2)	2,104(2)			2,099	0,039
M_2	6	2,129(2)	2,094(2)		2,029(2)		2,084	0,100
M_3	6	2,102(4)		2,072(2)			2,092	0,030
M_4	6		2,177(2)		2,042(2)	2,699(2)	2,306	0,522

Как известно, минералы серии куммингтонит — грюнерит содержат незначительное количество Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , причем два последних катиона предпочтительно занимают позицию M_4 (Strens, 1966). Поэтому в первом приближении можно считать, что позиции M_1 и M_3 куммингтонитов заняты только Fe^{2+} и Mg^{2+} . Тогда вокруг группы ОН в куммингтоните возможны следующие комбинации ионов (Burns, Strens, 1966): MgMgMg , MgMgFe , MgFeMg , FeMgMg , MgFeFe , FeMgFe , FeFeFe . Частота колебаний группы ОН, а следовательно, положение отдельных полос поглощения определяются величиной сил взаимодействия в связи Me—OH : чем больше сила взаимодействия, тем больше частота. Нокколдс (Nockolds, 1966) приводит следующие расчетные данные по величинам энергий одинарных связей $\text{Fe}^{2+}—\text{O}$ и $\text{Mg}^{2+}—\text{O}$; 83,5 и 101 ккал. Учитывая это, можно полагать, что последовательная замена каждого иона Mg^{2+} на Fe^{2+} в ассоциации MgMgMg равнозначна уменьшению частоты колебаний ОН-группы. Тогда четыре полосы поглощения в ИК-спектре куммингтонитов можно соответственно идентифицировать следующим образом: полоса *A* соответствует колебаниям ОН координируемой ассоциации MgMgMg ; полоса *B* — ассоциациям MgMgFe , MgFeMg , FeMgMg ; полоса *C* — ассоциациям FeFeMg , FeMgFe , MgFeFe ; полоса *D* — ассоциации FeFeFe .

Поскольку величина оптической плотности пропорциональна концентрации вещества, то возможно определение по этим спектрам количества Mg^{2+} и Fe^{2+} в M_1 и M_3 позициях. Известно, что распределение интенсивности в пределах полосы поглощения ИК-спектра с достаточной точностью аппроксимируется кривой гауссовского распределения. Если полосы имеют одинаковую полуширину, то для гауссовских кривых отношение интегральных интенсивностей пропорционально отношению максимальных. По данным Бернса и Стренса (Burns, Strens, 1966), для полос *A*, *B*, *C*, *D* полуширина одинакова — 11 см^{-1} , поэтому для последующих расчетов использовали максимальные интенсивности.

ИК-спектр в области $3300—3700 \text{ см}^{-1}$ фактически представляет собой суперпозицию спектра колебаний ОН-группы в структуре минерала и моле-

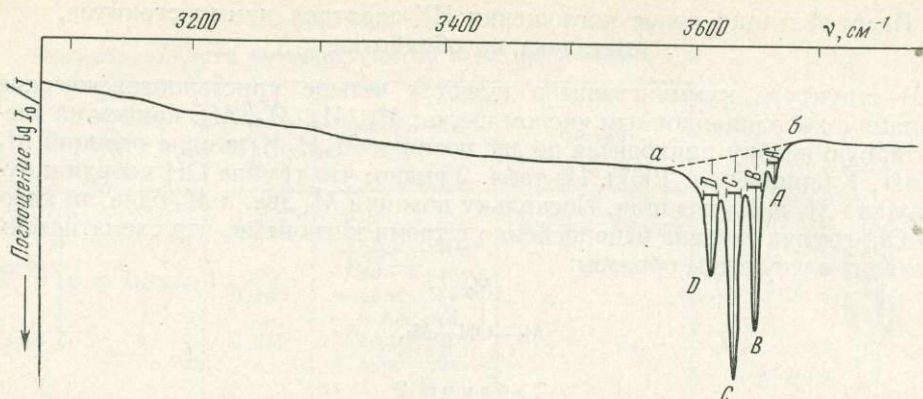


Рис. 2. ИК-спектр куммингтонита Б-71/4. Интерполяция базовой линии (ab) и максимальные интенсивности полос поглощения

кулярной воды, содержащейся в минерале. Поэтому максимальные интенсивности I_A , I_B , I_C , I_D отсчитывали от линии поглощения молекулярной воды (рис. 2, базовая линия ab). Базовую линию интерполировали, исходя из положения линии поглощения молекулярной воды между частотами 3100—3800 $см^{-1}$.

Спектры некоторых куммингтонитов представлены кривой пропускания. Поскольку оптическая плотность (D) связана с пропусканием выражением

$$D = \lg \frac{1}{T}, \quad (1)$$

то пересчет проводили следующим образом. На кривой определяли величины (в долях единицы) пропускания для максимума полосы ($T_{п}$) и пропускание базовой линии под этим максимумом ($T_{б.п.}$). Далее

$$D = \lg \frac{1}{\frac{T_{п}}{T_{б.п.}}} \quad (2)$$

На рис. 3 приведена кривая связи оптической плотности и пропускания. Эта связь в довольно большом интервале (0,65—0,95) является линейной.

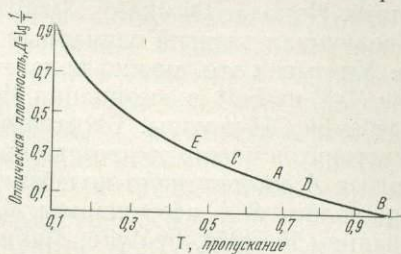


Рис. 3. Кривая связи пропускания и оптической плотности. На участках AB , CD , EC связь пропускания и оптической плотности линейна

А это означает, что если величины $T_{п}/T_{б.п.}$ всех четырех полос попадают в этот интервал, то для количественных расчетов можно использовать величины I_A , I_B , I_C , I_D (см. рис. 2), определенные из кривой пропускания. Ниже приведены значения нормализованных (на $I_A + I_B + I_C + I_D = 1$) максимальных интенсивностей для куммингтонита обр. 439^a, у которого величина $T_{п}/T_{б.п.}$ лежит в интервале 0,636—0,925, полученные из кривой оптической плотности (a), из кривой пропускания (b) с пересчетом по (2) и без пересчета ($в$):

	I_A^H	I_B^H	I_C^H	I_D^H
a	0,322	0,404	0,202	0,072
b	0,318	0,410	0,202	0,070
$в$	0,327	0,390	0,214	0,069

Из этих данных следует, что различия максимальных интенсивностей невелики, причем значения количества Fe^{2+} в M_{1+3} , рассчитанные по этим интенсивностям, соответственно равны: a 1,024 b 1,026, c 1,026, т. е. практически одинаковы.

Если через X_{Mg} и X_{Fe} обозначить усредненные для M_1 и M_3 мольные доли Mg^{2+} и Fe^{2+} предположив, что между M_1 и M_3 оба катиона распределены равномерно, то справедливо¹, учитывая принятую идентификацию полос поглощения спектра:

$$I_A : I_B : I_C : I_D = X_{\text{Mg}}^3 : 3X_{\text{Mg}}^2 X_{\text{Fe}} : 3X_{\text{Mg}} X_{\text{Fe}}^2 : X_{\text{Fe}}^3. \quad (3)$$

Это значит, что интенсивности отдельных полос поглощения пропорциональны вероятностям возникновения тех или иных совокупностей ионов, пропорциональных, в свою очередь, мольным долям ионов.

Бернсом и Стренсом (Burns, Strens, 1966), на основе соотношения (3), предложены выражения для расчета усредненных магнезиальности и железистости M_{1+3} позиции:

$$X_{\text{Mg}} = X_{\text{Mg}}^{M_{1+3}} = \frac{3I_A + 2I_B + 4I_C + 0I_D}{3I_A + 3I_B + 3I_C + 3I_D}, \quad (4)$$

$$X_{\text{Fe}} = X_{\text{Fe}}^{M_{1+3}} = \frac{0I_A + 4I_B + 2I_C + 3I_D}{3I_A + 3I_B + 3I_C + 3I_D}. \quad (5)$$

Расчет мольных долей Mg^{2+} и Fe^{2+} по (4) и (5) проводится из предположения о равномерном распределении этих ионов между позициями M_1 и M_3 . Стренс (Strens, 1966) приводит способ оценки справедливости этого предположения. Используя вычисленные по (4) и (5) мольные доли Mg^{2+} и Fe^{2+} по (3), можно рассчитать интенсивности полос A, B, C, D соответствующие равномерному распределению

$$I_A^p = X_{\text{Mg}}^3; \quad I_B^p = 3X_{\text{Mg}}^2 X_{\text{Fe}}; \quad I_C^p = 3X_{\text{Mg}} X_{\text{Fe}}^2; \quad I_D^p = X_{\text{Fe}}^3. \quad (6)$$

Тогда отношение I_B/I_C^p , например, можно рассматривать как эталон равномерности распределения катионов между M_1 и M_3 . При сопоставлении этого отношения с фактически наблюдаемым можно оценить справедливость предположения о равномерности распределения:

$$K = \frac{I_B}{I_C} : \frac{I_B^p}{I_C^p}. \quad (7)$$

Если $K = 1$, то распределение равномерное. Так как каждая ОН-группа координируется двумя позициями M_1 и одной позицией M_3 , а полоса поглощения B соответствует ассоциации $2\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, то предпочтительное вхождение Mg в M_1 будет отражаться в увеличении соотношения фактических интенсивностей полос B и C по сравнению с расчетными, т. е. будет соответствовать случаю $K > 1$. Аналогично значение $K < 1$ будет указывать на предпочтительное вхождение Mg в M_3 .

Коэффициент K можно интерпретировать как отношение магнезиальностей M_1 и M_3 позиций:

$$K = \frac{X_{\text{Mg}}^{M_1}}{X_{\text{Mg}}^{M_3}}. \quad (8)$$

В таком случае можно не только качественно, но и количественно оценить магнезиальности M_1 и M_3 позиций: $X_{\text{Mg}}^{M_3} = 3X_{\text{Mg}} - 2X_{\text{Mg}}^{M_1}$, тогда

¹ Здесь и далее I_A, I_B, I_C, I_D — нормализованные на $I_A + I_B + I_C + I_D = 1$ максимальные интенсивности полос.

$K(3X_{Mg} - 2X_{Mg}^{M_1}) = X_{Mg}^{M_1}$, откуда

$$X_{Mg}^{M_1} = \frac{K}{3K+1} \cdot 3X_{Mg} \quad (9)$$

Величины отношений

$$\left. \begin{aligned} P_{Mg} &= \frac{I_A}{I_A^p} \\ \text{и} \\ P_{Fe} &= \frac{I_D}{I_D^p} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

характеризуют наличие обособленных группировок ($P_{Mg} > 1$, $P_{Fe} > 1$) MgMgMg и FeFeFe соответственно или дефектов (вакансий) ($P_{Mg} < 1$, $P_{Fe} < 1$) вокруг гидроксильных групп и, следовательно, также несут информацию об упорядоченности распределения Mg^{2+} и Fe^{2+} в структуре минерала.

Результаты обработки ИК-спектров и их обсуждение

Результаты обработки ИК-спектров минералов серии куммингтонит — грюнерит в соответствии с описанной выше методикой приведены в табл. 3, а в табл. 4 — результаты расчета ошибок (с 95%-ной вероятностью) определения величин магнезиальностей позиций M_1 и M_3 и величины P_{Fe} для всех куммингтонитов, имеющих значительный разброс этих значений по отдельным повторным спектрам. Абсолютную ошибку рассчитывали по формуле:

$$\lambda_{95\%}^{abc} = \frac{t \cdot s}{n}, \quad (11)$$

где t — критерий Стьюдента для 95%-ного уровня вероятности, равный 1,95, n — число повторных спектров, s — среднеквадратическое отклонение.

Как видно из табл. 4, ошибка оценки магнезиальности позиций не превышает 6,5%, а в большинстве случаев значительно меньше.

Из табл. 3 и рис. 4 видно, что распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между позициями M_1 и M_3 в общем случае неравномерно, хотя для отдельных куммингтонитов оно приблизительно равномерное. Отмечается предпочтительное вхождение Mg как в M_1 , так и в M_3 .

В целом разброс точек на рис. 4 относительно прямой равномерного распределения невелик, поэтому можно предполагать, что он целиком определяется ошибкой оценки магнезиальностей позиций. Для проверки этого предположения достаточно установить, является статистически расхождение средних магнезиальностей M_1 и M_3 куммингтонитов приблизительно отвечающим общей магнезиальности или насколько (с какой вероятностью) эти расхождения не случайны.

При помощи статистического критерия Манна — Уитни (Mann, Whitney, 1947; Миллер и Кан, 1965) сравнивали магнезиальности позиций M_1 и M_3 куммингтонитов обр. В-13 и В-15, Б-72/1 и Б-17, В-32/2 и 439^a, 439 и 111^a. Для расчета статистики Манна — Уитни (U) совокупность значений магнезиальности (полученных по отдельным повторным спектрам) одной из позиций двух куммингтонитов записывали в виде общей возрастающей последовательности. Каждому члену этой последовательности присваивали порядковый номер — ранг. Далее рассчитывали

$$U = n_1 n_2 + \frac{n_1(n_1+1)}{2} - T_{n_1}, \quad (12)$$

где n_1 — число членов большей выборки (совокупность повторных значений магнезиальности одного из сравниваемых куммингтонитов является

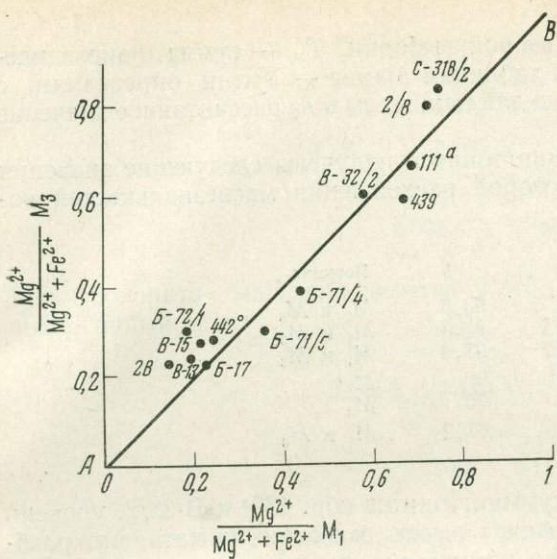


Рис. 4. Распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между позициями M_1 и M_3 куммингтонитов. Линия AB соответствует равномерному распределению катионов между позициями

Таблица 3
Средние магниальности позиций M_1 , M_3 и M_{1+3}

№ образца	Число повторных спектров	Средняя магниальность $M_1 + M_3$, $M_1 + M_3$, X_{Mg}	Средняя железистость $M_1 + M_3$, $M_1 + M_3$, X_{Fe}	Средняя магниальность		$P_{Mg} = \frac{I_A}{I_A^P}$	$P_{Fe} = \frac{I_D}{I_D^P}$
				M_1 , $X_{Mg}^{M_1}$	M_3 , $X_{Mg}^{M_3}$		
2В	2	0,169	0,831	0,144	0,221	—	0,948
В-15	4	0,235	0,765	0,215	0,276	—	0,912
В-13	2	0,212	0,788	0,193	0,240	—	0,958
В-72/1	2	0,223	0,777	0,184	0,299	2,25	0,985
В-17	4	0,228	0,772	0,228	0,228	—	0,96
442°	2	0,254	0,746	0,240	0,280	—	0,90
В-71/5	4	0,342	0,658	0,361	0,305	0,71	1,02
В-71/4	4	0,430	0,570	0,441	0,390	0,98	1,09
В/32/2	3	0,591	0,409	0,588	0,599	0,96	0,94
439ᵃ	2	0,646	0,354	0,674	0,589	1,11	1,78
111ᵃ	6	0,684	0,316	0,692	0,666	1,04	1,35
2/8	6	0,749	0,251	0,734	0,802	0,98	—
С-318/2	5	0,777	0,223	0,749	0,832	1,08	2,93

Таблица 4
Результаты оценки точности определения магниальности позиций

№ образца	$X_{Mg}^{M_1}$			$X_{Mg}^{M_3}$			P_{Fe}		
	разброс отдельных значений	абс. $\lambda_{95\%}$	отн. $\lambda_{95\%}$, %	разброс отдельных значений	абс. $\lambda_{95\%}$	отн. $\lambda_{95\%}$, %	разброс отдельных значений	абс. $\lambda_{95\%}$	отн. $\lambda_{95\%}$, %
111ᵃ	0,688—0,698	0,00298	0,43	0,652—0,676	0,00805	1,21	1,28—1,42	0,043	3,18
439ᵃ	0,667—0,682	0,0158	2,34	0,602—0,576	0,0255	4,33	1,75—1,82	0,069	3,9
В-32/2	0,584—0,593	0,00515	0,87	0,585—0,611	0,0149	2,5	0,86—0,98	0,075	8
442°	0,236—0,243	0,0067	2,8	0,277—0,284	0,0067	2,39	0,89—0,92	0,031	3,45
71/5	0,355—0,365	0,00425	1,7	0,300—0,310	0,004	1,31	1,01—1,02	0,001	0,1
В-15	0,210—0,219	0,0039	1,81	0,259—0,292	0,018	6,5	0,89—0,92	0,02	2,2
С-318/2	0,728—0,760	0,0107	1,43	0,804—0,860	0,0178	2,14	2,45—3,42	0,39	13,3
2/8	0,685—0,796	0,0315	4,6	0,742—0,850	0,0391	4,87	—	—	—

выборкой), n_2 — число членов второй выборки, T_{n_1} — сумма рангов членов первой выборки. Затем по таблицам Манна — Уитни определяли, с какой минимальной вероятностью для данных n_1 и n_2 рассчитанное значение является не случайным.

Для сравниваемых пар куммингтонитов получены следующие значения минимальной вероятности, с которой расхождения магнезиальностей позиций M_1 и M_3 не случайны:

№ обр.	%	Позиция
В-13 и В-15	93,3	M_1 и M_3
В-15 и В-72/1	93,3	M_1 и M_3
В-72/1 и В-17	93,3	M_1 и M_3
В-32/2 и 439 ^a	90	M_1
	70	M_3
439 ^a и 111 ^a	97,2	M_1 и M_3

Как видно, за исключением куммингтонитов обр. 439^a и В-32/2, уровень минимальной вероятности достаточно высок, и можно считать, что разброс точек на рис. 4 относительно прямой равномерного распределения в общем случае не связан с ошибкой определения магнезиальностей позиций.

Пока невозможно сколько-нибудь строго оценить, влияет ли температура на распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между M_1 и M_3 позициями куммингтонитов, и тем более определить характер этого влияния. Возможно, что разброс точек на рис. 4 связан с влиянием других катионов на $Fe^{2+} - Mg^{2+}$ распределение. Поэтому продемонстрированное выше наличие не случайных расхождений магнезиальностей позиций M_1 и M_3 у куммингтонитов и близкой общей магнезиальности позволяет лишь допускать возможность температурной зависимости распределения Mg^{2+} и Fe^{2+} между этими позициями.

Ранее (Перчук, Суриков, 1970) было показано эффективное влияние температуры на распределение Mg^{2+} между M_4 и M_2 , M_4 и M_{1+3} , M_2 и M_{1+3} позициями куммингтонитов (для двух первых пар влияние особенно эффективно). При этом была выявлена последовательность перераспределения Mg^{2+} с ростом температуры: $M_2 \rightarrow M_{1+3} \rightarrow M_4$.

По некоторым изложенным ниже соображениям можно ожидать, что уж коль скоро зависимость распределения Mg^{2+} и Fe^{2+} между M_1 и M_3 существует, то она будет, во-первых, незначительной, во-вторых, характер перераспределения Mg между M_1 и M_3 может оказаться зависимым от общей магнезиальности куммингтонита.

Зависимость коэффициента распределения Mg^{2+} (K_{Mg}) от температуры между позициями A и B описывается уравнением:

$$\frac{\partial \ln K_{Mg}}{\partial T} = - \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (13)$$

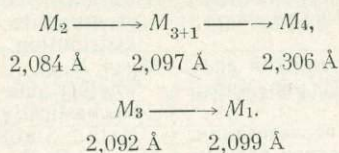
где

$$K_{Mg} = \frac{X_{Mg}^A (1 - X_{Mg}^B)}{(1 - X_{Mg}^A) X_{Mg}^B}, \quad (14)$$

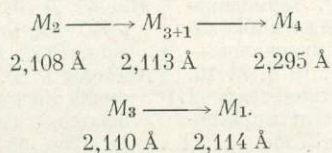
ΔH — изменение энтальпии при переходе Mg^{2+} из одной позиции в другую. При перераспределении Mg^{2+} (с ростом температуры), например из B в A , величина $\partial \ln K_{Mg} / \partial T > 0$, что соответствует отрицательному изменению энтальпии, т. е. Mg^{2+} должен перераспределяться в позицию с меньшей энтальпией (с меньшей энергией связи).

Порядок изменения энергии связи при переходе от одной позиции к другой можно оценить по средним длинам связей $Me-O$ отдельных позиций. Из табл. 2 следует, что для куммингтонита с общей магнезиальностью 0,62

средняя длина связи Me—O возрастает (уменьшается энергия связи) в ряду:



Для грюнерита с магнезиальностью 0,306 (Ghose, Hellner, 1959) намечается аналогичный ряд:



В соответствии с величинами средних длин связей с ростом температуры Mg должен перераспределяться в ряду $M_2 \rightarrow M_{3+1} \rightarrow M_4$, причем наиболее значительно в парах M_2 , M_4 и M_{3+1} , M_4 . Эти закономерности соответствуют фактически установленным (Перчук, Суриков, 1970).

Сделаем попытку распространить этот подход на M_1 и M_3 позиции. Разница длин связей Me—O в M_1 и M_3 невелика, поэтому не следует ожидать интенсивного перераспределения Mg^{2+} между M_1 и M_3 при изменении температуры. Для куммингтонитов и достаточно магнезиальных грюнеритов вероятно, что с ростом температуры Mg^{2+} будет перераспределяться из M_3 в M_1 , т. е. в позицию с меньшей энергией связи.

Из приведенных выше данных (Ghose, 1965), если судить по длинам связей, следует, что с ростом общей железистости куммингтонит-грюнеритов разница энергий связей в позициях M_1 и M_3 имеет тенденцию уменьшаться, так как для грюнерита с магнезиальностью 0,306 средние длины связей M_1 и M_3 различаются всего на 0,004 Å в пользу M_1 . Не исключено, что для менее магнезиальных грюнеритов эта разница сократится до нуля и даже может измениться на обратную. Тогда возможно, что у грюнеритов, приближающихся по составу к купффериту, с ростом температуры Mg^{2+} будет перераспределяться из M_1 в M_3 .

В пользу подобных предположений свидетельствует распределение точек куммингтонитов обр. С-318/2 и В-32/2 и грюнеритов Б-17 и Б-72/1 на рис. 4. Куммингтонит обр. С-318/2 отобран из пород ставролитовой зоны метаморфизма, тогда как обр. В-32/3 — из пород андалузит-кордиерит-гранатовой зоны метаморфизма. Последний образец более высокотемпературный, и позиция M_1 в куммингтоните обр. В-32/2 относительно более магнезиальна, чем позиция M_1 обр. С-318/2. С другой стороны, грюнерит обр. Б-72/1 отобран из пород силлиманитовой зоны метаморфизма, тогда как обр. Б-17 из пород ставролит-андалузитовой зоны метаморфизма (более низкотемпературной), причем первый имеет более магнезиальную M_3 позицию, чем второй.

В заключение необходимо отметить, что информацию о температурных условиях образования минералов могут нести также коэффициенты P_{Mg} и P_{Fe} (см. табл. 3). Их значения, отражающие вероятность возникновения скоплений типа $MgMgMg$ и $FeFeFe$ в минерале, изменяются в довольно широких пределах. Однако для подобного анализа данных пока явно недостаточно.

Авторы выражают благодарность Г. М. Друговой, С. П. Кориковскому, Р. Ф. Мюллеру, Н. И. Пинаевой, С. И. Турченко за любезно предоставленные образцы куммингтонитсодержащих пород, а также Ю. Е. Горбатову и Л. Л. Перчуку, прочитавшим эту статью в рукописи и сделавшим ряд важных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

- Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. Изд-во «Мир», 1967.
- Миллер Р., Кан Дж. Статистический анализ в геологических науках. Изд-во «Мир», 1965.
- Перчук Л. Л. Возможности исследования сверхструктур твердых растворов для создания эффективных минералогических термометров и барометров.— Докл. АН СССР, 1967, 174, № 3.
- Перчук Л. Л., Суриков В. В. Термодинамические проблемы распределения катионов в сверхструктурах минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 10.
- Burns R. G., Strens P. G. Infrared study of the hydroxyl band in clinoamphiboles.— Science, 1966, 153, № 3738.
- Ghose S. Scheme of cation distribution in amphiboles.— Mineral. Mag., 1965, 35, № 269.
- Ghose S., Hafner S. S. Mg⁺²—Fe⁺² distribution in metamorphic and volcanic orthopyroxenes.— Z. Kristallogr., 1967, 125, № 1.
- Ghose S., Hellner E. The crystal structure of grunerite and observation on Mg—Fe distribution.— J. Geol., 1959, 67, № 4.
- Mann H. B., Whitney D. R. On a test of whether one or two random variables is stochastically larger than the other.— Ann. Math. Statist., 1947, 18, № 1.
- Mueller R. F. Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages of a metamorphosed iron formation.— Amer. J. Sci., 1960, 258, № 3.
- Mueller R. F. Energetics of certain silicate solid solutions.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, 26, № 5.
- Nockolds S. R. The behaviour of some elements during fractional crystallization of magma.— Geochim. et cosmochim. acta, 1966, 30, № 3.
- Strens P. G. Infrared study of cation ordering and clustering in some (Mg, Fe) amphibole solid solution.— Chem. Commun., 1966, № 15.
- Tuddenham W. M., Lyon P. Y. Infrared techniques in the identification and measurement of minerals.— Analyt. Chem., 1960, 32, № 12.

Т. А. ЗИБОРОВА, И. Я. НЕКРАСОВ

ИК-СПЕКТРЫ БОРОСИЛИКАТНЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $La_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - H_2O_3$

Получение информации о форме существования компонентов в растворах чрезвычайно важно для познания процессов минералообразования. Одним из методов исследования является ИК-спектроскопия. Однако таких работ сравнительно невелико, что обусловлено отсутствием хорошо разработанной надежной методики и техническими трудностями в подборе материала для окон кювет.

Боросиликатные растворы до настоящего времени методом ИКС не исследовались, хотя получение сведений о координации в них В и Si имеет важное значение для понимания генезиса обширного класса боросиликатов. Поэтому прежде чем приступить к интерпретации полученных нами ИК-спектров боросиликатных растворов, мы попытались на основании имеющихся в литературе сведений рассмотреть особенности строения и ИК-спектры борокислородных и кремнекислородных полиионов в растворах.

Особенности строения растворов, содержащих бор и кремний

Для борсодержащих растворов различными исследователями установлено, что координация В закономерно изменяется в зависимости от рН, температуры и концентрации компонентов в них (Валяшко, Годе, 1964; Валяшко, Власова, 1966; Ingrì, 1962, 1963₁). Наиболее существенные изменения в координации В связаны с изменением рН растворов. При этом общая тенденция изменения такова, что с повышением рН растворов при сохранении неизменными прочих условий (температуры и концентрации катионов) доля четырехкоординационного бора возрастает. Зависимость стро-

Таблица 1

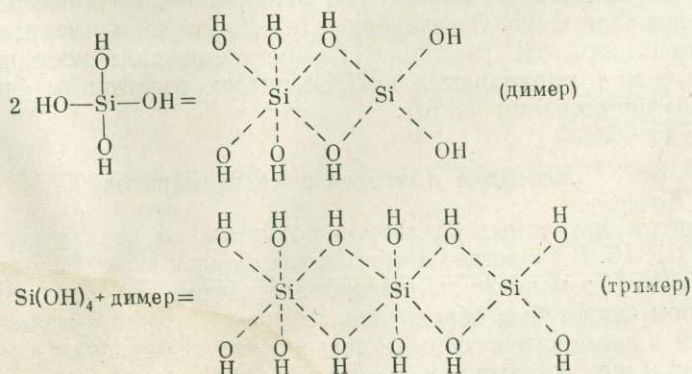
Зависимость строения борокислородного полииона от величины pH растворов

pH раствора	Тип борокислородного полииона	Литературный источник	pH раствора	Тип борокислородного полииона	Литературный источник
1—4	$B(OH)_3$	Ingri, 1962, 1963 ₂	7,5—9	$B_4O_5(OH)_4^{2-}$	Матерова и др., 1961
5—6	$B_5O_6(OH)_4^-$	Ingri, 1962, 1963 ₂	9,5—11	$B_3O_3(OH)_5^{2-}$	Ingri, 1962, 1963 ₂
7—8	$B_3O_3(OH)_4^-$	Ingri, 1962, 1963 ₂	11—13	$B(OH)_4$	Goulden, 1959 Ingri, 1962, 1963 ₂

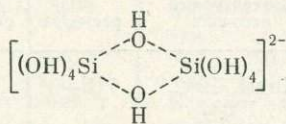
ения борокислородного полииона от величины pH растворов, по данным ряда исследователей, показана в табл. 1. По мере увеличения кислотности доля трехкоординационного бора в растворах увеличивается, а четырехкоординационного снижается.

На основании многочисленных исследований ИК-спектров боратов и борокислородных стекол известно, что колебаниям связей четырехкоординационного бора с кислородом ($B_{(4)}-O$) или гидроксиллом ($B_{(4)}-OH$) на ИК-спектре соответствуют полосы поглощения в области $900-1200\text{ см}^{-1}$, (Miller, Wilkins, 1952; Jelluman, Procter, 1955), а валентным колебаниям связей трехкоординационного бора с кислородом ($B_{(3)}-O$) — область $1350-1450\text{ см}^{-1}$ (Wier, Lippincott, 1961). Точно так же на спектрах борсодержащих растворов отдельным борокислородным полиионам присущи свои идентификационные области: $B(OH)_{(4)}-900-1000\text{ см}^{-1}$, триборату — 900, 1200 и 1330, тетраборату — 1200, 1330, 1450 и пентаборату — 1370—1450 см^{-1} (Валяшко, Власова, 1966).

Особенности строения анионов Si в растворах при различных pH и концентрациях кремния детально исследованы химическими методами в работах Яндера и Хекешофена (Jander, Heukeshofen, 1931), В. Вейля (Weyl, 1951), Р. К. Айлера (1959) и др. Так, по данным Р. К. Айлера, в кислых растворах (pH 1—2) поли- и монокремневых кислот преобладает полиион $Si(OH)_4$. При такой кислотности растворов скорость полимеризации полиионов $Si(OH)_4$ в них минимальна. С повышением в растворе концентрации ионов $(OH)^-$ полимеризация возрастает. Процесс полимеризации $Si(OH)_4$, по данным Вейля (Weyl, 1951), состоит в перераспределении ионов $(OH)^-$ между различными атомами кремния таким образом, что сначала образуются димеры, затем тримеры и, наконец, полимеры со связями $Si-O-Si$. При этом координационное число кремния в растворе повышается с 4 до 6, т. е. $Si(OH)_4$ сменяется $Si(OH)_6$. Схему образования $Si(OH)_6$ можно представить следующим образом:



Максимальная полимеризация $\text{Si}(\text{OH})_4$ в кремнийсодержащих растворах наступает при pH 5—8. При дальнейшем возрастании pH растворов имеет место деполимеризация кремния, и при $\text{pH} \geq 10,9$ в растворах устойчив дисиликатный ион типа:



При $\text{pH} \geq 13,6$ устойчив лишь моносиликатный ион $\text{Si} - (\text{OH})_4$ (Jan-der, Neukeshofen, 1931; Weyl, 1951).

Для получения опорных ИК-спектров кремнийсодержащих растворов (без бора) мы приготовили стандартные растворы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с неизменной концентрацией этого соединения, равной 5 г/л, но различной величиной pH . Методика приготовления препаратов для съемки и использованные кюветы описаны ниже.

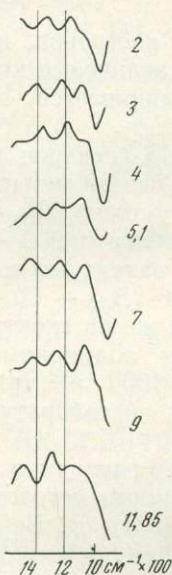


Рис. 1. ИК-спектры растворов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Цифры — значения pH

Во всех ИК-спектрах растворов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1) хорошо проявлены три основные полосы поглощения средней интенсивности: 940, 1100—1200, 1300—1400 см^{-1} . Интересно, что сравнительно небольшое изменение pH в растворах (от 2 до 4) отчетливо проявляется в сдвиге полос поглощения 1200 и 1400 см^{-1} в сторону меньших частот (1200 \rightarrow 1100—1130 см^{-1} и 1400 \rightarrow 1300—1330 см^{-1}). При дальнейшем увеличении pH (5—9) раствора на ИК-спектрах положение упомянутых полос поглощения остается неизменным (1230 и 1330 см^{-1}). При $\text{pH} \geq 9$ они смещаются в обратную сторону и при pH 11,85 раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ принимают первоначальное значение 1200 и 1400 см^{-1} соответственно.

Наблюдаемые изменения в полученных нами ИК-спектрах растворов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при различных величинах pH хорошо согласуются с приведенными выше представлениями ряда авторов о строении кремнекислородных анионов в растворах. Так, первоначальный сдвиг полос 1200 и 1400 см^{-1} в сторону меньших частот примерно на 100 см^{-1} отвечает полимеризации ионов $\text{Si}(\text{OH})_4$ и изменению координационного числа Si с 4 до 6. Неизменность положения этих полос для растворов с pH 5—9, вероятней всего, соответствует достижению максимальной полимеризации кремнекислородных анионов. Следующая затем стадия деполимеризации, вследствие возрастания pH растворов (≥ 9), и снижение координационного числа Si с 6 до 4 проявляются в ИК-спектрах отчетливым сдвигом этих полос в сторону больших частот.

Методика приготовления препаратов

ИК-спектры изученных растворов получены на двухлучевом спектрофотометре UR-10. В качестве материала для окошек кювет использовали две пары пластинок из монокристалла кремния высокой чистоты. Выбор кремния в данном случае был обусловлен тем, что кремний оказался наиболее устойчивым к воздействию сильноокислых и сильнощелочных сред. В то же время он обладает достаточной пропускательной способностью в исследуе-

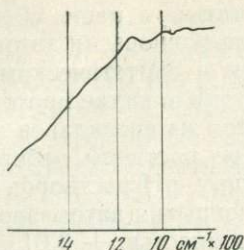


Рис. 2. ИК-спектры компенсированных кювет с окнами из монокристалла кремния

мой спектральной области. ИК-спектры скомпенсированных пустых кювет при наличии оптического контакта между пластинками приведены на рис. 2.

Между пластинками помещали кольцевую полиэтиленовую прокладку толщиной 18—20 мк. Таким образом, толщина слоя жидкости в кюветах не превышала 20 мк.

ИК-спектры боросиликатных растворов

Боросиликатные растворы, исследованные нами методом ИК-спектроскопии, были получены при изучении системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в автоклавах из сплава ЭИ-437-Б при температуре 300° С в равновесии с синтезируемым боросиликатом лантана — стилуэллитом (Некрасова, Некра-

Таблица 2

Зависимость отношения интенсивностей полос поглощения I_{1420}/I_{1200} от pH боросиликатных растворов

№ опыта	pH раствора	Концентрация компонентов в растворе		I_{1420}/I_{1200}	Предполагаемый тип борокислородного полииона в растворе
		B_2O_3 , мг/л	NaOH, вес. %		
242	12,54	37,217	9	2,36	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$
243	12,52	35,710	8	2,30	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$
244	12,50	34,150	7	2,70	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$
245	12,50	30,221	6	2,20	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$
234	12,50	28,275	5	1,30	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$
235	12,40	23,370	4	1,30	+ $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$
236	11,78	22,960	3,5	1,40	$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$
368	10,60	19,488	2,45	1,27	$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$
237	10,46	26,664	3	1,20	+ $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$
367	9,6	16,53	2	1,16	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$
366	9,05	19,488	1,5	0,9	$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$
364	8,35	20,88	1	0,9	$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$
365	7,8	12,528	0,4	0,7	+ $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$
363	7,2	18,27	0,5	0,4	H_3BO_3
259	6,7	13,731	0,1	0,28	H_3BO_3
260	2,3	4,22	0,5	0,19	H_3BO_3

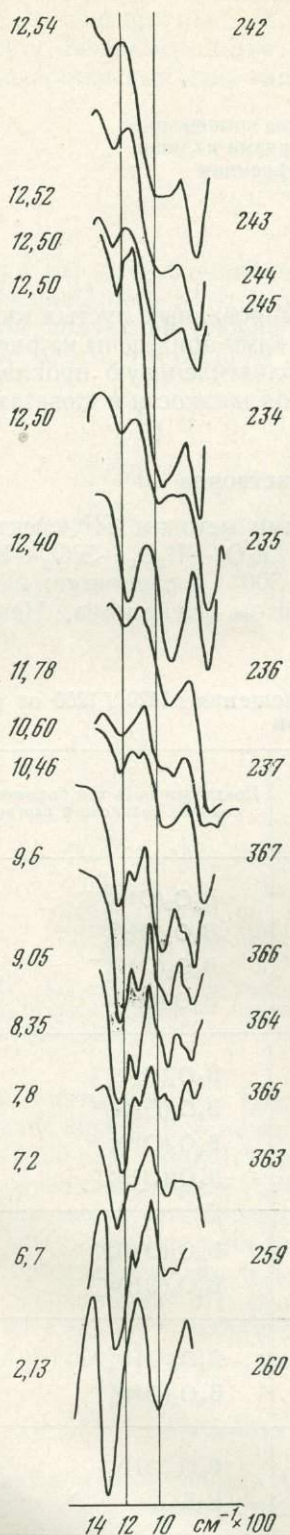


Рис. 3. ИК-спектры боросиликатных растворов, полученных при температуре 300° С. Цифры слева — значения рН соответствующих опытов, цифры справа — номера опытов

сов, см. статью в наст. сборнике). После достижения равновесия автоклавы с этими растворами и синтетическими соединениями подвергали закалке проточной холодной водой. Затем из автоклавов при комнатной температуре растворы отбирали в пробирки. Величину рН растворов измеряли сразу после вскрытия автоклавов на рН-метре ЛПУ-1 с точностью $\pm 0,01$. Следует отметить, что часть боросиликатных растворов была получена и при других температурах (400 и 500° С). Однако при прочих равных условиях (рН, концентрация катионов и др.) ИК-спектры растворов при разных температурах, оказались идентичными. Поэтому здесь подробно рассмотрены ИК-спектры растворов, полученных только при 300° С, но при разных рН.

ИК-спектры наиболее щелочных боросиликатных растворов (рН = 11,78—12,54) характеризуются тремя полосами поглощения: сильными 980 и 1180—1200 $см^{-1}$ и средней интенсивности 1420 $см^{-1}$ (рис. 3). В ИК-спектрах растворов начиная с рН 10,46 появляется дополнительная четкая полоса 1330 $см^{-1}$.

Полоса поглощения 1420 $см^{-1}$ вызвана валентными колебаниями связей трехкоординатного бора с кислородом $B_{(3)}-O$, а полосы поглощения 1180—1200 и 980 $см^{-1}$ отвечают валентным колебаниям связей бора с кислородом или гидроксидом в тетраэдрическом окружении (Jellumpan, Procter, 1955; Edwards et al., 1955).

Эти данные свидетельствуют об одновременном присутствии в щелочных боросиликатных растворах борных анионов с различным координационным окружением, но с явным преобладанием бора в тетраэдрах. Наблюдаемая в ИК-спектрах совокупность полос в области 1180—1200 $см^{-1}$ характеризует колебания борокислородных колец типа $B_3O_3(OH)_5$ и $B_3O_3(OH)_5$ (Gubeau, Hummel, 1959) в которых отношение $B_{(4)}: B_{(3)} = 2:1$ и $1:2$ соответственно. Приблизженным подсчетом для растворов различной щелочности были получены отношения пропускания в максимумах полос 1420 и 1200 $см^{-1}$ (I_{1420}/I_{1200}), позволяющие судить о соотношении $B_{(3)}: B_{(4)}$ в растворах (табл. 2). Из данных табл. 2 видна общая тенденция изменения соотношения между $B_{(3)}$ и $B_{(4)}$ в зависимости от рН раствора и концентрации в нем компонентов. Так, в щелочных растворах с рН 12,5 (оп. 242—245) преобладают борокислородные кольца типа $B_3O_3(OH)_5^{2-}$, с двумя тетраэдрами бора. Отношение интенсивностей I_{1420}/I_{1200}

при этом составляет 2,2—2,7. В растворах с несколько меньшей величиной рН (оп. 234—367) где I_{1420}/I_{1200} колеблется в пределах 1,16—1,4, количество бора в тетраэдрическом окружении резко снижается, а содержание $V_{(3)}$ соответственно возрастает. Содержание $V_{(4)}$ оказалось минимальным в растворах оп. 366—363 с $pH < 9,6$ и I_{1420}/I_{1200} равной 0,9—0,4. Поэтому здесь вместо кольца типа $V_3O_3(OH)_5^{2-}$, где $V_{(4)} : V_{(3)} = 2$, возможно существование тетраборат-ионов с $V_{(4)} : V_{(3)} = 1$ или колец типа $V_3O_3(OH)_4^-$ с $V_{(4)} : V_{(3)} = 0,5$. Присутствие в растворах оп. 237—363 тетраборат-ионов подтверждается также появлением в их ИК-спектрах дополнительных полос поглощения 1130 и особенно 1330 cm^{-1} , характеризующих колебания связей $V_{(3)}-O-V_{(4)}$ (Jelluman, Procter, 1955).

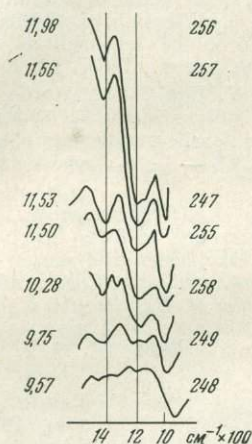
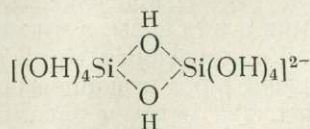


Рис. 4. ИК-спектры боросиликатных растворов, полученных при температуре 500° С. Цифры слева — значения рН соответствующих опытов, цифры справа — номера опытов

По мере уменьшения рН от 9,6 и ниже полоса 1330 cm^{-1} становится интенсивной. Она достигает максимума при рН 9,05—8,35, близком к собственному значению для раствора бору (оп. 366 и 364). В растворах, близких к нейтральным (рН 7,8—6,7), имеет место снижение интенсивности полосы 1330 cm^{-1} , что свидетельствует о дальнейшем уменьшении доли $V_{(4)}$ в растворах с уменьшением щелочности. ИК-спектры растворов с рН 6,7 и 2,13 (оп. 259, 260) и борной кислоты идентичны по форме и положению полос.

Из сопоставления ИК-спектров растворов $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (см. рис. 1) и ИК-спектров боросиликатных растворов (см. рис. 3) видно, что полосы поглощения кремнийкислородных анионов по положению совпадают с полосами поглощения борокислородных анионов. Однако в силу большей ковалентности связей $Si-O$ по сравнению со связью $B-O$ в случае существования сложных боросиликатокислородных радикалов со связями $Si-O-B$ нужно было ожидать сдвига рассмотренных борных полос в сторону меньших частот. Нетрудно заметить, что в спектрах, представленных на рис. 3, сдвиг этот не наблюдается. Это дает нам основание высказать предположение, что в изученных боросиликатных растворах взаимосвязанные кремне- и борокислородные анионы отсутствуют и каждый из них существует самостоятельно. Из кремнекислородных анионов в изученных растворах наиболее вероятно существование устойчивого дисиликатного аниона типа:



Интерпретация ИК-спектров растворов, полученных при 300° С, может быть распространена и на боросиликатные растворы, равновесные с твердыми фазами при 500° С (рис. 4). В заключение мы хотели бы отметить, что

ИК-спектры растворов, полученные при комнатной температуре, следует использовать очень осторожно при рассмотрении форм существования компонентов в растворах при высокой температуре. Однако они дают возможность судить о направленности процесса изменения координации бора и кремния в зависимости от величины рН растворов и концентрации в них ряда компонентов.

Авторы благодарны Р. А. Некрасову за предоставление растворов для исследования, советы и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, 1959.
- Валяшко М. Г., Власова Е. В. К вопросу о состоянии бора в водных растворах (по данным инфракрасной спектроскопии).— Геохимия, 1966, № 7.
- Валяшко М. Г., Года Г. К. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН.— Ж. неорг. хим., 1964, 5, вып. 6.
- Матерова Е. А., Валяшко М. Г., Паршикова Е. В., Евнина С. Б. Исследование боратных растворов методом ионного обмена.— Вестник ЛГУ, серия, физ., 1961, № 10.
- Edwards I. O., Morrison G. C., Ross V. F. The structure of the aqueous borate ion.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 2.
- Goulden I. D. S. Infra-red spectroscopy of aqueous solutions.— Spektrochim. acta, 1959, 15, № 9.
- Gubeau I., Hummel D. R. Die Schwingungsspektren verschiedener Borsauerstoffverbindungen.— Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1959, 20, № 15.
- Ingrī N. Equilibrium studies of polyanions. 8. On the first equilibrium steps in the hydrolysis of boric acid a comparison between equilibria in 0,1 M and 3,0 M NaClO₄.— Acta chem. scand., 1962, 16, № 2.
- Ingrī N. Equilibrium studies of polyanions. 10. On the first equilibrium steps in the acidification of (B(OH)₃) an application of the self-medium method.— Acta chem. scand., 1963₁, 17, № 3.
- Ingrī N. Equilibrium studies of polyanions. 11. Polyborates in 3,0 M NaBr, LiBr, KCl, a comparison with data obtained in 3,0 M NaClO₄.— Acta chem. scand., 1963₂, 581, № 7.
- Jander G., Heukeshofen W. Über Kieselsäuren und gelöstes Siliciumdioxidhydrat in alkalischen und sauren Lösungen.— Z. anorg. und allg. Chem., 1931, 201, № 2.
- Jelluman P. E., Procter I. P. Infra red reflection spectra of glass.— J. Soc. Glass Technol., 1955, 39, № 2.
- Miller F. A., Wilkins G. H. Infra-red and characteristic frequencies of inorganic ions.— Analyt. Chem., 1952, 24, № 8.
- Weyl W. A. A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis.— Mineral. industries Exper. Stand. Bull., 1961, № 57.
- Wier C., Lippincott E. I. Infra-red studies of aragonite, calcite and vaterite type structures in the borates, carbonates and nitrates.— J. Res. Nat. Bur. Standards, 1961, A-65, № 3.

М. Б. ЭПЕЛЬБАУМ

УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ И ГРАНИЧНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Изучение физико-химических свойств водосодержащих силикатных расплавов — необходимый этап работы, конечной целью которой является выяснение форм существования в них воды, а также вызванных присутствием воды особенностей строения и поведения этих расплавов. Однако исследования свойств таких расплавов пока ограничиваются лишь определениями растворимости воды в расплаве методом закалки (Goranson, 1931, 1938; Tuttle, Bowen, 1958; Орлова, 1962; Хитаров и др., 1963 и др.). В последнее время появились первые попытки непосредственного измерения некоторых характеристик расплава (например, работа Е. Б. Лебедева (1965), в которой определены изменения электропроводности расплава гранита).

Мы полагаем, что именно прямые измерения физических (физико-химических) свойств силикатных расплавов, содержащих воду, наиболее интересны и перспективны и что ряд таких измерений технически осуществим уже сейчас. Это, в первую очередь, относится к определениям плотности расплава и поверхностного натяжения на границе расплав — вода, которые, как будет показано дальше, могут быть осуществлены методом измерения максимального давления в пузырьре (капле).

Для термодинамического анализа магматических процессов очень существенны данные по парциальным мольным объемам компонентов расплава, в частности воды (\bar{V}_{H_2O}). Особенно важно это при рассмотрении вопросов, связанных с осмотическим равновесием системы расплав — вода. С другой стороны, парциальные мольные объемы воды определенным образом связаны и с характером растворения воды в расплаве, что тоже вызывает интерес к их изучению.

Однако экспериментальных определений этих величин практически до сих пор нет. Известна лишь работа И. А. Островского и Г. П. Орловой (1966), где определены \bar{V}_{H_2O} в альбите по результатам измерения плотности закаленных стекол и содержания в них воды. Авторы предполагают, что при охлаждении вода в стекле сохраняется в том же количестве и в той же форме, что и в расплаве при высоких температурах и давлениях. Последнее положение, естественно, вызывает сомнения (Кадик, 1965). При обработке экспериментальных данных И. А. Островский и Г. П. Орлова для приведения величин плотности к условиям опыта прибегали к введению в расчеты коэффициентов термического расширения и изотермического сжатия, взятых в известной степени произвольно. В связи с этим высокая точность измерений плотности стекол в значительной степени теряет смысл. Очевидно, необходимо получить данные по плотности непосредственно из измерений на расплавах при высоких давлениях и температурах.

Поверхностное натяжение как проявление межмолекулярного взаимодействия — одно из структурно-чувствительных свойств, и к его измерению, как и к измерениям плотности, довольно часто обращаются при изучении структуры расплавов (определение размеров и количества «дырок»), адсорбционных свойств поверхности и т. д. (Блюм, Бокрис, 1962; Кунин, 1955). Для нас представляет интерес возможность использования данных о граничном натяжении для подсчетов критического размера зародыша водной фазы в расплаве, работы его образования и вероятности, флуктуаций, приводящих к образованию зародыша. В частности, значения $\sigma_{\text{расплав-H}_2\text{O}}$ или $\sigma_{\text{расплав-раствор}}$ могут быть использованы при рассмотрении поведения поступающей в магматический очаг воды, при оценке критических размеров капель водной фазы, выше которых она будет существовать в виде капель, не способных растворяться в расплаве. Все это важно в связи с возможностью «избирательного» переноса компонентов системы водной фазой, т. е. сквозьмагматическими растворами (Коржинский, 1962).

Метод измерения максимального давления в пузырьре дает возможность на одной установке одновременно получить данные для расчета величин граничного натяжения и плотности расплава (по последней при известной растворимости можно рассчитать парциальные мольные объемы). Это очень заманчиво, если учесть трудоемкость постановки опытов в условиях высоких давлений и температур. Эти и ряд других соображений, о которых будет сказано ниже, заставили нас остановиться именно на этом методе.

Максимальное избыточное давление в пузырьре P_{max} , как известно, следующим образом зависит от граничного натяжения σ , от глубины погружения h капилляра радиуса r и от разности плотностей двух фаз $\gamma_1 - \gamma_2$:

$$P_{\text{max}} = \frac{2 \cdot \sigma}{r} + g \cdot h \cdot (\gamma_1 - \gamma_2).$$

Обычно опыт измерения P_{max} при нормальных условиях проводится путем погружения одного капилляра на разную глубину при точном установлении

точки касания капилляром поверхности расплава. В условиях реактора определение этой начальной точки отсчета затруднено, и поэтому мы применили установку двух капилляров разного радиуса (r_1 , r_2) на одном уровне, как это было впервые предложено Сагденом еще в 20 годах. Тогда при проведении измерений на двух глубинах получим четыре значения, комбинируя которые можно определить и σ и $\gamma_{\text{расп}}$ продублированные дважды, соответственно разными капиллярами для γ и разными глубинами для σ :

$$\sigma_{\text{расплав-H}_2\text{O}} = \frac{\Delta P' \cdot r_1 \cdot r_2}{2(r_1 - r_2)}; \quad \gamma_{\text{расп}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{\Delta P''}{\Delta h \cdot g}.$$

Метод максимального давления в пузыре — один из наиболее распространенных и достаточно точных (Адам, 1947; Кунин, 1955). Здесь следует обратить внимание на то, что в нашем случае при измерении плотности расплава необходимо продавливать через капилляр капли чистой воды, а не раствора, для которого плотность неизвестна. Легко показать, что наличие при этом вне капилляра над расплавом равновесного с ним раствора не должно мешать измерению.

Что касается конструктивного оформления этого метода для условий высоких давлений, то известно описание лишь одной установки (Большаков, Левченко, 1952). Установку П. Е. Большакова использовали для измерения только поверхностного натяжения на границе газ — жидкость при давлениях до 800 атм и близких к нормальным температурам (до 75° С). Плотность на этой установке не измеряли. Для определения избыточного давления авторы использовали дифференциальный ртутный манометр с контактным электрическим отметчиком уровня ртути. Другой особенностью установки была система создания перепада давления, вызывающего пробулькивание газа через капилляр: перепад создавался медленным выпуском газа в атмосферу через регулирующий вентиль.

Работа с силикатным расплавом, находящимся в равновесии с водой, предъявляет ряд специфических требований к конструкции установки. Важнейшей особенностью является то, что на ней предполагается изучение системы жидкость — жидкость, т. е. сравнительно слабо сжимаемой системы. Для этой системы специально приходится решать вопрос о методе создания перепада давлений, конструировать микропресс, обеспечивающий требуемый перепад давлений при сохранении общего давления в установке. Метод, использованный П. Е. Большаковым, в этом случае неприменим, так как выпуск даже малых количеств воды приведет к существенному изменению общего давления в системе, но не создаст нужного перепада давлений.

Другая особенность — невозможность применения ртутных дифференциальных манометров. В контакте с водой ртуть довольно быстро окисляется, начинает смачивать стенки сосуда, на которые налипает пленка окисленной ртути. Устройство каких-либо разделителей нецелесообразно, так как при этом неизбежно будет теряться чувствительность измерительной системы. Таким образом, потребовалась разработка дифференциального манометра, приемлемого для наших целей.

Следует отметить далее, что необходимость работы с расплавами при высоких температурах также создает большие трудности. Кстати, именно из-за высоких температур и высокой агрессивности воды при условиях опытов с силикатными расплавами крайне затруднено (практически невозможно) применение других известных методов определения поверхностного натяжения, уже применявшихся ранее при высоких давлениях (Циклис, 1965, 1969), так как они требуют устройства окон в реактора для наблюдения за каплями или за границей раздела в прозрачном капилляре.

Ниже описаны результаты первого этапа работы над установкой для исследования водосодержащих силикатных расплавов — разработка конструкции для измерения методом максимального давления в пузыре плотности жидкости и поверхностного натяжения на границе жидкость — жидкость.

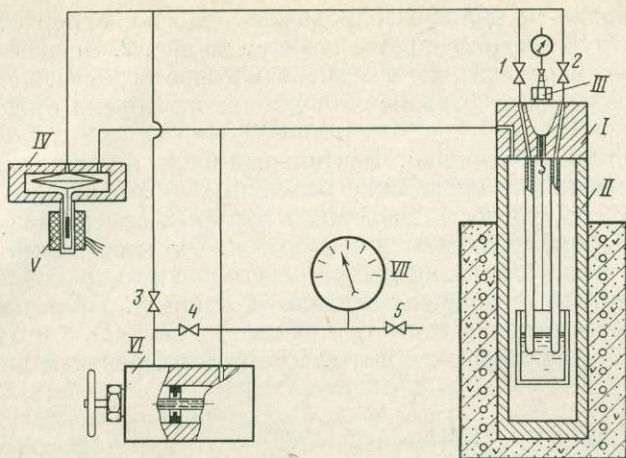


Рис. 1. Схема установки

I — головка реактора; *II* — реактор с печью; *III* — механизм для подъема тигля, сверху индикатор часового типа; *IV* — дифференциальный манометр; *V* — дифференциальный трансформаторный датчик; *VI* — микропресс; *VII* — манометр; 1—5 — вентили

Приводятся данные опробования установки при комнатной температуре, результаты измерения на модельной системе $\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ плотности CCl_4 и граничного натяжения $\sigma_{\text{CCl}_4 - \text{H}_2\text{O}}$. Конструкция установки и ее основные узлы схематически изображены на рис. 1.

Реактор и головка реактора. В реакторе на подвеске размещается тигель с расплавом и двумя опущенными в него капиллярами. Подвеска тигля и капилляры крепятся к головке реактора. Для изменения глубины погружения капилляров использовано специальное устройство (типа вентильного), позволяющее перемещать шток, проходящий через сальниковое уплотнение примерно на 20 мм. К концу штока подвешен на мягкой проволоке (отожженная платина или медь диаметром 0,05 мм) тигель с исследуемым веществом. Изменение глубины погружения капилляров в расплав контролируется по индикатору, фиксирующему перемещение наружного конца штока с точностью до 0,01 мм. Капилляры в зависимости от агрессивности расплава могут быть выполнены из платины или из нержавеющей стали. Рабочие концы их затачиваются «на нож». Мы использовали капилляры диаметром от 1 до 3 мм. При измерениях плотности необходимо учитывать поправку на поднятие уровня жидкости в тигле в результате погружения в нее капилляров. Эта поправка весьма существенна, так как в условиях высоких давлений измерения приходится проводить в относительно малом тигле (< 20 мм). Размеры тигля ограничены конструкцией и размерами реактора. Наша установка укомплектована реактором с внешним нагревом (до 800°C при 1000 атм). Кроме того, разрабатывается для этой же головки конструкция реактора с внутренним нагревом (до 1100°C при 2000 атм). Внутренний диаметр реакторов 22 мм.

Микропресс. Для создания избыточного давления в капилляре служит микропресс, представляющий собой сосуд, разделенный подвижной перегородкой на две области, одна из которых связана с объемом реактора, а другая с капилляром, опускаемым в тигель (см. рис. 1). Вращением рукоятки перегородка перемещается и таким образом уменьшает объем системы по одну сторону диафрагмы манометра и увеличивает по другую. Это приводит к смещению упругого элемента дифференциального манометра из состояния равновесия и созданию избыточного давления, соответствующего упругости этого элемента и степени его отклонения. Перегородка микропресса уплотнена резиновой манжетой. Конструкция микропресса должна исключать возможность перетекания жидкости из одной полости в другую, а переме-

щение перегородки не должно сопровождаться изменением общего объема системы. Конструкция микропресса понятна из рис. 2. Вращение штока (без его продольного перемещения) и телескопическое перемещение гайки с перегородкой обеспечивает сохранение постоянного объема всей системы при измерениях.

Распределительные вентили. Вентильный блок, а также вентили на капиллярах обеспечивают проведение различных операций при работе установки. Два объема, разность давлений в которых измеряется дифференциальным манометром, соединяются вентилем 4. Это необходимо для установления нуля, а также для возвращения перегородки микропресса в исходное положение (вентиль 3 закрыт, вентиль 4 открыт). При продавливании каплей воды через расплав вентиль 4 закрыт, а вентиль 3 и один из вентиля 1 или 2 на капиллярах открыты. Кроме того, вентили на капиллярах

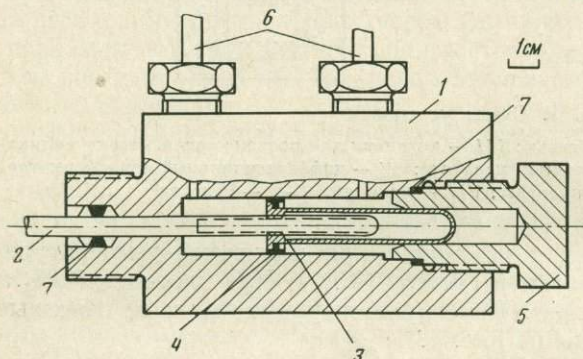


Рис. 2. Продольный разрез микропресса

1 — корпус; 2 — вращающийся шток; 3 — подвижная перегородка с телескопической трубкой, исключая необходимость уплотнения по резьбе; 4 — резиновая манжета; 5 — гайка с отверстием (направляющей) для трубки; 6 — капилляры, соединяющие микропресс с другими узлами установки; 7 — уплотнения

позволяют до начала опыта предотвратить проникновение компонентов расплава в систему за капилляром и обеспечить при определении плотности расплава «промывку» капилляра и затем продавливание каплей чистой воды через расплав, а в необходимых случаях (например, при определении $\sigma_{\text{расплав-раствор}}$) можно осуществить засасывание микропрессом раствора из реактора в капилляр и затем продавливание через капилляр каплей раствора.

Система измерения и регистрации избыточного давления. Нами применен дифференциальный манометр собственного изготовления мембранного типа, открытый. Использована стандартная мембрана диаметром 100 мм. Избыточное давление регистрируется при помощи дифференциального трансформаторного датчика с записью на самописце типа ДС. Катушка датчика установлена снаружи манометра на немагнитной трубке, внутри которой помещен стержень из магнитовосприимчивого материала, связанный с центром диафрагмы. Катушка может перемещаться и закрепляться в любом положении на трубке, что позволяет легко проводить установление нуля перед опытом. Следует заметить, что при принятой нами системе работы с двумя капиллярами и перемещающимся тиглем отпадает необходимость точного определения нуля, так как измерения фактически относительные.

В регистрирующий прибор внесены некоторые изменения, чтобы повысить его чувствительность при достаточно большом общем диапазоне измерения. Из прибора изъята корректирующая катушка и поставлена другая, с одной вторичной обмоткой, имеющей пять секций. Последовательное подключение секций дает ступенчатое смещение нуля, благодаря чему получаются пять частично перекрывающихся поддиапазонов измерения. Чувствительность прибора отрегулирована таким образом, что вся шкала прибора соответствует $33 \div 48 \text{ мм. Н}_2\text{О}$ (для разных секций). Полный диапазон возможных измерений $150 \text{ мм Н}_2\text{О}$.

Особенностью работы примененного нами дифференциального манометра при изучении системы жидкость — жидкость оказалась невозможность фиксировать выход единичной капли. Расчеты и измерения показывают, что

для создания избыточного давления 1 мм Н₂О надо увеличить внутренний объем диафрагмы на $\approx 70 \text{ мм}^3$. Выход единичной капли объемом даже в $5 \div 10 \text{ мм}^3$ почти не снижает давления в капилляре. Из него после достижения максимального давления выходит, по-видимому, струйка объемом в несколько капель. Вид кривой, записанной при этом самописцем, представлен на рис. 3.

Недостатком нашей конструкции манометра является наличие некоторого трения между направляющей стержня трансформаторного датчика и трубкой, в которой она ходит. Это трение создает «люфт» примерно 1,5 мм Н₂О при подходе к измеряемой величине сверху и снизу. Поэтому необходимо проводить измерения при тарировке манометра и при работе «с одной стороны».

Порядок тарировки и работы. Определение цены деления шкалы и построение градуировочного графика проводится следующим образом. Предварительно просушенный тарируемый дифференциальный манометр и контрольный параллельно подсоединяются к источнику давления, и после установки катушки дифференциального трансформаторного датчика в нулевое положение проводится градуировка. При этом мы предполагаем, что сравнительное небольшое статическое давление (1—2 кбар) не меняет жесткости мембраны и что полученные результаты можно отнести и к указанным давлениям. Однако, перед началом измерений необходимо вновь установить нуль, так как при повышении давления он по некоторым причинам смещается (в частности из-за деформации трубки, на которой закреплен датчик). Градуировка может быть проведена и без разборки и просушки дифференциального манометра. Присоединив стеклянные трубки к обоим полостям манометра и устанавливая в них различные перепады уровней (добавлением воды в ту или иную трубку), отмечают соответствующие показания самописца. Градуировочная кривая приведена на рис. 4.

После градуировки вся установка должна быть тщательно заполнена водой. Дифференциальный манометр заполняется водой при помощи предварительного вакуумирования, реактор заливается при сборке, а затем все соединяющие основные узлы капилляры заполняются из одной из нижних точек. Заполнение контролируется выходом воды в самой верхней точке системы. После этого все соединения затягиваются, и установка подключается к источнику давления (пресс конструкция Сыромятникова — Иванова). При открытых вентилях 3, 4, 5 прессом создается необходимое давление, печью — требуемая температура в реакторе. Затем установка вентилем 5 отсекается от источника давления. После выдержки для установления равновесия необходимо откорректировать нуль датчика, закрыть вентиль 4 и создать микропрессом избыточное давление в капилляре. При медленном повышении давления в капилляре измеряется максимальное давление в одном, затем в другом капилляре. Тигель с исследуемой жидкостью поднимается на некоторую высоту и измерения повторяются. Скорость вращения штока микропресса выбрана так, чтобы подавалось 20—30 мм³ жидкости в 1 мин. В результате на самописце регистрируется сначала повышение давления, а затем, при выходе струйки, резкий спад. При малых диаметрах капилляров ($< 1,5 \text{ мм}$) и длине, создающей достаточное гидравлическое сопротивление, можно проводить измерения и другим способом, правда, с большей ошибкой. Если создать в капилляре давление, заведомо превышающее максимальное в пузыре, то через капилляр некоторое время будет прохо-

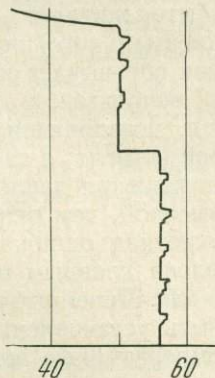


Рис. 3. Образец записи при приборе типа ДС изменения избыточного давления в капилляре при непрерывной работе микропресса

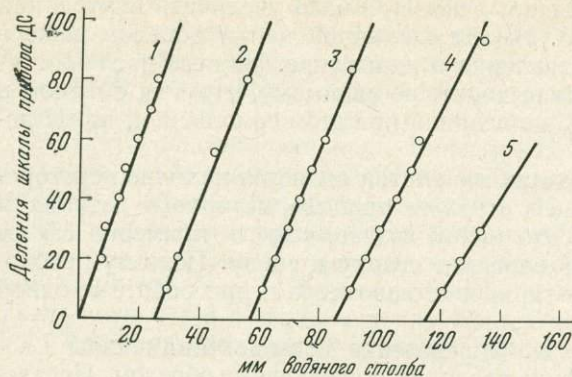


Рис. 4. Градуировочный график регистрирующей системы. Цифры у прямых — номера поддиапазонов

дить избыток жидкости, и затем (при давлении в капилляре, несколько меньшем максимального) истечение прекратится. Ошибка в этом случае может быть, как показывает опыт, не более 0,3—0,5 мм H_2O . Эту методику целесообразно использовать для предварительных определений максимального давления, позволяющих проверить правильность сборки и установки капилляров и тигля, а также сократить время последующих измерений (скорость повышения давления в капилляре вначале может быть значительно более высокой, чем около P_{max}).

Абсолютная ошибка определения плотности и граничного натяжения обусловлена главным образом ошибкой измерения максимального давления в капле. Линейные размеры (глубина погружения и радиус капилляров) могут быть установлены достаточно точно, достаточно корректно учитываются температурные поправки. Максимальная погрешность измерения избыточного давления при установленной чувствительности самописца ДС $\pm \pm 0,08$ мм H_2O . Ориентировочные подсчеты показывают, что относительная погрешность измерений для расплава при определении плотности менее 1%, а при определении граничного натяжения — менее 3%. При расчете было принято, что плотность имеет порядок 2—2,5 г/см³, а граничное натяжение 200—250 дин/см.

Для проверки работоспособности установки мы провели опыты по определению плотности CCl_4 и граничного натяжения $CCl_4 - H_2O$. В качестве примера в таблице приводятся результаты измерений при 200 атм и комнатной температуре. Плотность воды при этих условиях принята равной 1,005 г/см³.

Благодаря чрезвычайно низкой взаимной растворимости четыреххлористого углерода и воды плотность CCl_4 при насыщении водой практически

Результаты измерения плотности CCl_4 и поверхностного натяжения на границе $CCl_4 - H_2O$ при 200 атм

Положение тигля (показание индикатора, мм)	Максимальное давление в пузырьре				Граничное натяжение $\sigma_{CCl_4 - H_2O}$, дин/см	Разность уровней с учетом поправки, мм	Плотность CCl_4 , г/см ³	
	капилляр, $d = 3$ мм		капилляр, $d = 2$ мм				по капилляру, $d = 3$ мм	по капилляру, $d = 2$ мм
	деление шкалы	мм H_2O	деление шкалы	мм H_2O				
6,00	29,9	9,57	38,4	12,62	45,6	2,364	1,650	1,620
8,00	33,7	11,10	42,9	14,11	38,5			
6,00	29,2	9,62	38,5	12,66	45,5			
Среднее значение					43,2		1,634	
Среднеквадратичное отклонение					$\pm 3,3$		$\pm 0,011$	

можно принять равной плотности чистой CSi_4 . Расчет по изотермическому коэффициенту сжимаемости (Справочник химика, 1962) дает для 200 атм значение $1,624 \text{ г/см}^3$. Среднее значение плотности, полученное нами, $1,634 \text{ г/см}^3$, при этом среднеквадратичная ошибка составляет $\times 0,011 \text{ г/см}^3$. Расхождение экспериментально полученной нами плотности со справочными данными лежит в пределах разброса частных значений плотности и не выходит за пределы среднеквадратичной ошибки, составившей в этом случае 0,7%.

Среднее значение граничного натяжения в наших опытах близко к величине, приводимой в Справочнике химика для нормальных условий, — $43,4 \text{ дин/см}$. Среднеквадратичная ошибка измерений $\pm 3,33 \text{ дин/см}$ (7,7%) представляется нам нормальной для принятой точности измерения максимального давления в капле.

Таким образом, опыты с CSi_4 показали, что установка может применяться для определения плотности и граничного натяжения в системе жидкость — жидкость. Естественно, что при работе с силикатным расплавом, имеющим значительно большие, чем CSi_4 , величины плотности и граничного натяжения, относительная ошибка измерений будет соответственно меньше, даже если сохранить существующую измерительную схему со сравнительно низкой чувствительностью. Однако имеются еще большие, пока не реализованные нами возможности повышения точности измерения избыточного давления, в частности при повышении частоты тока, питающего датчик, чувствительность схемы может быть повышена в несколько раз.

ЛИТЕРАТУРА

- Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Гостехиздат, 1947.
- Блом Г., Бокрис Дж. Расплавленные электролиты.— В кн. «Новые проблемы современной электрохимии». ИЛ, 1962.
- Большаков П. Е., Левченко Г. Т. Поверхностное натяжение на границе жидкость—газ при высоких давлениях.— Труды Гос. ин-та азотной промышленности, 1952, вып. 1.
- Кадик А. А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров воды.— В кн. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Коржинский Д. С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах.— Геол. рудн. месторожд., 1962, № 5.
- Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. Металлургиздат, 1955.
- Лебедев Е. Б. Физико-химические характеристики расплава гранита по данным электропроводности.— В кн. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Орлова Г. П. О растворимости воды в альбитовом расплаве под давлением.— В кн. «Труды VI Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1962.
- Островский И. А., Орлова Г. П. О частичном объеме воды в расплаве альбита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 12.
- Справочник химика. Т. 1. Госхимиздат, 1962.
- Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Кадик А. А. Растворимость воды в расплаве гранитного состава при давлениях до 7000 атм.— Геохимия, 1963, № 10.
- Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Изд-во Химия, 1965.
- Циклис Д. С. Расслоение газовых смесей. Изд-во «Химия», 1969.
- Goranson R. W. The solubility of water in granite magmas.— Amer. J. Sci., 1931, 22, № 5.
- Goranson R. W. Silicate-water systems: Phase equilibria in the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ systems at high temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1938, 35-A, № 5.
- Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— Mem. Geol. Soc. America, 1958, 74.

СОДЕРЖАНИЕ

Минеральные равновесия

<i>Л. Л. Перчук.</i>	
Равновесие Са-клинопироксена с ортопироксеном в глубинных породах.	3
<i>И. П. Иванов, В. Ф. Гусынин.</i>	
<i>T — P</i> -равновесия в системе $\text{SiO}_2\text{—NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$	11
<i>Л. Л. Перчук, В. А. Суворова</i>	
Термодинамический расчет фугитивностей CO и CO_2 в области фазового перехода графит — алмаз.	15
<i>К. И. Шмудович.</i>	
Диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2$ и некоторые ее приложения к проблемам контактового метаморфизма.	19
<i>В. И. Сорокин, Н. И. Безмен.</i>	
Сульфиды системы Zn—Fe—S в равновесии с растворами хлоридов при 600°C , и 1000 кг/см^2	36
<i>В. Ф. Гусынин.</i>	
Термодинамические свойства парагонита	43
<i>И. Я. Некрасов.</i>	
Экспериментальное изучение системы $\text{MgO—CaO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях.	46
<i>С. П. Кориковский</i>	
Изменение состава мусковит-фенгитовых слюд при метаморфизме.	71
<i>В. И. Фонарев, Б. Б. Звягин, Е. С. Рудницкая, О. В. Сидоренко.</i>	
Синтетический пирофиллит триклинной политипной модификации 1 <i>Tk</i>	95
<i>Р. А. Некрасова, И. Я. Некрасов.</i>	
Фазовые соотношения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 500°C и 1000 атм	103

Процессы минералообразования

<i>Г. П. Зарайский, В. Н. Зырянов.</i>	
Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов	119
<i>Ю. В. Алехин.</i>	
Гидродинамика процессов фильтрации и фильтрационный эффект	156
<i>Л. Д. Кушакова.</i>	
Влияние щелочности-кислотности растворов на гидротермальный синтез геденбергита.	194

Приложение ИК-спектров к исследованию веществ
и методические разработки

<i>Ю. Е. Горбатый, Г. В. Бондаренко.</i> Молекулярные спектры воды при высоких давлениях и температурах	207
<i>В. В. Суриков, Г. В. Бондаренко.</i> Изучение распределения Mg^{2+} и Fe^{2+} по кристаллографическим позициям структуры куммингтонита методом инфракрасной спектроскопии	231
<i>Т. А. Зиборова, И. Я. Некрасов.</i> ИК-спектры боросиликатных растворов системы $La_2O_3-B_2O_3-SiO_2-H_2O$	240
<i>М. Б. Эпельбаум.</i> Установка для определения плотности жидкости и граничного натяжения жидкость жидкость при высоких давлениях и температурах	246

УДК 552.4:550.4:541.123

Равновесие Са-клинопироксена с ортопироксеном в глубинных породах. Л. Л. Перчук — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., Изд-во «Наука», 1972 г.

На основании термометрических и экспериментальных данных выведена новая диаграмма фазового соответствия для парагенезиса Сd-клино- и ортопироксена из глубинных пород. Статистически оценена точность этой диаграммы и приведены значения t° , S для включений в кимберлитах и в базальтах, а также для каменных метеоритов. Все эти значения лежат в пределах 810—1180° С. Табл. 5. Библ. 39 назв. Илл. 4.

УДК 552.4:550.4:541.123

Т-Р-равновесия в системе SiO_2 — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — Al_2O_3 — H_2O . И. П. Иванов, В. Ф. Гусынин и н. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., Изд-во «Наука», 1972 г.

Работа посвящена экспериментальному и термодинамическому исследованию равновесий в области субсолидуса системы Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O , представляющей собой простейшую модель природной метаморфической и метасоматической системы алюмосиликатного состава. Приведены диаграммы состояния, построенные на основании собственных экспериментов и литературных данных с приложением полученных результатов к условиям природной обстановки. Табл. 1. Библ. 9 назв. Илл. 2.

УДК 552.4

Термодинамический расчет фугитивностей Co и Co_2 в области фазового перехода графит — алмаз. Л. Л. Перчук, В. А. Сироткина. В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

На основе термодинамических констант углерода и его окислов (газов) рассчитаны фугитивности Co и Co_2 в реакциях алмаз + O_2 = CO_2 , графит + O_2 = CO_2 , алмаз + $1/2 \text{O}_2$ = CO и графит + $1/2 \text{O}_2$ = CO . Построены T — P -диаграммы для условий f_{O_2} = 10^{-20} и 10^{-40} бар. Табл. 3. Библ. 4 назв. Илл. 2.

УДК 550.4

Диаграмма минеральных равновесий в системе CaO — MgO — SiO_2 — CO_2 и некоторые ее приложения к проблемам контактового метаморфизма. К. И. Шмулов и ч. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

По экспериментальным данным построены P — T -диаграммы минеральных равновесий трех- и четырехкомпонентной систем и проведен анализ границ фаций по устойчивости характерных минералов. Учет неидеальности свойств системы CO_2 — H_2O показал, что равновесия реакций декарбонатизации смещаются вниз по температуре в области температур выше 600° С и вверх при более низких температурах. Амплитуда смещения достигает 100° и более, что указывает на возможность более низких температур образования контакто-метаморфических пород, чем полученные при исследовании чистых карбонатных систем. Табл. 4. Библ. 30 назв. Илл. 7.

УДК 552.4

Сульфиды системы Zn — Fe — S в равновесии с растворами хлоридов при 600° С и 1000 кг/см². В. И. Сорокин, Н. И. Безмен. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

Опыты проводились в герметичных золотых ампулах при 600° С и 1000 кг/см². Исходные материалы: Zn, кристаллический и аморфный, FeS, полученный пирросинтезом из Fe и S, железо карбонильное, и сера марки ОСЧ. Реакция проводилась в растворах 1M NH_4Cl и 2M NaCl . Длительность опытов от 12 до 930 час. Закалка в воде. Все операции по зарядке ампул вели в среде аргона. Продукты реакций исследовали минераграфически, рентгенометрически и на рентгеновском микроанализаторе. Из твердых фаз установлены: сфалерит, гексагональный пирротин, пирит и магнетит. Сфалерит, находящийся в равновесии с пирритом и пирротинном, содержит $18 \pm 1,5$ мол. % FeS, а пирротин имеет состав $46,22 \pm 0,15$ атом. % Fe, что хорошо согласуется с предыдущими исследованиями в сухой и стационарной гидротермальной системах. Для распределения железа между сфалеритом и пирротинном установлено существование различных кривых для растворов NH_4Cl и NaCl . Время установления равновесия в растворах NH_4Cl 350—400 час, в растворах NaCl , 150—500 час, что более чем на порядок меньше, чем для сухой системы. В равновесии с твердыми фазами в водных растворах NH_4Cl присутствуют (в г/л) Zn 6,36, Fe 7,54, S до 19,5, в растворах NaCl : Zn 4,06, Fe 8,70, S 16,9. Табл. 1. Библ. 7 назв. Илл. 4.

УДК 552.4:550.4:541.123

Термодинамические свойства парагонита. В. Ф. Гусынин и н. В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

Эмпирическим путем впервые оценены термохимические константы парагонита, включающие: $\bar{V} = 134$ см³/моль, $S_{298}^{\circ} = 67,0$ кал/моль·град, $Cr_{298} = -76,0$ кал/моль·град, $Cr_T = -90,57 + 26,82 \cdot T - 20,36 T^{-2}$, $\Delta Z_{298}^{\circ} = 1308,7$ кал/моль. Библ. 11 назв.

УДК 550.4

Экспериментальное изучение системы MgO — CaO — V_2O_5 — H_2O в гидротермальных условиях. И. Я. Некрасов. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

Экспериментально изучена высокотемпературная часть системы MgO — CaO — V_2O_5 — H_2O , и двух ее ветвей: MgO — V_2O_5 — H_2O и CaO — V_2O_5 — H_2O при температурах 200—700° С и концентрации V_2O_5 в равновесных растворах 0,1—45 вес. %. В системе MgO — V_2O_5 — H_2O ампульным методом уточнены поля стабильности периклаза, брусита, котонита, суанита, ссай-

белита, борачита и тетраборатов (MgB_4O_7 , $MgB_5O_7 \cdot 2,5 H_2O$). Построена качественная диаграмма для этой системы в координатах $P-M$, количественная диаграмма $t - C_{B_2O_3}$ (в моль на 1 моль H_2O) и приведены кривые дегидратации ссайбелита и брусита при давлениях 0,5—2,5 кбар. В системе $MgO-CaO-B_2O_3-H_2O$ изучались равновесия курчатовита ($CaMgB_2O_6$) с другими боратами кальция и магния. Построена количественная диаграмма $t - C_{B_2O_3}$ для $t = 200-700^\circ C$ и концентрация B_2O_3 в равновесных растворах 0,1—10%. Сделана интерпретация экспериментальных данных для объяснения генезиса боратов в эндогенных месторождениях. Табл. 11. Библ. 35 назв. Илл. 10.

УДК 550.4

Изменение состава мусковит-фенгитовых слюд при метаморфизме. С. П. Кориковский — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

На основе изучения составов 110 анализированных мусковит-фенгитов обсуждается влияние температуры и типа парагенезиса на изоморфизм. В низкотемпературных фациях состав калиевых слюд меняется от чистого мусковита до феррифенгита; максимальное содержание фенгитовой молекулы — в парагенезисе с биотитом и калиевым полевым шпатом, умеренное — с хлоритом, гранатом и биотитом (без калиевого полевого шпата), минимальное — в ассоциации с хлоритом, пирофиллитом и кшанитом. С появлением первых ставролитов наиболее фенгитовые слюды разлагаются с образованием менее фенгитовой слюды, биотита и калиевого полевого шпата; последними в силлиманитовой зоне разлагаются чистые мусковиты. Примесь парогонитовой молекулы максимальна (25%) в парагенезисах с парогонитом или альбитом и кшанитом (андалузитом), минимальна — в парагенезисе с микроклином и альбитом. С ростом температуры наиболее парогонитовые мусковиты распадаются на менее натровый мусковит + Al_2SiO_5 + альбит; в то же время в парагенезисе микроклин + мусковит + альбит натровость слюд растет. При натровости 8—9% ассоциации мусковит + альбит сменяется ассоциацией силлиманит + микроклин. Последними при высоких температурах распадаются чисто калиевые мусковиты. Библ. 35 назв. Илл. 18.

УДК 552.4:550.4:541.123

Синтетический пирофиллит триклинной политипной модификации 17к. В. И. Фонарев, Б. Б. Звягин, Е. С. Рудницкая, О. В. Сидоренко. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

Изложены результаты исследования пирофиллита, синтезированного в гидротермальных условиях. При рентгеновском изучении установлена связь величины базальных межплоскостных расстояний пирофиллитов с температурой и временем опыта. Электронографический анализ показал, что синтезированный минерал относится к необычной 3 Тк. модификации. Результаты ИК-спектроскопии выявили ряд особенностей синтетических пирофиллитов и влияние температуры на степень упорядоченности их структуры. Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 4.

УДК 552.4

Фазовые соотношения в системе $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ при $500^\circ C$ и 1000 атм. Р. А. Некрасова, И. Я. Некрасов. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., Изд-во «Наука», 1972 г.

В изобаро-изотермическом сечении системы $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ стабильны восемь соединений, находящихся в равновесии с голоенными раствором (флюидом) переменного состава: $La(OH)_3$, $LaBO_3$, $7La_2O_3 \cdot 9SiO_2$, $La_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $3La_2O_3 \cdot 8SiO_2$, $LaBSiO_6$, $7La_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot B_2O_3$. Опыты проведены при постоянной концентрации H_2O в системе (92 вес. %), что позволило изображать результаты на треугольном сечении тетраэдра. На треугольной диаграмме показаны поля устойчивости твердых фаз. В центральной части диаграммы, где расположены поля силикатов и боросиликатов лантана, границы резкие, т. е. система в отношении H_2O, B_2O_3, SiO_2 является открытой. В углах диаграммы, соответствующих большему содержанию SiO_2 и особенно La_2O_3 , поля двух- и трехфазные вследствие того, что эти компоненты при выбранном соотношении между концентрацией H_2O и $(La_2O_3 + SiO_2 + B_2O_3)$ становятся избыточными. Топологически диаграммы системы $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ сопоставима с диаграммой плавкости трехкомпонентных систем. Роль расплава выполняет здесь флюид переменного состава. Положение фигуративных точек твердых фаз существенно зависит от состава этого флюида. Приведены результаты исследования синтезированных соединений (их химический состав и дифрактограммы) и анализы равновесных боросиликатных растворов. Табл. 7. Библ. 27 назв. Илл. 5.

УДК 550.89

Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов. Г. П. Зарайский, Г. П. Зырянов. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

В условиях открытых систем с вполне подвижными компонентами экспериментально изучено воздействие на биотитовые и рибекитовые граниты водных растворов фторидов, хлоридов, карбонатов и гидрооксидов натрия и калия. Опыты проводились в автоклавах при температуре 500—600°С, давлении 1000 кг/см² и выдержке 96 час. Строение экспериментально полученных зональных метасоматических колоннок объясняется с точки зрения теории диффузионной метасоматической зональности Д. С. Коржинского. Установлены ряды подвижности породообразующих компонентов. Во всем диапазоне изменения условий экспериментов наиболее инертными остаются алюминий и железо, а вполне подвижными — вода, фтор (хлор, углекислота), кислород. Промежуточное положение занимают кремний, кальций, натрий и калий. Обсуждается петрологическое значение проведенных экспериментов. Делается вывод о возможности образования рибекитовых гранитов метасоматическим путем в результате щелочного метасоматоза первично-магматических биотитовых гранитов. Поля развития рибекитовых гранитов могут представлять собой внешние зоны метасоматических колоннок, обладающие максимальной мощностью. Внутренними наиболее проработанными зонами могут быть полевошпатовые, эгирин-полевошпатовые или рибекит-полевошпатовые метасоматиты, локально-распространенные среди гранитных массивов. Табл. 14. Библ. 38 назв. Илл. 19.

УДК 552.4

Гидродинамика процессов фильтрации и фильтрационный эффект. Ю. В. А л е х и н. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

Проведен теоретический анализ явлений, наблюдающихся при фильтрации растворов электролитов через пористые среды. Показано, что в общем случае переноса многокомпонентной жидкости, когда совершается работа против сил вязкости, она не может быть выражена лишь посредством механической работы $\Delta V \cdot \Delta P$. Широкое развитие при фильтрации через тонкопористые среды электрокинетических явлений, выражающихся в электрохимическом переносе и возникновении электростатического противодействия, свидетельствует о том, что в этом случае механическая работа против сил вязкости не полностью диссипируется в тепло, т. е. в такой системе $SdT \neq VdP$. Введены представления о дифференциальной работе компонента фильтрующегося потока против сил вязкости. Показано, что при переносе в электрическом поле (электрохимический перенос), в поле градиента концентрации (диффузия), в поле градиента температуры (термодиффузия) и в поле градиента гидравлического давления (фильтрации) общей является работа против сил вязкости. В термодинамику процессов фильтрации и вязкого сдвига введен ряд новых представлений. Показано, что как и при электрохимических и диффузионных процессах, подвижности отдельных компонентов при фильтрации различны и ряды подвижности характеризуются величиной работы против сил вязкости. Так как фильтрация представляет процесс переноса и вязкого сдвига растворителя, то, в первую очередь, с растворителем увлекаются наиболее гидратированные ионы. С еще большей скоростью движутся в потоке ионы, понижающие вязкость, для которых энергия разрыва связи ион — вода меньше, чем для связи вода — вода. Разные представления хорошо объясняют наблюдавшиеся при фильтрации эффекты. Они доказывают справедливость концепции кислотно-основного фильтрационного эффекта, развиваемой Д. С. Коржинским. Табл. 4. Библ. 65 назв. Илл. 3.

УДК 552.4:550.4:541.123

Влияние щелочности-кислотности растворов на гидротермальный синтез геденбергита. Л. Д. Курш а к о в а. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972 г.

Экспериментально изучены условия синтеза геденбергита в разбавленных растворах едкого натрия, соляной кислоты и поваренной соли. Исследования проводили с химической смесью $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ в серебряных ампулах при температурах $300-700^\circ \text{C}$ и общем давлении 1000 атм . Для характеристики роли давления была проведена серия опытов в одномолярных растворах поваренной соли при давлении 500, 1500 и 2000 атм.

Результаты экспериментов совпадают с данными по равновесию геденбергита, изученному при определенных условиях температуры и давления кислорода. Рассчитанные для определенных давлений кислородные значения Eh и pH в общем подтверждают результаты экспериментов: 1) для синтеза геденбергита наиболее благоприятны условия высокой кислотности растворов, 2) состав синтезированных минеральных ассоциаций зависит скорее от температуры, чем от концентрации растворов, 3) давление, как и температура, расширяет поле устойчивости андрапта и его ассоциаций за счет поля геденбергита. Табл. 7. Библ. 14 назв. Илл. 10.

УДК 550.4

Молекулярные спектры воды при высоких давлениях и температурах. Ю. Е. Г о р б а т ы й, Г. В. Б о н д а р е н к о. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972.

Кратко рассмотрены существующие взгляды на состояние воды в закритической области Обработка $P - V - T$ -данных для воды, с точки зрения критериев теории термодинамической устойчивости, позволяет выделить интервал температур и давлений, при которых имеет место аномальный фазовый переход из жидкоподобного в газоподобное состояние в закритической области, но не дает оснований отрицать возможность существования жидкоподобного состояния выше сверхкритической точки. Обсуждается использование молекулярных спектров воды, полученных при высоких температурах и давлениях, для характеристики состояния надкритической фазы. Обзор литературных данных и исследования авторов показывают, что условная граница газоподобного состояния, определяемая преобладанием колебательно-вращательного спектра, типичного для свободно вращающихся мономерных молекул воды, может быть установлена достаточно точно. Спектры переходной области характеризуются, наряду с полосами, отвечающими жидкому состоянию, наличием неразрешенных ветвей вращательного спектра, принадлежащих флуктуационным зародышам газовой фазы. Табл. 4. Библ. 80 назв. Илл. 10.

УДК 550.4

Изучение распределения Mg^{2+} и Fe^{2+} по кристаллографическим позициям куммингтонита методом инфракрасной спектроскопии. В. В. Су р и к о в, Г. В. Б о н д а р е н к о. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972.

Описана методика определения количества Mg^{2+} и Fe^{2+} в позициях $M_1 + M_2$, M_1 и M_2 куммингтонитов по ИК-спектрам в области ОН валентных колебаний. Установлено неэквивалентное распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между позициями M_1 и M_2 . Обсуждается возможный характер влияния температуры на это распределение. Табл. 4. Библ. 14 назв. Илл. 4.

УДК 550.4

ИК-спектры боросиликатных растворов системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Т. А. З и б о р о в а, М. Я. Н е к р а с о в. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972.

По данным ИК-спектроскопии рассмотрены особенности строения полиионов кремния в растворах $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от величины pH . Подтверждено, что по мере увеличения pH полиион $\text{Si}(\text{OH})_4$ полимеризуется и этот процесс достигает максимума при $pH 5-8$. Дальнейшее возрастание pH приводит к деполимеризации полиионов кремния, и при $pH 11$ в растворах устойчив дисиликатный полиион. Рассмотрена зависимость строения боросиликатного полииона в растворах от их pH . Показано, что с увеличением кислотности доля $\text{B}_{(3)}$ в

растворах возрастает, а $V_{(4)}$ уменьшается. В боросиликатных растворах, полученных при 300 и 500° С и снятых на спектрофотометре ИК-10 при комнатной температуре, сохраняется та же тенденция в изменении типа полиионов Si и координации В, что и в обособленных бор- и кремнийсодержащих растворах. Доказано, что взаимосвязанные Si- и В-кислородные анионы в растворах, содержащих эти элементы, отсутствуют и каждый из них существует самостоятельно. Табл. 2. Библ. 15 назв. Илл. 4.

УДК 532.613.4

Установка для определения плотности жидкости и граничного натяжения жидкость — жидкость при высоких давлениях и температурах. М. Б. Эпельбаум. — В кн. Фазовые равновесия и процессы минералообразования (очерки физико-химической петрологии). М., изд-во «Наука», 1972.

Описана конструкция установки, разрабатываемой для одновременного определения плотности водосодержащего силикатного расплава и граничного натяжения расплав — вода методом измерения максимального давления в капле при статических давлениях до 2000 атм. Рассмотрено устройство основных узлов установки и принята измерительная схема. Установка испытана при комнатной температуре, приведены результаты опытов на модельной системе жидкость — жидкость (четырёххлористый углерод — вода) при 200 атм, подтверждающие работоспособность принятой конструкции. Намечены пути дальнейшего повышения точности измерения избыточного давления в капилляре. Табл. 1. Библ. 16 назв. Илл. 4.

**Фазовые равновесия
и процессы минералообразования**
(Очерки физико-химической петрологии)

*Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии
АН СССР*

Редактор *С. П. Кориковский*
Художник *В. Г. Виноградов*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технический редактор *И. А. Макогонова*

Сдано в набор 5/VII 1972 г. Подписано к печати
8/II 1973 г. Формат 70×108^{1/16} Усл. печ. л. 22,75
Уч.-изд. л. 23,2 Тираж 1200 экз. Тип. зак. 1128
Бумага № 2 Т-02209 Цена 2 р. 65 коп.

Издательство «Наука», 103717 ГСП
Москва, К-62, Подсосенский пер., 11
2-я типография издательства «Наука», 121099
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

19015

20.53



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»