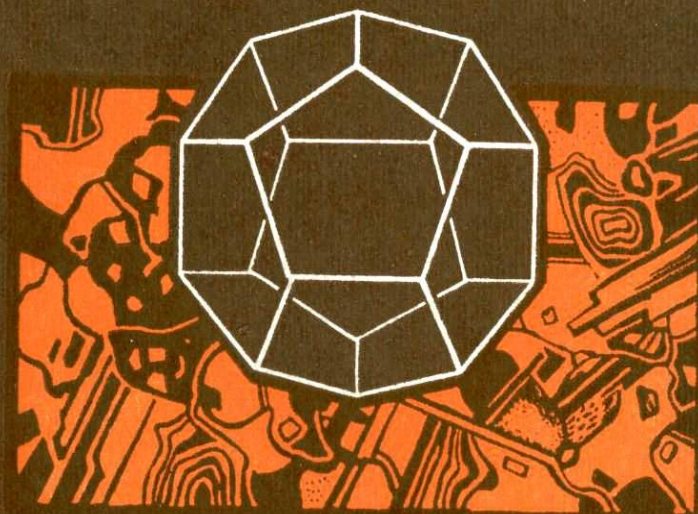


**Е.Н.Граменицкий
А.Р.Котельников**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
ПЕТРОГРАФИЯ**



**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

Е. Н. ГРАМЕНИЦКИЙ,
А. Р. КОТЕЛЬНИКОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОГРАФИЯ

Под редакцией
члена-корреспондента АН СССР
В. А. Жарикова

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
1984



Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р.

Экспериментальная петрография. Под ред. В. А. Жарикова. — М., Изд-во МГУ, 1984 г. С ил., 256 с.

В пособии определены цели, задачи и содержание экспериментальных исследований в петрографии, их краткая история. Подробно рассмотрены техническое оснащение и методика экспериментов, обработка результатов. Охарактеризованы достижения экспериментальных исследований магматизма, метаморфизма, метасоматизма и рудообразования и возможные их перспективы. Приводится большой справочный материал.

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук *В. Н. Зырянов*,
доктор геолого-минералогических наук *Н. В. Котов*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Расширение и возрастание значения экспериментальных работ в петрологии предъявляют повышенные требования к подготовке специалистов. В связи с этим на геологическом факультете МГУ в 1973 г. стал читаться специальный курс «Экспериментальная петрография». Содержание пособия отвечает программе курса. Не все студенты, прослушавшие курс, станут экспериментаторами, однако знание техники, методики и возможностей эксперимента необходимо. Авторы приводят в книге практические советы и справочные данные, без которых не может обходиться ни один экспериментатор.

Курс «Экспериментальная петрография», согласно учебному плану, проходит параллельно с изучением петрографии и предшествует таким курсам, как «Физико-химические основы петрографии», «Термодинамика породообразующих минералов», «Математическая статистика» и др. Некоторые простые представления и понятия из этих наук авторы использовали в книге, так как это облегчит студентам в дальнейшем усвоение гораздо более сложных построений.

Пособие с таким же названием (Гинзберг, 1951) было опубликовано в Издательстве ЛГУ. С тех пор далеко вперед ушла техника, методика эксперимента, методы обработки экспериментальных данных. Основные достижения экспериментальной петрологии относятся к периоду после 1950 г.

При написании книги авторы использовали большой объем литературных источников. Для углубленного изучения студентами отдельных разделов в пособии приводится дополнительная литература.

При написании и подготовке книги к печати мы пользовались советами и помощью большого числа сотрудников кафедры петрографии геологического факультета МГУ, Института экспериментальной минералогии АН СССР и некоторых других организаций. Т. И. Шекина готовила часть материалов для написания книги. Были использованы лекции В. А. Жарикова, посвященные сбору экспериментальных исследований. Полезным оказался краткий обзор экспериментального изучения метасоматизма и библиография по этому вопросу, подготовленная специально для данного курса Г. П. Зарайским. Много полезных советов были даны А. А. Маракушевым. Отдельные разделы или всю книгу в рукописи прочитали А. М. Батанова, М. Г. Валяшко, А. В. Гирнис, Р. Б. Котельников, А. Д. Кузнецов, И. М. Романенко, Т. И. Фролова, С. В. Юдинцев и Я. Э. Юдович. Их конструктивные замечания способствовали улучшению пособия. При подготовке к печати большую помощь оказали также Н. Г. Зиновьева, А. В. Белянов и Е. В. Исаева. Нам приятно отметить доброжелательное содействие и выразить всем нашу глубокую признательность.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО МЕСТО В ПЕТРОЛОГИИ

Три пути ведут к знанию: путь размышлений — самый благородный, путь подражания — самый легкий и путь опыта — это путь самый горький.

Древняя восточная мудрость

В последние десятилетия в петрологии наряду с традиционным описательным направлением — характеристикой минерального и химического состава пород, их структуры и условий залегания в земной коре — все большее развитие получает физико-химическое направление. Разработка физико-химических моделей процессов минералообразования постоянно требует количественной информации: термодинамических констант минералов и различных соединений, твердо установленных величин физических и химических параметров, определяющих области стабильности фаз, иногда данных по кинетике реакций и т. п. Эти фундаментальные константы и законы черпались ранее физико-химической петрологией из работ по химической технологии, физической и неорганической химии. Однако задачи химических наук и петрологии не совпадают, поэтому многие петрологически важные проблемы остаются вне сферы исследования химиков. Например, изучение химических равновесий в силикатных системах при высоких давлениях и в присутствии флюидной фазы имеет большое значение для понимания эндогенных процессов. Такие исследования не представляют, как правило, интереса для физико-химиков и технологов. Лишь в самые последние годы они стимулируются бурным развитием гидроталлургии. Но дело не только в том, что химические науки не изучили всех систем, представляющих интерес для петрологов, или изучили в иных пределах температуры и давления. Оказалось, что прямое перенесение принципов и законов физической химии дает упрощенную и недостаточную характеристику природных процессов. Развитие петрологии потребовало расширения некоторых укоренившихся понятий физической химии, развития целого особого раздела термодинамики открытых систем с вполне подвижными компонентами, введения ряда новых представлений и понятий: о дифференциальной подвижности компонентов, мозаичном равновесии и др. Соответственно должны были измениться и методы экспериментального изучения таких систем.

Главный и наиболее общий метод физико-химической петрологии — метод теоретического физико-химического моделирования. Геологические и петрографические наблюдения позволяют выявить самую общую физико-химическую сущность при-

родного процесса. Выявленные особенности кладутся в основу построения физико-химической схемы — модели процесса, которая строится путем последовательного приложени известных законов физической химии. Чем точнее и математически строже разработана модель, тем глубже проникновение в сущность явления и тем сама модель «жестче», т. е. ее выводы легче могут быть проверены путем целенаправленного повторного изучения природного объекта или экспериментально. Введение в модели природных процессов численных характеристик возможно путем термодинамических расчетов или постановки экспериментальных исследований. Проведение термодинамических расчетов в конечном итоге тоже невозможно без исходных экспериментальных данных. Таким образом, экспериментальные исследования — единственный источник количественной информации в петрологии.

Петрология, как и другие геологические науки, не может быть наукой полностью экспериментальной. Невозможно достигнуть полной аналогии по масштабам и времени протекания процессов между природными явлениями и воспроизводимыми в лабораторных условиях. Тем не менее необходимость собственного экспериментального направления в петрологии очевидна. В настоящее время экспериментальные исследования играют уже весьма существенную роль в петрологии.

Таким образом, экспериментальная петрография — это один из методов и в то же время важный раздел петрологии, изучающий процессы образования минералов, горных пород и руд путем их искусственного воспроизведения. Кроме познания физико-химических закономерностей формирования горных пород и руд вторая ее главная цель — выявление возможностей искусственного получения промышленно важных минералов и материалов. Это дает экспериментальной петрографии не только непосредственное практическое приложение, но и определенную самостоятельность как науки.

Экспериментальное изучение физико-химических закономерностей природного минералообразования включает три основные задачи:

- исследование минеральных и фазовых равновесий;
- изучение свойств и строения вещества в тех агрегатных состояниях, в которых они находятся в природе;
- изучение кинетики и динамики процессов минералообразования.

Изучение минеральных равновесий — наиболее традиционное направление экспериментальной петрографии — дает возможность воспроизвести природные минеральные парагенезисы и понять условия их образования. Решение этой задачи доступно в отношении простых систем с минералами постоянного состава, об условиях стабильности которых известно уже достаточно много. Многокомпонентным системам, близким к природным, включающим минералы переменного состава (минералы —

твердые растворы), посвящены пока лишь единичные работы. Это связано с существенными методическими трудностями. Важное петрологическое значение имеет изучение распределения компонентов между сосуществующими фазами: двумя минералами переменного состава, минералом и расплавом, минералом и водным раствором и др. На них основаны минералогическая термо- и барометрия, современные модели дифференциации магм, отделения рудоносных гидротермальных растворов от магмы и др. Большое значение имеют системы с вполне подвижным поведением компонентов. Изучение этой значительной группы минеральных равновесий по существу только начато. Большой интерес для петрологии представляют также минеральные равновесия в условиях неравного давления на жидкую и твердую фазы, влияние негидростатических напряжений на условия минералообразования. Экспериментальные исследования этих проблем — задача будущего.

Прогресс в петрологических исследованиях немислим также без решения второй поставленной задачи: изучения свойств и строения веществ в условиях, при которых протекают природные процессы. Опыт петрологии показывает, что все эндогенные процессы в земной коре осуществляются в присутствии флюидов — надкритических растворов преимущественно водного или водно-углекислого состава с различной концентрацией растворенных в них минералов, галогенов, серы и других компонентов. Изучение свойств (зависимость удельного объема или плотности от температуры, давления и др.) отдельных летучих веществ, составляющих флюиды, отклонения свойств их смесей от аддитивных отношений, растворимость, формы существования и активности различных петрогенных и рудных компонентов в таких флюидах — все это составляет огромное поле деятельности для экспериментаторов.

Особый интерес у петрологов в последнее десятилетие вызывает поведение веществ при параметрах, существующих в мантии Земли: давлениях в десятки и сотни килобар, значительных температурах. Сверхвысокие давления вызывают изменения координации атомов и, вероятно, деформацию их электронных оболочек, что приводит к существенно новым фазовым отношениям. Экспериментальная петрография представляет одно из немногих в настоящее время «окон» в мантию Земли, ее данные существенно дополняют сведения геофизиков и результаты изучения редких глубинных включений в вулканических породах.

Изучение кинетики и динамики процессов минералообразования является новой областью экспериментальной петрографии. Наиболее обстоятельно изучены процессы диффузионного метасоматоза. Ни одно серьезное экспериментальное исследование не обходится без предварительного или попутного решения кинетических задач. Однако специальные исследования влияния различных факторов на скорость реакций, подбора катали-

заторов, механизма преобразований почти не проводились. Интересными частными вопросами динамического направления экспериментальной петрографии являются установление механизма прохождения флюидов сквозь толщи монолитных пород,

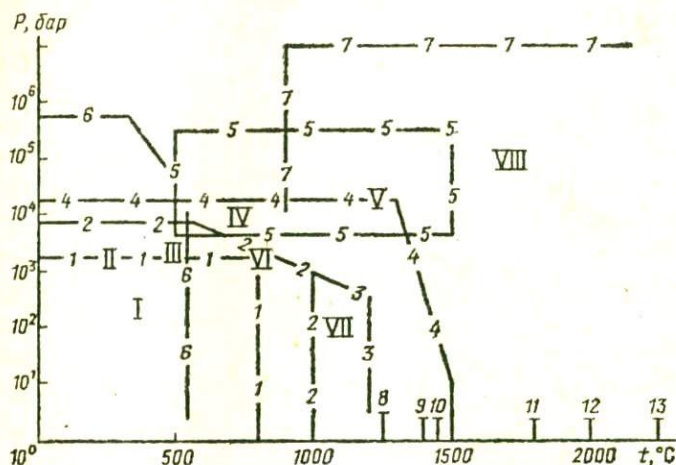


Рис. 1. Параметры экспериментальных установок и природного петрогенезиса.

Установки: 1 — автоклавы, 2 — гидротермальные установки с внешним нагревом, 3 — гидротермальные установки с трехслойными реакторами из молибдена, TZM, 4 — установки с внутренним нагревом (газовые бомбы), 5 — твердофазные установки с внутренним нагревом, 6 — anvильные установки сверхвысокого давления с внешним нагревом, 7 — импульсные твердофазные установки (взрывы), ядерные взрывы, 8 — электропечи с нихромовыми нагревателями, 9 — электропечи с силитовыми нагревателями, 10 — печи с нагревателями из платины, 11 — электропечи с молибденовыми нагревателями (инертная атмосфера), 12 — электропечи с графитовыми нагревателями (инертная атмосфера), 13 — электропечи с вольфрамовыми нагревателями (инертная атмосфера).

Поля природного петрогенезиса: I — зеленосланцевого метаморфизма и гидротермального минерало- и рудообразования, II — метаморфизма фации глаукофановых сланцев, III — амфиболитовой фации, IV — гранулитового метаморфизма, V — мантийных условий и зарождения базальтовых магм, VI — образования гранитоидов, VII — эффузивных и субвулканических процессов, VIII — ударного метаморфизма

а также трансмагматических растворов через магматический расплав.

Экспериментальные петрологические исследования, которые проводятся в настоящее время, чрезвычайно разнообразны. Часто экспериментальные работы подразделяют по применяемой аппаратуре, которая диктует возможные пределы задаваемых температур и давлений, точность их поддержания и изменения, рабочий объем системы, а следовательно, и выбор во многом методов исследования продуктов опытов. По этому принципу выделяются (рис. 1) эксперименты:

- в гидротермальной аппаратуре, т. е. в аппаратуре с внешним нагревом и водной передающей давлении средой;
- в сосудах с газом как передающей давлении средой и внутренним нагревом;
- в твердофазных установках;
- в высокотемпературных печах при атмосферном давлении или в вакууме (конденсированные системы).

Учитывая место экспериментальной петрографии как метода петрологии, логически наиболее правильна классификация экспериментальных исследований по тем петрологическим проблемам, которые с их помощью решаются, т. е. по главным типам эндогенных процессов: магматизма, метаморфизма, метасоматоза и рудообразования. Особо следует выделить проблемы состояния и свойств флюидов в земной коре, особенностей состояния и свойств веществ в мантии Земли при высоких и сверхвысоких давлениях, а также термохимические исследования.

Несмотря на большое разнообразие задач и аппаратуры экспериментальных работ, различие школ экспериментаторов, можно схематически наметить следующее обобщенное содержание современного экспериментального исследования.

1. Цель и задачи.
2. Теоретический прогноз.
3. Техническое (аппаратурное) оснащение.
4. Методика эксперимента.
5. Методика диагностики и исследования продуктов опытов.
6. Оценка критериев равновесия.
7. Математическая (в том числе термодинамическая) обработка экспериментальных данных.
8. Приложение к природным процессам. Построение петрогенетических схем.

Такой план прослеживается в каждой экспериментальной работе, и практические занятия по курсу «Экспериментальная петрография» — не исключение (табл. I—1 и I—2 приложения).

Для четкой постановки задачи экспериментального исследования требуется в какой-то мере уже разработанная модель процесса, т. е. нужны хорошие петрологические предпосылки, детальный анализ парагенезисов природного объекта, по возможности прогнозные количественные или полуколичественные термодинамические расчеты. Такой теоретический прогноз для изучаемого процесса позволит исследователю более или менее определенно знать ожидаемый результат и его альтернативу, петрологические последствия того и другого, сэкономит много сил и средств. К теоретическим исследованиям и петрологическому приложению полученных результатов экспериментатор возвращается на заключительном этапе своей работы. Иначе может оказаться, что тщательно выполненное экспериментальное исследование не будет иметь созвучных по значению пет-

рологических выводов. Специфика наших экспериментов и отличие от физико-химических в том и состоят, что они служат построению модели природного процесса, хотя существенна их роль и в познании физико-химических систем, а нередко и в технологическом аспекте.

Что касается пунктов 3, 4, 5, 6, частично 7-го, то этим вопросам посвящены три последующие главы книги. Опущены методы термодинамических расчетов, которые в полном объеме изложены в недавно вышедшем учебном пособии В. А. Жарикова. Технические и методические вопросы также требуют от экспериментатора максимально творческого подхода. Техническое оснащение опытов, методика их проведения, оценка критериев равновесия отнимают подчас больше сил и времени, чем само исследование. На этом пути экспериментатора подстерегает много подводных камней. Практически любое серьезное экспериментальное исследование сопровождается небольшими методическими открытиями, которые могут остаться неопубликованными или незамеченными, но весьма существенны для экспериментатора.

Краткая история

Экспериментальная петрология — сравнительно молодой раздел науки. Первые специальные опыты, моделирующие процессы образования минералов в природе, были проведены примерно 150 лет назад, хотя замечательные догадки о возможностях эксперимента для познания природных процессов высказывались крупными учеными в XVIII в. и даже раньше. Не лишне напомнить слова великого Леонардо да Винчи: «Эксперимент, этот переводчик между искусницей природой и человеческим родом». Другой выдающийся мыслитель, Лейбниц, писал на рубеже XVII и XVIII вв.: «Мы считаем, что очень большое дело будет совершено тем, кто тщательно сравнит продукты, извлекаемые из лона земли, с продуктами наших лабораторий. В результате перед нашими глазами засияют поразительные соответствия, существующие между продуктами природы и произведениями человеческого искусства... Большим шагом в деле познания вещей является умение находить средство воспроизводить эти вещи. Природа представляет собой не что иное, как искусство в большом масштабе». Уже в 20—30-е годы XVIII в. Реомюр опубликовал ряд работ, посвященных систематическому изучению плавления многих природных минералов и горных пород и девитрификации стекол. Эти работы были направлены на решение загадки изготовления китайского фарфора. Опыты М. В. Ломоносова в середине века расшифровали влияние различных веществ на свойства и окраску стекла. В его работах содержатся предложения по получению искусственных минералов.

Намечаются три этапа развития экспериментальной петрологии, которые различаются как задачами, так и уровнем развития технических возможностей и методов эксперимента. Разумеется, невозможно точно датировать переходы между этапами, но приблизительно существенные переломы в истории относятся к рубежу XIX и XX вв. и к 40—50-м годам нашего века.

Первый этап (до начала XX в.). П. Ниггли (1946) считает основателями экспериментальной геологии и минералогии Спаланцани (1729—1799), Соссюра (1740—1799) и Д. Холла (1762—1831), которые, будучи тонкими наблюдателями природы, ставили свои вопросы, однако, не только в «поле», но также и в лаборатории и умели сочетать эксперимент с наблюдением природы.

В это время (рубеж XVIII и XIX вв.) была в разгаре дискуссия между непунистами и плутонистами, и эксперимент сыграл в этой дискуссии значительную роль. Хеттон и Соссюр, используя полевые наблюдения, показали, что плутонические породы образуются из той же магмы, что и вулканические, но при более медленном застывании без отделения летучих компонентов, которые удерживаются в магме внешним давлением. Джеймсу Холлу удалось показать, что при медленном охлаждении под давлением происходит кристаллизация стекловатых лав. В другой работе Холл показал, что давление предотвращает разложение кальцита при нагревании. Тем самым были опровергнуты доводы непунистов, которые считали, что известняк в контакте с расплавленным базальтом должен быть разложен. Достижением Холла было создание первого сосуда высокого давления (был изготовлен из железа, импортированного из России). Используя рычаг и груз, ему удалось достичь и измерить давление до 270 атм при температуре выше точки плавления серебра.

Более систематические экспериментальные исследования были начаты в 40—60-х годах XIX в. во Франции Добрэ и Сенармоном. Главным содержанием их опытов, продолженных в дальнейшем во Франции, Германии и России Г. Сен-Клер-Девилем, К. Хрущевым, К. Дельтером и многими другими, был синтез минералов. Техника экспериментальных работ того времени была на низком уровне. Очень неточными были методы измерения высоких температур, не было материалов для создания аппаратов, выдерживающих высокие температуры и давления. В то время представлялось маловероятным, что эти технические трудности будут когда-либо преодолены. Оглядываясь на первый эмбриональный этап развития экспериментальной петрологии, следует также иметь в виду и низкий уровень развития методов изучения вещества. Этот этап захватывает домикроскопический или начало микроскопического периода развития петрографии. Поэтому в то время синтез чистых минералов был методом изучения их истинного химического со-

става и законов изоморфизма. Лишь во вторую очередь синтезы имели значение как воспроизведение способа образования минералов в природе.

Синтезы большого числа минералов были осуществлены путем взаимодействия различных газов или паров (например, хлоридов и фторидов с водой или сероводородом), действия газов, паров или растворов на твердые тела с помощью возгонки, кристаллизации из расплавов. Большинство опытов проводилось при атмосферном давлении. Однако уже тогда были проведены эксперименты в ружейных стволах (лучшая сталь того времени), как в автоклавах, при давлениях до нескольких сотен атмосфер.

Были синтезированы большинство сульфидов, окислов, сульфатов, арсенатов, вольфраматов, встречающихся в природе как минералы, многие порообразующие силикаты и алюмосиликаты, в том числе гидроксил или фтор (хлор)содержащие.

Уже тогда появляется самостоятельная прикладная задача экспериментальной минералогии и петрологии — синтез кристаллов, имеющих практическое применение. В то время это были драгоценные камни рубин и бирюза. Особенно успешно осуществил синтез рубина Е. Фреми.

Вторым направлением, имевшим значительное развитие в рассматриваемый период, было изучение силикатных расплавов и минералообразования в них. Сухие силикатные расплавы ввел в круг объектов эксперимента Бертье (1823). В середине века Эбельмен впервые применил для получения из расплава силикатов такие минерализаторы, как борная кислота и щелочные карбонаты. Много занимался физико-химией расплавов и их физическими свойствами (вязкостью, электропроводностью и скоростью кристаллизации) К. Дельтер. Некоторые горные породы и минералы искусственно воспроизвели из расплавов Ф. Фуке, Мишель-Леви и И. Морозевич. Последний рассмотрел также зависимости последовательности кристаллизации минералов от состава расплава. Данные кристаллизации металлургических шлаков были обобщены Фогтом и использованы для объяснения магматической и кристаллизационной дифференциации изверженных пород. Важные результаты были получены Фогтом по влиянию на кристаллизационную способность и стеклообразованию различных окислов.

Наконец, интересные данные были получены В. Шпрингом, который изучал возможности синтеза минералов под действием одного давления (до 5—6 кбар). Ускорение реакции под давлением связано с тесным соприкосновением твердых частичек, которое облегчает диффузионные явления. Было установлено, что реакции идут, если объем образующихся соединений меньше, чем объем реагирующих веществ. Энгелем и Вилем на примере карбоната магния и Ф. Пфаффом на силикатах было показано увеличение растворимости минералов в воде при увеличении давления.

В этих исследованиях можно увидеть зародыши почти всех главных направлений и методов современной экспериментальной петрологии.

XIX в. был веком великих открытий в самых различных областях знания. Многие из них, не имея прямого отношения к экспериментальной петрографии, существенно способствовали ее развитию. В начале века Е. Миттчерлих ввел понятия полиморфизма и изоморфизма, позже Г. Чермак — представление о твердых растворах. Изобретение поляризационного микроскопа и техники прозрачных шлифов способствовало становлению петрографии. Были заложены основы современной техники высоких давлений. Наконец, огромное влияние на дальнейшее развитие экспериментальных исследований оказали новые идеи в физической химии и термодинамике и прежде всего открытие в 1876 г. Дж. Гиббсом правила фаз.

Второй этап (первая половина XX в.). Начало XX столетия ознаменовалось созданием Геофизической лаборатории в институте Карнеги в Вашингтоне. Эта первая крупная специализированная ячейка экспериментальной петрологии быстро захватила лидерство в этом разделе науки и до последних лет занимала ведущее положение. Принципиально новой была организация ее работ: планомерное и систематическое изучение петрологически важных систем, совершенствование аппаратуры и методов эксперимента. В других странах стали создаваться мелкие лаборатории при различных научных или учебных геологических учреждениях, не имеющих, как правило, достаточной производственно-экспериментальной базы. Организаторам таких ячеек, одиночкам-энтузиастам, приходилось преодолевать очень много чисто организационных и технических трудностей.

Уже в первые годы существования молодого Советского государства в Ленинграде создается ряд экспериментальных лабораторий. Тем самым были продолжены традиции русской петрографической школы, возглавляемой Ф. Ю. Левинсоном-Лессингом, всегда уделявшей пристальное внимание физико-химии природных процессов. Первой в 1921 г. была открыта Лаборатория высоких температур при Геологическом комитете. Ее организовали А. С. Гинзберг и Х. С. Никогосян. С 1934 г. в Ленинградском университете был введен специальный курс «Экспериментальная петрография», а в 1938 г. было опубликовано первое учебное пособие по этому курсу, которое написал А. С. Гинзберг. Существенный вклад в организацию экспериментальных исследований в Советском Союзе внесли Ф. В. Сыромятников, И. А. Островский и Н. И. Хитаров.

В целях практики были созданы лаборатории, связанные общими интересами с силикатной технологией и металлургией. Применение традиционных петрографических методов открыло новые возможности перед указанными отраслями промышленности, что привело к созданию (Д. С. Белянкин и его ученики) технической петрографии. О значении, которое придается

экспериментальным исследованиям в нашей стране, можно судить по регулярно проводимым совещаниям по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (первое совещание состоялось в 1934 г.).

Рассматриваемый этап характеризуется разработкой и совершенствованием аппаратов высоких температур и давлений. Появление термостойких сталей и сплавов, твердых сплавов открыло в этом отношении новые возможности. Серьезным успехом было изобретение Х. Беке аппарата с внутренним нагревом (1906), который затем был усовершенствован Ф. Смитом и Л. Адамсом, а позднее Р. Горансоном и др. Уже в начале века был изобретен самоуплотняющийся затвор. Впервые его конструкция приводится в работе Дж. Мори и С. Феннера в 1917 г. Наконец, очень важным шагом в развитии гидротермальной аппаратуры было создание аппарата с холодным затвором и независимым поддержанием и регулировкой давления (экзоклава). Конструирование таких установок в современном виде было осуществлено независимо Дж. Мори, О. Ф. Таттлом и Ф. В. Сыромятниковым в период перехода к следующему, третьему, этапу в развитии экспериментальной петрологии, хотя идея была опубликована в 1941 г. Л. Адамсом. Параллельное развитие физики высоких давлений (П. Бриджмен и др.) способствовало созданию установок с твердой компримируемой средой.

Характерная особенность этапа — борьба за чистоту и воспроизводимость эксперимента. Она выразилась в совершенствовании методов контроля за температурой и давлением, в разработке все более совершенных регуляторов температуры. Для чистоты экспериментов все больше применяются различные футеровки сосудов высоких температур и давлений, плавающие вкладыши, ампулы. Все шире используются для этой цели драгоценные металлы. Первым применил для опытов запечатанные платиновые ампулы П. Эскола в 1922 г. По сравнению с предыдущим этапом резко повысились требования к чистоте и однородности исходных веществ.

Существенный прогресс экспериментальных исследований был связан с внедрением микроскопического и рентгенофазового методов исследования вещества, обеспечивающих точную диагностику микроскопических фаз.

Главное содержание экспериментальных исследований II этапа — систематическое изучение диаграмм состояния конденсированных силикатных систем. Предполагалось, что разные системы могут служить моделями кристаллизации магм различного состава. Крупнейший экспериментатор первой половины XX столетия Н. Л. Боуэн обобщил эти результаты, предложив универсальную последовательность кристаллизации минералов из магм («реакционный принцип»). Гравитационное фракционирование выделившихся металлов и их отделение от остаточного расплава, по мысли Боуэна, — главный механизм

дифференциации магм и причина разнообразия магматических пород. Эта стройная концепция в течение долгого времени была главной основой петрогенетических построений. Хотя впоследствии оказалось, что конденсированные системы имеют весьма ограниченное непосредственное приложение к природным процессам, они явились фундаментом, на основе которого в дальнейшем изучались системы с летучими компонентами. Моделями таких систем служили в некоторых работах силикатные системы с добавкой фторидов, хлоридов металлов. Этот метод, позволяющий синтезировать галоидные аналоги гидроксилсодержащих минералов, был открыт в предыдущий период развития экспериментальной петрологии (К. Дельтер, К. Хрущев). Замечательных результатов по синтезу фторсодержащих амфиболов и биотитов, а также в моделировании реакционных взаимоотношений между минералами добился Д. П. Григорьев.

Определенные успехи в рассматриваемый период были достигнуты и в системах под давлением летучих компонентов. Пионерами вновь выступили Н. Л. Боуэн и С. Ф. Таттл, изучившие важнейшие реакции гидратации в системе $MgO-SiO_2$. Революционное значение имели опыты Р. В. Горансона (1937). В небольших по объему и скромных по форме изложения статья им было решено сразу несколько фундаментальных вопросов и основано несколько направлений экспериментальных исследований. Было показано значительное (до нескольких сотен градусов) снижение температур плавления при увеличении давления воды, что доказало реальность зарождения и существования гранитных расплавов в условиях амфиболитовой фации метаморфизма. Большая растворимость воды в расплаве показала реальность отделения гидротермальных растворов от кристаллизующейся магмы. В то же время растворимость оказалась не беспредельной. Тем самым была показана невозможность непрерывного перехода от расплава к гидротермальному раствору и существования «растворов — расплавов», которым придавалось большое значение в генезисе пегматитов.

На рубеже следующего этапа (1950 г.) была опубликована крупная работа Таттла и Н. Л. Боуэна о происхождении гранитов в свете экспериментальных данных в системе альбит — ортоклаз — кварц — вода и Х. Йодера (1952 г.) о субсолидных реакциях в системе $MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ и соответствующих метаморфических фациях. Важное методическое значение имела опубликованная в то же время работа Дж. Кеннеди, изучившего $P-V-T$ соотношения воды при повышенных температурах и давлениях. Существенное влияние на дальнейшее развитие теоретической и экспериментальной петрологии имели две небольшие работы Г. Рамберга 1951 и 1952 гг. о закономерностях распределения катионов между силикатами. В тот же период (40—50-е годы) были сформулированы главные теоретические положения Д. С. Коржинского, о значении работ которого будет сказано при характеристике следующего этапа.

Таким образом, в начале 50-х годов намечается перелом в экспериментальных исследованиях, который ознаменовал наступление зрелого этапа этого раздела науки.

Третий этап (с середины XX в. до настоящего времени). Последние 30 лет характеризуются особенно продуктивными и массовыми экспериментальными исследованиями. Если в начале периода подавляющее большинство из них было выполнено в Геофизической лаборатории института Карнеги, то впоследствии были созданы и начали успешно функционировать многочисленные лаборатории в странах Западной Европы (ФРГ, Франция, Англия), в США, Японии, Канаде, Австралии. Они организовались главным образом при высших учебных заведениях, в меньшей степени при других научно-исследовательских организациях. Существенный прогресс произошел в экспериментальных исследованиях в Советском Союзе благодаря созданию сначала крупной лаборатории в Институте геологии и геофизики АН СССР в Новосибирске, а затем первого специализированного Института экспериментальной минералогии в Черноголовке (Подмосковье). Более мелкие экспериментальные лаборатории организованы во многих научно-исследовательских учреждениях Москвы, Ленинграда, Киева, Иркутска, Свердловска и других городов. Таким образом, география исследований резко расширилась, разнообразнее и ярче стали тематика и идеи экспериментальных работ, необычайно возросли темпы исследований.

В Советском Союзе экспериментальные исследования проводятся преимущественно в институтах Академии наук. Возникли экспериментальные ячейки и в университетах. В 1953 г. на кафедре петрографии МГУ профессором С. Д. Четвериковым была создана лаборатория экспериментальной и технической петрографии. На ее базе начиная с 50-х годов читается курс технической петрографии, а с 1975 г. — и экспериментальной петрографии. Лаборатории несколько иного профиля были созданы в МГУ на кафедре геохимии (изучение солевых систем) и кристаллографии (синтез и рост кристаллов). Существует экспериментальная лаборатория при кафедре петрографии Ленинградского университета.

Совершенно новое развитие получил прикладной аспект экспериментальных исследований. Появились технические возможности искусственного создания синтетических заменителей минерального сырья: слюды, пьезокварца, алмазов, кристаллов для полупроводниковой и лазерной техники и др. В г. Александрове был создан специальный институт синтеза минерального сырья. Работы по прикладному синтезу ведутся во многих учреждениях. По существу созданы новые типы производства.

Крупным теоретиком петрологии, создавшим физико-химические модели природных систем и определившим тем самым направления экспериментальных исследований не только в Советском Союзе, но и во всем мире, является академик

Д. С. Коржинский. Им разработаны методы физико-химического анализа парагенезисов минералов, открыт особый класс открытых систем с вполне подвижными компонентами, разработана теория метасоматической зональности и кислотно-основной гидротермальной дифференциации. Д. С. Коржинский показал роль флюидов во всех эндогенных процессах земной коры, им выдвинута гипотеза магматического замещения. Все эти выдающиеся достижения оказали существенное влияние на содержание петрологических исследований, в том числе и экспериментальных.

В отношении технического оснащения экспериментальных исследований наметилась тенденция к стандартизации аппаратуры. К настоящему времени во всем мире наиболее распространенные аппараты высоких температур и давлений приобрели в главных чертах значительное сходство. В ряде стран (Швейцария, США) появились фирмы, выпускающие определенные типы аппаратов мелкими сериями. В 50—60-е годы были разработаны принципиально новые аппараты сверхвысоких давлений с твердой компримируемой средой. Коэс, а немного позже Ф. Бойд и Дж. Ингланд разработали систему цилиндр — поршень, ставшую очень популярной во многих лабораториях мира. Широкое распространение получили также различные модификации известных «наковален Бриджмена». Дальнейшее развитие конструкторских идей привело к разработке белт-аппарата и многопуансонных аппаратов. На последних почти одновременно в нескольких странах был осуществлен успешный синтез алмаза. Рекордных параметров удалось достигнуть (1,72 мегабар и 3500°C) на миниатюрных алмазных наковальнях с применением лазерного нагрева.

Начатая в предыдущий этап борьба за чистоту эксперимента была продолжена в новых направлениях. Главным в этом отношении была разработка критериев равновесия при изучении фазовых превращений. Важным шагом явилось введение Эйгстером кислородных буферов, а затем и буферов на другие компоненты. Интересен прием применения буферных растворов (Хемли) для изучения зависимости минералообразования от кислотности в калиевой алюмосиликатной системе.

Наиболее существенным методическим достижением в области обработки продуктов эксперимента в рассматриваемый этап явился рентгеноспектральный анализ с помощью электронного зонда, позволяющего анализировать вещество «в точке» (на площади до 1 мкм²). Характерны также поиски экспериментаторами других информативных методов, требующих малых количеств вещества. В зависимости от целей и возможностей применяются различные физические резонансные методы, электронная микроскопия, метод меченых атомов («радиоактивных трассеров») и др.

Главное содержание экспериментальных исследований в последние 30 лет — изучение фазовых равновесий в системах с

летучими компонентами. При этом область исследований значительно расширилась. Много принципиально новой информации принесли исследования в области высоких и сверхвысоких давлений, характерных для мантии Земли. Интенсивно изучаются условия плавления и кристаллизации магматических расплавов в присутствии летучих компонентов. Впервые начаты и проводятся систематические исследования процессов метасоматоза. Первыми успехами ознаменовалось изучение распределения компонентов между сосуществующими минералами. Поток информации, поступающей от экспериментаторов, велик — по существу все наиболее значительные достижения экспериментальной петрологии относятся к данному этапу. В последние годы наблюдается тенденция к созданию генетических моделей конкретного геологического объекта, в разработке которых на равных правах участвуют геологи, изучающие объект, и экспериментаторы, т. е. экспериментальная петрология должна развиваться вместе и как часть петрологии.

Интересно заглянуть в будущее экспериментальной петрологии. Каков будет новый этап ее развития? Конечно, всякая такая попытка экстраполяции очень субъективна. Нет никакого сомнения, что будут продолжаться, расширяться и углубляться исследования, проводимые в настоящее время. Наиболее существенными моментами такого развития «вширь» нам представляются следующие.

1. Упрощение и повышение надежности аппаратов высоких температур и давлений.

2. Дальнейшее расширение диапазона температур и давлений, создаваемых в эксперименте.

3. Разработка новых методов задания химических условий опытов (эксперименты в системах с вполне подвижными компонентами).

4. Широкое привлечение разнообразных экспрессных и точных методик изучения вещества.

5. Решение проблем инициирования химических реакций и скорости достижения равновесия в эксперименте.

6. Разработка ряда малонзученных к настоящему времени проблем, поставленных петрологией:

а) изучение равновесий с вполне подвижным поведением компонентов;

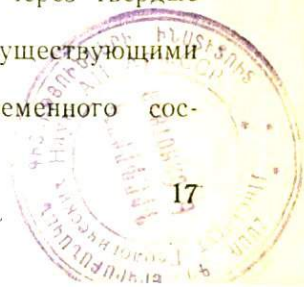
б) изучение равновесий в условиях неравного давления на жидкую и твердую фазы;

в) исследования инфльтрационного метасоматоза;

г) решение проблемы транспорта флюидов через твердые горные породы и сквозь магму;

д) распределение компонентов между сосуществующими минералами;

е) изучение равновесий с минералами переменного состава;



ж) изучение свойств газовых смесей при высоких температурах и давлении.

Этот список можно значительно расширить. Мы не упомянули, например, ряд петрологически важных систем, оказавшихся до сих пор не изученными, дальнейшее уточнение условий отдельных равновесий и др.

Несмотря на сложность и актуальность указанных проблем, авторам представляется, что новый этап должен ознаменоваться сменой акцентов и переходом к принципиально новым проблемам.

В отношении техники и методики эксперимента таким новым должно стать изучение вещества в процессе самого эксперимента. Зародыши таких исследований видны в попытках проводить различные физические измерения (электропроводность, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ, даже оптические измерения) во время опытов.

Главное содержание экспериментальных исследований нового этапа, как нам кажется, должно касаться проблем кинетики и динамики: не только что происходит, но и как, через какие промежуточные этапы. Интерес к этим вопросам растет у экспериментаторов с каждым годом, появились и специальные исследования такого рода.

Наконец, практическая направленность экспериментальных исследований: от обслуживания существующих производств (техническая петрография) эксперимент эволюционировал к созданию новых технологических схем, ведущих к синтезу заменителей минерального сырья. На следующем этапе можно ожидать создания новых полезных продуктов, не известных в природе, и создание принципиально новой технологии.

ЛИТЕРАТУРА

- Браунс Р. Химическая минералогия. — Спб., 1904, ч. V. Воспроизведение минералов, с. 229—277.
- Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. М., 1976.
- Жариков В. А. Некоторые актуальные проблемы экспериментальной минералогии. — «Зап. Всесоюз. минерал. о-ва», ч. CV, вып. 5, 1976, с. 543—561.
- Ниггли П. Магма и ее продукты. М.—Л., 1946, с. 19—47.
- Yoder H. S. Experimental mineralogy: achievements and prospects. — «Bulletin de minéralogie», vol. 103, N 1, 1980, p. 5—26.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Уроненный инструмент падает туда, где может причинить наибольший вред.
2. Любая трубка при укорачивании оказывается чересчур короткой.
3. После разборки и сборки какого-либо устройства несколько деталей оказываются лишними.
4. Количество имеющихся в наличии запасных частей обратно пропорционально потребности в них.
5. Если какая-нибудь часть машины может быть смонтирована неправильно, то всегда найдется кто-нибудь, кто так и сделает.
6. Необходимость во введении в конструкцию принципиальных изменений возрастает непрерывно по мере приближения к завершению проекта.
7. Все герметичные стыки протекают.

Законы Мерфи

Общая организация экспериментальной лаборатории

Петрология — одна из наиболее молодых экспериментальных наук. Отработанных методов и аппаратов зачастую нет, их приходится придумывать самому исследователю. Да и какая экспериментальная наука работает по стандартным методикам? Успешное выполнение экспериментальной работы требует от исследователя не только хорошей головы, но и умелых рук. Экспериментатор-петролог обязан разбираться в принципах работы аппаратов высоких температур и давлений и их отдельных узлов, а также контрольно-измерительных приборов. Он должен уметь читать технические чертежи и разбираться в простых электрических схемах, уметь проводить простейшие расчеты опытной аппаратуры. Не лишние и чисто практические навыки в слесарном и токарном деле, умении паять и т. д. В то же время главные задачи исследователя — это постановка, проведение и обработка результатов опытов, поэтому целесообразно ввести некоторое разделение труда в любом экспериментальном подразделении. Время одиночек в науке, особенно в трудоемких экспериментальных исследованиях, прошло. Оптимальной работоспособной группой представляется коллектив из 2—3 научных сотрудников, инженера по оборудованию, инженера по электронной аппаратуре, опытного механика и 1—2 лаборантов (или техников). На долю инженера по оборудованию и механика приходится работа по обслуживанию, ремонту действующих установок, их совершенствованию и разработке новых.

Отсутствие инженера может быть скомпенсировано квалификацией механика, но при этом дополнительная нагрузка должна лечь на одного из научных сотрудников. Группа может не иметь и своего инженера-электронщика при условии, что в организации есть достаточно сильная служба КИП (контрольно-измерительных приборов). При этом один из научных сотрудников должен разбираться в электронике. От лаборантов требуется грамотность в элементарных химических работах: приготовлении стехиометрических смесей, растворов и др. Надо обучить лаборанта некоторым приемам петрографической работы, например иммерсионным определениям, а также первичной обработке дифрактограмм. Кроме того, в лаборатории всегда много различной технической, организаторской и оформительской работы, которой достаточно, чтобы загрузить двух и более лаборантов.

В настоящей главе даются принципиальные сведения о методах создания, регулирования и измерения температуры и давления. Эти сведения, предназначенные студентам-геологам, часто упрощены и схематичны. Более подробную характеристику приборов и аппаратов, применяемых в экспериментальной петрологии, желающие могут найти в специальной литературе. В то же время трудно предсказать, что именно потребуется читателю в его экспериментальной работе. Важно понять, что при такой общей подготовке геолог-экспериментатор может разобраться и научиться работать на любой установке за несколько дней. А теперь попробуем пофантазировать и «создать» идеальную экспериментальную лабораторию. Всякая самостоятельная лаборатория должна иметь следующие секции:

- 1) аппаратов высоких P — T параметров,
- 2) мехобработки металлов,
- 3) контрольно-измерительных приборов,
- 4) физико-химического анализа.

Таким образом, главная особенность лаборатории — сочетание громоздких массивных металлических установок и аппаратов, стеклянных аналитических приборов, металлообрабатывающих станков и точных измерительных приборов, часто мешающих работе друг друга.

Аппараты высоких давлений целесообразно располагать в бронированных кабинках в отдельном одноэтажном корпусе, с массивным фундаментом, легкими перекрытиями и возможно большей площадью остекления. Здания в некоторых случаях необходимо окружить специальными защитными стенками из бетона. Рядом расположим мехмастерскую с токарными, фрезерными, сверлильными и шлифовальными станками, слесарными верстаками и с печами для термообработки. Схема здания такая же, как и для экспериментальных установок; можно уменьшить площадь остекления стен и не нужны волноотбойные стенки. Третий корпус — для самих экспериментаторов, секций КИП и ФХА. Построим его двухэтажным. На первом этаже —

точные приборы: микрозонд, ИК и масс-спектрометры, газхроматографы, рентгеновские установки, ЭВМ. На втором этаже — комнаты научных сотрудников, секция КИП, комната для «мокрой» химии. В этом корпусе важно предусмотреть достаточно мощную установку кондиционирования воздуха. Все корпуса соединяются крытыми переходами. Весь комплекс зданий нужно располагать в месте, удаленном от жилых и производственных объектов (во избежание электромагнитных помех).

Более реально создание небольшой экспериментальной лаборатории при научно-исследовательском или учебном институте, которая не может рассчитывать на значительный штат сотрудников и большое помещение. Для нормальной работы лаборатории необходимо наличие в институте экспериментальных мастерских с достаточным парком токарно-винторезных, сверлильных, фрезерных станков и своей термической ячейкой, службы ремонта и обслуживания контрольно-измерительных приборов и отдела материально-технического снабжения. Лаборатория должна иметь возможность пользоваться услугами этих служб определенное число часов в месяц. При этом в самой лаборатории для непосредственного обслуживания опытов необходимы верстак со слесарным инструментом, небольшие (но повышенной точности) токарно-винторезный и сверлильный станки. Второе условие — наличие в институте централизованной лаборатории физико-химического анализа. Появление экспериментальной лаборатории неизбежно выдвинет новые требования к ее работе, прежде всего в отношении количества анализируемого вещества, а возможно, и в развитии ряда новых методов. Самой экспериментальной лаборатории необходимы лабораторный стол, небольшой вытяжной шкаф, аналитические и торсионные весы, химическая посуда, центрифуга и рН-метр. Соблюдение указанных условий дает возможность разместить лабораторию в двух-трех комнатах. В одной из них за специальными ограждениями из стальных или броневых листов устанавливается аппаратура высоких давлений¹. В этой же комнате следует поместить металлорежущие станки и слесарный инструмент. Другую комнату, оборудованную как маленькая химическая лаборатория, следует отвести для подготовки и разгрузки опытов. В нее можно вынести электронные приборы, сгруппировав их в виде пульта. Наконец, в третьей комнате размещаются рабочие места сотрудников.

Рассмотрим более подробно основные принципы работы, устройства узлов аппаратов высоких параметров и наиболее распространенные типы аппаратов.

¹ Желательно, чтобы экспериментальные установки находились на самом верхнем этаже (в этом случае нужны достаточно мощные перекрытия между этажами и жесткий фундамент).

Создание температуры, печи

В современных лабораториях преимущественно используются электронагревательные приборы, что связано с их эксплуатационными преимуществами: сила электрического тока (или его напряжение) — наиболее легко регулируемый объект; потоком газа или жидкости управлять гораздо сложнее¹. Наиболее простыми в управлении и обслуживании являются печи

сопротивления. Токпроводящая обмотка (собственно нагреватель) размещается на тугоплавком изоляторе (шамот, алунд, фарфор и т. д.). Материал нагревателя может

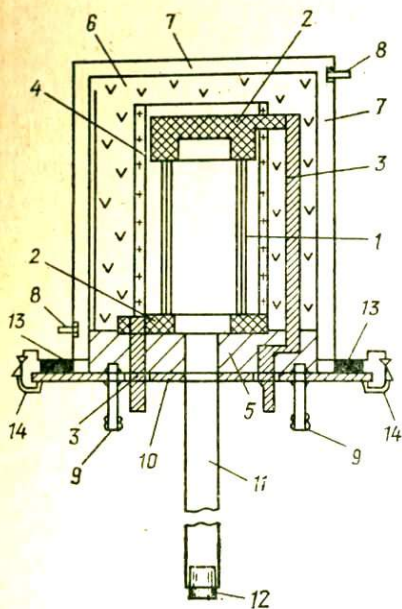


Рис. 2. Низковольтная печь для работы в атмосфере инертного газа до 2000°C:

1 — нагреватель (графитовый цилиндр), 2 — токосъемники (графит), 3 — изолированные токовводы, 4 — алундовая труба, 5 — теплоизолирующая прокладка (магнетитовый кирпич), 6 — теплоизоляция (порошок ZrO_2), 7 — водохлаждаемый кожух, 8 — штуцеры для воды, 9 — штуцеры для входа и выхода аргона, 10 — опорная плита, 11 — стальная труба, закрываемая пробкой, 12 — резиновая пробка с окном из стекла для измерения температуры оптическим пирометром, 13 — герметизирующая прокладка, 14 — запорные замки

быть самым разным: графит, Mo, W, Pt, Fe; сплавы Ni—Cr, соединения SiC и MoSi₂. Выбор материала нагревателя зависит от температуры, при которой должна работать печь, времени опыта, материала и состава газа. Так до 1100—1200° на воздухе можно применять сплавы Ni—Cr, до 1400—1500 — Pt, до 1600° — SiC². Некоторые свойства этих материалов приведены в табл. II—1 приложения. Для температур до 2000° хорошо работают графит, Mo, W, но их не так-то просто использовать как нагреватели (на воздухе они интенсивно окисляются). Чтобы эти материалы не сгорели, необходимо помещать

¹ Следует отметить, что преимущество в легкости регулирования относится именно к небольшим лабораторным печам. Большими (заводскими) массивными печами управлять легче из-за их большей инерционности. Здесь главную роль приобретают экономические соображения — в заводских печах часто применяют относительно дешевый нагрев природным газом. Для выращивания искусственных рубинов также используют газовый нагрев (водород+кислород).

² При соответствующей теплоизоляции (ZrO_2 , HfO_2).

их в инертную или восстановительную атмосферу: N_2 , Ar, H_2 , CO (рис. 2). Подбор состава атмосферы и материала нагревателя надо производить, помня о реакциях взаимодействия с газами при высоких температурах. Так, при $1800 \div 2000^\circ C$ графит начинает реагировать с водородом с образованием метана, ацетилена и других углеводородов. Молибденовый нагреватель при $1500 \div 2000^\circ$ реагирует с азотом, образуя нитриды молибдена, в атмосфере CO происходит науглероживание молибдена. В атмосфере инертного газа (аргона, неона) таких явлений не наблюдается, но газ надо предварительно очищать от вредных примесей, главным образом от кислорода и воды.

Для плавления высокочистых соединений и металлов применяют вакуумные печи. Материалом для их нагревателя может быть молибден, вольфрам, графит. Следует помнить о том, что в вакууме возрастает летучесть соединений: силикатов, алюмосиликатов. Окислы становятся заметно летучими при $1800^\circ C$. Выше $2000^\circ C$ начинает испаряться и материал нагревателя. Следует помнить, что в лучшем вакууме ($10^{-7} - 10^{-8}$ мм рт. ст.) $\lg f_{O_2} = -8$, т. е. условия достаточно окислительные, может происходить, например, окисление железа $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Создание такого вакуума довольно сложно: нужно использовать диффузионные вакуумные насосы, специальные высоковакуумные уплотнения и т. д. При температуре около $2200^\circ C$ нагреватели из молибдена и вольфрама в вакууме начинают активно взаимодействовать с керамикой и металлами. Кроме того, при использовании вакуума конструкция печей усложняется, и обслуживание их занимает все больше времени. Выше 2000° затруднен выбор материала арматуры печи — вместо легко доступного алунда (выдерживает температуру до 2000°) приходится использовать более экзотические материалы, например керамику из двуокиси циркония ZrO_2 до $2300^\circ C$ и даже двуокись тория ThO_2 до $2500^\circ C$ (характеристики огнеупоров см. в табл. II—2 приложения). Следует отметить, что каждому типу печи соответствуют свои критические параметры: температура — время работы — состав газовой среды. Поэтому выбор того или иного типа печи зависит от конкретных условий эксперимента¹. Рабочие параметры лабораторных печей приведены в табл. II—3 приложения. Печи сопротивления выгодно использовать при t° до 1700° и с таким нагревателем, для которого не надо создавать «особые условия» — вакуум, восстановительную атмосферу и т. д.²

Мощность электропечи сопротивления рассчитывают по формуле Джоуля — Ленца

$$W = I^2 R, \quad (II-1)$$

¹ По конструированию высокотемпературных печей и изменениям при высоких температурах см. книгу В. Д. Кинджери (1963).

² В книге В. Д. Кинджери приводится конструкция печи сопротивления с нагревателем из двуокиси циркония, который может работать на воздухе до температуры 2000° .

где W — мощность (Вт), I — сила тока (А); R — сопротивление (Ом): $R = \frac{\rho}{S}l$, где ρ — удельное сопротивление данного материала, Ом·мм², l — длина нагревателя, м; S — площадь поперечного сечения нагревателя (мм²)¹.

Допустим, необходимая температура 1500°C. Какова мощность нагревателя данной печи? На этот вопрос никакие расчеты точно ответить не могут. Работа печи в течение длительного времени — это процесс стационарный: одновременно с поступлением тепла от нагревателя происходят потери тепла в окружающую среду. А вот теплопотери зависят от теплоизоляции — теорети-

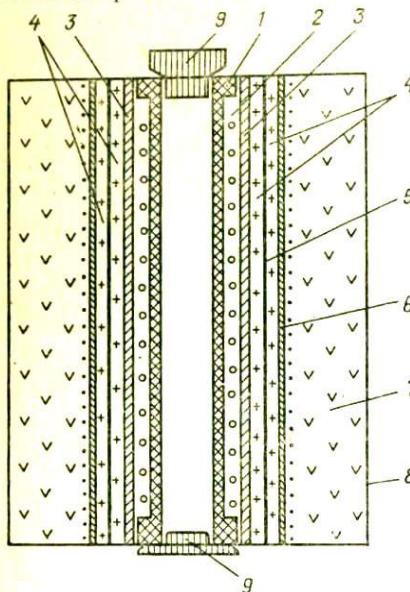


Рис. 3. Печь электросопротивления с двумя коаксиальными нагревательными обмотками и тепловыми экранами для температур 1400—1500°C: 1 — магнетитовая труба, 2 — платиновый нагреватель, 3 — алуидовая труба, 4 — теплоизоляция (ZrO_2), 5 — тепловой экран (нержавеющая сталь), 6 — алуидовая труба с нихромовой обмоткой, 7 — теплоизолирующая засыпка (асбест), 8 — кожух печи, 9 — теплоизолирующие пробки (шамот, магнетит)

чески чем лучше теплоизоляция, тем меньшая мощность нужна для нагрева печи до данной температуры. Поэтому, как правило, мощность определяют лишь приблизительно для определенного объекта нагрева². Для создания хорошей теплоизоляции применяют различные технические ухищрения — тепловые экраны, дополнительные нагреватели³. Схема такой сложной

¹ В табл. II-4 приложения приведены максимальные токи, которые выдерживает нихромовая обмотка электropечи при заданной температуре, а в табл. II-5 — предельная нагрузка платиновой обмотки.

² Для расчета мощности печи цилиндрического типа (для автоклавов, реакторов установок высокого давления экзоклавногo типа) можно предложить следующую эмпирическую формулу

$$W = k \frac{tS}{m}, \quad (\text{II-2})$$

где W — мощность печи (Вт); t — рабочая температура (°C), S — сечение (диаметр) рабочей зоны печи (см); m — толщина теплоизоляции (см); k — коэффициент пропорциональности. Для отношения длины печи к диаметру рабочей зоны $8 \div 10$ $k = 2,8$.

³ В установках высокого давления с внутренним нагревателем (газовых бомбах) теплоизоляция ухудшается из-за наличия хорошего теплопроводника — аргона (или азота), находящегося под высоким давлением. В этом случае теплопроводность определяется в основном конвекцией.

теплозащиты показана на рис. 3. В качестве теплоизоляции используются асбест, каолиновая вата (до 1000°C), шамот, кремнезем (до 1400°C). Для более высоких температур — окислы металлов ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 (в качестве засыпки тепловых экранов). Выше $1400\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ необходимо учитывать не только теплоизоляционные свойства этих окислов, но и их реакционную способность и летучесть. Иначе исследователь на определенном этапе работы рискует получить внутри печи металлокерамический сросток. Разборку печи на этом этапе придется проводить при помощи молотка и зубила. Именно поэтому при температурах более 2000°C стараются изолировать нагреватель от контактов с какими-либо материалами (кроме электровводов), а в качестве термоизоляции используют тепловые экраны из молибдена и вольфрама. Большие трудности вызывают также контакты нагревателей с тоководами (даже при температурах порядка 1500°C), во-первых, из-за высокой реакционной способности материалов и, во-вторых, из-за необходимости решать проблему охлаждения токовводов.

Свойства теплоизолирующих материалов приводятся в табл. II—6 приложения, рецепты огнеупорных замазок — в табл. II—7 приложения.

Разные задачи экспериментальной работы требуют своих форм теплового поля внутри печи: рост кристаллов, зонная плавка — градиента температуры; опыты по изучению растворимости, химических равновесий — безградиентной зоны. В первом случае используют печь с двумя, а то и с тремя отдельно регу-

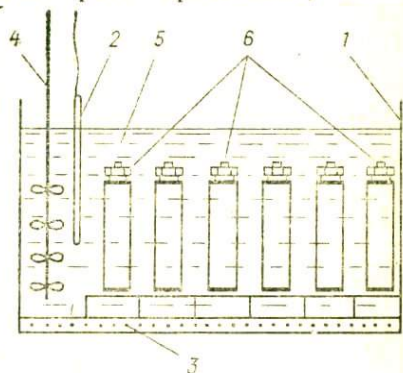


Рис. 4. Термостат для автоклавов: 1 — герметичный кожух, 2 — термодатчик, 3 — нагревательная спираль, 4 — мешалка, 5 — масло, 6 — автоклавы

лирующимися нагревателями. Во втором — в печь часто помещаются массивные металлические блоки для выравнивания теплового поля. Часто применяют термостаты, заполненные в зависимости от температуры водой, маслом, расплавами солей, в которые погружают реакторы (автоклавы). Конструкция такого термостата показана на рис. 4. Используя в качестве наполнителя термостата расплавы солей (часто KNO_3), можно поддерживать температуру до 600°C .

Кроме простых и надежных (до $\sim 1700^{\circ}\text{C}$) печей сопротивления для особенно высоких температур применяют печи дуговые, индукционные (ВЧ и СВЧ), а также установки радиационного нагрева.

В дуговой печи нагрев (до очень высоких температур — больше 3000°C) осуществляется электрической дугой, возникающей между угольными электродами. Схема такой печи приведена на рис. 5. С помощью дуговых печей французский химик

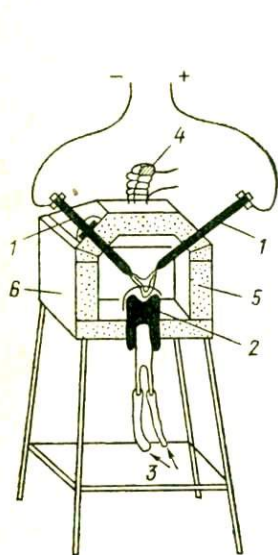


Рис. 5. Электродуговая печь:

1 — передвижные графитовые электроды, 2 — графитовый тигель с водяным охлаждением, 3 — вход и выход воды, 4 — подковообразный магнит для направления дуги в тигель, 5 — теплоизоляция (магнезит), 6 — кожух печи

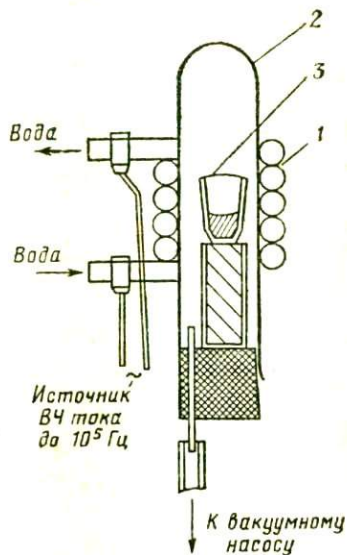


Рис. 6. Высокочастотная (ВЧ) печь:

1 — водоохлаждаемый излучатель (медная трубка), 2 — кварцевая пробирка, 3 — проводящий тигель (графит, молибден, вольфрам) с навеской

Г. Муассан открыл и изучил свойства нового класса очень тугоплавких химических соединений — карбидов. К сожалению, трудность работы (нестабильность дуги, сложный выбор материала рабочей камеры) с дуговыми печами органичивает возможность их применения.

Очень удобны и фактически независимы от свойств теплоизоляции вакуумные печи ВЧ и СВЧ нагрева. Устройство такой печи показано на рис. 6. Эти печи обладают рядом преимуществ по сравнению с печами сопротивления: идеальная теплоизоляция — вакуум — самый плохой проводник тепла — теплотери только за счет лучистой энергии, малая инерционность — практически мгновенный разогрев до нужной температуры; кроме того, в ВЧ и СВЧ печах греется только то, что нужно — тигель с изучаемым веществом. Ведь нагрев в индукционных печах осуществляется за счет переменных токов, возбуждаемых в нагреваемом объекте. Это очень удобно, так как тигли, как правило, сделаны из проводящего материала — графита, Pt, Mo,

W — и нагреваться будет только сам тигель и расплав в нем, а стенки вакуумной камеры, обычно выполненные из диэлектрика, греться не будут. К сожалению, довольно трудно создать высокочастотное электромагнитное поле (ВЧ $\sim 5 \div 10 \cdot 10^4$ Гц, СВЧ $\sim n \cdot 10^6$ Гц) необходимой мощности. Для ВЧ нагрева применяют генераторные лампы, охлаждаемые водой (как на мощных радиостанциях), а для СВЧ — магнетроны (это уже почти радиолокационная установка). Конструкция дорогая и сложная.

Весьма перспективны установки радиационного (за счет лучистой энергии)

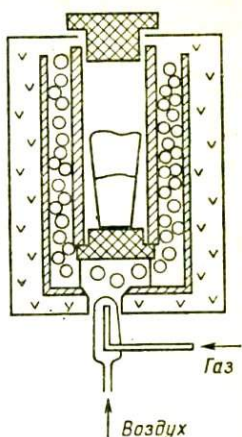


Рис. 7. Газовая камильная печь (до 1700°C). Пламя горелки обтекает гранулы из керамики Al_2O_3 , на которых происходит полное сгорание газа

гнии) нагрева. Самое простое — гелиоустановки, в которых нагрев объекта достигается за счет сфокусированных солнечных лучей $t^\circ \sim 2000^\circ C$, а также лабораторный эквивалент — установка «Уран» (установка радиационного нагрева), в которой роль солнца выполняет мощная ксеноновая лампа. В последнее время стал очень популярным (и не только у физиков-термоядерщиков) нагрев объекта с помощью лазера. Так, твердофазные установки с алмазными наковальнями, достигшие рекордных параметров стационарного давления (>1 мбар), обогреваются лучом лазера (по другому их греть нельзя: алмаз — диэлектрик и электронагреватели в камеру, да еще такую миниатюрную (0,1 см³), не введешь!)¹.

Для ряда экспериментальных задач, а также для экспериментаторов, работающих с горючими газами, очень удобны газовые печи. Печь на смеси природный газ — воздух может работать до температур 1600°C, а на смеси водород — кислород — до 2500°C. Водородно-кислородные печи применяются в установках Вернейля для выращивания монокристаллов корунда, рутила и других очень тугоплавких и сверхчистых соединений. Схемы газовых лабораторных печей показаны на рис. 7. Итак, рекордсмены по температуре — дуговые, СВЧ, лазерные и радиационные печи. К сожалению, в смысле удобств они весьма далеки от совершенства.

¹ Подобные печи (СВЧ, дуговые, лазерного нагрева) применяются сравнительно редко — при работах с высокочистыми веществами, с тугоплавкими оксидами, карбидами. Они довольно сложны в эксплуатации и дорого стоят, но, возможно, в будущем подобная техника появится и в лабораториях петрологов-экспериментаторов.

Самая простая в эксплуатации — газовая печь (недаром их так широко применяют в промышленном производстве — установки Вернейля, мартеновские печи, печи стекольных заводов...), однако на ней невозможна регулировка f_{O_2} . Самой идеальной, наверно, будет печь с молибденовым нагревателем, работающая в среде инертного аргона, причем в конструкции печи надо предусмотреть возможность применения кислородных буферов.

Измерение температуры

Создание высокой температуры — еще не самое трудное дело, важно ее точно измерять и уметь регулировать. Но любое измерение какого-либо параметра (T , P , э. д. с.) всегда основано на взаимодействии прибора и объекта. Так, опуская термометр в стакан воды, мы меряем уже не исходную температуру воды, а конечную, которая установилась в результате теплообмена между водой и термометром. Идеальный термодатчик — это такой, который почти или совсем не взаимодействует с объектом.

1. Жидкостные термометры можно использовать, если масса объекта измерения гораздо больше массы термометра. По простоте и надежности жидкостные термометры не имеют себе равных. Рабочий интервал температур для ртутных — до 500°C , для галлиевых — до 1200°C . Наиболее удобны в качестве рабочей жидкости те вещества, которые имеют большой интервал между температурой плавления и кипения. Так, для ртути $t^{\circ}_{\text{пл}} = -38,9^{\circ}$; $t^{\circ}_{\text{кип}} = 357,25^{\circ}$; $\Delta t^{\circ} = 396,15^{\circ}$; галлия $t^{\circ}_{\text{пл}} = 29,7^{\circ}$; $t^{\circ}_{\text{кип}} = 1600^{\circ}$; $\Delta t^{\circ} = 1570,3^{\circ}$. Ртутные термометры, работающие при $t^{\circ} > 350^{\circ}\text{C}$, заполняются инертным газом под давлением, что повышает $t^{\circ}_{\text{кип}}$ ртути¹. Однако при этом трудно регистрировать, записывать показания термометра автоматически, передавать показания на значительные (> 1 м) расстояния. Поэтому, как правило, в установках высокого давления используются термодатчики, преобразующие теплоту в электрический сигнал (термопары, пирометры) или меняющие электропроводность при изменении температуры (терморезисторы).

Значительно больше, чем обычные измерительные, распространены контактные термометры, применяемые в простейших схемах автоматической регулировки температуры (например, в термостатах холодных сплавов термопар). Схема контактного термометра приведена на рис. 8. В цепи контактных термометров при 3—4 включениях в минуту допускается максимальный ток, равный:

при 6 В переменного тока	1 А;
при 12 В	—»— 0,5 А;
при 24 В	—»— 0,15 А.

¹ Давление азота в ртутном термометре для измерений до 500° достигает 20 бар.

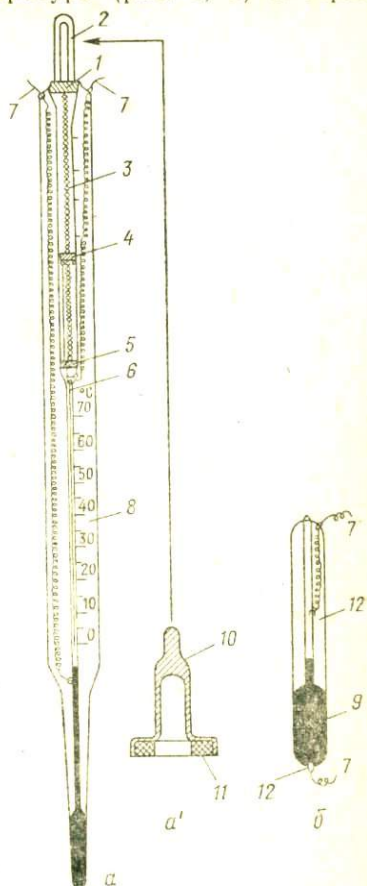
Контактные термометры бывают двух типов: рассчитанные на срабатывание при одной температуре (рис. 8, б) и термометры, обеспечивающие замыкание контактов в любом месте его шкалы (рис. 8, а).

2. Термодатчики сопротивления (терморезисторы). Как правило, это тонкие проволоочки из сплавов или чистых металлов, зависимость сопротивления которых от температуры известна. Широко распространены терморезисторы из Pt (рабочая t° от -263 до 1064°) и Cu ($t^\circ = -50 \div 180^\circ$). Температурный коэффициент сопротивления для платины:

$$\alpha = \frac{R_{1000^\circ} - R_{0^\circ}}{1000R_{0^\circ}} = 0,0039 \text{ град}^{-1}. \quad (\text{II-3})$$

Применение платиновых терморезисторов обычно ограниче-

Рис. 8. Контактные термометры: а — регулируемый, б — постоянный; а' — магнит, стрелкой показано место, куда он надевается; 1 — втулка, 2 — сердечник, 3 — винт, 4 — гайка с закрепленным на ней подвижным контактом, 5 — опорный вкладыш, 6 — подвижной контакт, 7 — выводы контактов, 8 — шкала, 9 — ртуть, 10 — пластмассовый кожух, 11 — магнитный сердечник, 12 — неподвижный контакт



но температурой 700° . Это связано с тем, что сопротивление платиновой проволоки в интервале $100 \div 700^\circ$ зависит от температуры линейно, при более высоких температурах зависимость становится нелинейной¹.

Проволока терморезистора должна быть намотана на жесткий каркас из диэлектрика, исключающий механические воздействия. Измерение сопротивления производится высокоточным мостом сопротивления (рис. 9). Точность измерения температуры до $0,1^\circ$.

3. Наиболее близки к идеальному термометру (по габаритам, надежности, простоте) **термопары**. Устройство термопары

¹ В то же время, по данным В. Д. Кинджери (1963), платиновые термометры сопротивления обеспечивают точность $0,01^\circ$ при температурах выше 1000° .

очень простое: две проволоки из разных материалов и вольтметр. Датчик термопары — спай двух проволок — очень мал (\varnothing 1—2 мм), имеет малую теплоемкость, практически не

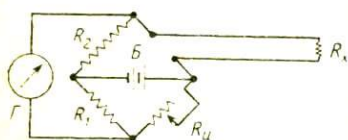


Рис. 9. Мостовая схема (мост Уитстона) для точного измерения электросопротивления. Плечи моста R_1 и R_2 подбираются так, чтобы при 0°C (с учетом сопротивления терморезистора R_x) ток через гальванометр Γ не шел. С повышением температуры меняется сопротивление R_x , мост разбалансируется и в цепи гальванометра появляется ток. Реостатом $R_{\text{н}}$ добиваются компенсации тока. Шкала $R_{\text{н}}$ может быть отградуирована в градусах

влияющую на t° объекта измерения. Термопары не имеют себе равных (среди датчиков, вступающих в контакт с объектом) по диапазону измеряемых температур (от 4 до 3000°K). Сигнал, возникающий на термопаре, может быть легко измерен. Чувствительность некоторых термопар достигает $0,001^\circ$.

Действие термопар основано на термоэлектрических эффектах. В замкнутой цепи, состоящей из двух проводников и имеющей различные температуры спаев, возникает электрический ток. Его направление меняется на обратное, если соотношению температур противоположное (эффект Зеебека). Обратный эффект (Пельтье)¹: если через такую замкнутую цепь пропускать ток, один спай будет нагреваться, а другой — охлаждаться. Возникающая разность потенциалов (термоэ.д.с.) зависит от температуры спаев и не зависит от распределения температур по длине проводника. Это правило, получившее название закона промежуточных температур или закона Магнуса, формулируется также следующим образом. Термоэ.д.с. термопары АВ с температурами T_3 и T_1 является алгебраической суммой двух термоэ.д.с. этой же термопары (с температурами спаев T_3 и T_2 , T_2 и T_1):

$$E_{AB}(T_3T_2) + E_{AB}(T_2T_1) = E_{AB}(T_3T_1). \quad (\text{II—4})$$

Закон промежуточных температур позволяет не заботиться о термостатировании термопары по всей ее длине, он используется для градуировки термопар и для определения поправок на температуру холодного спая.

Другой закон — промежуточных металлов — позволяет использовать удлинительные концы к термопарам и присоединять термопару к приборам с другими проводниками.

Если цепь состоит из трех проводников ABC, то термоэ.д.с. термопары AC со спаями при температурах T_2 и T_1 равняется

¹ Эффект Пельтье применяют в нуль-термостатах для охлаждения и постоянного поддержания температуры 0° .

алгебраической сумме термоэ.д.с. термопар AB и BC , спаи которых находятся при тех же температурах T_2 и T_1 :

$$E_{AB}(T_2T_1) + E_{BC}(T_2T_1) = E_{AC}(T_2T_1). \quad (\text{II—5})$$

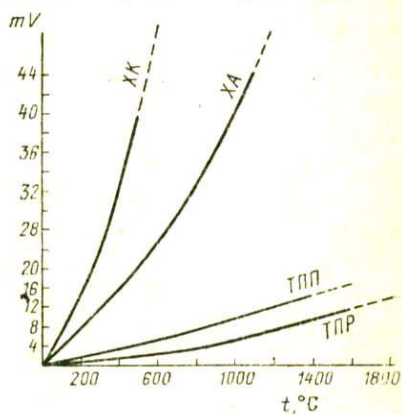
На основе приведенных законов выводится фундаментальный термоэлектрический закон; термоэ.д.с. в цепи, состоящей из нескольких различных однородных проводников, определяется исключительно температурой спаев и не зависит от числа проводников и распределения температур в цепи.

В настоящее время в качестве термопар используется 15—20 комбинаций различных металлов и сплавов, однако широкое распространение получило очень ограниченное их число¹. Основными требованиями при выборе термопар являются диапазон температур, в которых они стабильно работают, чувствительность (коэффициент термоэ.д.с., α), изменение чувствительности с температурой (рис. 10), погрешность, стабильность и воспроизводимость результатов, стоимость и, наконец, устойчивость к различным химическим и механическим воздействиям.

В практике экспериментальной петрографии наиболее распространены хромель — алюмелевая, платинородий — платиновая и вольфрам — вольфраморениевая термопары. В обозначениях термопар принято первым называть проводник, являющийся при обычном рабочем распределении температур положительным полюсом.

Рис. 10. Зависимость термоэ.д.с. от температуры для термопар хромель—копель (ХК), хромель—алюмель (ХА), платина+6% родия—платина (ТПП), платина+30% родия—платина (ТПР). Холодные спаи термопар при 0°C.

Сплошная линия — основной рабочий интервал (хорошая точность, воспроизводимость), пунктир — предельные условия работы термопар (резко снижается точность, термопара может находиться в рабочей зоне печи короткое время)



Хромель — алюмелевая термопара (ХА). Хромель и алюмель — сплавы на основе никеля. Между собой их легко различить с помощью постоянного магнита: магнитным является только алюмель. Рабочий диапазон термопары 70°K — 1100°C. Ее чувствительность (коэффициент термоэ.д.с.) составляет 40 мкВ/град. Стабильность и воспроизводимость оцениваются как хорошие до 500°C и удовлетворительные до

¹ Термоэ.д.с. термопар хромель — алюмель, хромель — копель, платинородий — платина приведены в табл. II—8, 9, 10 и показаны на рис. 10, важнейшие характеристики самых распространенных термопар — в табл. II—11 приложения.

1100°C. Погрешность измерения — 0,1° до 300°C и 1° — при более высоких температурах. Достоинства хромель — алюмелевой термопары — широкий интервал температур, почти постоянный коэффициент α выше 0°C, низкая теплопроводность, низкая стоимость. К недостаткам следует отнести чувствительность к деформациям, окисление выше 1000°C¹, ее нельзя применять в углеродных средах (науглероживание), при высоких температурах она становится хрупкой.

Платинородий — платиновая термопара (ПП) изготавливается из чисто платиновой проволоки и сплава платины с 6% родия². Последняя проволока несколько более жесткая, чем платиновая, что позволяет их различать. Рабочий интервал температур 0—1600°C. Чувствительность (α) увеличивается от 5 при 0°C до 10—12 мкВ/град при 500—1700°C. Обладает отличной стабильностью и воспроизводимостью до 1400°C и хорошей — до 1600°C. Погрешность измерений — 0,3° до 1100°C и 1° до 1500°C. Эта термопара наиболее точная из всех выше 300°C. Кроме того, ее достоинства — широкий диапазон измеряемых температур и стабильность. На этой термопаре основана международная температурная шкала в диапазоне 660—1063°C. Однако для нее опасны пары металлов, особенно железа, которые выше 1000°C образуют твердые растворы с платиной. Кроме паров железа, платина при температурах выше 1200°C реагирует с углеродом, кремнием, фосфором, серой, мышьяком.

Вольфрам — вольфраморениевая термопара рекомендуется для температур до 2600°C. Коэффициент термоэ.д.с. возрастает от 6 мкВ/град при 0°C до 16 при 1200°C, а затем снова снижается до 6 мкВ/град при 2000°C. Вольфрамовая и вольфраморениевая проволоки обычно неоднородны, в связи с чем каждую термопару рекомендуется градуировать отдельно, после чего стабильность и воспроизводимость становятся от допустимых до хороших. Реперные температуры для градуировки термопар приведены в табл. II—12 приложения. Точность измерения температуры до 2000°C менее 10°, при более высоких температурах — 20—40°. С этой термопарой нельзя работать в окислительных и углеродистых (СО) средах. Кроме того, вольфрам быстро становится хрупким даже при умеренно высоких температурах.

Термопара хромель — копель (ХК) характеризуется максимальными значениями термоэ.д.с., т. е. обеспечивает очень хорошую точность измерений. К сожалению, эта термопара используется в длительных опытах только до 600°C. Кратковременные замеры можно проводить до 800°C, выше 600°C копель окисляется.

Не рассматривая особенности других термопар (см.

¹ Термопарой ХА можно проводить короткие замеры до 1300°C.

² Применяются и другие сплавы: с 10, 20 и 40% родия.

табл. II—10 приложения), ограничимся некоторыми общими рекомендациями.

До 1000°C удобны термопары из неблагородных металлов. В интервале 1000—1650°C используются главным образом различные платинородиевые термопары. Поскольку во многих из них обе проволоки платинородиевые, то часто пользуются для их обозначения дробью, числа в которой обозначают процентное содержание родия в сплаве. Например, рассмотренная выше термопара получает обозначение 6/0. При более высоких температурах используют термопары из тугоплавких металлов — вольфрама, рения, молибдена. Сложность применения последних связана с тем, что эти металлы на воздухе легко окисляются¹.

Распространенные типы термопар выпускает промышленность. Их можно изготовить и самостоятельно в лаборатории. Одним из важных элементов термопары является спай. Холод-

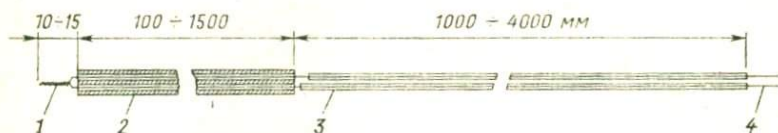


Рис. 11. Термопара, подготовленная к сварке

ные спаи термопар можно делать любым способом, обеспечивающим надежный электрический контакт: пайкой, зажимом, скручиванием. Рабочие «горячие» спаи делают исключительно дуговой сваркой. Дадим некоторые рекомендации по сварке термопар. Термопарные проволоки (хромель и алюмель или платина и платинородий) аккуратно проталкиваются в хлорвиниловую трубку (кембрик). Для того чтобы термопарная проволока не застревала, ее предварительно надо вытянуть при помощи плоскогубцев, закрепив один конец. Вытягивать не более чем на 5—10 мм при общей длине проводов 2—3 м (иначе проволока порвется). Вставлять проволоку в хлорвиниловую трубку (если длина >1000 мм) лучше вдвоем — один растягивает хлорвиниловую трубку, другой проталкивает проволоку (следить за концами проволоки, чтобы не было заусенцев). Хлорвиниловый чехол должен быть короче проволоки. «Горячий конец» термопары вставляется в керамические (фарфор, алунд — соответственно рабочей t°) 2-канальные трубки (солонка, бусы; \varnothing 2—3—6 мм). Оптимальная длина одной бусины 20 мм (следить, чтобы срезы бус были ровные — керамику можно обрабатывать на наждаке, рис. 11).

¹ Следует отметить, что при температурах выше 1400°C алундовая термопарная керамика становится проводником, что искажает термоэ.д.с. Поэтому при высоких температурах необходимо разделять проволоки термопар.

Конец термопары необходимо зачистить и плотно скрутить плоскогубцами. Термопара готова к сварке. При помощи зажима «крокодил» свободные, нескрученные концы термопары присоединить к одному из полюсов сварочного аппарата¹ (рис. 12). Легче всего и приятнее сваривать Pt и Pt—Rh — они не окисляются при температуре дуги, шарик (спай) получается ровный и блестящий. При сварке же хромель-алюмелевой термопары шарик-спай получается хрупкий, изъеденный дырками, ненадежный, покрытый коркой окисла. Еще труднее сваривать W—Re термопару. А ведь зачастую от надежности термопары зависит не только достоверность результатов опытов, но и

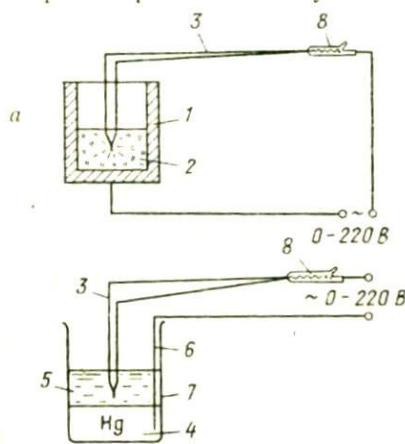


Рис. 12. Приспособления для сварки термопар:

а — в угольном (графитовом) порошке; 1 — стакан из меди, латуни, стали, 2 — графитовый порошок (угольная крошка), 3 — термопарный провод, 6 — в ртути без контакта с воздухом, 4 — ртуть в стеклянном стакане, 5 — трансформаторное масло, 6 — графитовый электрод, 7 — стакан, 8 — зажим «крокодил»

сохранность всей экспериментальной установки (перегрев → резкое повышение t° → взрыв). Поэтому для сварки любых окисляющихся при t° дуги термопар можно порекомендовать простейшие приспособления (см. рис. 12), позволяющие проводить сварку в атмосфере CO—CO₂ или вообще без доступа воздуха. При сварке к термопарным проволокам присоединяется плюсовой зажим выпрямителя, а к графитовому электроду — минусовый. Хромель, алюмель, копель, константан хорошо свариваются под слоем буры и кварцевого песка. Для этого сначала на скрутку термопары наносится и проплавляется в пламени газовой горелки бура, потом сверху посыпают кварцевый песок. После этого проводят сварку электрической дугой. Под шлаком из буры и кварцевого песка термопары хорошо свариваются. Остатки шлака необходимо удалить. Для этого нестывшую термопару опускают в стакан с водой, шлак растрескивается и легко отстает от спая.

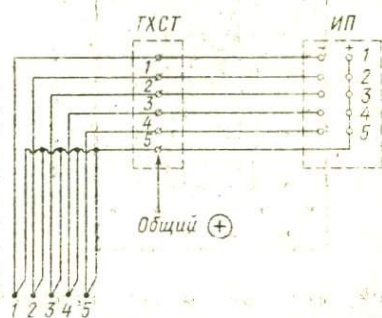
Для каждой термопары рекомендуется своя комбинация удлиняющих проводов, термоэлектрическая характеристика которых близка к используемой термопаре. Отсутствие термо-э.д.с. в паре, составленной из термоэлектрода и наращиваемого провода при интересующих нас температурах, рассматривается как «термоэлектрическая идентичность». Удовлетворительная

¹ Имеется в виду аппарат для заварки ампул.

работа удлинительных проводов имеет место не только в случае такой термоэлектрической идентичности с термоэлектродами, но и в том случае, если провода в паре между собой развивают ту же термоэ.д.с., которая свойственна термопаре. Естественно, что лучше всего использовать для этой цели провода самой термопары, однако это не всегда возможно, особенно для термопар из благородных металлов. В частности, для платинородий-платиновой термопары употребляют медь в паре с медно-никелевым сплавом (99,4% Cu + 0,6% Ni). Эти провода в паре между собой до 100°С развивают ту же термоэ.д.с., что и платинородий-платиновая термопара. Для неблагородных термопар удлинительные (или «термоэлектродные», или «компенсационные») провода из других материалов используют иногда для уменьшения электросопротивления линии. Для хромель-алюмелевой термопары такими проводами являются медь в паре с константаном (см. табл. II-13 приложения).

Если термопар в одной установке много, то имеет смысл для сокращения числа проводов соединить провода для одно-

Рис. 13. Схема включения измерительных термопар с одним общим положительным электродом. Схема выгодна при большом (более 5) числе термопар, идущих из одного места (например, автоклавной кабины), и позволяет почти в два раза уменьшить количество проводов: 1, 2, 3, 4, 5 — измерительные термопары, ТХСТ — термостат холодных спаев термопар, ИП — многооточный измерительный прибор



го из электродов, например положительного, с одним общим холодным спаем. В то же время отрицательные электроды ведутся к прибору отдельно (рис. 13).

Как следует из термоэлектрических законов, сигнал термопары меняется не только от измеряемой температуры в рабочем объеме, но и от температуры холодного спая. Поскольку температура в комнате колеблется, холодный спай необходимо надежно термостатировать. При этом полезно помнить о том, что точность поддержания температуры холодного спая должна быть во всяком случае на порядок больше, чем точность термопары. Так, для ХА термопары (точность $\pm 1^\circ$) температура холодного спая должна меняться не более чем на $0,1^\circ$. Для термостатирования на время коротких опытов используют смесь вода+лед (из дистиллированной воды) (рис. 14), а также специальные нагревательные термостаты (рис. 15). В качестве термодатчика в термостате чаще всего применяется ртутный контактный термометр, в котором столбик ртути при повышенной или пониженной t° замыкает и раз-

мыкает контакты в регулирующей цепи. Точность поддержания температуры 50°C в таком термостате $\pm 0,05^{\circ}$.

Холодный спай обычно довольно горячий, так как его температура должна быть заведомо выше комнатной. Температура в комнате, где есть несколько экспериментальных установок, поднимается до 40°C . Иногда вместо термостатирования холодного спаи используют термокомпенсационное устройство — катушки, намотанные проволокой из сплава $\text{Cu}-\text{Ni}$.

Термопару необходимо защищать от химических, механических и электромагнитных воздействий. Обычно термопара (вернее, ее горячий конец) находится в чехле из достаточно прочного инертного материала (до 400°C — стекловолокно, до 1000° — керамика из фарфора, кварцевого стекла, при $1000-2000^{\circ}$ — керамика из Al_2O_3 , BeO и т. д.)¹. Выше 2400°C никакая керамика не является химически инертной — нужно использовать голые провода. Для защиты от электромагнитных по-

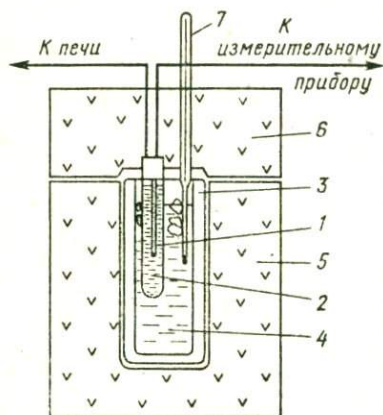


Рис. 14. Схема термостатирования холодных спаев термопар при 0°C :

1 — холодный спай термопары, 2 — пробирка, заполненная маслом, 3 — сосуд Дюара, 4 — смесь воды со льдом, 5 — термозоляция (пенопласт), 6 — крышка (пенопласт)

лей, которые могут наводить э. д. с. в термопарной цепи, термопарные провода заключаются в заземленный металлорукав или проволочную оплетку. Измерение термоэ.д.с. раньше проводили точными электромагнитными (рамочными) милливольтметрами, а сейчас в основном используют потенциометрический метод, позволяющий очень точно и стабильно в широком интервале термоэ.д.с. определять t° объекта. Потенциометрический (или компенсационный) метод основан на подавлении термоэ.д.с. встречной э. д. с., создаваемой нормальным элементом. Величина встречной э. д. с. легко регулируется магазином сопротивлений и реохордом, а чувствительный гальванометр (нуль — прибор) показывает только наличие или отсутствие э. д. с. в компенсационной цепи. Схема потенциометра показана на рис. 16. По величине встречной э. д. с. прибор марки ПП-63 позволяет измерять термоэ.д.с. с точностью до $0,005\text{ мВ}$, что соответствует $\pm 0,1^{\circ}$ по термопаре ХА и $0,5^{\circ}$ по термопаре ПП.

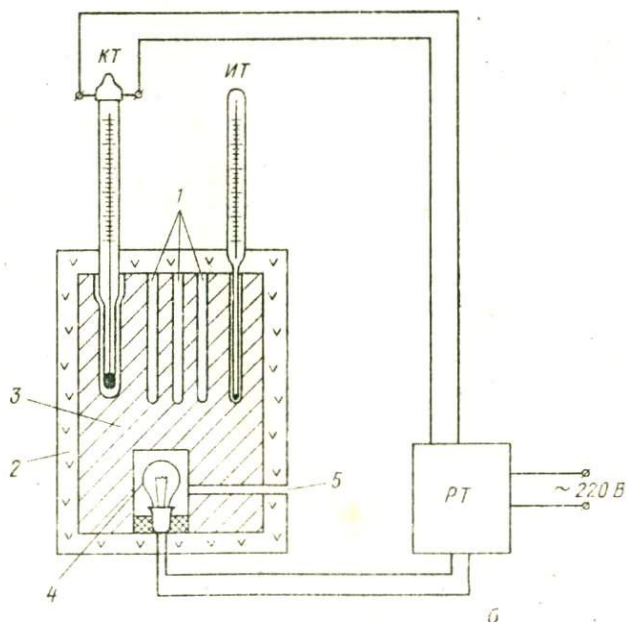
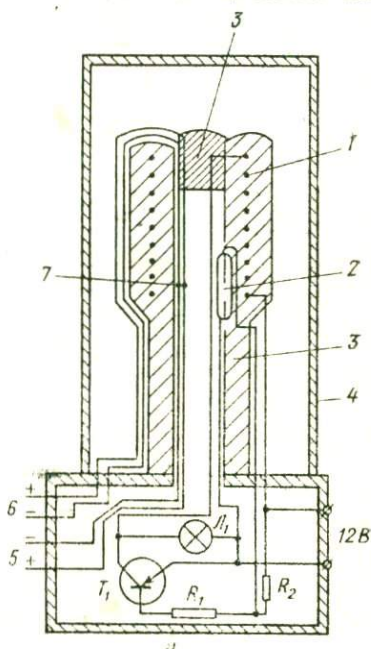
¹ Следует помнить, что при температурах выше 1000°C многие керамические материалы (ZrO_2 , в меньшей степени Al_2O_3) становятся проводниками. При высоких температурах выбор термопарной керамики затруднен. Лучше изолировать провода, кроме керамики, еще и воздушными зазорами.

В автоматических потенциометрах (ПСП, ЭПП, ЭПР, КСП) перемещение движка реохорда выполняет специальный реверсивный электродвигатель с редуктором, который управляется усиленным разностным сигналом компенсационной схе-

Рис. 15. Схемы термостатов холодных спаев термопар:

а — конструкция ИЭМ АН СССР на 50°C : 1 — нагреватель (180 Ом), 2 — контактный термометр постоянный на 50°C , 3 — теплоизоляция, 4 — корпус, 5 — ввод термопары, 6 — вывод медных проводов к измерительному или регулируемому прибору, 7 — холодный спай, T_1 — полупроводниковый триод П-216В, R_1 — резистор 1,3 кОм, R_2 — резистор 680 Ом, L_1 — сигнальная лампочка 12 В, 90 мА;

б — конструкции А. А. Штернберга: КТ — контактный термометр, ИТ — измерительный термометр, РТ — регулятор температуры на тиристорах, 1 — каналы для термопар, 2 — теплоизоляция (стеклоткань), 3 — массивный блок из алюминия для выравнивания температуры и повышения инерционности системы, 4 — лампа накаливания 100 Вт, 5 — контрольное окно (стеклянный столбик)



мы. Реверсивный двигатель меняет направление вращения в зависимости от знака сигнала, и тем самым движок реохорда движется в нужную сторону (для компенсации термоэ.д.с.). Запись на диаграммной ленте осуществляется пером или печатающим устройством (для многоточечных приборов), каретка которого механически соединена с движком реохорда. Описанная схема автоматического потенциометра может применяться, конечно, не только для записи термоэ.д.с., но и любого сиг-

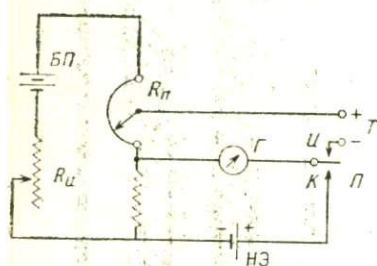


Рис. 16. Схема простейшего потенциометра для измерения термоэ.д.с. термопары (Т). Сначала переключатель П ставят в положение «К» (контроль) и перемещением движка реостата R добиваются компенсации тока нормального элемента (НЭ) током батарей питания (БП) — гальванометр (Г) должен показывать «0». На реохорд со скользящим контактом (R_И) подается потенциал, равный потенциалу НЭ. Затем переключатель П ставится в положение «И» (измерения). Вращением контакта реохорда R_И добиваются компенсации термоэ.д.с. термопары Т. Потенциал компенсации равен потенциалу термопары

нала, достаточно продолжительного. Поэтому автоматический потенциометр наиболее ходовой (воистину «интернациональный») прибор во всех лабораториях мира.

Высокие температуры (выше 3000° К) или температуры удаленных объектов (например, тиглей в больших газовых печах) измеряют оптическим пирометром, в котором сравнивают яркость (окраску) объекта с яркостью вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током, величину которого трудно измерить. Шкала измерительного прибора градуируется в градусах.

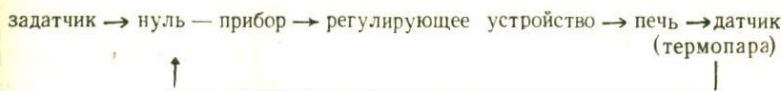
Регулировка температуры

Поддержание постоянными параметров опыта — обычная задача экспериментатора при изучении химических взаимодействий. Особенно важно точно выдерживать температуру. Геологам-экспериментаторам здесь не повезло — скорости реакций между минералами малы, и длительность опытов часто измеряется месяцами. Поскольку трудно вообразить экспериментатора, способного месяцами крутить ручки трансформатора, необходимо придумать автоматические системы регулирования температуры. Правда, если исследователя не пугают колебания температуры $\pm 15^\circ$, он может подключить печь к

¹ В лаборатории Института кристаллографии АН СССР А. А. Штернбергом разработана схема стабилизации силового напряжения на мощности около 100 кВт. Эта схема сглаживает пульсации сетевого напряжения с точностью 1—2%. При такой системе печи, питающиеся от этого стабилизатора

источнику стабилизированного напряжения (это особенно применимо для инерционных автоклавных печей). Но современному экспериментатору чаще всего такая точность недостаточна, поэтому приходится обращаться к приборам — регуляторам температуры. Принцип автоматического регулирования основан на использовании обратной связи измерительной схемы с объектом регулирования. Обратная связь — это воздействие измерительно-регулирующего прибора на нагреватель: если температура выше заданной — прибор отключает нагреватель, если ниже — включает или соответственно уменьшает или увеличивает подачу энергии.

Самая общая принципиальная схема автоматического регулирования:



Задающее устройство служит для выработки сигнала, соответствующего требуемой температуре. Элемент сравнения (нуль — орган) производит сравнение сигналов, соответствующе-

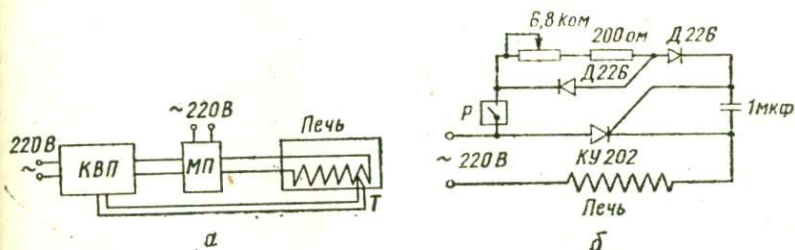
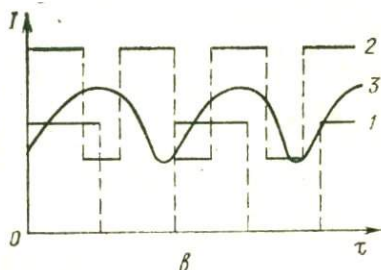


Рис. 17. Схемы регулировки нагревательных печей:

а — с помощью магнитного пускателя. КВП — регулирующий потенциометр, МП — магнитный пускатель, Т — термопара; б — схема бесконтактного регулирования на тиристоре КУ202: Р — контакты реле регулирующего прибора (например, КВП-503), в — зависимость силы тока в обмотке печи от времени при различной регулировке температуры: 1 — регулирование по схеме «включено—выключено», 2 — по схеме переключения, 3 — по схеме пропорционального регулирования (с помощью ВРТ)



отклоняться от режима не более чем на 5—10°C. Заданный градиент в печи (разница в температуре донной и верхней частей автоклава) менялся не более чем на 0,5—1°C. Столь хорошее постоянство температурного режима обеспечивалось также высокой культурой изготовления автоклавных печей.

ющих заданному и измеренному значению температуры, и определяет их разность. Регулирующее устройство видоизменяет разностный сигнал, усиливает его и преобразует таким образом, чтобы изменить подачу энергии на нагревательную печь в определенной зависимости (по закону регулирования), обеспечивая при этом требуемое значение температуры с допустимой погрешностью в течение всего времени опыта.

Регулировка температуры любым прибором сводится к изменению тока в цепи нагревателя. Это осуществляется электромеханическими или электронными устройствами. Сам регулирующийся прибор — первичный прибор, сигнал которого производит включение или выключение собственно регулирующего приспособления. Так, в приборе КВП-503 при снижении температуры в системе ниже заданного уровня реле прибора замыкаются, включая ток в управляющей обмотке магнитного пускателя (мощного реле), через контакты которого течет силовой ток в обмотку печи (рис. 17, а). Иногда вместо магнитного пускателя ставят простую электронную схему, в которой регулировка тока осуществляется управляемым тиристором (рис. 17, б). Тиристоры осуществляют бесконтактное прерывание и включение тока в обмотке печи, что повышает надежность схемы. Магнитный пускатель может не просто включать или выключать ток в силовой цепи, а переключать — попеременно включать разные обмотки автотрансформатора, подающие на печь разные напряжения. Благодаря этому достигается более плавная регулировка температуры. Графики изменения силы тока и напряжения в печи в зависимости от времени показаны на рис. 17, в.

Обычно температурный датчик (регулирующую терморпару, терморезистор) помещают как можно ближе к нагревателю, чтобы сделать систему менее инерционной. Контрольно-измерительные терморпары подключают к измерительному прибору, имеющему более высокий класс точности, чем прибор — регулятор. На ленте достаточно чувствительного самописца запись температуры реактора подобной установки имеет «синусоидальную», «пилообразную» форму. Точность регулировки температуры, например, прибором КВП-503, ЭПВ-2, КСП-4 с блоками $БР \pm 5^\circ$. Но зачастую экспериментатору и этого недостаточно. Он хочет избавиться от «пилы» на ленте самописца и получить точность регулирования $\pm 1^\circ$. Сравнительно недавно появились регуляторы ВРТ, или высокоточный регулятор температуры. В отличие от описанной выше схемы «включено — выключено» эти приборы не ждут пока температура «уйдет» от заданной достаточно далеко (больше порога чувствительности прибора), а постоянно подбирают силу тока соответственно разбалансу системы (разнице сигнала терморпары и заданного), так что при достижении заданной температуры величина тока в цепи имеет величину, обеспечивающую подачу мощности, равной теплоотводу. Регулировка силы тока осуще-

ствляется специальным блоком тиристоров — полупроводниковых диодов, которые могут менять силу тока, проходящего через них, в зависимости от частоты приложенного к ним управляющего напряжения. Блок-схема ВРТ показана на рис. 18. ВРТ состоит из трех блоков. В первом, измерительном, э. д. с. термопары сравнивается с заданной э. д. с. (соответствующей нужной температуре), сигнал разбаланса усиливается и подается в блок регулятор Р-111, в котором формируется «пилооб-

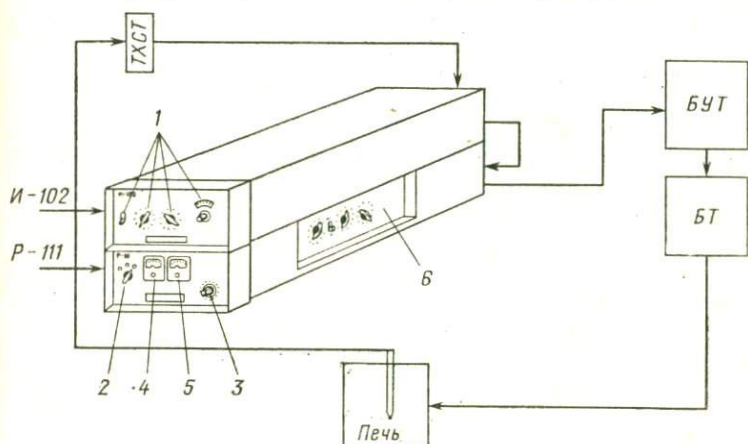


Рис. 18. Схема терморегулировки с помощью прибора ВРТ: И-102 — измерительный блок, Р-111 — регулирующий блок, БУТ — блок управления тиристорами, БТ — блок тиристоров, ТХСТ — термостат холодных спаев термопар; 1 — задатчик, 2 — переключатель управления, 3 — управление открытием тиристора, 4 — указатель рассогласования (нуль — прибор), 5 — указатель тока нагрузки, 6 — переключатели для подбора закона регулирования

разный» сигнал с частотой, пропорциональной величине разбаланса. Этот сигнал подается в третий блок — БУТ-блок управления тиристорами, который, собственно, регулирует силу тока в печи. Подобный регулятор обеспечивает точность поддержания температуры в печи $\pm 1^\circ\text{C}$ и, несмотря на свою сложность, пользуется заслуженной популярностью у экспериментаторов¹. Кроме такого сравнительно простого способа регулирования, где сила тока пропорциональна разбалансу, ВРТ может «экстраполировать» величину разбаланса в будущем и опережать события, заранее изменяя силу тока. Для этого он может дифференцировать величину разбаланса по времени и интегрировать ее за определенный промежуток времени. На ВРТ могут выбираться различные законы регулирования:

¹ Слабое место ВРТ — электромеханический преобразователь постоянно-го сигнала термопары (вибропреобразователь). Он часто загрязняется, контакты истираются и т. д. Сейчас существуют схемы электронного преобразования (бесконтактные).

П — пропорциональный (описанный выше), ПИ — пропорционально-интегральный, ПИД — пропорционально-интегрально-дифференциальный. ВРТ могут поддерживать температуру самых различных по своим тепловым свойствам объектов. Для печей очень малой инерционности (например, в твердофазных установках, описанных ниже) быстрое реагирование регулятора на скачки температуры обеспечивается применением пропорционально-дифференциального закона. Наоборот, в автоклавных и других печах с большой теплоизоляцией инерционность велика. Для них кроме оперативного реагирования на скачки температуры необходимо сгладить тепловые импульсы в длительный промежуток времени, для чего используется ПИД — закон регулирования. Коэффициент пропорциональности, время интегрирования и соотношение времени дифференцирования и интегрирования подбираются эмпирически для данной печи и температуры.

Два или несколько нагревателей одной печи можно регулировать одним прибором ВРТ, используя в качестве делителя напряжения автотрансформатор (рис. 19). Положением движков автотрансформатора подбирается соотношение напряжений на обмотках, обеспечивающее отсутствие или заданный градиент температуры в рабочем пространстве. Схема хороша еще тем, что можно установить предельное максимальное напряжение на обмотках печи даже при полностью открытом тиристоре.

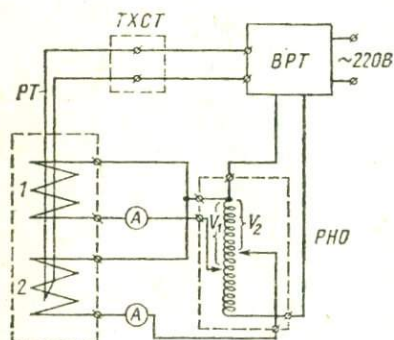


Рис. 19. Схема регулировки печи с двухсекционным нагревателем, осуществляемая одним прибором ВРТ. С обмотки ЛАТР'а (лабораторного автотрансформатора) снимаются два разных напряжения, используемых для питания разных секций печи

Кроме задач на поддержание определенной температуры перед исследователем возникают задачи изменения температуры по определенной программе, и тогда дело за программным регулятором. В последнее время наметилась тенденция к замене множества регулирующих приборов одним компьютером, способным регулировать и менять температуры по определенной схеме одновременно в 50—100 нагревателях. Кстати, для больших лабораторий это выгодно чисто экономически, так как стоимость компьютера на 100 нагревателей лишь в 50 раз больше, чем стоимость одного комплекта ВРТ. Кроме того, отпадает необходимость в большом числе самописцев: ЭВМ может запоминать температуры и отвечать на вопросы о температуре за определенный промежуток времени и т. д.

В заключение этого обзора регулирующих систем хочется напомнить, что не следует увлекаться погоней за лишней точностью регулирования, так как каждый градус отвоёванной точности приводит к резкому усложнению схемы прибора. И если задачи, стоящие перед исследователем, не нуждаются в точности $\pm 1^\circ$, то вполне можно обойтись и без ВРТ. И в основном точность эксперимента регламентируется не регулируемой температурой, а точностью физико-химических методов анализа продуктов опытов. Так, например, при изучении равновесия гранат-кордиерит мы можем определять составы минералов с точностью ± 2 мол.%. Температурная зависимость реакции такова, что подобная точность дает разницу в температуре $\pm 20^\circ$. Ясно, что регулировка температуры опыта $\pm 5^\circ$ будет вполне достаточной при изучении данного равновесия.

Для гидротермальных экспериментов можно дать следующие оценки точности регулировки температуры (табл. 1).

Таблица 1

**Оценка точности регулировки температуры
в работах по экспериментальной петрологии**

Погрешность относительная, %	Погрешность, град. при 600—1000°C	Оценка
± 5	$\pm 30 \div 50$	плохо, но иногда приемлема, например, в опытах по синтезу минералов (исходных продуктов для опытов)
± 2	$\pm 12 \div 20$	удовлетворительно, нижняя граница точности при исследовании минеральных равновесий
± 1	$\pm 6 \div 10$	обычная точность
$\pm 0,5$	$\pm 3 \div 5$	хорошая точность, подходит для большинства экспериментальных задач
$\pm 0,3$	$\pm 1 \div 3$	идеальная точность, подходит для прецизионных измерений (электропроводности, свойств газов и т. д.)
$\pm 0,1$	$\pm 0,6 \div 1$	мировые достижения экспериментальной петрологии

Создание давления

Зависимость между давлением P , объемом V и температурой T какого-либо вещества определяется уравнением состояния:

$$P = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{A}{V^2} + \frac{B}{V^3} + \dots \right). \quad (\text{II-6})$$

Таким образом, изменять (увеличивать) давление можно:
 1) либо нагревая тело (при $V = \text{const}$) — изохорический метод;
 2) либо уменьшая объем (при $T = \text{const}$) — изотермический;
 3) при постоянных T и V увеличивая массу вещества в реакторе (изохоро-изотермический).

В гидротермальных экспериментах чаще всего используется изохорический и изохоро-изотермический методы или их комбинации. Исключительно изотермическим увеличением давления пользуются при работе с установками твердофазного типа. В экспериментальной петрологии используются статические¹ давления от 1 бар до 2 мегабар. Весь интервал давлений, создаваемых при экспериментах, можно разбить на ряд областей (табл. 2).

Таблица 2

Способы создания давления в аппаратах разных типов

Давление, кбар	Метод создания давления	Тип установки
0,1—2,0	изохорический	автоклавы
0,5—10	изохоро — изотермический	гидротермальные установки с внешним нагревом (УВД)
5—15	изохоро — изотермический	газовые бомбы (установки высоких давлений с внутренним нагревом и газовой средой (Ar ₂ , H ₂ , N ₂), передающей давление)
10—1500	изотермический	твердофазные установки: цилиндр — поршень (ЦП), наковальня — лунка (НЛ), многопуансонные

Самый простой способ создания высоких давлений — изохорический. Давление создается при разогреве воды (раствора) в замкнутом объеме сосуда высокого давления (автоклава) (рис. 20). Свойства (плотность и удельный объем) воды изучены до высоких параметров: 900°C и 8900 бар². При нагревании замкнутого объема, *n*-ная часть которого заполнена водой, он будет весь заполнен гомогенным надкритическим водным флюидом. Очевидно, что плотность этого флюида будет равна *n*, если считать стенки сосуда достаточно жесткими и пренебречь изменением объема. Задавая температуру опыта и зная расчетную плотность («степень заполнения»), легко получить по известным зависимостям — графикам или таблицам давление. Наоборот, задавая температуру и давление опыта, нетрудно рассчитать степень заполнения сосуда. Зависимость плотности от температуры и давления изучена также для углекислоты и некоторых водных растворов солей.

К сожалению, понятие «легко» далеко не всегда включает понятие «точно», поэтому ошибки в оценке давления в автоклаве по $P - V - T$ данным могут достигать 10%.

Несколько более сложной установкой изохорического, вернее переходного, типа является автоклав с тепловым компрес-

¹ Динамические (ударные) давления могут достигать величин на 1—3 порядка выше указанных. Подобные давления существуют очень малое время — $n \cdot 10^{-3}$ с, и создают их чаще всего при взрывах. Так, при подземных ядерных взрывах достигнуты давления $\sim 3 \cdot 10^4$ кбар.

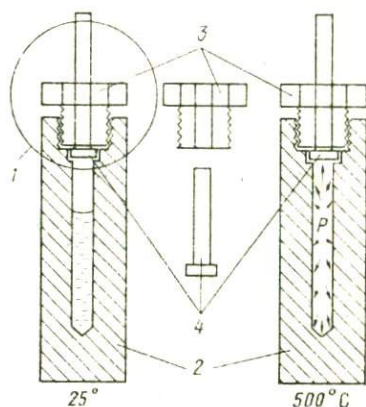
² См. табл. III-2 приложения и рис. 53.

сором, разработанный советским экспериментатором А. А. Штернбергом. Фактически эту установку уже нельзя называть автоклавом, так как там существует возможность регулировки давления извне, такие установки называются «экзоклавами». Установка А. А. Штернберга представляет собой два автоклава, соединенных толстостенной металлической трубкой (капилляром), один из которых служит для регулировки давления (путем независимого нагрева), а другой — собственно реактор (рис. 21).

Следующей по сложности (а надо сказать, что конструкционная сложность аппаратов при увеличении давления на 1 порядок растет на

Рис. 20. Принципиальная схема автоклава:

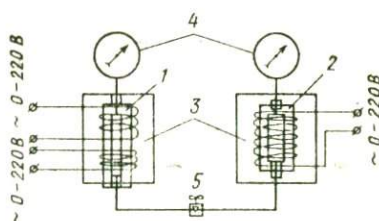
1 — узел затвора, 2 — корпус, 3 — нажимная гайка, 4 — обтюратор



2—3 порядка) и по диапазону давления (0,5—9 кбар) является установка высокого давления (УВД) с внешним нагревом и давлением, создаваемым специальным одно- или двухступенчатым компрессором. В реакторах УВД давление возрастает при нагнетании в них воды или газа.

Существуют различные конструкции прессов и мультипликаторов, осуществляющих сжатие рабочей жидкости до 10 кбар. Ручные прессы для жидкостей обычно выполняют

Рис. 21. Принципиальная схема экзоклава конструкции А. А. Штернберга. Давление в рабочем реакторе 1 задается давлением в термокомпрессоре 2, который независимо нагревается, 3 — корпуса печей, печь рабочего реактора имеет двухсекционный нагреватель, 4 — манометры, 5 — переключной вентиль. Рабочие параметры: до 750°C и до 3 кбар



винтовыми. Схема такого прессы показана на рис. 22. Рабочий объем прессы 10 см³, т. е. за один ход штока можно заполнить 1 реактор ($\varnothing_{\text{внутр}}=10$ мм) УВД-2000. Винтовой пресс может задать давление до 2000 атм. Более удобен в работе, но и более сложен в изготовлении пресс-качалка. Таким прессом можно создавать давление до 1500 атм. Часто его используют в качестве источника низкого масляного давления для мультипликатора.

Для сжатия жидкостей (масла) до высоких (2—3 кбар) давлений используются также насосы марки НГР. В них сжатие масла осуществляется за счет возвратно-поступательного движения поршня в цилиндрах высокого давления. Насос снабжен автоматическими шариковыми клапанами, которые пере-

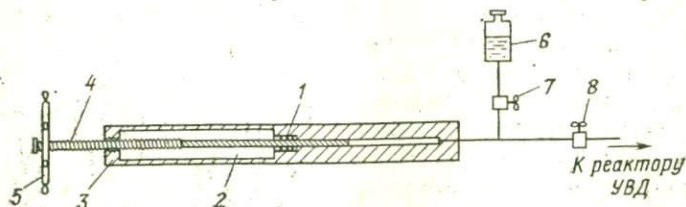


Рис. 22. Схема простейшего винтового пресса:

1 — уплотнение штока, 2 — шток, 3 — гайка, 4 — винт, 5 — штурвал, 6 — бак с водой, 7, 8 — запорные вентили

крывают объем высокого давления от цилиндра во время обратного хода поршня (всасывание масла в цилиндр). Такие насосы очень удобны в работе, производительность их до 10 см³/мин можно регулировать.

Мультипликатор (рис. 23) служит для создания высоких давлений в малых объемах, а также для изоляции чистой жидкости (или газа) от рабочей, создающей давление в первой

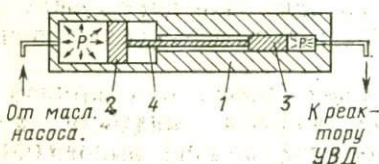


Рис. 23. Принципиальная схема мультипликатора:

1 — корпус, 2 — поршень низкого давления, 3 — поршень высокого давления, 4 — шток

ступени пресса. К поршню большого диаметра прилагают давление (как правило, масла), создаваемое насосом. Давление над меньшим поршнем будет во столько же раз больше давления масла, во сколько раз различаются площади поршней:

$$P = pV + A, \quad (II-7)$$

где P — давление над малым поршнем, p — давление масла (над большим по диаметру поршнем), V — соотношение площадей поршней, A — потери на трение.

Именно мультипликатор — основной источник давления в установках с изохоро-изотермическим и изотермическим принципами создания давления.

Изотермическое сжатие — причина повышения давления в твердофазных установках, подробнее рассмотренных ниже. Одностороннее усилие, создаваемое гидравлическим прессом, преобразуется в твердых фазах с относительно низкими коэффициентами внутреннего трения (тальк, пирофиллит, стекло, нитрид бора и др.) в квазигидростатическое.

Удержание давления

Мало создать высокое давление¹, надо еще уметь его удерживать с определенной точностью в течение всего опыта, т. е. на время от 1 до 10^3 ч. Трудности следующие: прочность стенок, уплотнения (надо же реактор чем-то закрывать) и в некоторых случаях (при очень высоких > 10 кбар давлениях) диффузия газов через стенки.

Принципы удержания давления удобно рассмотреть на примере работы узлов главнейших типов установок, выделенных в табл. 2. Набор деталей, из которых выполнены автоклавы, экзоклавные установки с внешним нагревом и газовые бомбы с внутренним нагревом, в целом однотипны. Однако в этом ряду конструкция аппаратов усложняется и появляются новые узлы и детали. Так, автоклав состоит всего из 4—6 деталей, а УВД — из 200—800.

Главной частью любой установки высокого давления является реактор. Это одно- или многослойный, как правило, цилиндрический сосуд высокого давления, служащий рабочим объемом, в котором создаются «плутонические» (по температуре и давлению) условия. Стенки реакторов, как правило, выполняются из высоколегированных сталей или жаропрочных сплавов на основе никеля. Требования к прочностным характеристикам сталей и сплавов, идущих на изготовление реакторов внешнего нагрева, чрезвычайно высокие. Они должны сохранять свою прочность в интервале температур от 25 до 950°C . Кроме того, гидротермальный эксперимент требует высокой коррозионной стойкости автоклава по отношению к высокотемпературным водно-кислотно-(щелочно)-солевым растворам. Поэтому автоклавы иногда изготавливают из обычных сталей типа 45ХНФА, устойчивых к действию растворов щелочей, из титановых сплавов (самый распространенный ВТ-4), устойчивых к действию кислот и хлоридов. Составы сталей и сплавов приведены в табл. II—14, 15 приложения. Тип реактора определяется типом установки. В наиболее трудных условиях работают автоклавы, которые целиком помещаются в печь (см. рис. 20). Реакторы УВД, как правило, греются только частично — печь надевается не на весь реактор, а только на так называемую рабочую зону, а затвор — запирающее рабочий объем устройство — располагается в холодной зоне. Стенки реактора установок с внутренним нагревом газовых бомб находятся при одинаковом внешнем и внутреннем давлениях. Выдерживают разницу рабочего и атмосферного давлений стенки самой бомбы, которые работают при комнатных температурах. Рассмотрим реакторы автоклавов и УВД. При эксплуатации необходимо учитывать, с одной стороны, возможность разрыва

¹ Человек научился создавать высокие (до $0,5\div 3$ кбар) давления в небольших объемах давно с возникновением огнестрельного оружия (~600 лет назад).

при нагрузках, превышающих предел упругости, с другой — снижение этого предела с повышением температуры. Например, автоклав из сплава ЭИ-437Б при 100°С выдерживает давление до 3000—4000 атм, а с повышением температуры до 700°С — не более 1000 атм. Кроме того, существует и третья опасность — окисление реактора, работающего на воздухе. В частности, хорошим материалом для высокотемпературных

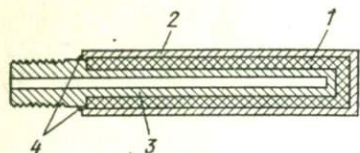


Рис. 24. Многослойный реактор: 1 — молибденовый силовой корпус, 2 — защитный кожух из нержавеющей стали, 3 — вкладыш из никеля, 4 — сварные герметичные швы

реакторов может служить молибден, прочностные свойства которого в интервале 100—1500°С меняются не слишком сильно. Чтобы он не окислялся, реактор делают многослойным (рис. 24): внутри и снаружи закрывают кожухом и вкладывают из никеля. Подобные реакторы могут выдерживать давления до 2 кбар при 1200°С.

Важность механической прочности установок высокого давления не вызывает сомнения. Поэтому напомним некоторые сведения из теории деформаций. Нагружая образец и измеряя абсолютное изменение длины образца, можно построить график вида $\sigma = f(\delta)$ (рис. 25, а), где $\sigma = \frac{P}{S}$; P — сила (кгс), приложенная к образцу, S — сечение образца (мм²); $\delta = \frac{\Delta l}{l}$;

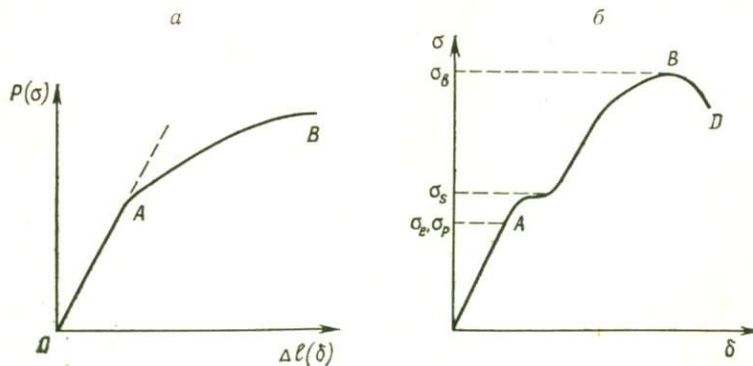


Рис. 25. Зависимость удлинения от растягивающей нагрузки (диаграмма растяжения) — а; диаграмма растяжения металлов, дающих площадку текучести, — б (Циклис, 1976)

l — длина. Кривая растяжения образца имеет два участка: ОА — линейная зависимость, отношение напряжения (σ) к относительному удлинению (δ) постоянно; и АВ — участок пе-

рехода к пластическим деформациям. В точке В происходит разрыв образца. Отношение $\frac{\sigma}{\delta}$ на линейном участке ОА есть величина постоянная. Она характерна для каждого материала и называется модулем нормальной упругости, или модулем Юнга, его размерность — кгс/мм². На участке АВ отношение $\frac{\sigma}{\delta}$ не сохраняется. После снятия нагрузки появляется остаточная или пластическая деформация (размеры и форма образца отличаются от исходных). На отрезке ОА деформации упругие. После снятия нагрузки восстанавливаются форма и размер образца. Точка А очень важна. Она определяет предел упругости материала σ_e и предел пропорциональности σ_p , т. е. предел, до которого деформация пропорциональна нагрузке (рис. 25, б). Величины σ_e и σ_p измерить очень сложно, так как они должны быть зафиксированы при остаточных деформациях, стремящихся к нулю. Поэтому обычно измеряют так называемый условный предел текучести σ_s (иногда его обозначают $\sigma_{0,2}$) — напряжение, при котором пластическая деформация достигает 0,2% от рабочей длины образца. Эта величина обычно приводится в таблицах свойств. У некоторых материалов, таких, как мягкая сталь, выше точки А появляется некий горизонтальный участок — он и характеризует предел текучести. После этого участка при дальнейшем увеличении нагрузки происходит упрочнение образца, а потом его разрушение. Некоторые материалы разрушаются в точке В — соответствующее напряжение называется пределом прочности σ_B . У большинства пластических материалов разрушение происходит не при максимальной нагрузке на образец, а в точке D, так как при растягивании на образце образуется до разрушения тонкая шейка, и для ее разрыва требуется меньшая нагрузка.

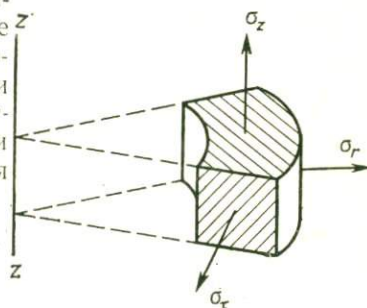


Рис. 26. Компоненты напряжений, действующие на элемент объема стенки цилиндра (Циклис, 1976)

Рассмотрим стенку цилиндра с внутренним радиусом r_0 и внешним R . Главными напряжениями, действующими на элемент объема ΔV (рис. 26), будут σ_r — радиальное, σ_τ — кольцевое (тангенциальное) и осевое. Отношение касательного (тангенциального) напряжения σ_τ к относительному сдвигу носит название модуля сдвига. Модуль Юнга $E = \frac{\sigma^u}{\delta}$, коэффициент Пуассона — отношение относительного поперечного сжа-

тия к относительному удлинению $\mu = \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l}$ — и модуль сдвига $G = \sigma_\tau/\theta$ (θ — относительный сдвиг) связаны следующим уравнением:

$$\frac{1}{E} (1 + \mu) = \frac{1}{2G}. \quad (\text{II-8})$$

Это уравнение выполняется для участка ОА на рис. 25, а, т. е. для упругих деформаций.

Рассмотрим расчет прочности стенки цилиндрического сосуда высокого давления. Теория прочности показывает, что радиальные напряжения σ_r в стенке сосуда всегда сжимающие, а кольцевые (тангенциальные) σ_τ — всегда растягивающие. Кольцевые напряжения больше радиальных. Максимальные значения σ_r и σ_τ у внутренних слоев стенки. Осевые напряжения σ_z всегда растягивающие. Таким образом, стенка сосуда испытывает различную нагрузку, и максимальные напряжения развиваются во внутренних слоях. Оказывается, можно показать, что сосуд с бесконечно толстыми стенками будет выдерживать давления не больше определенного значения. Ниже приводится формула для расчета толщины стенки:

$$S = R - r_0 = r_0 \left(\sqrt{\frac{\sigma_s}{\sigma_s - 1,73mP_0}} - 1 \right), \quad (\text{II-9})$$

где S — толщина стенки, R — внешний радиус, r_0 — внутренний радиус, σ_s — предел текучести материала, m — запас прочности, P_0 — давление. Например, рассчитаем толщину стенки автоклава, выполненного из сплава ЭП-202. $\sigma_s = 110$ кгс/мм², $P_0 = 30$ кгс/мм², $r_0 = 16$ мм.

$$S = 16 \left(\sqrt{\frac{110}{110 - 1,73 \cdot 30 \cdot 2}} - 1 \right) = 16 \cdot 3,3 \approx 50 \text{ мм}. \quad (\text{II-10})$$

Если сделать сосуд с бесконечно толстой стенкой и принять $m=1$, то $P_0 = \sigma_s/1,73 \approx 0,6\sigma_s$, т. е. максимальное давление, не вызывающее пластических деформаций, равно 0,6 предела текучести материала, из которого изготовлен сосуд.

На деле сосуды высокого давления работают без разрыва до 40 кбар, в то время как по расчету они не могли бы выдерживать давлений 15—20 кбар. Рассмотрим, как происходит разрыв реактора. Если повышать (без нагрева) давление в цилиндрическом сосуде и превысить предел упругости материала, сначала внутренние части стенок станут пластичными, но разрушение цилиндра не произойдет. Пластично деформированная внутренняя зона испытывает поддержку снаружи от внешних упругодеформированных зон. По мере роста давления радиус пластично деформированной зоны возрастает, пока не достигнет внешней части стенок, и тут происходит разрыв, причем именно внешней части камеры (во внутренних зонах могут

быть только микротрещинки). Была предложена следующая формула для оценки давления разрыва P цилиндра:

$$P_b = \sigma_s \ln \alpha_0, \quad (\text{II-11})$$

где σ_s — предел прочности материала, $\alpha = \frac{R}{r_0}$, $\alpha_0 = \frac{r}{r_0}$, r — радиус пластической деформации, R — внешний радиус сосуда, r_0 — внутренний радиус. Для реактора из ЭП-202 получим $P_b = 11$ кбар. Экспериментально показано хорошее совпадение величин P_b с расчетными. Учитывая сказанное, приведем важный конструкционный прием упрочнения стенок камеры — «принцип поддержки»: необходимо, чтобы в отсутствие давления внутренняя часть стенки камеры была сильно сжата, а внешняя — растянута. При большом давлении и та и другая части становятся растянутыми, но напряжение в них не выходит за пределы области упругости. Этого добиваются специальной термообработкой, создающей в стенке пластический и упругий слой, или изготовлением многослойных сосудов. Надевая друг на друга в нагретом состоянии плотно пригнанные цилиндрические оболочки, получают при охлаждении цилиндр, составленный из слоев, надетых с натягом. Разновидностью многослойных сосудов являются витые сосуды, которые изготавливают, навивая на трубу стальную ленту или проволоку квадратного сечения, предварительно нагретые и сильно натянутые. Автоматическое усиление внешней поддержки сосуда пропорционально увеличению внутреннего давления достигается в конических сосудах, запрессованных в конической оправе. Принцип поддержки был изобретен в конце прошлого века, когда стали частыми случаи разрыва мощных артиллерийских орудий, не выдерживающих давления пороховых газов в момент выстрела. Производство высоколегированных сталей тогда только зарождалось. К сожалению, принцип поддержки можно применять только в конструкциях установок; где прочный корпус работает при комнатных температурах, с повышением температуры трудно учесть тепловые деформации в таком составном корпусе. И все же следует заметить, что при нормальной грамотной эксплуатации разрыва реактора вследствие превышения предела упругости не происходит. Все автоклавы проектируются с 2—3-кратным запасом прочности¹. Механические свойства материалов, применяемых в аппаратах высокого давления, приведены в табл. II—15, 16, 17 приложения.

¹ Надо различать «опасный» и «безопасный» разрывы стенок реактора. В первом случае температура не достигает величины, при которой материал становится пластичным, и разгерметизация сопровождается резким сбросом давления (взрывом). Как правило, реактор разрывается на несколько осколков. «Безопасный» разрыв происходит при резком повышении температуры выше предела пластичности материала. Тогда, как правило, разрыва на отдельные осколки не происходит, а в стенке реактора, в самом малопрочном месте (обычно около термопарного канала) образуется отверстие (часто 0,01—0,1 мм), через которое со свистом выходит вода.

Чаще разрушение стенок происходит вследствие коррозии или из-за неправильно проведенного охлаждения (закалки). Так, например, не все реакторы выносят охлаждение проточной водой или «туманом» (смесью воды и воздуха).

Однако главная проблема удержания давления в установках с жидкой или газообразной рабочей средой — это проблема уплотнения. На принципиальной схеме УВД (рис. 27) вид-

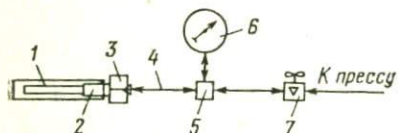


Рис. 27. Принципиальная схема УВД: 1 — реактор, 2 — затвор, 3 — гайка, 4 — капилляр, 5 — разделитель, 6 — манометр, 7 — вентиль

но, что по меньшей мере в четырех узлах сочленения деталей работают под давлением: в затворе, капиллярных соединениях, вентиле, манометре.

Затвор. Затворы разделяются по принципу действия — на затворы с постоянным уплотнением и самоуплотняющиеся в процессе увеличения давления; по условиям «труда» — работающие в горячей (автоклавы) и в холодной зонах (УВД). Как правило, «условия труда» и определяют характер работы затвора. Если затвор расположен в холодной зоне, то предварительного поджатия (при сборе и зарядке аппарата) вполне хватает, чтобы выдержать рабочие давления опыта. Напряжение σ в прокладке (или в случае беспрокладочного уплотнения в запирающем пояске) должно быть на 15—20% больше рабочего давления. Верхний предел для σ — предел текучести материала самого сосуда высокого давления. В этом случае прокладка может перекусывать соседнюю с ней часть сосуда (например, обтюраторы в некоторых типах затворов). Материал затворов, работающих в холодной зоне, может быть различным, хотя основные, несущие нагрузку детали обычно выполняются из стали. Уплотнения, прокладки — из резины, фторопласта, капронита¹, кожи, фибры, меди, латуни, бронзы².

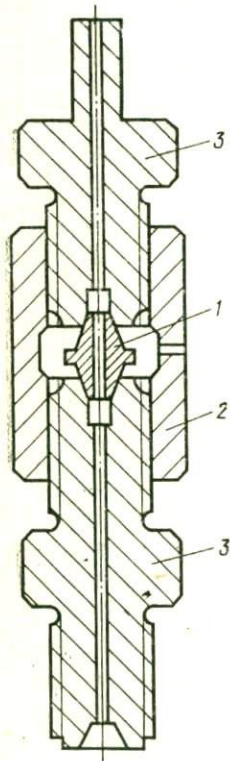


Рис. 28. Затвор типа «чечевица». 1 — чечевица, 2 — стягивающая гайка с правой и левой резьбой, 3 — корпусы стягиваемых деталей (Циклис, 1976)

¹ Поликапроамид.

² Механические свойства полимерных материалов приведены в табл. II-18 приложения.

Сейчас типовым уплотнением УВД с холодным затвором является «чечевица». Это самый простой и достаточно эффективный тип затвора (рис. 28). Чечевицу можно сделать из различных материалов (в зависимости от давления). Так, до 1—2 кбар — из бронзы, выше — из стали. Необходимо, чтобы материал реактора и узла реактора (см. рис. 28) был тверже материала чечевицы. Иначе будет деформироваться не только реактор, но и узел реактора, демонтировать и исправить который сложнее. Чечевица используется 1—2 раза, а потом выбрасывается и заменяется новой. Преимущество перед обычными затворами имеют гидравлические, в которых силу, необходимую для расплющивания прокладок и противодействия внутреннему давлению, создает гидравлический пресс. В аппарате, закрытом гидравлическим затвором, давление не может превысить заданного. В случае повышения давления крышка аппарата поднимается и давление снизится до величины соответствующего давления в цилиндрах гидравлического пресса. Такое устройство гарантирует от взрывов, позволяет быстро закрывать и открывать аппарат высокого давления, не затрачивая физической силы на затягивание болтов или гаек.

Более сложные требования предъявляются к затворам автоклавов, которые с «головой» погружаются в печь или в термостат, температура в которых может достигать 100—600°С, и затвор должен не только выдерживать такие высокие температуры, но и сопротивляться давлению внутри автоклава. Поэтому автоклавные затворы (и затворы газовых бомб, работающих при высоких (10—15 кбар) давлениях) делают самоуплотняющимися. Два типа таких автоклавных затворов показаны на рис. 29. Первый тип затвора работает по принципу клина — рабочее давление через тело обтюлятора передается на коническое кольцо, которое и является клином. В нем давления, действующие перпендикулярно его образующим, гораздо больше давлений, приложенных к самому кольцу. Поэтому давление в медной прокладке (см. рис. 29, б) больше, чем внутри автоклава, тем самым флюиду путь наружу надежно перекрыт.

Второй тип затвора работает по принципу неравных площадей: боковая площадь медного кольца (см. рис. 29, а) меньше площади его оснований. Соответственно рабочее давление, передаваемое обтюратором на это медное кольцо, создает силу, которая действует перпендикулярно образующей этого кольца и развивает в нем давление, действующее на стенки автоклава в зоне затвора, большее, чем рабочее соответственно разности площадей боковой поверхности и основания.

В практике небольшой лаборатории первый тип затвора, хотя он и сложнее, удобнее, чем второй. Конусный затвор запирается меньшим предварительным усилием, чем цилиндрический, и его можно закрывать практически вручную (не считая 1,5-метровых труб — насадок на гаечные ключи). Для пред-

варительного поджатия затвора второго типа необходима специальная машина для закрывания автоклавов. Причем в этой машине должны быть ограничительные датчики, иначе можно так предварительно затянуть—закрыть автоклав, что при разо-

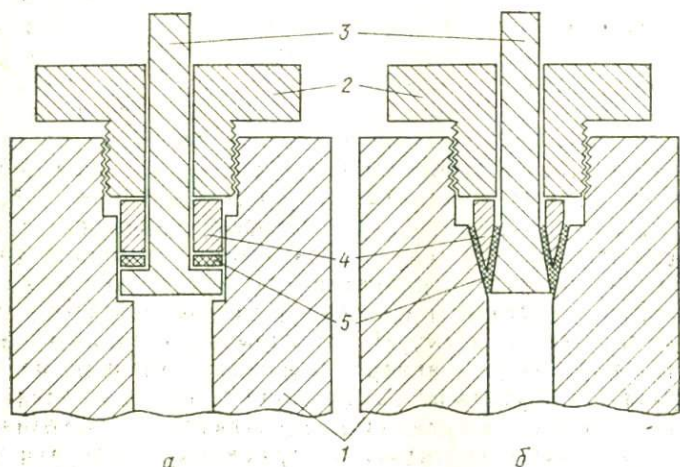


Рис. 29. Схемы затворов:

а — цилиндрического, б — конического; 1 — корпуса реакторов, 2 — нажимные гайки, 3 — obtюраторы, 4 — нажимные кольца, 5 — прокладки

греве и повышении давления у него оторвется «голова» по линии медного кольца. Если разрыв произойдет при $P=1-2$ кбар, тогда автоклав сработает как бомба замедленного действия. Поэтому затворы второго типа обычно применяются в крупных лабораториях с большим количеством (более 100 шт.) автоклавов.

Рано или поздно лаборатории нужно заняться тарированием усилий при затяжке гаек различных уплотнений, используя ключи с динамометрами. К сожалению, это мало где делается. Дать в настоящее время какие-либо общие рекомендации невозможно.

После того как автоклав успешно выдержал нелегкие условия опыта, его нужно разобрать. А obtюратор очень прочно сидит в своем гнезде, и после отвинчивания нажимной гайки его прочно держит растекшаяся прокладка¹. Для вытаскивания obtюратора обычно применяется еще одна, вытяжная, гай-

¹ Прокладка «прилипает» к стенкам автоклава и к obtюратору вследствие взаимной диффузии металлов. Иногда помогает смазывание медного кольца графитовой или молибденитовой смазкой, которая препятствует прилипанию. Хорошо также смазывать резьбу нажимной гайки графитовой смазкой. Это позволяет избавиться от «задира резьбы».

жа, навинчиваемая на резьбу хвостовика обтюратора (рис. 30). Ослабив нажимную гайку (отвернув ее вверх на 6—10 витков резьбы), навинчиваем вытяжную гайку на обтюратор (предварительно положив подшипники в проточку на нажимной гайке). Теперь, придерживая ключом нажимную гайку и завинчивая вытяжную, можно извлечь обтюратор из гнезда.

Оригинальная конструкция затвора, использующая различия коэффициентов линейного расширения разных металлов, показана на рис. 31. При нагревании деталь 4, сделанная из сплава на основе никеля и имеющая больший коэффициент термического расширения, чем титан,

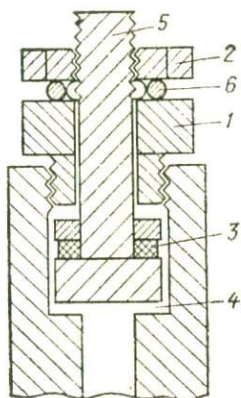


Рис. 30. Схема устройства, позволяющего вытаскивать обтюратор из автоклава:

1 — нажимная гайка, 2 — вытяжная гайка, 3 — медная прокладка, 4 — рабочее пространство реактора, 5 — обтюратор, 6 — обойма с шарикоподшипниками

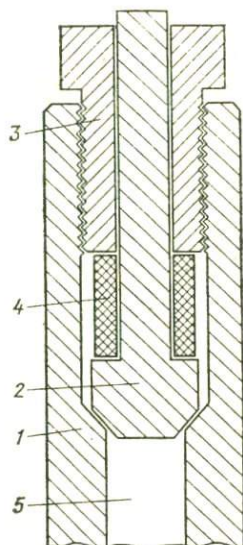


Рис. 31. Беспрокладочный затвор для титановых автоклавов конструкции ИЭМ АН СССР: 1 — титановый корпус автоклава, 2 — титановый обтюратор, 3 — нажимная гайка, 4 — кольцо из сплава на основе никеля, 5 — рабочий объем автоклава

давит на обтюратор 2 и прижимает его к коническому гнезду, создавая надежное уплотнение. Корпус автоклава и обтюратор выполнены из титана, поэтому опыт проходит без контакта с другими металлами.

Итак, мы преодолели все или почти все трудности по удержанию давления внутри автоклава. С установками УВД и газовыми бомбами гораздо сложнее — там существует еще много сочленений различных деталей, работающих в ходе опыта под давлением, которые нужно уплотнять. В основном в уплотнениях нуждаются (кроме затворов) капиллярные соединения (т. е. места подсоединения капилляров к узлам реактора, вентилем, разделителям, прессам и т. д.), вентили (уплотнение

иглы), прессы и мультипликаторы (уплотнения движущихся деталей), уплотнения электровыводов в газовых бомбах и др.

Капилляры, применяющиеся в технике высоких давлений, имеют весьма отдаленное сходство со стеклянными капиллярами (разве только по диаметру внутреннего отверстия). Наружный диаметр капилляров достигает 5—6 мм (при внутреннем ≤ 1 мм) — это толстостенные трубки (рис. 32), способные выдерживать давления до 20 кбар. Чаще всего капилляры для средних давлений (до 10 кбар) изготавливают из нержавеющей стали марки 1X18H9T. Для более высоких давлений применяют капилляры из специальных (более прочных) сплавов и двухслойные.

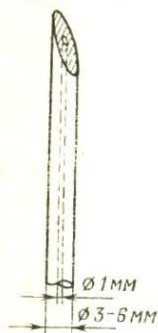


Рис. 32. Капилляр

Раньше капилляры в соединениях уплотняли с помощью ниппелей (рис. 33, а), припаянных или приваренных к капилляру. Ниппель часто имел форму конуса или полусферы. Следует помнить, что ниппель должен быть сделан из более мягкой стали, чем деталь, к которой присоединяют капилляр (ниппель заменить, как правило, легче). Но у ниппелей возникают уже два места уплотнения, и вероятность «страивания» давления высока. Поэтому старались обходиться без капилляров, а там, где это было

невозможно, сварку или пайку проводили очень тщательно (в атмосфере Ag, со специальными флюсами и т. д.). В дальнейшем отказались от ниппеля. Уплотнение осуществлялось за счет конуса, выполненного на самом капилляре (см. рис. 33, б, в). На капилляре нарезается резьба, наворачивается шайба-бобышка, которая передает усилия от нажимной гайки к конусу. Иногда вместо резьбы и бобышки применяют цанговый зажим (см. рис. 33, в); это особенно удобно при работе с тонким ($\sim 3,5$ мм) капилляром — резьбу на них нарезать неудобно, ведь резьба ослабляет стенки капилляра. Цанговый зажим, напротив, создает дополнительную поддержку давления при затягивании нажимной гайки. Кроме того, цанговый зажим проще монтируется, разбирается. Работа с капиллярами требует аккуратности, точности. Следует различать линии высокого давления с жидкой передающей средой (в УВД) и газом (газовые бомбы). Если первые не требуют особых мер предосторожности (при появлении трещин часть жидкости моментально вытекает и давление падает до 1 атм), то при работе с газопроводами высоких ($> 0,1$ кбар) давлений газ сжимается гораздо интенсивнее, чем жидкость; масса газа, заключенная в 2-метровом отрезке трубопровода, присоединенного к реактору, может быть весьма значительна. Кроме того, надо учитывать работу, затраченную на сжатие газа, которая значительно больше работы, затраченной на сжатие жидкости, поскольку жидкости, как правило, значительно менее сжимаемы.

поскольку жидкости, как правило, значительно менее сжимаемы.

Небольшой расчет: объем капилляра с реактором (до вентиля) 105 см^3 , плотность Ag при 10 кбар $1,5 \text{ г/см}^3$, масса

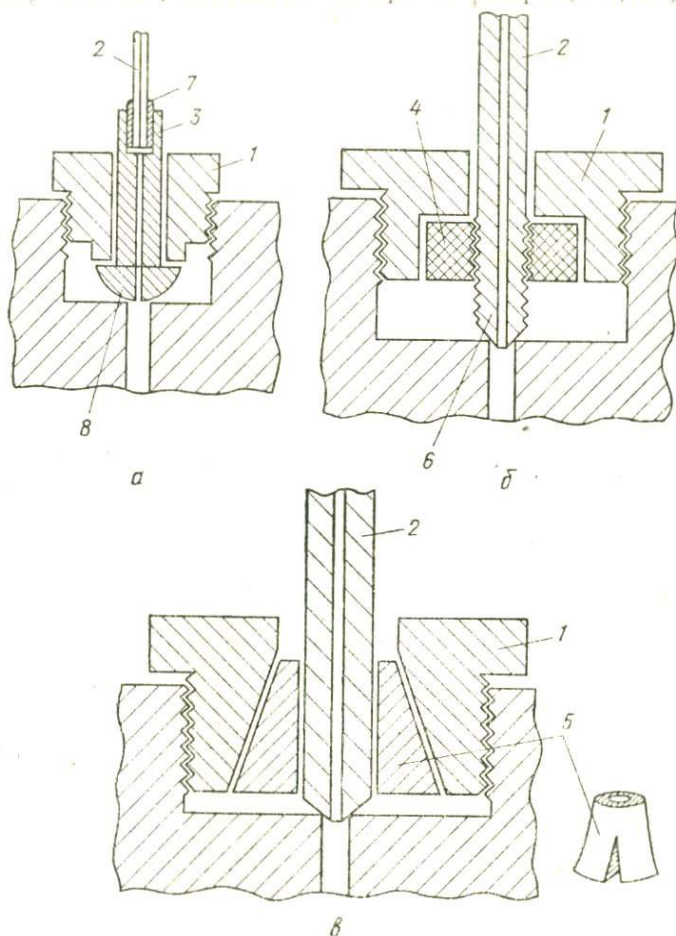
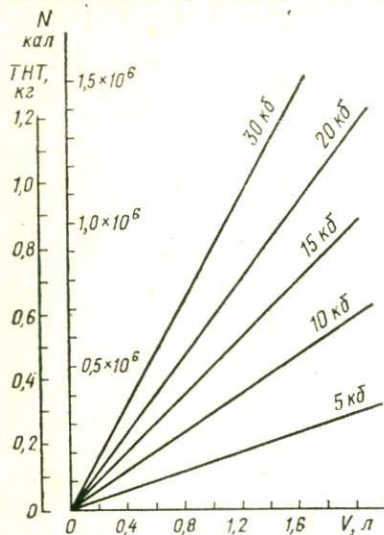


Рис. 33. Различные схемы присоединения капилляров: а — с ниппелем из мягкой нержавеющей стали, б — конусное уплотнение с бобышкой, в — конусное уплотнение с цанговым зажимом; 1 — нажимная гайка, 2 — капилляр, 3 — ниппель, 4 — бобышка, 5 — цанговый зажим, 6 — конус капилляра, 7 — место пайки, 8 — полусфера

160 г. Это 4 г/моль Ag, т. е. объем газа после расширения около 100 л. Такой объем газа, мгновенно вырвавшийся из газовой бомбы, производит эффект, эквивалентный подрыву 200-граммовой тротиловой шашки (рис. 34). При разрыве капилляра эффект, правда, значительно снижен, так как сброс давления будет происходить постепенно. Опаснее, если прои-

зойдет разрыв корпуса газовой бомбы. Поэтому работа с высокими газовыми давлениями требует особой осторожности и внимания: установка должна быть закрыта бронешитами, наблюдение за приборами и управление только дистанционное.



Уплотнение электровводов, как правило, применяется в установках с внутренним нагревом. Особых требований к материалу нет, поскольку электровводы расположены в холодной части корпуса. Примерные схемы подобных уплотнений показаны на рис. 35. Уплотняющим материалом (в зависимости от дав-

Рис. 34. Сравнение энергии сжатого газа (N) при температуре 20°C с энергией взрыва тринитротолуола (ТНТ) в зависимости от объема реактора УВД

ления) может быть резина (до 5 кбар), фторопласт (до 10 кбар), капронит (до 15 кбар).

Вентили бывают разных конструкций, но сейчас происходит унификация этой важной и, пожалуй (не считая прессов), самой сложной части УВД. Как правило, вентиль состоит

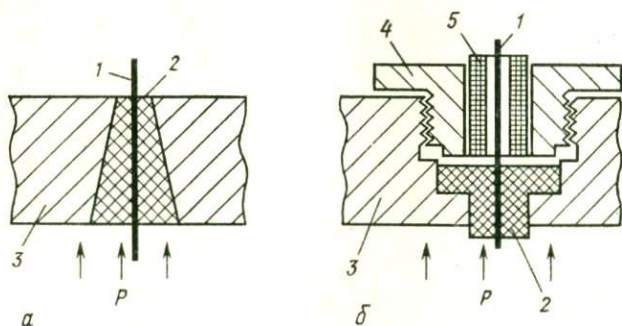


Рис. 35. Принципиальные схемы электровводов: а — конусное уплотнение электроввода (самоуплотняющееся), б — уплотнение электроввода для низких давлений (до 1000 бар); 1 — электроввод, 2 — уплотняющая прокладка — изолятор (фторопласт, капронит, полиметилметакрилат), 3 — корпус реактора (сосуда высокого давления), 4 — нажимная гайка, 5 — вставка — изолятор (фарфор, стекло)

из следующих деталей: корпуса, иглы с толкателем, уплотнений. Схема вентиль показана на рис. 36. В Институте экспериментальной минералогии АН СССР разработана удобная, ми-

ниатюрная и надежная модель вентиля до 10 кбар, которая в последнее время приобретает все большую популярность у экспериментаторов. Этот вентиль требует высокой точности в обработке и пригонке деталей. Наиболее уязвимое и слабое место любого вентиля — запорная игла, которая отсекает объем вентиля, соединенного с реактором, от внешнего объема. Раньше иглы (их запирающие части) выполнялись в виде конуса, который запирает коническое же гнездо (седло). Иглы вентиля более современной конструкции имеют сферическую запорную часть. Требования к обработке иглы и седла очень высоки — 9—10 классы чистоты, т. е. практически иглы приходится полировать. Надо, чтобы между поверхностями иглы и гнезда не оставалось ни малейших зазоров. Лучше выполнить корпус и седло вентиля из более твердого материала, чем запорную часть иглы. В то же время игла должна быть достаточно прочной, чтобы преодолеть усилие, соответствующее 10 кбар давления. Площадь запираемого отверстия $2 \text{ мм}^2 = 0,02 \text{ см}^2$. Усилие в килограммах (кгс) равно $(10\,000 \text{ кг/см}^2) \times (0,02 \text{ см}^2) = 200 \text{ кг}$, если учесть, что диаметр иглы $\sim 3 \text{ мм}$, то это усилие близко к предельному. Поэтому

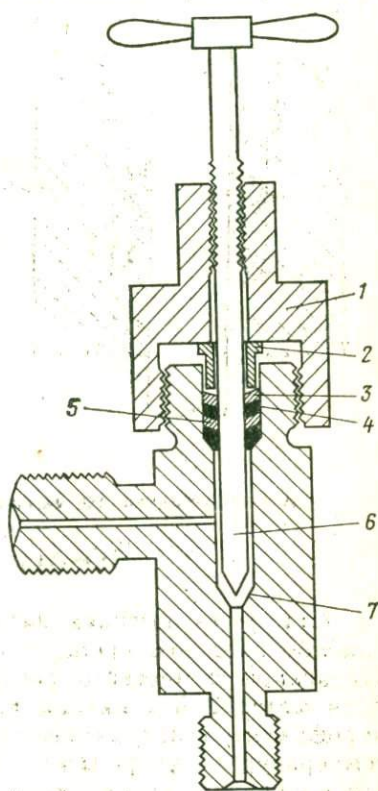


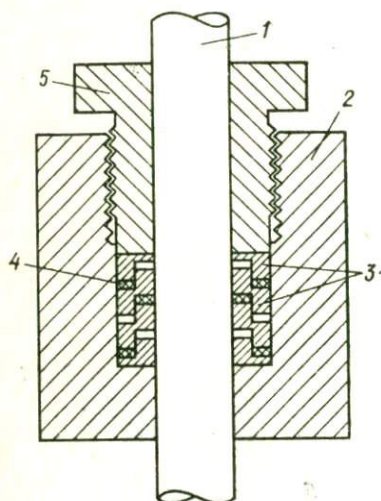
Рис. 36. Схема запорного вентиля:

1 — накидная гайка, 2 — нажимное кольцо (грундбукса), 3 — стальное кольцо, 4 — медные кольца, 5 — фторопластовые кольца, 6 — игла, 7 — седло иглы.

иглу лучше всего термообработать так, чтобы ее передающая усилие часть была твердой и упругой, а запирающая — мягкой. Это довольно сложно. Поэтому чаще всего в вентилях гнутся, а то и ломаются иглы. Вентиль требует деликатного обращения. Ни в коем случае нельзя применять силу при закрытии вентиля. Вентили аналогичных конструкций применяются и для газовых бомб.

Наиболее сложно уплотнять движущиеся детали: штоки мультипликаторов, насосов, компрессоров, прессов, иглы вентиля. Для их уплотнения служат сальники. Обычно они выполняются наборными и состоят из чередующихся медных,

фторопластовых и стальных колец, затягивающихся специальной нажимной гайкой (рис. 37). Шток должен быть хорошо отшлифован, чтобы не задирает прокладки, и точно центрирован. Малейший перекокс вызывает постепенную деформацию и «вытекание» прокладок. Чем больше травит пресс, тем больше закручивают нажимные гайки, тем сильнее «течет» фторопласт, который под давлением ведет себя как очень вязкая жидкость. Фторопласт вытекает даже через очень тонкие щели и зазоры (до 0,01 мм!). Поэтому часто используют более жесткие капронитовые прокладки.



Фторопласт, который под давлением ведет себя как очень вязкая жидкость. Фторопласт вытекает даже через очень тонкие щели и зазоры (до 0,01 мм!). Поэтому часто используют более жесткие капронитовые прокладки.

Рис. 37. Сальник:
1 — движущаяся деталь, 2 — корпус сальника, 3 — опорные кольца (твердая сталь), 4 — прокладки (фторопласт или полихлорвинил), 5 — нажимная гайка.

Конструкционные приемы достижения сверхвысоких давлений Твердофазные установки

При очень высоких давлениях применяется твердая передающая давление среда, в качестве которой для создания квазигидростатического распределения напряжений используются материалы с низким коэффициентом внутреннего трения: пирофиллит, тальк, хлористое серебро, нитрид бора, для низких температур — фторопласт. Постепенно вытекающая через зазоры, эти материалы одновременно создают отличное уплотнение полости высокого давления. Простейший твердофазный аппарат — наковальни Бриджмена. Образец устанавливается между двумя поршнями (пуансонами) по их оси и окружается кольцевой прокладкой. При сближении поршней, на которые действует усилие мощного гидравлического пресса, прокладка сминается и начинает выдавливаться из зазора между наковальнями. Силы трения в ней на контактах с наковальней уравнивают созданное давление. При этом устанавливается радиальный градиент давления, максимальный в центре и резко убывающий до атмосферного в нижней части прокладки.

В поршне сжатие под действием давления приводит к сдвиговым напряжениям, в результате происходит его разрушение.

Максимальное осевое давление на поршни из твердых сплавов составляет примерно 50 кбар.

Более высоких давлений удалось достигнуть, используя эмпирические закономерности, следующие из опыта работы на аппаратах высокого давления (рис. 38).

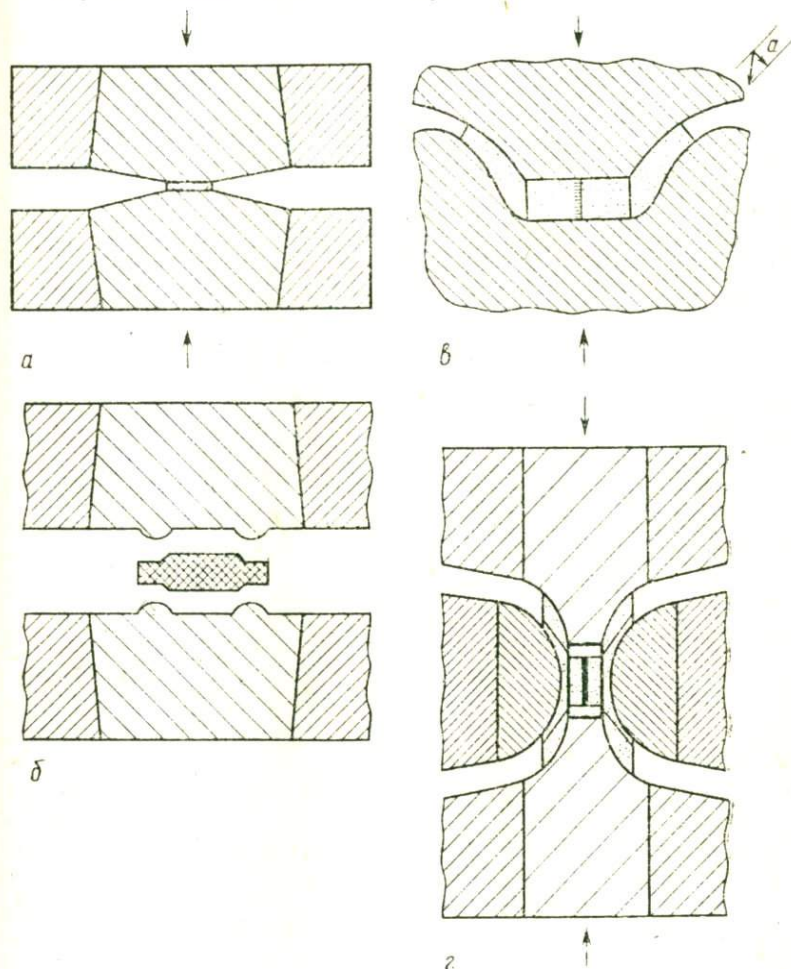


Рис. 38. Развитие идей в конструировании твердофазной аппаратуры высоких давлений:

а — наковальни Бриджмена — поддерживаемые конические поршни; б — камера типа «чечевица» (наковальни с лункой) — увеличение полезного объема камеры; в — чашеобразная камера — увеличение хода поршня, г — берт-аппарат

Прежде всего оказалось, что выдерживаемая поршнем осевая нагрузка сильно зависит от его формы. Поршни в виде усеченного конуса или усеченной пирамиды выдерживают значительно большие давления, чем изготовленные в виде цилинд-

ра. Нагружаемая часть поршня должна быть значительно (примерно в 10. раз) меньше его поперечного сечения. Это уже рассмотренный конструкционный принцип массивной поддержки. На наковальнях Бриджмена могут быть получены давления до 400 кбар. Однако толщина прокладки в этом случае составляет 0,1—0,2 мм, и объем рабочей камеры чрезвычайно мал (см. рис. 38, а).

Полезный объем камеры можно сделать больше, если увеличить высоту ее центральной части по сравнению с запирающей периферийной. Подобная конструкция широко используется и носит название «наковальни с лункой», или камера типа

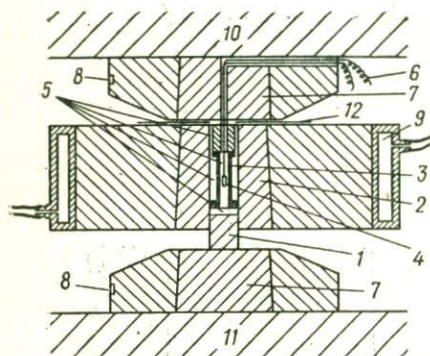


Рис. 39. Камера типа цилиндр—поршень:
1 — поршень, 2 — камера (поддержанный цилиндр), 3 — графитовый нагреватель, 4 — образец, 5 — детали, передающие давление, 6 — термопара, 7 — поддерживаемые конические пуансоны, 8 — вводы силового тока, 9 — рубашки охлаждения, 10 — верхний узел гидравлического пресса, 11 — поршень гидравлического пресса, 12 — изолятор (слюдяное кольцо)

«чечевица» (см. рис. 38, б). Однако периферийная часть прокладки, запирая камеру, одновременно не дает поршням необходимого сжимающего хода и препятствует росту давления в центре. Добиться увеличения сжимающего хода по сравнению с уменьшением толщины прокладки удалось, применив чашеобразную камеру с конической прокладкой. На рис. 38, в видно, что при сжимающем ходе толщина конусной прокладки убывает на величину $a = h \sin \theta$, поэтому контейнер с образцом получает возможность сжиматься до больших давлений. Дальнейшее развитие рассмотренных принципов привело к созданию аппарата типа «белт» (см. рис. 38, г), состоящего из двух поддерживаемых конических поршней, уплотненных коническими прокладками, и цилиндрической части — мощного пояса из поддерживающих друг друга колец. Принципы упрочнения цилиндрической камеры были рассмотрены выше. На белт—аппаратах получают давление до 150 кбар. Принципиально сходна по конструкции с белт—аппаратом, но более проста и распространена система цилиндр—поршень (piston—cylinder; рис. 39). Поскольку в ней используется цилиндрический неподдержанный поршень, максимальные рабочие давления не превышают 40 кбар. Предельная величина давления в камерах типа цилиндр—поршень и «белт» лимитируется прежде всего необходимостью поддержки растягивающих напряжений в ци-

цилиндрической камере. Поэтому другой важный конструктивный принцип, выработанный в процессе работы с аппаратом высокого давления, — замена растягивающих напряжений сжимающими. На этом принципе были созданы камеры, стенками которых служат симметрично расположенные в пространстве и упрочненные поршни. Самым простым симметричным расположением является система из двух соосных поршней, как это рассмотрено выше на примерах наковален Бриджмена, берт-аппарата и др. Последовательное применение принципа осуществлено на многоуансонных аппаратах, поршни которых располагаются по граням правильных многогранников (тетраэдра, куба, октаэдра, рис. 40). Равномерное сдвигание порш-

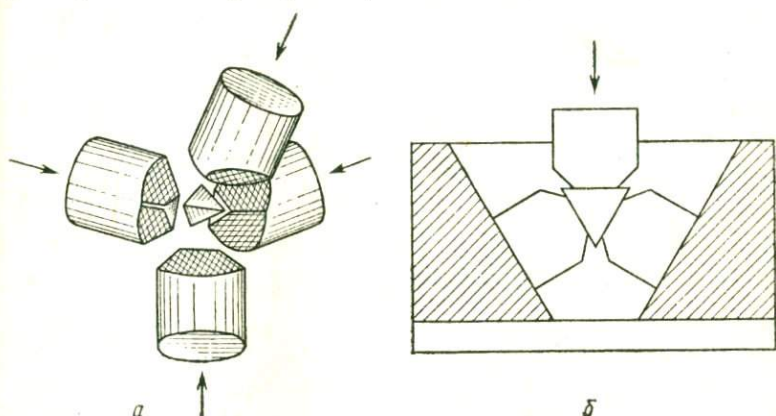


Рис. 40. Многоуансонные аппараты:

а — тетраэдрическая камера; б — тетраэдрическая камера, модификация, требующая применения одного гидравлического пресса (Попова, Бенделиани, 1974)

ней осуществляется синхронно работающими несколькими гидравлическими прессами или может быть осуществлено одним прессом. Многоуансонные аппараты позволяют достичь давлений 100 кбар. Одновременно увеличивается объем рабочей камеры (до 0,4 л), давление становится более гидростатичным, т. е. снижаются градиенты давления.

Принципиально иной путь увеличения рабочего давления — это создание многоступенчатых аппаратов, состоящих из нескольких камер высокого давления, помещенных одна в другую. Максимальное давление достигается во внутренней камере, а стенки цилиндров и поршни испытывают лишь разность давлений. На двухступенчатом аппарате цилиндр—поршень (рис. 41) достигнуто давление 100 кбар. Рекордное давление 2 мбар было получено на «разрезной сферической многокаскадной многопоршневой установке» в лаборатории университета г. Осака (Япония). Образец сжимается по граням октаэдра восемью поршнями, образующими вместе разрезной куб (рис.

42). Последний помещается в разрезную сферу, состоящую из шести поршней. Сфера помещается в масляный резервуар. Масло сжимается насосом. Ряд исследователей считают, что за подобными установками будущее, хотя они требуют несравненно большей точности и затрат труда, чем распространенные установки цилиндр — поршень и наковальни с лункой.

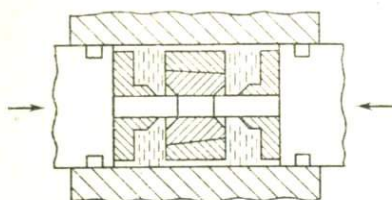


Рис. 41. Двухступенчатый аппарат типа цилиндр—поршень (Попова, Бенделиани, 1974)

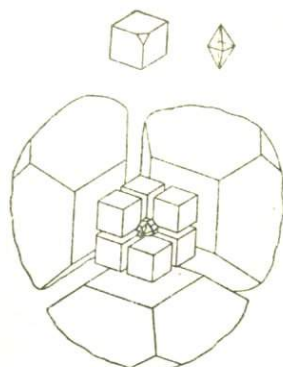


Рис. 42. Разрезная сферическая многокаскадная многопоршневая установка

Измерение давления

Давление измеряют манометрами, которые делятся на абсолютные, относительные и дифференциальные.

В абсолютных манометрах давление измеряется непосредственно путем уравновешивания его силой, значение которой может быть точно определено. Простейший способ — уравновешивание давления столбом жидкости (ртути). Поскольку столб ртути высотой 76 см уравновешивает давление 1 бар, такие манометры громоздки и неудобны. Манометр Д. И. Менделеева состоит из ряда последовательно соединенных колен (рис. 43). Каждое колено наполнено ртутью, промежутки между ртутью залиты водой. Измеряемое давление равно сумме высот столбов ртути (h_1, h_2, h_3) за вычетом суммы высот столбов во-

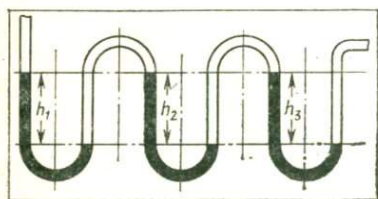


Рис. 43. Ртутный манометр Д. И. Менделеева

ды, умноженных соответственно на удельные веса ртути и воды. Несмотря на ряд недостатков (трудность уплотнения соединений, необходимость введения поправки и др.), манометры такой конструкции применяются и в настоящее время. Более распространены поршневые (весовые) манометры (рис. 44). Измеряемое давление P_1 действует на поршень 1, который

тщательно притерт к цилиндру 2 и свободно движется в нем. Давление в цилиндре стремится вытолкнуть поршень. Уравновешивая это давление известным грузом G и зная эффективную площадь, можно определить давление¹.

Работать с абсолютными манометрами сложно. Если нет необходимости измерять давление с очень высокой точностью, пользуются относительными приборами, которые калибруются по показаниям поршневого манометра. Один из наиболее распространенных — манометр с трубчатой пружиной, упругие

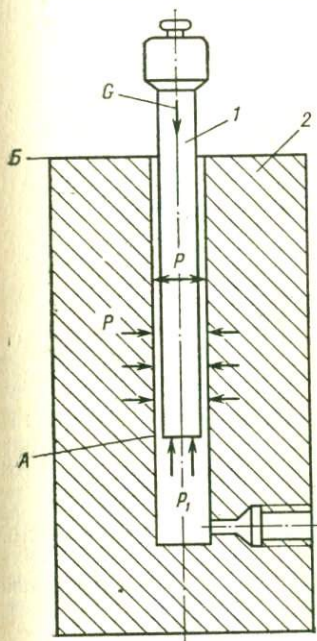


Рис. 44. Грузопоршневой манометр: 1 — поршень, 2 — корпус, G — груз

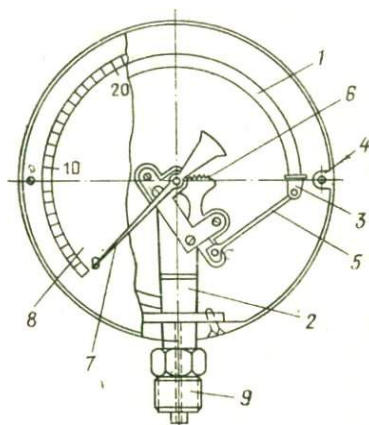


Рис. 45. Манометр с трубчатой пружиной:

1 — трубка Бурдона, 2 — крепление стрелки и передаточного механизма, 3 — соединение трубки со штоком привода стрелки, 4 — крепление корпуса, 5 — шток, 6 — шестерня, 7 — стрелка, 8 — шкала, 9 — подвод давления

свойства которой используются для измерения давления (рис. 45). Основная деталь этого манометра — согнутая по кругу полая трубка 1, имеющая в сечении форму овала или эллипса. Один конец трубки впаян в держатель 2, а второй — закрыт пробкой 3. Держатель скреплен винтами с корпусом 4 манометра и имеет внизу ниппель 9 с нарезкой для подключения манометра к измеряемому объекту. Свободный конец трубки соединен с деталями передаточного механизма 5, 6 и стрелкой 7. Когда манометр соединен ниппелем с пространством, в

¹ Грузопоршневые манометры в основном применяются для калибровки рабочих манометров с трубкой Бурдона. Сравнение единиц давления приводится в табл. II-19 приложения.

котором имеется повышенное давление какой-либо жидкой или газообразной среды, последняя заполнит трубку и заставит ее несколько раскрутиться. Свободный конец ее переместится при этом вправо и вверх. Это движение через передаточный механизм повернет стрелку манометра. В настоящее время имеются трубчатые пружины до давлений 15—20 кбар. Точность измерения ими давления невысока (ошибка 3—4%). Образцовые приборы с классом точности до 0,35 изготавливают для измерения давления до 5 кбар. Этот манометр был изобре-

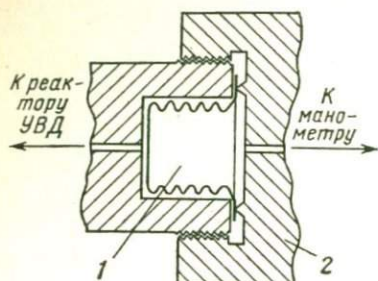


Рис. 46. Схема сифонного разделителя, применяемого для работы с манометрами Бурдона:

1 — сифон, заполненный силиконовым маслом, 2 — накидная гайка

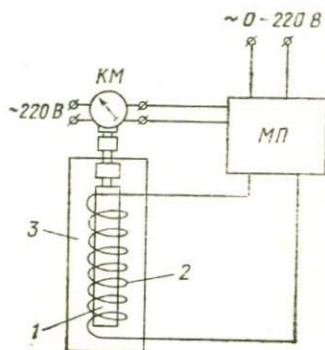


Рис. 47. Применение контактного манометра для регулировки температуры (и давления) в автоклаве. При снижении температуры в автоклаве (1) уменьшается давление и в контактном манометре (КМ) срабатывает реле, включая магнитный пускатель (МП), который в свою очередь включает ток в цепи нагревателя 2 печи 3

тен в 1848 г. французским ученым Э. Бурдоном. Пружинная трубка манометра выполнена из упругой стали, которая легко корродируется водой и тем более растворами солей. Поэтому обычно трубка Бурдона заполняется силиконовым маслом, давление на которое передается через сифонный разделитель (рис. 46).

Кроме манометров, показывающих давление, иногда применяются контактные манометры. Контактные приборы используются для блокировки, сигнализации и автоматического управления. Контактные приборы отличаются от обычных манометров лишь наличием специальных электрических контактов. Контакты монтируют на специальных стрелках, помещенных под стекло прибора. Установка контактов может быть произведена на любое деление шкалы прибора. В основном контактные манометры используют для аварийной блокировки установок (при повышении давления выше заданного они отключают установ-

жу) и лишь иногда для регулировки температуры в автоклавах (рис. 47).

В основе другого метода лежит свойство материалов изменять электросопротивление с давлением. Нанлучший из них манганин — твердый раствор марганца в меди (11% Mn и 2,5—3% Ni). Его сопротивление — линейная функция давления до 10 кбар с погрешностью 0,7%, а до 30 кбар — несколько процентов. Коэффициент изменения сопротивления манганина с давлением $\Delta R/R_0 \Delta P$ колеблется для различных образцов в пределах $2 \cdot 10^{-6} \div 2,5 \cdot 10^{-6}$ см²/кгс. Поскольку сопротивление манга-

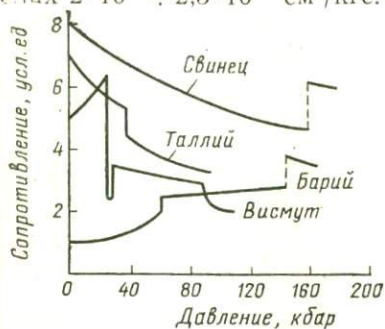


Рис. 48. Изменение электросопротивления различных металлов, используемых для калибровки установок сверхвысокого давления

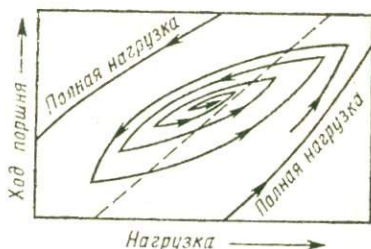


Рис. 49. Зависимость хода поршня от нагрузки (по Д. С. Циклису, 1976)

нина изменяется с температурой, последнюю нужно поддерживать с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Манганиновые манометры представляют собой катушку сопротивления, помещенную в уплотненную камеру, которая соединена ниппелем с емкостью высокого давления. Передающей давление средой в манометре обычно чистый сухой бензин или керосин. Катушка должна иметь минимальный размер (для этого она наматывается бифилярно манганиновой проволокой диаметром 0,05—0,03 мм), стабильное нулевое сопротивление и барический коэффициент. Последние характеристики во многом зависят от метода присоединения катушки к электровводу и от термической обработки катушки.

Все относительные манометры требуют калибровки. Особенно с большими трудностями сопряжено измерение сверхвысоких давлений. При давлениях выше 10 кбар, как правило, используются твердые передающие давление среды. Поэтому в большинстве случаев сверхвысокие давления измеряют косвенным путем. Устанавливают связь между значением приложенной к поршню (наковальне) нагрузки и давлением внутри аппарата, которое оценивают по наступлению какого-либо изученного физического явления — изменения (скачка) объема, электросопротивления и т. п., сопровождающего плавление или полиморфный переход в чистых металлах или соединениях. Обыч-

но такая калибровка по реперным точкам проводится при комнатной температуре. Чтобы убедиться, что эта зависимость сохранится и при высоких температурах, используют ряд рекомендованных в литературе равновесий. Методическая работа в этом направлении дала оптимистические результаты. Путем изучения в аппаратах типа цилиндр — поршень температур плавления цинка, алюминия, германия, которые мало зависят от давления, был сделан вывод, что при высоких температурах можно не вносить больших поправок в измерения. Тем не менее рекомендуется калибровочное изучение хотя бы одной реперной точки в той области температур и давлений, в которой ведутся исследования. Таблица рекомендованных реперных точек (рис. 48) приводится в приложении (табл. II—20).

Связь давление—нагрузка зависит от многих условий: от свойств (пластичности, изотропности) передающей давление среды, температуры, коэффициента трения между средой и металлом, размера и формы камеры, где создают давление. Только в немногих средах (например, в хлористом серебре) достигается квазигидростатичность. Один из способов уменьшения ошибок вычисления давления по приложенной нагрузке заключается в многократном повторении циклов приложения нагрузки, после чего отношение усилия к площади поршня становится постоянным и почти приближается к теоретической величине (рис. 49).

Дифференциальные манометры служат для измерения перепадов давления под общим высоким давлением. В экспериментальной петрологии они не применяются. В принципе к ним можно отнести последовательное соединение двух датчиков (висмутовых или таллиевых проволок) при градуировке градиентов давления в твердофазовых камерах.

ЛИТЕРАТУРА

- Веселовский В. С., Шманенков И. В. Нагревательные приборы в лабораторной практике. М., 1947.
Кинджери В. Д. Измерения при высоких температурах. М., 1963.
Попова С. В., Бенделиани Н. А. Высокие давления. М., 1974.
Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., 1976.
Research techniques for high pressure and high temperature. Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1971, p. 1—8, 195—216, 217—258.

МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментатор должен:

1. Быть достаточно ленивым, чтобы не делать лишнего, не ковыряться в мелочах.
2. Поменьше читать. Те, кто много читают, отвыкают мыслить самостоятельно.
3. Быть непоследовательным, чтобы, не упуская цели, интересоваться и замечать побочные эффекты.

Д. Гранин

Планирование эксперимента

Парадоксальные шуточные принципы, вынесенные в эпиграф, очень хорошо отражают требования к экспериментальной работе: выполняя трудоемкую работу, не ставить лишних опытов; неуклонно идти к цели, но не игнорировать «побочные эффекты»; хорошо знать предыдущие работы, но не поддаваться чужим идеям. Идея, замысел эксперимента, разработка его деталей, предсказание результатов — вот главные обязанности экспериментатора. Современный уровень экспериментальной петрологии можно сравнить с экспериментальной физикой XVIII—XIX вв. — эпохи великих физических открытий. Делались эти фундаментальные работы на исключительно простом экспериментальном оборудовании, главное было в идее опыта. «Для оригинальных исследований недостаток оборудования — гораздо меньшая помеха, чем его избыток. Ни знание предмета твоего исследования, ни обширность твоих знаний и точность твоих планов не смогут заменить оригинальности твоей мысли и зоркости твоего взгляда» (Ганс Селье).

Принцип «не делать лишнего» особенно важен экспериментаторам-петрологам, скорость накопления информации у которых определяется длительностью опытов (до нескольких месяцев). Здесь особенно важно пройти «по лезвию бритвы»: с одной стороны, не упустить ничего принципиально важного, а с другой — не завязнуть в длительных и многочисленных экспериментах. Не последнюю роль играет и стоимость экспериментальных исследований. Из других геологических работ она сопоставима со стоимостью бурения.

Прежде чем поставить опыт, всегда надо продумать каждую его стадию и лучше всего начать с конца, т. е. с ожидаемых результатов. Везде, где это возможно, следует провести термодинамические расчеты, используя справочные термодинамические константы соединений в рассматриваемой системе. Для прогнозных целей пригодны константы, определенные с разной

точностью, и даже данные приближенных оценок, полученных из различных экстраполяций. Результаты расчетов (лучше нескольких вариантов) следует зафиксировать, подчеркнуть допущения и предположения, положенные в их основу. Рассмотрение методов термодинамических расчетов не входит в задачи настоящей книги, тем более, что имеются руководства В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского, В. А. Жарикова, В. А. Киреева, Л. Л. Перчука, И. Д. Рябчикова и др.

Если невозможен количественный прогноз, могут принести пользу и качественные наметки: построение различных вариантов качественных диаграмм $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - P$ (вместо $T - P$), диаграмм химических потенциалов компонентов, использование топологических свойств диаграмм, просто аналогии со сходными изученными системами.

Очень важно выработать методику обработки результатов эксперимента, обеспечить необходимые навески для выбранных методик в соответствии с чувствительностью и точностью анализа поставленных задач. Часто требуется специальное развитие стандартных методик. Поэтому еще в период подготовки экспериментов весьма желателен тесный контакт с аналитиком или собственные достаточно глубокие знания методов анализа.

Очень существенно получить результат с использованием минимального количества опытов. Если нужно получить точку на какой-либо кривой, серию опытов желательно располагать примерно перпендикулярно предполагаемому ходу кривой. Так, для равновесия, слабо зависящего от давления, следует задать несколько опытов при одном давлении, но при разных температурах. Разница в температуре между двумя соседними опытами (шаг эксперимента) определяется необходимой точностью определения температуры равновесия. Для установления зависимости хода процессов сразу от нескольких факторов существуют таблицы, позволяющие наметить минимальное число опытов и рекомендуемые сочетания факторов в них¹. Для сокращения числа опытов часто задают вначале шаг, в 2—3 раза больший необходимого, а затем сгущают точки вблизи искомого равновесия или в наиболее интересной области.

Исходные вещества

Следующий вопрос — выбор исходных веществ для эксперимента. С точки зрения общих представлений безразлично, каким путем достигается равновесие — оно не зависит от предыстории процесса. Однако скорость достижения равновесия, возможность образования метастабильных фаз неодинаковы при использовании различных исходных веществ. Первоначально для исследования систем и синтеза минералов исполь-

¹ Математическое планирование эксперимента описано в работе В. Г. Горского и др. (1978).

зовались смеси окислов (реактивов, выпускаемых промышленностью), для моделирующих экспериментов — природные минералы или горные породы. В последнем случае бывает трудно отнести результаты экспериментов к какой-либо определенной химической системе, так как их состав очень сложен. С другой стороны, ряд экспериментаторов считают, что при изучении равновесий следует использовать природные минералы. Все несовершенства их состава (наличие элементов—примесей, небольшие отклонения от стехиометрии) и структуры образовались естественно и характерны для природного процесса. Для изучения фазовых равновесий в определенных химических системах используют фазы — минералы, синтезированные из реактивов в специальных опытах.

Наилучшей реакционной способности при гомогенности исходной смеси удается достигнуть, используя в качестве исходных твердых фаз стекла или гели.

Стекла. Стекло — закаленный расплав, представляет собой метастабильное состояние вещества, что и определяет его высокую реакционную способность¹. Стекло можно получить путем плавления природных минералов, а также смесей окислов. При изготовлении смесей для плавления хорошо использовать следующие реактивы: Na_2CO_3 , MgCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2CO_3 , CaCO_3 , FeO . Окислы и реактивы (или природные минералы) смешиваются в соответствии со стехиометрией и перетираются под слоем спирта или ацетона (огнеопасен!) для предотвращения окисления. Если готовятся смеси лейкократовых минералов, то перетирание под слоем спирта способствует лучшему перемешиванию. Измельчать образцы природных минералов (перед перетиранием) лучше в специальной ступке. Перетирать вещества следует в фарфоровой или яшмовой ступке. Порошок, приготовленный для плавления, должен иметь крупность не более 0,5 мкм. Учитывая различную твердость исходных веществ, следует перетирать их отдельно друг от друга, а потом тщательно смешивать.

Плавить образцы силикатных и алюмосиликатных стекол надо в платиновых, алундовых или графитовых тиглях в зависимости от температуры плавления стекол и атмосферы печи; так, платиновые и алундовые тигли устойчивы к окислительной атмосфере, а графитовые — в инертной или в вакууме. Лучший материал для тигля — платина, она не вступает в реакцию с силикатным расплавом до температуры примерно 1600° (надо помнить об испарении платины, начиная с 1600°С). Для более высоких температур можно рекомендовать алундовые тигли; правда, при температуре 1800°С около стенок алундового тигля образуется некоторое количество муллита. Графитовый тигель не реагирует с расплавом, но расплав загрязняется

¹ Специальными работами было установлено, что стекла в 100 раз более реакционноспособны, чем гели и смеси окислов.

мелкодисперсным графитом. При плавлении следует помнить о различной летучести компонентов расплава. Особенно это важно для расплавов, содержащих большие количества Na_2O . Как правило, это лейкократовые минералы (альбит, нефелин), имеющие невысокие температуры плавления. Навески таких минералов хорошо помещать в запаянные платиновые ампулы. Время выдержки для переплавления и гомогенизации расплава сильно зависит от перегрева (превышения температуры печи над температурой плавления минерала). Так, плагиоклазовые стекла получались высокоомогенными при температуре 1800°C , т. е. при перегреве на $250\text{—}700^\circ\text{C}$. Время выдержки при плавлении при такой температуре не превышало $10\text{—}20$ мин. Стекла плагиоклазов, полученные в газовой печи при температуре 1600°C (выдержка $1\text{ ч } 20\text{ мин}$), оказались гомогенными по распределению Na, K, Ca, но распределение Si и Al было неравномерным — разница в концентрациях достигала $2\text{—}3$ весовых процента. Важный момент в приготовлении стекол — процесс закалки. Лучше всего тигли с расплавом (объемом до 30 см^3) закалывать в воде — происходит почти мгновенная закалка ($5\text{—}10\text{ с}$). Закалку больших тиглей проводить таким способом можно только с соблюдением некоторых мер безопасности — стекла в больших слитках часто трескаются из-за резких термических напряжений. Можно рекомендовать выливать расплав из тиглей в стальную плиту (толщина плиты не менее $15\text{—}20\text{ мм}$) — происходит достаточно быстрое охлаждение и закалка стекла. Малые количества стекол до 5 см^3 можно закалывать охлаждением тигля на воздухе. Следует помнить о различной способности веществ образовывать стекла. Так, альбитовые и нефелиновые (натровые) составы в сравнительно больших объемах (до 50 см^3) хорошо закалывались охлаждением на воздухе, в то время как стекла анортитового состава закалывались плохо, образуя агрегаты кристаллов анортита. Для достижения высокой степени гомогенности полученные стекла измельчаются и переплавляются снова. Состав и степень гомогенности стекол должны обязательно контролироваться. Отсутствие кристаллических фаз можно контролировать рентгенофазовым анализом. Проверять стекла на гомогенность лучше всего с помощью микрозонда (иммерсионным методом трудно оценить отклонения от гомогенности меньшие, чем $3\text{—}5$ мольных процента).

Гели. Другой метод приготовления гомогенной и реакционноспособной исходной смеси заданного состава — гелевый. Суть его заключается в одновременном осаждении из раствора оксидов металлов (Mg, Al, Fe и др.) и кремневой кислоты, на поверхности которых могут адсорбироваться щелочи (Na, K, Ca). После высушивания и прокалывания гель превращается в тонкодисперсный порошок, состоящий из смеси окислов. Основной источник кремнезема — тетраэтиловый ортосиликат или этиловый эфир ортокремневой кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, который в резуль-

тате гидролиза: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ переходит в кремневую кислоту. Иногда используют стабилизированный раствор силиката натрия или аммония высокой чистоты. Для MgO , Al_2O_3 и FeO могут быть использованы как чистые вещества, так и водные нитраты этих элементов. Для CaO и щелочей лучшим источником служат их карбонаты или растворы KOH и NaOH . Карбонаты и чистые вещества переводят в нитраты добавлением азотной кислоты. Рассчитанные растворы нитратов смешиваются со взвешенным количеством кремнезольного эфира. Путем добавления нескольких капель концентрированной азотной кислоты получают устойчивый золь, который вследствие полимеризации кремневой кислоты с течением времени переходит в гелеобразное состояние. Гель высушивается на водяной бане или в сушильном шкафу при постепенном повышении температуры (до 105°C) в течение двух дней и затем прокаливается также при постепенно возрастающей температуре (до 1000°C). Готовый гель — белый пылевидный порошок — из-за гигроскопичности следует держать в эксикаторе. Соответствие состава теоретическому достигает $0,2 \div 0,5\%$ (от общего веса) для большинства отдельных компонентов и $3,5\%$ для кремнезема.

Иногда используют метод замораживания — высушивания. Водный раствор органических солей нужных элементов в стехиометричных пропорциях замораживают в жидком азоте. Затем образец сушат в вакууме и прокаливают при температуре 1000°C , при этом образуется тонкоперемешанная смесь окислов. Реакционная способность этой смеси в 5—10 раз выше, чем у механической смеси или гелей, приготовленных по стандартной методике¹.

Введение в систему летучих веществ

Водные растворы веществ для использования в опытах готовятся на основе дистиллированной воды растворением определенных навесок или объемов (для кислот) веществ в мерной колбе. Трудно взять точную навеску гигроскопичного вещества. Поэтому используют не сами вещества, а их стекла или во всяком случае переплавленные реактивы: плавленный CaCl_2 , KOH . Но не всегда это возможно, так как, например, MgCl_2 разлагается при плавлении на воздухе. Да и плавленные вещества тоже активно поглощают влагу (хотя и не так быстро, как мелкокристаллические). Поэтому можно рекомендовать готовить растворы гигроскопичных веществ, разлагающихся и окисляющихся при нагреве (CaCl_2 , FeCl_2 , MgCl_2 , KOH , NaOH , KF , NaF и др.), растворяя вещества в воде и контролируя концентрацию по плотности водного раствора. Плотность

¹ Finnerty T. A. et al. The preparation of stating mixes for mineral synthesis by a freeze-dry technigue. — «Amer. mineral», 1973, vol. 63, N 3—4.

растворов удобно измерять при помощи наборов стандартных стеклянных ареометров (при этом необходимо помнить, что стекла ареометров разъедаются концентрированными щелочами). Таблицы плотностей растворов приведены в приложении

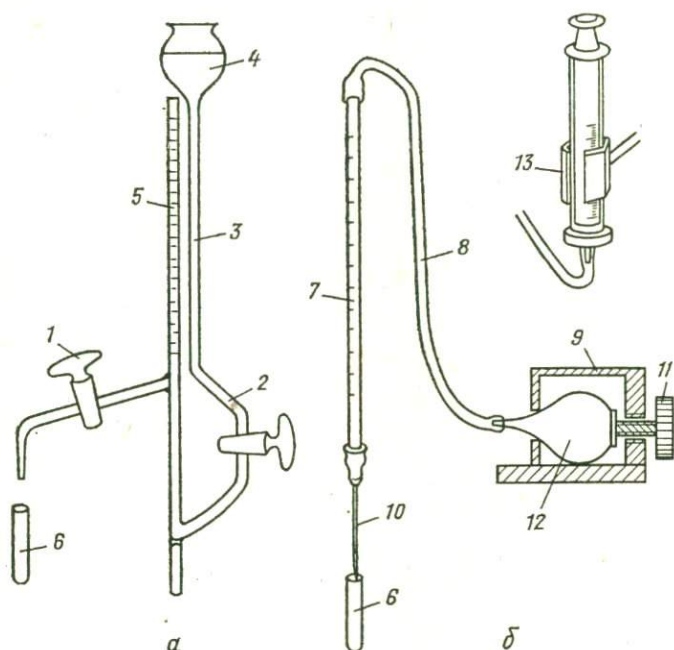


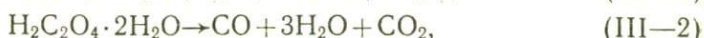
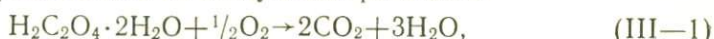
Рис. 50. Устройства, используемые для точной дозировки малых объемов (1—5000 мм³) растворов:

а — стандартная микробюретка. Раствор наливается в емкость 4, которая стеклянной трубкой 3 соединена с микробюреткой 5. Для заполнения микробюретки закрыть кран 1, открыть кран 2 — микробюретка заполняется раствором. Затем закрывается кран 2, открывается кран 1 — раствор наливается в ампулу 6; б — микропипетка с дозатором. Сначала набирают раствор в микропипетку 7 обратным вращением винта 11 дозатора 9, затем подставляют ампулу 6 под иглу шприца 10 и прямым вращением винта дозатора заполняют ее. Вместо дозатора с резиновой грушей 12 часто используют медицинский шприц (13) небольшого (0,5—1 мл) объема

(табл. III—1). Хранить водные растворы веществ лучше всего в полиэтиленовых банках и бутылках с плотно закрывающимися крышками.

Рассчитанные количества воды и водных растворов вводятся в систему в виде точно отмеренных объемов пипетками или бюретками (рис. 50). Очень малые количества воды удобно вводить по весу. Для этой цели применим медицинский шприц. Другие летучие фазы обычно стараются вводить в виде соединений (оксалаты, карбонаты, фториды, хлориды), которые в процессе опыта разлагаются. Вносимые при этом в систему

компоненты должны учитываться при расчете навески. Для создания смесей воды и углекислоты часто используется щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании щавелевая кислота может разлагаться по следующим реакциям:



Разложение щавелевой кислоты идет по реакции (III—2) только при малой активности кислорода. Практически при температурах $500-1000^\circ\text{C}$ для буфера QFM (кварц + фаялит + магнетит) осуществляется реакция (III—3), при меньших значениях f_{O_2} распад $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идет по реакции (III—2) и при больших — по реакции (III—1).

Щавелевую кислоту необходимо перед опытом просушивать, так как при комнатной температуре кристаллы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ покрываются каемкой воды. Сушить щавелевую кислоту нужно при температуре не более 90°C (температура возгонки $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100°C). Как видно из реакции (III—3), исполь-

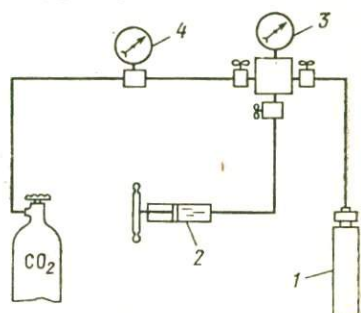


Рис. 51. Схема дозирования углекислоты. 1 — реактор УВД, 2 — пресс для создания давления флюида, 3 — манометр для контроля давления флюида, 4 — манометр для дозирования углекислоты

зуя щавелевую кислоту, невозможно получить $X_{\text{CO}_2}^H > 0,5$. Иногда вместо щавелевой кислоты используют оксалат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он отличается меньшей гигроскопичностью. При работе с оксалатом серебра нужно учитывать, что при его разложении выделяется серебро, которое может реагировать с материалом ампулы (Pt, Au), давая с ним сплавы. Для получения $X_{\text{CO}_2}^H \geq 0,5$ применяют чистую углекислоту. Чистая углекислота может быть заморожена в ампулу по весу. Определенное количество газа можно ввести в предварительно откачанный (эвакуированный) реактор или ампулу, создавая его точно рассчитанное давление (рис. 51). Вначале открывается вентиль реактора и вентиль, ведущий к вакуумному насосу, создается вакуум. После этого вентиль к вакуумному насосу закрывается и открывается вентиль, ведущий к баллону с газом. При помощи ручного прессы создается нужное давление газа и закрывается вентиль реактора.

В каждый герметичный сосуд (автоклав, ампулу, вкладыш) вводится то количество летучих компонентов, которое создает заданное давление. Для веществ с известными теплофизически-

ми свойствами (воды, уголекислоты, некоторых растворов хлоридов рис. 52) степенью заполнения является табличная плотность флюида при T и P опыта. Плотности H_2O и CO_2 при различных T и P приведены в табл. III—2, 3 приложения. Не лишне напомнить, что степень заполнения берется от свободного объема, т. е. рабочего объема за вычетом объема, заня-

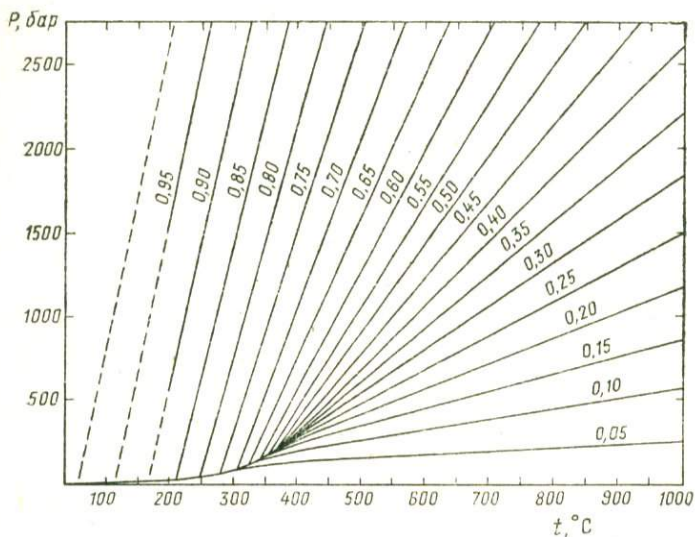


Рис. 52. Зависимость плотности воды от температуры и давления (по данным Burnham, Holloway, Davis, 1969)

того твердыми веществами, иногда открытыми контейнерами, в которые помещается навеска, и т. д. Вместо плотности часто табулируется обратная ей величина — удельный объем.

Для разбавленных водных растворов электролитов плотность обычно берут как для чистой воды. Это можно делать, так как давление, создаваемое электролитом внутри ампулы, будет меньше давления воды при тех же T и P снаружи. Зависимости плотности некоторых электроли-

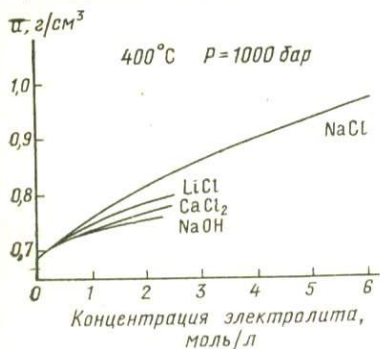


Рис. 53. Зависимость плотности растворов электролитов d от концентрации (моль/л) при $400^{\circ}C$ и 1000 бар

тов от концентрации показаны на рис. 53. Для растворов NaCl существуют аппроксимирующие уравнения, позволяющие рас-

считать плотность растворов NaCl в зависимости от температуры (при заданных P и концентрации электролита»¹.

Смесь воды и углекислоты считают идеальной. Плотность смеси с мольной долей углекислоты X_{CO_2} определяют линейной интерполяцией между чистой водой и чистой углекислотой:

$$d_{\text{смеси}}^{T,P} = d_{\text{H}_2\text{O}}^{T,P} (1 - X_{\text{CO}_2}) + d_{\text{CO}_2}^{T,P} X_{\text{CO}_2}. \quad (\text{III-4})$$

Заданную фугитивность ряда компонентов (прежде всего кислорода и водорода) в течение всего опыта поддерживают, используя буферные методики, рассмотренные ниже.

Проведение эксперимента. Ввод в режим. Контроль и поддержание температуры и давления

Собственно проведение эксперимента включает введение в режим, поддержание и контроль режима и вывод из режима (закалку).

Главное требование к введению опыта в режим — его максимальная быстрота. Обычно экспериментаторы не доверяют автоматике этой операции и подправляют ход нагрева реактора, подкачивают или сбрасывают давление, ориентируясь на показания контрольных приборов.

Не всякий наиболее легкий путь поднятия параметров опыта от комнатных до заданных, который диктуется особенностями конструкции аппарата, оптимальный для проводимого исследования. Например, перегрев в процессе ввода в режим может привести к появлению высокотемпературных фаз, частичного плавления, процессов разупорядочения, от которых в процессе опыта будет трудно избавиться. Между тем перегрев и довольно значительный (на 50—70°) неизбежен, если «доверить» выведение температуры до заданной автоматическому регулятору (рис. 54). На твердофазных установках сначала поднимается давление. Без этого нагревательная цепь может быть разомкнута. Затем производится нагрев. Однако в этом случае мы можем попасть в область устойчивости высокобарических фаз (низкая температура расширяет их поля образования), которые нестабильны в условиях опыта (рис. 55). Для ускорения выведения температуры опытов, проводимых в автоклавах, используется прием их перегрузки в предварительно разогретую и введенную в режим печь. Очень перспективно использование индукционных печей для быстрого нагрева реакторов. Однако это под силу далеко не каждой лаборатории.

Заданные температуры и давления с определенной точностью должны выдерживаться в течение всего времени опыта. Обычно требуется $\pm 5^\circ$ и ± 50 —100 атм (см. табл. 1). Точность

¹ Potter R. W. et al. The Volumetric properties of aqueous sodium chloride from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in literature. — «Geol. Surv. Bull.», 1977, N 1421—C.

поддержания температуры достигается использованием автоматических регуляторов и коробок холодных спаев, а давления — точностью поддержания температуры и надежностью уплотнений.

В некоторых случаях необходимо создавать и поддерживать градиент температуры (например, при перекристаллизации

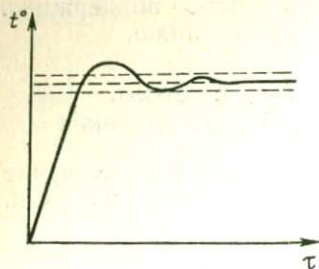


Рис. 54. Выведение температуры в режим с помощью автоматического регулятора. Пунктиром показаны заданная температура опыта и допустимые пределы отклонения

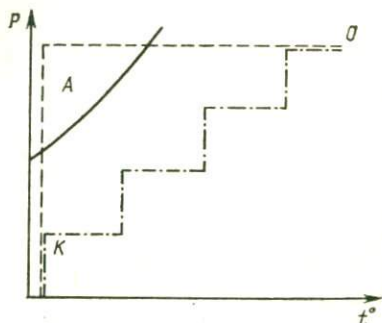


Рис. 55. Выход в режим опыта (O) в обход поля устойчивости высокобарической фазы A. Пунктиром показан вывод в режим, оптимальный для данной установки; K — давление, при котором замыкается цепь нагревателя

навески). Но в основном в практике экспериментальной петрологии нужны безградиентные условия опытов. Градиент (вертикальный) в реакторах установок УВД-2000 составляет 0,5—1 град/см (в так называемой «безградиентной» зоне реактора, в которую помещается ампула, рис. 56). Практически невозможно создать истинно безградиентные условия. Особенно высокие требования к минимальному градиенту температуры предъявляются в ходе опытов по растворимости минералов. В этих опытах нужно свести к минимуму перекристаллизацию вещества. Для этого применяют специальные печи с термовыравнивающими и одновременно термостатирующими блоками из металлов, обладающих высокой теплопроводностью (меди, алюминия). Схема автоклавной печи с подобными блоками показана на рис. 57. Градиент температуры в такой печи не превышает 0,2—0,3 град/см. Можно попытаться превратить градиент температуры в реакторе из врага в союзника. Много однотипных опытов, в которых нужно определить температуру какого-либо превращения (например, плавление), можно поставить одновременно в одном реакторе, если хорошо изучить распределение температур по его длине. Размер каждого образца выбирается таким образом, чтобы неопределенность определения температуры в нем не превышала точности измерения этого параметра в опытах.

При проведении опытов всегда следует предусмотреть возможность нарушения технической исправности аппаратуры. Поэтому необходим контроль изменения параметров опытов и

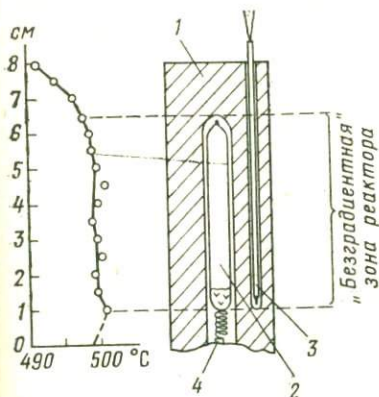


Рис. 56. Градиент температуры в реакторе установки УВД-2000:
1 — корпус реактора, 2 — ампула с навеской, 3 — термопара, 4 — пружинная подставка

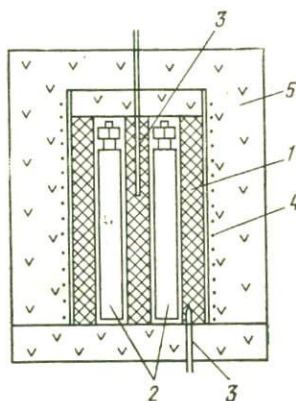
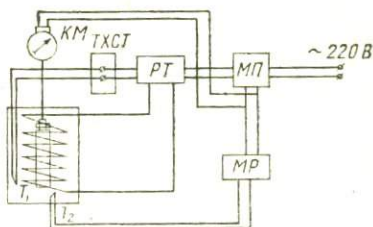


Рис. 57. Печь с термостатирующими блоками (из алюминия — до 500°C, из меди — до 700°C):
1 — термостатирующий блок, 2 — автоклавы, 3 — термопарные каналы, 4 — обмотка электронагревателя, 5 — теплоизоляция

визуальный контроль работы приборов. Часто применяют схемы блокировки, отключающие установку при повышении температуры. В подобных схемах используются простые, но достаточно надежные приборы. Так, на КСП (самопишущий потенцио-

Рис. 58. Схема блокировки установки высокого давления по температуре и давлению. При повышении температуры или давления выше предельных регулирующей милливольтметр (МР) или контактный манометр (КМ) отключает питание при помощи магнитного пускателя (МП); РТ — регулятор температуры, ТХСТ — термостат холодных спаев термопар, T_1 — регулирующая термопара, T_2 — блокировочная термопара



метр) устанавливают блоки регулировки (БР) или ограничивающие выключатели, установленные на определенную температуру. Лучше применять (если это возможно) схему с независимым прибором и термопарой (рис. 58). Почти во всех регулирующих приборах существует блокировка на обрыв термопары: при размыкании термопарной цепи прибор выключает ток в обмотке нагревателя печи.

Контроль температуры осуществляется записью показаний контрольных термопар электронными самопишущими потенциометрами. В течение рабочего дня потенциометр оставляют

работать как показывающий прибор, осуществляя периодический визуальный контроль за изменениями температуры. Иногда контрольный прибор включается периодически через реле времени. Если при этом прибор полностью отключается, то нужно иметь в виду, что после включения некоторое время, требующееся на прогрев прибора, его показания неправильны¹. При очень длительных опытах (месяц и более) наиболее ненадежные узлы регуляторов температуры требуют профилактики. Такие узлы обычно известны из опыта работы. Например, в регуляторах, работающих по схеме «включено—выключено», необходима периодическая чистка электрических контактов, замыкающих цепь печи. В регуляторах типа ВРТ требуется время от времени регулировка зазора вибропреобразователя.

Контроль давления обычно осуществляется визуально по показаниям манометров с трубчатой пружиной. Запись их показаний осуществить сложно. Для записи давления хорошо ввести в камеру высокого давления манганиновый датчик с записью на самопишущий мост. Естественно, это еще более усложняет техническое оснащение: потребуются электровводы в камеру высокого давления. Практически невозможен даже контроль давления в автоклавах. Мало того, разгерметизацию автоклава удастся установить только после окончания опыта. В некоторых лабораториях для контроля герметичности делались попытки следить за весом автоклава в процессе опыта.

Во многих типах аппаратов часть деталей работает при температурах опытов, а другая часть — при комнатной температуре и охлаждается проточной водой. В экзоклавных установках — это холодный затвор, в газовых бомбах — стенки самой бомбы, в твердофазных — стенки камеры. В этих случаях возникают значительные градиенты, которые зависят не только от температуры опыта, но и от теплоотвода, а следовательно, от расхода воды на охлаждение. Обеспечение чистоты эксперимента требует контроля и регулировки расхода воды. Особенно важно это для газовых бомб с внутренним нагревом.

Химические условия эксперимента

Кроме контроля за температурой и давлением важно соблюдение «химической чистоты» опытов. Здесь важно выделить две основные проблемы: 1) обеспечение «чистоты» системы (или контролируемой степени «загрязнения»), 2) создание и поддержание в течение опыта постоянства химического потенциала одного или нескольких компонентов.

Чистота системы

Чистота опыта — это прежде всего исходные вещества определенного заданного состава, а также изоляция системы от внешней среды: именно от Cr—Ni—V—Fe стенок автоклавов и

¹ Современные приборы (КСП-4) прогреваются в течение 0,5—1 мин.

сосудов высокого давления. Иногда влиянием материала сосуда можно пренебречь, особенно при работе с малоагрессивными нейтральными растворами. Обычно же изоляцию осуществляют с помощью герметичных контейнеров (вкладышей, ампул) из высокоинертных в условиях опытов материалов. Лучшее всего этим требованиям отвечают драгоценные металлы: Au, Ag, Pt, Pd. Из них выпускаются пробирки (ампулы) различных размеров и весов. Чтобы использовать весь объем сосуда, его внутренность футеруется вкладышем. Когда возможно по условиям опыта загрязнение определенным металлом, применяются контейнеры из Ti, Ni, Cu, Fe, Mo. Для низких (до 250°С) температур идеальным материалом, не реагирующим ни с каким растворителем, является тефлон (фторопласт). Перспективный материал контейнеров — аморфный углерод (стеклоуглерод) ¹.

Необходимо учитывать и обратное влияние системы на ампулу (вкладыш, футеровку). Достаточно широк выбор материалов для щелочных и нейтральных (H₂O) сред: Pt (до 1500°С), Ag (до 600°С), Ni (до 500°С), сталь 45ХНФА и Cu (до 450°С). С растворами хлоридов можно экспериментировать в Ti (до 550°), Pt и Au (без ограничений). Для сульфидных систем устойчивы Ti (до 450°С), Pt (400°С) ², Au (до 700°С). Титан корродирует в сильно щелочных растворах и в растворе NH₄Cl, серебро — в кислых. Сталь «45» постепенно окисляется в кислых средах с образованием магнетита. Наиболее устойчивы при работе с агрессивными растворами Pt и Au. Выше 700°С ³ начинает сказываться поглощение железа материалом ампулы. Особенно это заметно при температурах 1100—1400°С. При таких температурах в опытах длительностью 2—12 ч из навески диффундирует в ампулу до 80% валового количества железа навески. При этом максимальное количество железа сосредоточено в тонком слое стенки с внутренней стороны ампулы. Было предложено насыщать поверхность платиновых ампул железом. Для этого платиновая ампула выдерживается 24 ч в расплаве Na₂SiO₃—Fe₃O₄ (Fe₃O₄ — до 15 вес. % в расплаве) при температуре 1200°С и fugтивности кислорода, соответствующей буферу Ni—NiO. Поглощенное железо сосредоточивается в тонком приповерхностном слое Pt стенок, в то время как центральная часть Pt стенки практически не поглощает Fe, вследствие чего ампула сохраняет пластичность. Насыщение поверхностного слоя железом достигает 15 вес. %. Такой метод позволяет снизить потери Fe до 10—15% FeO от первоначального количества. Работа по насыщению железом

¹ Однако стеклоуглерод хрупок и мало пластичен, кроме того, он дорог.

² Ниже 400°С платина образует комплексные соединения с сульфидной серой.

³ Платиновые ампулы начинают поглощать железо и при 700°С. Ампула из платины с толщиной стенок 0,1 мм выдерживает один опыт длительностью 600 ч; при толщине стенок 0,2 мм — два-три опыта по 600 ч. После этого ампула становится хрупкой и при обжатии в условиях опыта (а иногда и при подготовке к заварке) появляются трещины в стенках.

платиновой ампулы требует большой аккуратности. Если железа слишком много, то ампула становится очень хрупкой. Иногда применяют электрохимическое напыление Fe на внутренние стенки Pt ампулы. Такая ампула сохраняет пластичность и инертность по отношению к Fe. Тем не менее даже насыщенные железом Pt ампулы при длительных опытах поглощают значительное количество FeO из навески. Поэтому для опытов при атмосферном давлении в качестве контрмеры используют проволоочную петлю, плавление навески происходит в маленькой петельке из тонкой Pt проволоки.

Капля расплава удерживается в петле силами поверхностного натяжения. Таким образом, резко снижается площадь контакта Pt с расплавом. Иногда, если позволяют условия опытов, вместо Pt

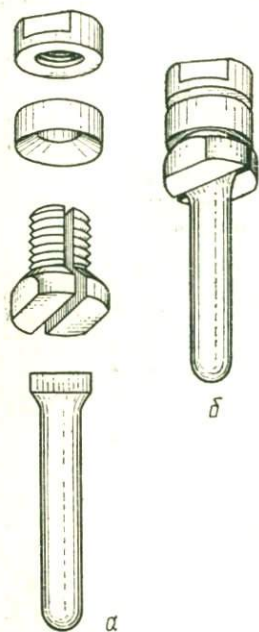


Рис. 59. Зажим для герметизации ампул:
а — детали зажима и подготовленная ампула; б — ампула в зажиме

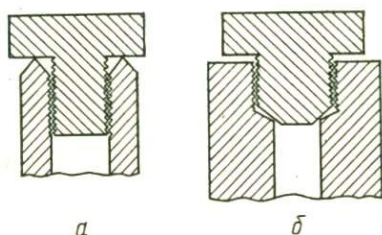


Рис. 60. Простые беспрокладочные зазоры для вкладышей

проволоки используется проволока из сплава $Ag_{40}Pd_{60}$. При использовании тонкой ($\sim 0,1$ мм) проволоки $AgPd$ и достаточно большой навески (200 мг) потери Fe могут быть $< 1\%$ даже в длительных опытах. При плавлении по методу проволоочной петли возникает потеря Na из расплава по реакции: $Na_2O \rightarrow 2Na + \frac{1}{2}O_2$. Потери Na прямо пропорциональны длительности опыта и обратно пропорциональны массе навески. Потери Na_2O составляют от 20 до 50% при $t = 1250^\circ C$ и длительности 160 ч.

Герметизация ампул осуществляется их завариванием, запаиванием или сжиманием сплюснутых концов специальными зажимами. Конструкция зажима изображена на рис. 59. Наиболее легко завариваются ампулы из Pt, Au. Оптимальная толщина стенок ампулы 0,2 мм, при таких стенках ампулы хорошо завариваются и выдерживают перепад давления внутри и сна-

ружи ампулы до 50 бар. Ag, Ni, Cu ампулы свариваются на воздухе плохо из-за окисления. Никелевые ампулы вообще лучше заваривать, обдувая место заварки аргоном. Серебряные и медные ампулы завариваются плохо — примерно у 40% всех ампул сварочный шов ненадежен и может разгерметизироваться в ходе опыта. Поэтому их надо заваривать при аргоновом дутье или герметизировать зажимами. Для серебряных ампул чаще применяют зажимы. Сложнее герметизировать вкладыши из Ti, Mo, Fe, фторопласта и стеклоуглерода. Для них уже требуются беспрокладочные затворы, способные выдержать пере-

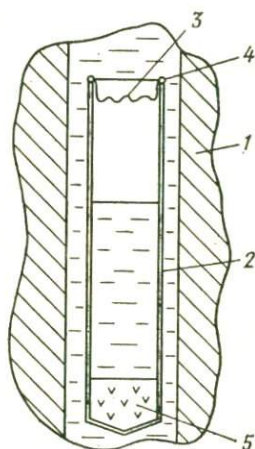


Рис. 61. Плавающий вкладыш из платины:

1 — корпус автоклава, 2 — толстостенный (1,5÷2 мм) платиновый стакан, 3 — профилированная крышка из платины с тонкими (0,2÷0,5 мм) стенками, 4 — сварной шов, 5 — навеска

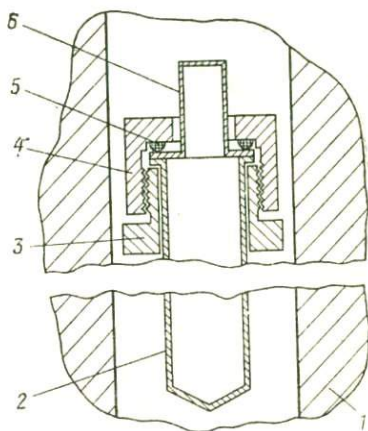


Рис. 62. Затвор для плавающего фторопластового вкладыша:

1 — корпус автоклава, 2 — корпус плавающего вкладыша, 3 — гайка, 4 — накидная гайка, 5 — медное или стальное нажимное кольцо, 6 — фторопластовый колпачок, компенсирующий перепад давлений (перед опытом нужно слегка смять)

пад давлений в 100—200 бар (рис. 60, 61, 62). Вкладыш — это по существу автоклав (конструкция «автоклав в автоклаве»). Впрочем, любая герметичная ампула работает как автоклав. Затвором у нее служит либо сварной шов, либо зажим. Естественно, нужно рассчитать заполнение вкладыша или ампулы рабочим раствором. Для мягких ампул, тонкие пластичные стенки которых, смятаясь, передают давление, внутреннее давление в них рассчитывают обычно на 10% ниже рабочего внешнего. Лучше если ампулы несколько сожмутся, чем их раздует, в последнем случае неизбежна их разгерметизация. Для жестких вкладышей нежелательна деформация, поэтому давление в них рассчитывают максимально точно равным внешнему.

Если позволяет материал автоклава, то в него заливается тот же раствор, что и во вкладыш, с таким же коэффициентом заполнения. При таком заполнении автоклава и вкладыша исключается перепад давлений. При снаряжении автоклава надо всегда помнить о цели, стоящей перед исследователем: что важнее — точное значение давления в опыте или равенство давлений внутри и снаружи ампулы. В первом случае объем ампул, помещаемых в автоклав, должен быть примерно в 10 раз меньше внутреннего объема автоклава, тогда изменение объема ампул не сильно изменит давление, но зато произойдет сильная деформация (обжатие) ампулы. Во втором случае обжатие ампул будет незначительно, но изменение давления в автоклаве будет большим, чем в первом.

Полезные советы. Изготовление ампул. Иногда нет возможности достать Pt или Au, Ag пробирки (ампулы). Чаще можно достать листы (фольгу) драгоценных металлов (толщиной 0,5—1,5 мм) или Pt чашки (для химических анализов). Из этого материала также можно изготовить ампулы. Предварительно Pt, Au, Ag фольга отжигается (до красного каления) и охлаждается (можно в воде). Отжиг лучше всего производить в электрической печи сопротивления, но можно и в окислительном пламени мощной газовой горелки. После этого фольга прокатывается через прокатные вальцы до нужной толщины. После каждого прохода через вальцы фольга становится все жестче («нагартовывается»), поэтому ее периодически необходимо отжигать. Затем изготавливается оправка для выдавливания ампулы. После этого на токарном станке «давят» ампулу из листа фольги (оправку смазать жидким маслом). Таким методом опытный давилщик может изготовить из фольги толщиной 0,5 мм ампулы \varnothing 7 мм и длиной до 50—60 мм.

Футеровка автоклавов. Для футеровки автоклавов из драгоценных металлов (Au, Ag, Pt) изготавливаются специальные вкладыши (толщина стенок 1,5 мм) (рис. 63). Такой вкладыш предварительно моют, сушат и отжигают. Диаметр вкладыша (внешний) должен быть на 0,5 мм меньше диаметра (внутреннего) автоклава. Автоклав также готовят: шлифуют внутреннюю поверхность, тщательно моют и высушивают. После этого вкладыш вставляют в автоклав и засыпают в него немного соли (NaCl, KCl или NH_4Cl). Затем деревянной (или медной) оправкой начинают уплотнять соль (можно постукивать по оправке молотком). Затем опять насыпают слой соли и т. д. На автоклав с внутренним диаметром 30 мм и объемом 100 см³ надо 8—10 засыпок соли. Тогда вкладыш равномерно прижимается к стенкам автоклава изнутри. Когда слой уплотненной соли дойдет до отбортовки, надо легкими ударами оправки расправить конус вкладыша и плотно «приклепать» его к отбортовке. Надо помнить, что если вкладыш не будет плотно, без «пузырей» прижат к автоклаву, то рабочий раствор может попасть между вкладышем и стенками. Как

правило, при этом пропадает и вкладыш, так как извлечь его без повреждений из автоклава не удастся. Так что лучше не торопиться, делать все аккуратно и тщательно. После окончательной отбортовки вкладыша соль вымывается струей горячей воды, автоклав сушится в печи. Дальше его можно заливать

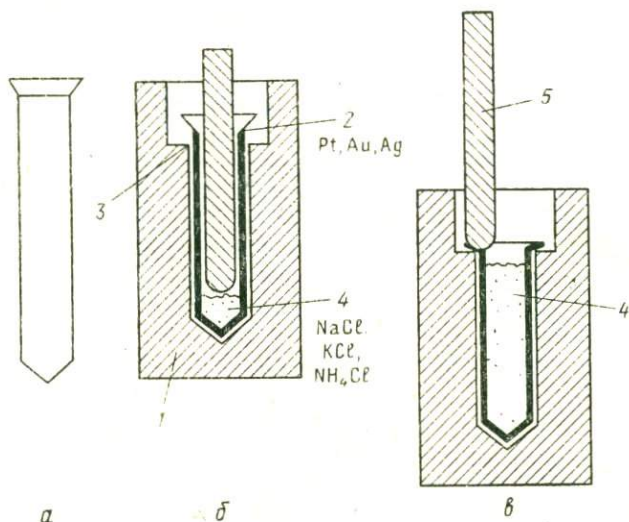


Рис. 63. Футеровка рабочего объема автоклава вкладышем из благородных металлов: а — вкладыш, б — опрессовка вкладыша заполнением его солью (начальная стадия), в — отбортовка вкладыша; 1 — корпус автоклава, 2 — вкладыш, 3 — уступ автоклава, на который загибается борт вкладыша, 4 — соль, 5 — оправка

водой, закрывать и ставить в печь на 12 ч ($T=500\div 600^\circ \text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ атм). После такого обжаривания (в опыте) автоклав можно смело эксплуатировать весьма длительный срок (обычно 10—12 опытов длительностью примерно 700 ч).

Заварка ампул. В лаборатории, занимающейся экспериментальной петрографией, должна быть дуговая сварка. Схема опробованного в нескольких лабораториях сварочного аппарата приведена на рис. 64. Электродом служит остро заточенный графитовый стержень (стержни для спектрального анализа или извлеченные из отработанной батарейки)¹. Другой электрод — небольшие тиски, в которые с помощью медных зажимов крепится ампула. Во избежание потерь летучих компонентов, введенных в систему, ампулу часто помещают в стакан с водой или в жидкий азот. Охлаждение ампулы жидким азотом надо проводить осторожно: температура кипения азота (-196°C) ниже температуры кипения кислорода (-183°C), и

¹ Во избежание окисления (особенно при заварке Ag, Ni, Cu ампул) следует применять обдув инертным газом — аргоном.

в ампуле может скапливаться жидкий кислород. Для сильного охлаждения ампул лучше использовать охлаждающие смеси (табл. III—4 приложения). С помощью охлаждающих смесей можно снижать температуру до 50°C . Все приспособления для сварки можно разместить на небольшом устойчивом столике (удобны столики-подставки для аналитических весов), за которым было бы удобно сидеть и можно было бы положить локти.

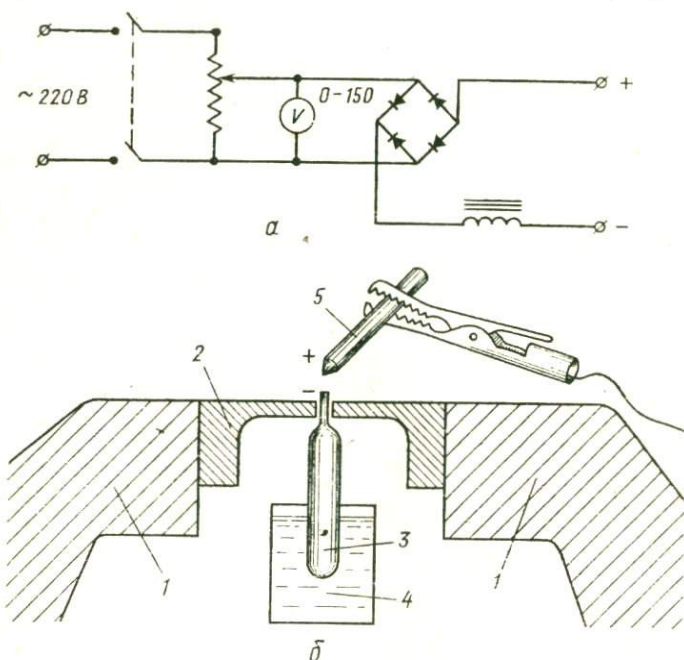


Рис. 64. Аппарат для заварки ампул: а — электрическая схема, б — заварка ампул; 1 — тиски, 2 — зажим из меди, 3 — ампула, 4 — стакан с водой, 5 — графитовый электрод

В процессе сварки рука, ведущая электрод по шву, не должна быть на весу. Над тисками должен быть экран из темного стекла и бинокулярная лупа для рассматривания качества сварного шва. Важно тщательно подготовить верхнюю часть ампулы к заварке, почистить мелкой шкуркой и тщательно протереть спиртом. Качество сварки прежде всего определяется чистотой. Затем край ампулы (изнутри края ампулы должны быть сухие и чистые!) плотно сжимается плоскогубцами¹ по одной линии или по трем радиусам с помощью патрона дрели (рис. 65)². Сжатые концы ампулы подравниваются ножницами

¹ У плоскогубцев должна быть сточена насечка на губках.

² Можно пользоваться и пинцетом (сточена насечка!) или монтажными пассатижами.

или хорошо заточенными бокорезами. Свариваемые края должны быть чистыми, плотно прилегать друг к другу и не выступать один над другим. Подготовленная ампула закрепляется в тисках в зажиме так, чтобы над зажимом выступали бортики шириной 2—3 мм. При сварке рука должна вести электрод вдоль шва равномерно, но довольно быстро. Оптимальная дуга получается при напряжении 30—45 В (для Pt ампул с толщиной стенок 0,2 мм). Потеря веса при сварке составляет обычно несколько миллиграммов. Проверку герметичности удобно проводить в воде, нагретой до температуры, близкой к кипению (иногда применяют ванну с минеральным маслом при $T=150\text{--}200^\circ\text{C}$). Небольшие дырочки сразу выявляются: из них идет струйка пузырьков воздуха. Другой способ контроля — периодическое взвешивание после прогреваний ампулы в сушильном шкафу при 150° (выдержка около 1 сут).

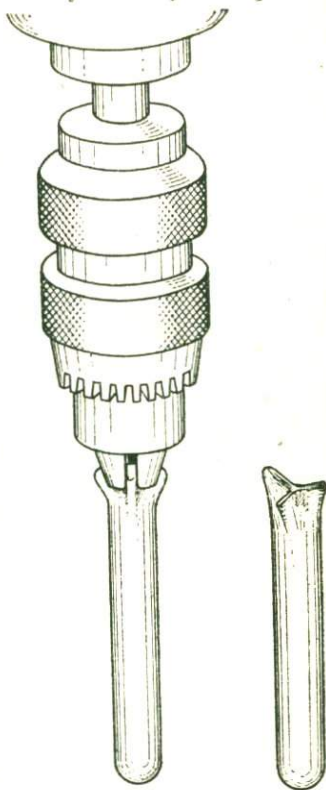


Рис. 65. Обжим ампулы в патроне по трем радиусам

Создание в опыте определенной активности компонента. Буферные методики

Другой аспект химических условий экспериментов — создание постоянства химических потенциалов компонентов. Для ее решения было предложено несколько методических приемов. Для поддержания постоянной концентрации какого-либо компонента в течение опыта предлагалось присоединение к реакционной камере резервуара значительно большего объема, наполненного раствором с известной концентрацией данного компонента. Однако значительные температурные градиенты между реакционной камерой и резервуаром делают распределение концентраций во всей этой системе слишком сложным и трудно учитываемым. Та же идея положена в основу широко используемого «метода большой ампулы». Суть его заключается в том, что в ампуле создается значительный (50—100-кратный по весу) избыток жидкой фазы над твердой. Любые реакции

в твердой фазе не приводят к существенному изменению концентрации в жидкой. Система находится в контакте с раствором, имеющим практически постоянную концентрацию в течение всего опыта.

Приведем пример. Навеска плагиоклаза состава Ap_{30} (50 мг) помещается в ампулу и заливается 2,5 мл раствора $NaCl$ (1 М). Во всем объеме раствора содержится ~ 145 мг $NaCl$, т. е. ~ 50 мг Na . В навеске содержится 4 мг Na_2O , т. е. ~ 3 мг Na . Ясно, что даже если плагиоклаз полностью насытится Na , т. е. в навеске будет 4 мг Na (если анортитовая составляющая изменит состав до чистого альбита), то из раствора уйдет всего 1 мг Na . Таким образом, содержание Na в растворе изменится на 2%. Разницу в концентрации раствора невозможно даже определить, используя современные химические методы анализа раствора на Na .

При таком большом отношении навеска:раствор (1:50—1:100) надо помнить о растворимости навески (даже силикатной и алюмосиликатной) в растворе. Растворимость к тому же не всегда бывает конгруэнтной. После извлечения ампулы из реактора и вскрытия ее исследователь рискует обнаружить там коллоидный раствор и никаких признаков навески. Так, растворимость SiO_2 в водно-солевом флюиде при $400^\circ C$ достигает 1—3 весовых процента.

Теоретически безукоризненны буферные методики, которые разработаны для поддержания определенной фугитивности кислорода, серы, величины рН. В качестве примера рассмотрим действие буферов на фугитивность кислорода в системе $Fe-O-H$ (рис. 66). При постоянных температуре и давлении флюид, равновесный с двумя твердыми фазами (например, магнетитом и гематитом), имеет вполне определенные состав и состояние, определяющиеся соотношением в нем молекул воды, водорода и кислорода. Другими словами, смесь гематита, магнетита и воды при заданных температуре и давлении даст в равновесии с твердыми фазами флюид с определенными величинами фугитивности указанных летучих компонентов. Между фазами будет протекать реакция, в данном случае



в течение которой относительные количества фаз будут изменяться, но фугитивность кислорода (так же, как и других составляющих флюида) будет автоматически поддерживаться на постоянном уровне до полного исчерпания одной из фаз. Явление совершенно аналогично остановке температуры при фазовом переходе (например, плавлении или кипении). Таким образом, смесь металла и его окисла или окислов разной степени окисления будет поддерживать в изучаемой системе при данной температуре и давлении вполне определенную фугитивность кислорода. В водной среде в силу равновесия диссоциации воды — $H_2O = H_2 + 1/2O_2$ — фугитивность водорода и

воды также будет иметь строго фиксированные значения. Проводя опыты с различными буферными смесями, становится возможным изучение окислительно-восстановительных минеральных равновесий. Даже при изучении простых реакций гидратации — дегидратации проведение опытов в присутствии бу-

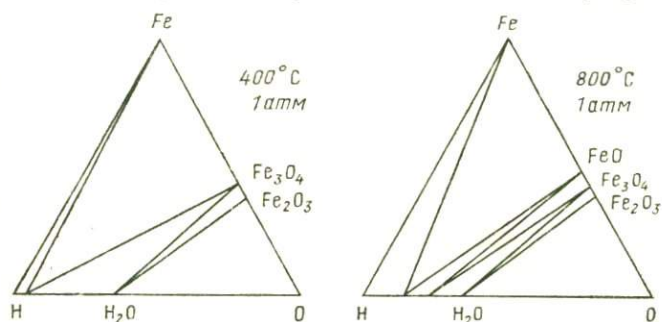


Рис. 66. Изотермические разрезы в системе Fe—O—H при давлении воды 1 атм, составы в молекулярных процентах (Эйгстер, 1961)

фера очень важно для поддержания на определенном уровне степени окисления компонентов, а также для задания фугитивности воды, независимой от общего давления.

При высоких температурах через платину, палладий и его сплавы происходит диффузия водорода. Используя это обстоятельство, изучаемую систему отделяют от буфера, помещая ее в

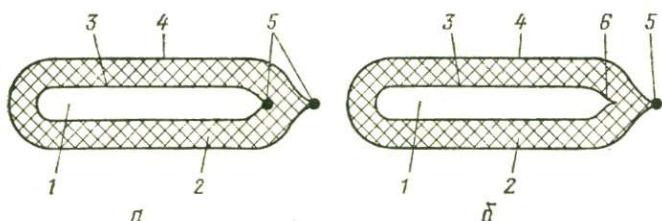


Рис. 67. Двойные (совмещенные) ампулы для опытов с буферами: а — внутренняя ампула герметичная (заваренная), б — внутренняя ампула обжата, но не заварена; 1 — рабочее пространство внутренней ампулы для помещения изучаемой системы, 2 — буфер, 3 — внутренняя (платиновая или серебропалладиевая) ампула, 4 — внешняя (золотая или серебряная) ампула, 5 — сварные швы, 6 — обжатое, но не заваренное отверстие внутренней ампулы

герметичную ампулу, сделанную из платины или сплава палладия с серебром. По обе стороны стенки такой ампулы создается осмотическое равновесие — выравниваются фугитивности водорода. Последнее смещает равновесие диссоциации воды внутри ампулы с изучаемой системой, осмотическое равновесие достигается и в отношении фугитивности кислорода и воды. Реально опыты проводят в двух герметичных ампулах, вложенных одна в другую (метод «двойных ампул», рис. 67).

Внешняя делается из золота или серебра, почти не пропускающих водород. В нее помещается буферная смесь с некоторым количеством воды. Стенки реактора (обычно сделанные из сплавов на основе никеля) создают f_H , близкую к той, что дает никель-бунзенитовый буфер. Поскольку диффузия водорода через золото все же медленно происходит (особенно выше 800°), одна из фаз сильно восстановительных (железо-магнетит, железо-вюстит, вюстит-магнетит) или сильно окислительных (гематит-магнетит) буферов расходуется: окисляется или восстанавливается, что приводит к уменьшению срока работы буфера. Может также образоваться так много воды, что в ампуле возрастает давление, и она разгерметизируется. Железо-вюститовый буфер служит всего несколько часов при температурах $600\text{--}700^\circ$, магнетит-гематитовый — 2—3 дня при $t\ 750^\circ\text{C}$. Наиболее долго работает никель-бунзенитовый буфер. Хотя кварц-фаялит-магнетитовый буфер дает близкую f_{O_2} к Ni—NiO, его время работы ограничено 4—15 днями из-за малой емкости — малого количества выделяемого кислорода на единицу веса (объема). После опыта необходим визуальный контроль за сохранностью воды в буферной смеси, оптический или рентгеновский — за сохранностью твердых фаз буфера. Для буфера с малой емкостью иногда приходится периодически закалять опыт и восстанавливать буферную смесь.

Нижняя температурная граница «работы» кислородных буферов определяется кинетикой установления буферного равновесия. Так, например, магнетит-гематитовый буфер может поддерживать кислородное равновесие только при $t \geq 600^\circ\text{C}$, ниже 600°C скорость установления равновесия очень мала, при 500°C буферное равновесие не наступает даже за 200—240 ч, а более восстановительные буферы могут работать до 500°C (например, Ni—NiO). Температура ниже 400°C вообще делает невозможной работу кислородного буфера, так как водород практически не диффундирует через платину при таких низких температурах. Препятствие к применению буферов с окислами Mn — «отравление» марганцем поверхности металлов ампул, что затрудняет диффузию водорода. Фугитивность кислорода, задаваемая различными буферами, показана на рис. 68, расчетные уравнения — в табл. III—5 приложения.

При низких ($< 500^\circ\text{C}$) температурах применяют иногда «буферы» из органических веществ, перекиси водорода, газообразного водорода. Фактически эти вещества не буферы, так как они расходуются в реакции (а буферной реакции не существует), так что их концентрация в ходе опыта снижается. Перекись водорода в зависимости от pH раствора разлагается либо с выделением водорода, либо кислорода. Поскольку подобные «буферы» практически не могут быть точно рассчитаны (трудно определить, какое количество вещества прореагировало или сколько водорода израсходовано), они применяются только для качественного изменения f_{O_2} .

При высоких температурах платина — лучший металл для диффузии водорода, при температурах ниже 1000°C более быстро осмотическое равновесие достигается через палладий и его сплавы с серебром.

Выше 1000°C возникают трудности в выборе материала внешней ампулы. Серебро плавится при 962°C , а золото — при 1064°C .

Разработаны буферы, поддерживающие фугитивность (активность) многих других компонентов. Графит в равновесии с $\text{CO}_2 + \text{CO}$ может использоваться для поддержания определенных значений f_{O_2} и f_{CO_2} , смесь пирита и пирротина или Ag с Ag_2S — для f_{S_2} . Разработаны также буферы для поддержания на определенном уровне рН среды. Принципиальных ограничений на тип буферируемого компонента нет. Рассматриваемые системы моделируют петрологически важный тип систем с вполне подвижными компонентами. Для всех компонентов, кроме водорода, не существует и вряд ли удастся разработать перегородки, избирательно проницаемые только для данного ком-

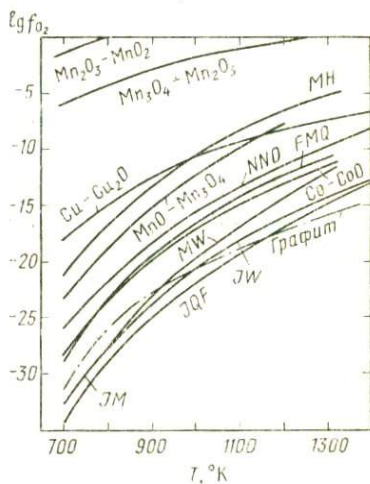


Рис. 68. Фугитивность кислорода (бары) для наиболее распространенных буферных смесей. IM — железо—магнетит, IQF — железо-кварц—фаялит, IW — железо-вюстит, FMQ — фаялит—магнетит—кварц, MH — магнетит—гематит, MW — магнетит—вюстит, NNO — никель—бунзенит

понента. Поэтому буфер приходится либо смешивать с веществом изучаемой системы, либо внутренняя ампула сжимается, но не заваривается (см. рис. 69, б), предотвращая механическое смешивание твердых фаз, но оставаясь открытой для флюида.

Смеси твердых фаз, применяемые в качестве буферов, можно использовать как индикаторы (свидетели) химических условий опытов. Мы как бы совмещаем проведение двух (или нескольких) параллельных опытов. В индикаторных опытах фиксируются те нерегулируемые химические условия (f_{O_2} , f_{S_2} и др.), которые устанавливаются в условиях равновесия. Особенно удобно в качестве индикаторов использовать изученные равновесия с минералами переменного состава (пирротина для измерения фугитивности серы, железотитановых окислов — для кислорода), фиксирующих непрерывно изменение параметров в некотором интервале.

Наблюдения в процессе опытов

Чрезвычайно перспективны, хотя мало разработаны и имеют до сих пор ограниченное применение, методы контроля фазовых превращений непосредственно в процессе опытов.

Изменение концентрации растворов контролируется периодическим отбором вещества через специальный вентиль в реакторе — пробоотборник. Некоторые вещества при фазовых переходах создают акустические эффекты (треск), что используется для градуировки твердофазных установок.

Тепловые эффекты при фазовых превращениях можно фиксировать, вводя непосредственно в рабочий объем дифференциальную термопару (метод ДТА). Один из ее спаев помещается в исследуемую систему, а второй — в эталон, находящийся в непосредственной близости. Требование к этало-

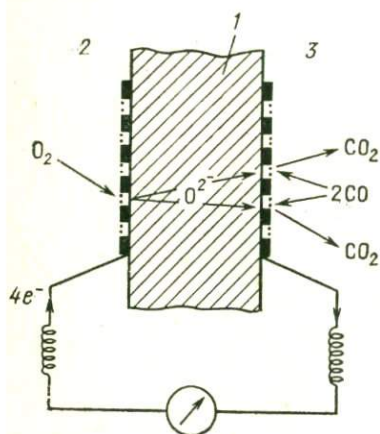


Рис. 69. Принципиальная схема работы ячейки с твердым электролитом: 1 — перегородка из твердого электролита, 2 — отсек, заполненный воздухом, 3 — отсек, заполненный CO с примесью CO₂. Разность fugitivностей кислорода в отсеках вызывает движение ионов кислорода через твердый электролит и движение электронов через внешний проводник в противоположном направлении

ну — отсутствие фазовых превращений в рабочей области температур.

Точная фиксация фазового превращения возможна и при измерении электропроводности (кондуктометрия) вещества непосредственно в опыте. Сложность использования методов ДТА и кондуктометрии заключается в трудностях ввода и изоляции проводов непосредственно в рабочем объеме.

Огромное возрастание информации о процессах, происходящих при высоких температурах и давлениях, стало бы возможным, если бы мы могли непосредственно или с помощью электромагнитного излучения различных частот (инфракрасного, рентгеновского) наблюдать процессы, происходящие в рабочем объеме. Некоторые успехи в этой области связаны с применением сапфировых окон в реакторах и проведением опытов на алмазных наковальнях.

Для изучения процессов выращивания кристаллов из водных растворов с успехом применяется голография. Голография позволяет получить прекрасные картины диффузионных и конвекционных явлений при росте кристаллов. Подобные экспери-

менты с успехом проводились даже в космосе для исследования роста кристаллов в невесомости.

Замечательную термодинамическую информацию — непосредственные измерения фугитивности кислорода и некоторых других компонентов при атмосферном давлении — дают разработанные в последние годы электрохимические ячейки с твердыми электролитами (рис. 69). Наиболее разработана методика измерений фугитивности кислорода. Суть метода можно показать на следующем примере. Возьмем ячейку, разделенную стенкой из твердого электролита. По одну сторону стенки поместим воздух, по другую — испытуемый газ, например CO с небольшой примесью CO₂. С помощью электролита начинает идти реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$. Кислород воздуха, взаимодействуя с электролитом, ионизируется, забирая электроны из проводника, соединяющего две стороны стенки твердого электролита. На противоположной стороне стенки ионы кислорода окисляют CO, отдавая электроны проводнику. До тех пор, пока существует градиент химического потенциала (фугитивности) кислорода между двумя частями ячейки, происходит миграция ионов кислорода сквозь твердый электролит и сопряженная миграция электронов по проводнику (электрический ток) в противоположном направлении. Последний вызывается возникающей разностью потенциалов, которая определяется свободной энергией протекающей реакции:

$$E = -\Delta G_{\text{реакц}}/nF, \quad (\text{III-6})$$

где n — число электронов, F — константа Фарадея.

Для рассматриваемой реакции $n=4$ ($O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$)

$$E = RT/4F \ln (f_{O_2}^{CO_2-CO} / f_{O_2}^{\text{возд}}) = 0,0496T \lg (f_{O_2}^{CO_2-CO} / f_{O_2}^{\text{возд}}). \quad (\text{III-7})$$

Таким образом, фугитивность кислорода в смеси газов можно определить в данной ячейке, измеряя э. д. с. и температуру, если известна фугитивность кислорода в сравниваемом газе (воздухе). Если поместить в ячейку минерал или их смесь, то можно измерять фугитивность кислорода, равновесную с ними. Наиболее употребительный твердый электролит для измерения фугитивности кислорода — твердый раствор CaO (15 мол. %) в ZrO₂ или V₂O₃ (10 мол. %) в ZrO₂. Метод позволяет определять непосредственно и непрерывно в течение опыта фугитивность кислорода в смеси газов. Особенно ценно, что определяется термодинамическая величина фугитивности кислорода, а не парциальное давление и не концентрация. Поскольку процессы в твердом электролите полностью обратимы, можно использовать его в качестве датчика фугитивности кислорода, подавая напряжение на стенки. В настоящее время уже разработан электролит для определения фугитивности серы f_{S_2} (находятся в стадии разработки для фтора и водорода).

Закалка

Методы контроля за состоянием вещества в течение опыта применяются пока очень ограниченно. За ними, несомненно, будущее. Основной же в настоящее время — метод закалки. При очень быстром снижении температуры до комнатной скорость всех происходящих в системе химических реакций уменьшается на много порядков. В результате мы извлекаем из охлажденных реакторов вещество в том состоянии, в каком оно находилось в опыте. Это, без сомнения, верно для подавляющего большинства твердых фаз. Достаточно хорошо закаляются в стекла силикатные расплавы почти всех составов. Исключение составляют ультраосновные расплавы, в которых успевает кристаллизоваться тонкозернистый агрегат пироксенов и оливинов (закалочные фазы). В подобных случаях экспериментаторы вынуждены разрабатывать критерии отличия фаз, образовавшихся в процессе опыта от закалочных. Растворенные в расплаве летучие компоненты выделяются в процессе закалки в стекле в виде мельчайших пузырьков. Хуже всего закаляются водные растворы.

Суждения о концентрациях и формах существования растворенного в них вещества корректны лишь для водных растворов тяжелых металлов, да и то не для очень высоких (до 300°) температур.

Кроме быстрого снижения температуры к эффекту закалки, т. е. резкому уменьшению (на несколько порядков) скоростей химических реакций, приводит быстрый отвод летучих компонентов из реактора при сбросе давления. Таким образом, возможны следующие варианты закалки: изобарическая, изотермическая, изохорная (автоклавная). Последний вариант наиболее распространен. Автоклав или другой реактор быстро охлаждается от температуры опыта до комнатной погружением его в холодную воду, обдуванием воздухом или туманом. В силу большой теплоты парообразования воды происходит очень быстрый отвод тепла. В соответствии с изменением теплофизических свойств передающей давление среды параллельно с температурой понижается и давление. Стенки рабочего сосуда при этом работают в очень напряженных условиях, что значительно сокращает срок их службы. При этом методе закалки не всегда может быть решена проблема идентификации закалочных фаз.

Изобарическая закалка производится в опытах при атмосферном давлении. Иногда для ее ускорения контейнер с образцом сбрасывают в сосуд, наполненный водой или ртутью. Также изобарическая закалка наиболее обычна на твердофазных установках и газовых бомбах с внутренним нагревом. В них производится просто отключение тока, а продолжающее работать охлаждение установки обеспечивает быстрое понижение температуры. Последнее облегчается чрезвычайно низкой инер-

ционностью маленьких печей, используемых в таких аппаратах¹.

Гораздо реже используется метод изотермической закалки. Метод резкого сбрасывания давления и отвода флюидной фазы (изотермической закалки) применяется главным образом в тех случаях, если нужно различать фазу, которая может кристаллизоваться как в процессе опыта, так и выпасть как закалочная из флюида. Ее возможно проводить на гидротермальных установках экзоклавного типа, твердофазных установках и, в принципе, в газовых бомбах. Изотермическая закалка может привести к ряду нежелательных явлений. В сухих высокотемпературных системах может резко возрасти степень плавления вещества. Минеральные фазы, содержащие летучие компоненты, начнут при сбросе давления разлагаться, расплавы с летучими — кипеть. Будет происходить разгерметизация ампул. Все эти явления при резком сбросе давления могут иметь характер взрывов и сопровождаться разбрызгиванием вещества опытов, возможной порчей рабочей камеры.

Меры безопасности

Работа с электронагревательными приборами и аппаратурой высокого давления требует неуклонного соблюдения определенных правил, пренебрежение которыми может угрожать здоровью и даже жизни людей. Заведующий лабораторией обязан составить инструкцию по технике безопасности, согласованную с инженером по технике безопасности и профсоюзной организацией учреждения. Инструкция утверждается руководителем учреждения. Содержание инструкции зависит от особенностей работы лаборатории, количества и типа работающих установок, оно должно соответствовать правилам техники эксплуатации и техники безопасности, утвержденным государственными службами, которые приведены в списке литературы. Наиболее общие правила, обязательные для всех экспериментальных лабораторий, следующие:

1. К работе в лаборатории допускаются лица старше 18 лет.
2. Персонал лаборатории проходит ежегодный повторный инструктаж по технике безопасности, о чем все сотрудники должны расписываться в специальном журнале. Студенты, проходящие в составе группы практические занятия в лаборатории, расписываются в получении инструктажа на специальных листах.

¹ Иногда в газовых бомбах для закалки ампула выбрасывается из горячей зоны нагревателя при помощи электромагнитного устройства или изменением (наклоном) положения реактора.

3. К работе допускаются лица, хорошо знающие установки и приборы. Неаккуратность, недостаточное знакомство с приборами могут привести к аварии и несчастному случаю.

4. Все приборы должны быть заземлены (занулены). Сечения проводов должны соответствовать максимальному протекающему по ним току. Недопустимы открытые клеммы, провода, находящиеся под напряжением.

5. Аппаратура высокого давления должна помещаться за ограждениями (защитой) из стальных листов или толстого оргстекла. Элементы управления аппаратурой и контрольно-измерительные приборы должны быть вынесены за пределы ограждения. Заходить за пределы ограждения во время опытов категорически запрещается.

6. В помещении лаборатории во время опытов не должны находиться посторонние.

7. Работающий на установке должен знать, где расположен рубильник, которым отключается аппаратура.

8. Опыты на аппаратуре, не имеющей автоматической блокировки, требуют присутствия в комнате дежурного во время опытов.

9. Длительные опыты оставляют в автоматическом режиме регулирования при наличии системы блокировки и автоматической записи параметров, кроме того, необходимо убедиться, что заданный режим стабильно поддерживается.

10. Перед началом опыта следует тщательно проверить правильность подключения силового напряжения, установки терморпар, положения вентиля, включение охлаждения и т. п., повесить на ограждения таблички: «Идет опыт» или «Высокое давление».

11. Особую осторожность следует соблюдать при закалке опытов. Она должна осуществляться за ограждениями с помощью манипуляторов.

Разгрузка опытов

При разгрузке автоклавных опытов надо убедиться в сохранении герметичности автоклава. Очевидно, что на установках, где осуществляется непрерывный контроль давления в течение опыта, этот вопрос не возникает. Единственным применимым критерием герметичности автоклава служит сохранение в нем заливаемой воды (раствора). Можно было бы предложить критерий сохранения веса автоклава, однако нужно завести в лаборатории весы, на которых можно взвешивать несколько килограммов с точностью хотя бы до грамма. Кроме того, пришлось бы как-то учитывать выгорание смазки затвора в процессе опыта. Поскольку опыты, как правило, проводятся в ампулах, возникает тот же вопрос об их герметичности. Здесь весовой метод наиболее применим. Другой способ — осторожное нагревание ампул на плитке (рис.70). Обычно степень за-

полнения ампул рассчитывается так, чтобы внешнее давление было на 100—200 бар выше, чем внутреннее. Поэтому ампулы после опыта, как правило, немного сжаты. Медленное нагревание герметичной ампулы приводит к ее расправлению.

При вскрытии ампулы (даже при осторожном прокалывании стенок тонкой иглой) происходит выбрасывание некоторого количества рабочего раствора. Если же в опыте применялось давление CO_2 (тем более, если CO_2 намораживалась в ампулу), то при вскрытии может выбрасываться весь раствор, захватывая часть навески. Поэтому полезно всегда (даже в опытах с водными растворами) замораживать ампулу перед вскрытием в жидком азоте ($t_{\text{кип}}^{\circ} = -195,8^{\circ}\text{C}$). При этом вода и углекислота замерзают. Затем ампула вскрывается и нагревается до комнатной температуры, по разнице веса определяется количество CO_2 , а затем после высушивания до постоянного веса H_2O . Точность определения состава закалочного флюида — 10—15 относительных процентов.

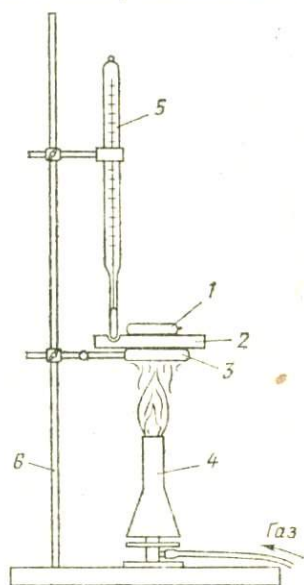


Рис. 70. Расправление смятых в опыте ампул на медленном огне:

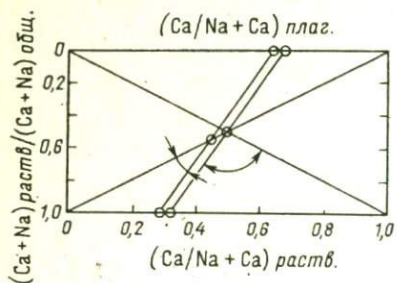
- 1 — ампула, 2 — массивная медная или алюминиевая пластина (толщина примерно 10 мм), 3 — подставка, 4 — газовая горелка, 5 — термометр, 6 — штатив

В опытах с водой (изучение реакций гидратации—дегидратации, плавления пород под давлением воды и др.) последовательное высушивание и прокалывание ампулы позволяет по разнице веса определять количество свободной воды, конституционной (в минералах) и растворенной в расплаве. Таким путем можно определить полуколичественно смещение реакции гидратации—дегидратации, растворимость воды в расплаве.

Если опыты ведутся с флюидной фазой сложного состава, необходим ее анализ после опыта. Тогда ампулу соединяют с хроматографом или установкой с соответствующими поглотителями, которые позволяют уже анализировать состав флюидной фазы, затем вскрывают и проводят анализ. Для опытов по изучению растворимости или распределения компонентов между твердой фазой и водным раствором нужно отделять эти две фазы друг от друга для последующего раздельного анализа. Здесь возможно применение одного из двух приемов. Либо ампула центрифугируется и из жидкой фазы аккуратно отбирается аликвотная часть раствора, либо считается, что объем раствора в процессе опыта не меняется, и тогда твердую фазу

тщательно отмывают дистиллированной водой, а промывные воды собирают в мерную колбу.

Даже в тех опытах, задача которых предусматривает изучение состава только одной из фаз, следует, если есть возможность, анализировать все фазы. Это позволяет контролировать точность анализов и чистоту проведения эксперимента по сохранению баланса вещества, а иногда рассчитать состав интересующей нас фазы. Удобный графический метод контроля за



сохранением баланса вещества в опытах применил П. Орвиль для равновесия плагиоклаза с водными растворами хлоридов щелочей (рис. 71). Верхняя и нижняя шкалы показывают

Рис. 71. Контроль за балансом вещества в опытах по изучению равновесия плагиоклаз—водный раствор (по П. Орвиллю, 1972)

мольную долю кальция соответственно в водном растворе и твердой фазе (плагиоклаза). Вертикальная координата — мольная доля $(Ca+Na)$ в водном растворе по отношению ко всей системе. На конноде, соединяющей составы исходной жидкой и твердой фаз, наносится точка, определяющая распределение обменивающихся компонентов между фазами. Коннода, соединяющая концентрации кальция и натрия в фазах после опыта, должна пройти через эту точку, что и является критерием сохранения баланса вещества.

Полезные советы при работе с Pt, Au, Ag ампулами. Перед опытом ампулы взвешиваются (пустые) на аналитических весах, тогда легко контролировать точность взятия навески, объема рабочего раствора, а также потери веса при заварке ампулы. Желательно еще до взвешивания отжечь Pt (иногда и Au, но серебряные ампулы лучше не отжигать — могут окислиться) в окислительном пламени газовой горелки (до красно-оранжевого каления) или в муфельной печи. Засыпать навеску в ампулу удобно через специальные маленькие воронки, сделанные из стекла, медной фольги, в крайнем случае из бумаги. Полезно иметь набор воронок разных размеров для различного диаметра ампул. Раствор дозируется приспособлениями, описанными выше. При заварке ампула обязательно охлаждается — нижняя часть погружается в стакан с водой или обматывается влажной фильтровальной бумагой (для маленьких ампул). Иногда предпочитают охлаждать ампулы при сварке в жидком азоте — это не очень хорошо, так как в такую ампулу будет намораживаться кислород из воздуха ($t^0_{кип} = -183^{\circ}C$); во всяком случае, надо стремиться сократить время нахождения открытой ампулы в жидком азоте. Масса ампулы при за-

варке не должна меняться более чем на 1—2 мг (это потери Pt на испарение), большие потери веса связаны с выкипанием раствора. При работе по методу совмещенных (двойных) ампул у внутренней ампулы не должно быть острых углов, иначе при обжати внешней ампулы (особенно тонкостенная) может разгерметизироваться. Желательно, чтобы сварной шов имел форму звезды (трехлучевой — обжатие в патроне дрели); при прямом сварочном шве ампула \varnothing 5 мм может не поместиться в реактор УВД с внутренним каналом \varnothing 6 мм (длина

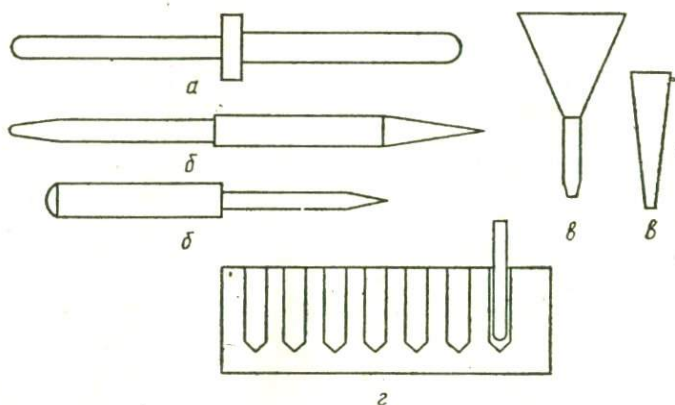


Рис. 72. Инструменты и приспособления для работы с ампулами:
 а — оправка, б — конические расправки, в — воронки для загрузки навески, г — подставка для ампул

сварочного шва будет 7,5 мм), приходится изгибать шов, в опыте ампула распрямляется и заклинивается в реакторе — извлекать ее довольно сложно.

Изменение веса ампулы в ходе опыта может происходить за счет поглощения Fe платиной (особенно при $t \geq 700^\circ \text{C}$). Изменение веса ампулы более чем на 3—5 мг свидетельствует о ее разгерметизации. При этом материал навески желательно изучать хотя бы визуально (в иммерсионных препаратах, сделать рентгенофазовый анализ). Вскрывать ампулы следует осторожным прокалыванием (около сварного шва) стенок острой стальной иглой, а затем откусывать сварные швы бокорезами. Расправлять ампулу (верхние края) надо конической расправкой. Обрезать края ампулы (для подготовки к следующему опыту) лучше не ножницами, а скальпелем, вставив в ампулу оправку. Перед новым опытом ампулы тщательно промываются кипячением в кислотах (Pt можно кипятить в соляной, азотной и плавиковой кислотах, Au — в соляной и азотной, Ag — только в соляной, в прочих Ag растворяется), а потом в горячей дистиллированной воде. Как правило, даже при самой аккуратной работе ампула приходит в негодность после 2—3 опытов.

Примерный набор инструментов для работы с ампулами из драгоценных металлов (некоторые инструменты показаны на рис. 72):

- 1) бокорезы,
- 2) плоскогубцы маленькие (со сточенной насечкой на губках),
- 3) оправки разные, диаметр оправки на 0,5—1 мм меньше внутреннего диаметра ампулы,
- 4) молоток маленький,
- 5) маленькие наковальни (из дюраля, нержавеющей стали, меди, латуни),
- 6) оправка коническая,
- 7) платиновая или медная игла \varnothing 1—2—3 мм, $l = 100—120$ мм для извлечения навески,
- 8) подставка для ампул из толстого оргстекла,
- 9) скальпели хирургические,
- 10) шпатели зубоврачебные (разные),
- 11) пинцеты разных размеров 2—3 шт.

Ведение лабораторного журнала

Весь ход эксперимента, начиная от подготовки и кончая разгрузкой опытов, должен фиксироваться в лабораторном журнале. Последний является не только главным, но и единственным первичным документом, с которым можно в дальнейшем работать. Журнал заводится на каждую установку или несколько однотипных установок. Запись об опыте или серии опытов начинается с даты (число, месяц, год), цели опыта, его номера и фамилии экспериментатора. В журнале фиксируются последовательные стадии подготовки опытов, в том числе промежуточные взвешивания, определения объемов реакторов, ампул, выписки необходимых справочных данных (например, степени заполнения, плотности веществ и пр.). Серию однотипных опытов удобно оформить в журнале в виде таблицы. Одна из серьезных и, к сожалению, распространенных ошибок экспериментаторов — перепутанные опыты. Не следует жалеть сил и времени для записей и зарисовок в журнале; в этом случае не будет перепутанных навесок, ампул, реакторов и т. п. В журнале фиксируются все даже незначительные отклонения от заданных условий подготовки и проведения опытов. Лучше записать лишнее, так как неизвестно, какие сведения могут понадобиться в дальнейшем. Следует прислушаться к «Полезным правилам» Дж. Дж. Томсона, действовавшим в физической лаборатории Кембриджского университета: «1. Записывайте все Ваши наблюдения. Наиболее обильный источник ошибок — записывание выводов вместо наблюдений. Выводы могут быть сделаны когда угодно, а наблюдения не могут быть повторены.»

2. Не пишите на бумаге в пяти или шести различных направлениях. Начинайте сверху и постепенно используйте всю бумагу.

3. Пишите разборчиво все Ваши цифры.

4. Записывайте все Ваши наблюдения сразу же после того, как они сделаны, не носите с цифрами в голове по комнате».

Пожалуй, сюда следует добавить еще один пункт.

5. Не записывайте на отдельных бумажках. Если такая бумага не потеряется (что мало вероятно), то потом будет довольно трудно установить, к чему она относится.

Критерии равновесия

Чрезвычайно длительные сроки установления равновесия в силикатных системах, наличие метастабильных состояний — настоящий бич современных экспериментаторов-петрологов. Попытки инициирования реакции с помощью покачивания реакторов, использование мешалок, встряхивателей, вибрации пока дают незначительный эффект. Еще хуже обстоит дело с разработкой катализаторов, которых практически нет. Расхождение данных по параметрам (T и P) минеральных равновесий разительны. Координаты тройной точки андалузит-силлиманит-кианит, по данным различных работ, расходятся по давлению около 5200 кг/см^2 и по температуре около 350° , температуры реакций гидратации—дегидратации до 180° . Главный источник ошибок связан с выбором экспериментальных критериев равновесия. Строгость выбора критериев и изобретательность исследователя в настоящее время во многом определяют его авторитет.

Теоретически безукоризнен термодинамический критерий равновесия: минимальное значение свободной энергии Гиббса ($G = \min, dG = 0, d^2G > 0$). Все прочие состояния системы неустойчивы и самопроизвольно переходят в стабильное. Однако практически этот критерий использовать невозможно. Следствие главных термодинамических соотношений — правило фаз. Соответствие продуктов опыта правилу фаз — обязательный и очень полезный признак, он необходим, но обычно недостаточен в качестве критерия равновесия.

Метод кинетических кривых. Наиболее общий экспериментальный метод — изучение кинетики реакций с использованием кинетических кривых. Кривая, показывающая изменение количества образующихся фаз в зависимости от времени эксперимента, строится на основе серии опытов, строго одинаковых по условиям (температура, давление, величина навески, состав смеси и др.) и различающихся только длительностью. В гидротермальных опытах с аморфными исходными смесями ассоциация фаз — продукт сложной многоступенчатой реакции, протекающей в общем случае по следующей схеме (Фонарев,

1974): 1) растворение исходных веществ и образование растворимых комплексов; 2) возникновение зародышей кристаллических фаз, стабильных и (или) метастабильных; 3) рост фаз; 4) разложение метастабильных фаз; 5) кристаллизация только стабильных фаз. Эти закономерности можно проследить на примере раскристаллизации гелевой смеси окислов K, Si и Al на рис. 73. В сложном кинетическом механизме процесса наблюдается сочетание параллельных и последовательных реакций. Из исходной смеси одновременно образуются зародыши и происходит кристаллизация ряда фаз: мусковита, х — андалузита, муллита, корунда (параллельные реакции). После 24 ч начинается разложение метастабильного мусковита с образо-

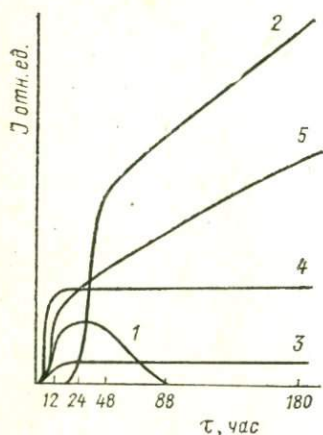


Рис. 73. Изменение относительных рентгеновских интенсивностей характерных пиков мусковита (1), санидина (2), х-андалузита (3), муллита (4) и корунда (5) в опытах по кинетике раскристаллизации гелевой смеси системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ при температуре $680^\circ C$ (по В. И. Фонареву)

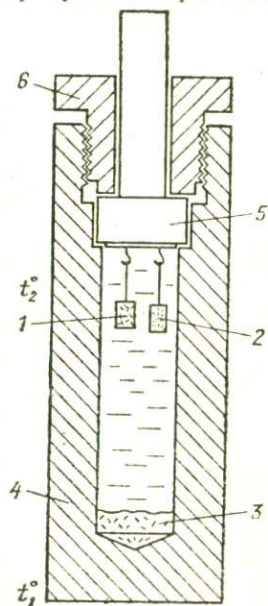


Рис. 74. Изучение равновесного распределения натрия и калия между нефелином и полевым шпатом путем перекристаллизации на две затравки: 1 и 2 — затравки полевого шпата и нефелина, 3 — шихта (смесь полевого шпата и нефелина), 4 — автоклав, 5 — обтюратор с двумя крючками, 6 — нажимная гайка. Температура внизу автоклава (t_1°) на $20-30^\circ$ выше, чем сверху (t_2°)

ванием санидина (последовательные реакции). В то же время метастабильный муллит не проявляет признаков разложения.

Именно скорость разложения метастабильных фаз определяет в основном скорость всего процесса. Очевидно, для этого процесса требуется большая энергия активации. Стадия образования зародышей не оказывает существенного влияния на длительность всего процесса. Кристаллизация всех фаз, как

стабильных, так и метастабильных, интенсивна уже в течение 6—24 ч. Однако влияние этой стадии на процесс очень значительно, так как образуются зародыши и метастабильных фаз, сильно затрудняющие исследование равновесий.

Метод синтеза. Первым методом изучения равновесий был метод синтеза, который использовался до 60-х годов нынешнего века. Реакция прерывалась обычно на третьей или четвертой стадии. Пятая стадия, которая только и может фиксировать условия термодинамического равновесия, достигалась только в очень редких случаях, преимущественно в условиях высоких температур. При таких экспериментах выявлялись поля синтеза фаз, в большинстве случаев не отвечающие действительным $T - P$ условиям равновесия. По их результатам можно составить ложное представление о моновариантных реакциях, отвечающих равновесию. Большое влияние на положение

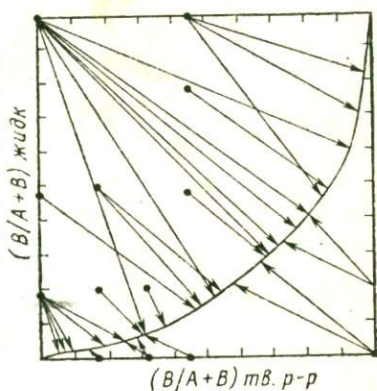


Рис. 75. Подход к равновесию с двух сторон по составу. Равновесие плагиоклаз — водный раствор (Орвиль, 1972)

ние границ полей синтеза оказывает способ приготовления исходных веществ, массы навесок, ампулы и др. Метод синтеза абсолютно неприменим при изучении условий стабильности минералов, которые трудно синтезируются, а также минералов с большой относительной устойчивостью (например, муллит, силикаты глинозема). Работы, проводимые методом синтеза, должны сопровождаться серьезным изучением кинетики реакций.

В тех случаях, когда для исследования нужны сравнительно крупные кристаллы синтезированного соединения, а также в полупромышленных и промышленных установках для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях, сознательно пренебрегают чистотой эксперимента, задавая в реакторе градиент температуры. В нижней части реактора, куда помещаются исходные вещества, создают обычно более высокую температуру. В этой части растворимость веществ выше, чем в более холодной верхней. Градиент температуры и концентрации облегчают движение конвекционных и диффузионных потоков и синтез кристаллических продуктов в верхней части реактора, где обычно помещают затравки. В некоторых случаях подобные методы используют для изучения фазовых равновесий («метод транспортных реакций»): В частности, один из методов изучения распределения компонентов между двумя кристаллически-

ми фазами — выращивание их кристаллов на двух затравках (рис. 74).

Подход к равновесию с двух сторон. Метод подхода к равновесию с двух сторон («подход сверху—снизу») — один из самых распространенных. В качестве исходного материала используют кристаллические минералы, соответствующие изучаемой реакции. В одной серии экспериментов устанавливают $T-P$ условия разложения низкотемпературных членов реакции при отсутствии в исходной смеси высокотемпературных, в другой — наоборот, разложение высокотемпературных фаз при отсутствии в исходной смеси низкотемпературных. Температура равновесия в изобарическом сечении интерполируется. Метод подхода к равновесию с двух сторон широко применяется при изучении точек плавления (ликвидуса и солидуса): по появлению (подход «снизу») или раскристаллизации («сверху») стекла для установления температуры солидуса, по исчезновению (подход «снизу») или первому появлению («сверху») кристаллических фаз при установлении температуры ликвидуса.

Тот же подход применяется в качестве критерия равновесного состава минералов — твердых растворов при изучении равновесий между фазами переменного состава или твердой фазой и жидким раствором (рис. 75), а также при изучении процессов упорядочения—разупорядочения. Очевидно, в этих случаях все опыты проводятся при одной температуре, а подход осуществляется «с двух сторон» по составу (или степени упорядочения соответственно).

Метод моновариантной реакции. Современным методом изучения минеральных равновесий, дающим наиболее надежные результаты, следует считать метод моновариантной реакции. Он и его разновидности — изохронный метод — были разработаны рядом экспериментаторов в 60—70-е годы. Изучается моновариантное равновесие заранее заданной реакции. Для этого в состав исходной навески включают все кристаллические фазы, участвующие в данной реакции. Температуру равновесия оценивают по сдвигу реакции (изменению относительного количества фаз) в ту или другую сторону.

Упрощая, можно провести следующее сравнение методов синтеза и моновариантной реакции. В первом из них мы имеем дело с начальными стадиями многоступенчатой реакции, схематически рассмотренной выше: растворением исходных веществ, образованием зародышей и ростом кристаллических фаз. Как правило, реакция прерывается на этой стадии или захватывает начало разложения метастабильных фаз. В экспериментах методом моновариантной реакции, напротив, вводя заранее синтезированные или природные минералы, мы как бы минуем эти стадии. При этом предотвращается синтез метастабильных фаз, не участвующих в данном равновесии. Выявление направления реакции однозначно показывает стабильную

в данных условиях ассоциацию минералов, а следовательно, позволяет не добиваться полного равновесия в системе.

Уравнения, связывающие термодинамические и кинетические параметры, дают возможность сделать некоторые выводы, практически важные при использовании того или другого метода оценки критериев равновесия. Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций (константа равновесия) определяется величиной свободной энергии системы при данных температуре и давлении. Чем больше абсолютная величина последней, тем больше общая результирующая скорость реакции, причем отношение скоростей реакций находится в степенной зависимости от термодинамических констант прямой и обратной реакций:

$$\frac{K_1}{K_2} \approx \nu e^{-\frac{\Delta H}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}, \quad (\text{III-8})$$

где K_1 — константа скорости прямой реакции, K_2 — то же обратной, ν — предэкспоненциальный множитель (фактор частоты), e — основание натуральных логарифмов.

Разность энергий активации прямой и обратной реакций обусловлена тепловым (ΔH), а отношение частотных факторов — энтропийным эффектом (ΔS) реакции. При существенных величинах ΔH и ΔS реакция проходит практически необратимо. Эти величины определяют, в каких реакциях могут быть получены самые надежные и контрастные результаты. Увеличение температуры вызывает увеличение скорости реакции:

$$\frac{d \ln W}{dT} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln A}{dT} + \frac{E}{RT^2}, \quad (\text{III-9})$$

где W — скорость реакции, K — константа равновесия.

Анализируя уравнение (III—9), можно показать, что производная скорости реакции (константы реакции) по температуре всегда положительна, причем увеличение температуры уменьшает активационный барьер $\left(\frac{E}{RT^2}\right)$ и увеличивает число активных состояний системы (фактор A). Таким образом, выше (по температуре) от кривой равновесия скорость реакции больше.

Изменение свободной энергии с температурой является энтропийным эффектом реакции $\frac{\partial G}{\partial T} = -\Delta S$. Очевидно, что чем он больше, тем значительнее изменяется скорость реакции с температурой. Следовательно, более надежные и «контрастные» результаты могут быть получены для реакций с большим энтропийным эффектом.

В методе моновариантной реакции требуется контроль за изменением количества фаз. Обычно используют рентгеновский

метод: проводят анализ интенсивностей (рис. 76). Этот метод относительный, сравниваются интенсивности характерных рефлексов, а не непосредственно количество фаз. Неоднородность материала, различная величина зерен в нем, ориентировка изучаемой фазы приводят к увеличению ошибки определения в несколько раз по сравнению с аппаратурной. Чтобы в какой-то мере сгладить указанные ошибки, обычно используют отношение интенсивности фаз правой (пр) и левой (лев) частей реакции в исходной навеске и в продуктах опыта:

$$I = \left(\frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{лев}}} \right)_{\text{оп}} / \left(\frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{лев}}} \right)_{\text{исх}} \quad (\text{III-10})$$

Анализ интенсивностей отражений — не рядовая задача для рентгенофазового анализа. Она требует строго одинакового приготовления всех образцов в отношении количества, крупности зерен, толщины слоя порошка и др., соблюдения строго

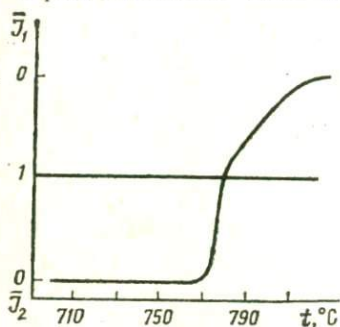


Рис. 76. Определение температуры равновесия методом моновариантной реакции по соотношению рентгеновских интенсивностей исходных фаз J_2 и продуктов J_1 (по В. И. Фонареву)

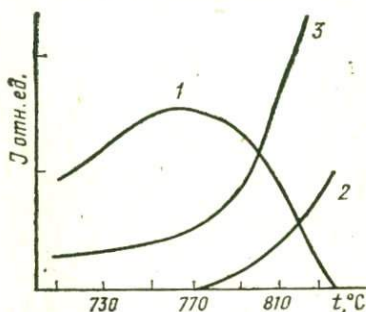


Рис. 77. Изменения относительных интенсивностей характерных рентгеновских пиков мусковита (1), санидина (2) и корунда (3) в изохронных опытах по определению температуры дегидратации мусковита при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ.}} = 8000$ бар (по В. И. Фонареву)

одинаковых условий съемки. Даже при соблюдении всех этих условий смещение относительных количеств фаз фиксируется с точностью 15—20 относительных процентов.

Для подсчета количества фаз можно применять микрондовый анализ — подсчет количества зерен различных фаз может вестись параллельно с поисками зерен для анализа состава. Ограничением подобного метода является то, что зерна меньше 1—2 мкм не попадают в препарат или образуют полиминеральные агрегаты, для которых микрондовый анализ или определение минералов провести невозможно.

Другой применяемый метод контроля — весовой. Он требует разделения минералов — участников реакции и их взвешивания с большой точностью. Для разделения минералов пред-

ложено несколько способов. Минералы, относящиеся к одной стороне реакции, берут в виде тонко измельченного порошка (пудры), а к другой — в виде монокристаллов. Сходный способ применяется для равновесий с участием кварца. В реакторе подвешивается точно взвешенный кристаллик кварца. Уменьшение или увеличение его веса после опыта свидетельствует о сдвиге равновесия, а точное сохранение веса — о достижении условий равновесия. Другой способ заключается в том, что минералы помещают в разные контейнеры (ампулы) или в разные части одной большой гофрированной ампулы. Реакция осуществляется через общую флюидную фазу. Преимущества подобного метода — в прямом определении изменения количества минералов. Трудность его применения заключается в возможности потери тонкозернистого материала, налипания и сорбции посторонних частичек на кристаллах и др.

Возможно использование и других методов, позволяющих проследить изменение количества фаз в опытах. Очень перспективен метод радиоактивных (и вообще изотопных) меток. «Мечение» исходных минералов определенным изотопом и определение последнего в продуктах опытов масс-спектрометрическим, активационным и другим чувствительным методом анализа позволяют определить направление реакции и вскрыть многие особенности ее кинетики.

При работе изохронным методом изучается изменение количества синтезируемых в процессе эксперимента фаз в зависимости от температуры при постоянном времени. Используются в качестве исходных высокорекреационные смеси (гели, стекло) требуемого состава. Количество фаз оценивают рентгеновским методом. Было показано, что количество метастабильной фазы асимптотически уменьшается с температурой, а количество стабильной — увеличивается. Если метастабильная фаза кристаллизуется в качестве промежуточного продукта в ходе ряда последовательных реакций, то ее количество при достаточно долгом времени эксперимента увеличивается до какой-то определенной температуры, а затем асимптотически уменьшается (рис. 77). Температура равновесия изучаемой реакции фиксируется по перегибу кривой на графике количество фазы — температура. Изохронный метод дает полностью сопоставимые результаты с методом моновариантной реакции.

Главный принцип метода моновариантной реакции используется и для изучения равновесий с минералами переменного состава. В качестве исходной смеси используется ассоциация с определенным соотношением составов минералов — твердых растворов. Задается серия опытов с различным соотношением температур и давлений. Отсутствие термодинамической устойчивости фиксируется по смещениям состава минералов, устанавливаемых с помощью электронного микроанализатора.

Экспериментальные исследования предъявляют весьма жесткие требования к методам, с помощью которых исследуется вещество, полученное в опытах. В лучшем случае мы располагаем количеством вещества, измеряемом в сотнях миллиграммов. В большинстве же случаев это десятки миллиграммов, а в опытах на твердофазных установках — иногда и того меньше.

Традиционные методы диагностики и изучения вещества экспериментов — оптический, рентгеновский и химический (микрохимия). В последние 10—15 лет большое значение приобрел рентгеноспектральный анализ в точке с помощью электронного зонда. В зависимости от задач исследования главную роль могут в конкретных случаях играть разнообразные физические и физико-химические методы исследования: дифференциально-термический и термовесовой анализы, инфракрасная спектроскопия, другие резонансные методы (ЭПР, ЯМР, ЯКР, Оже спектроскопия, рамановская спектроскопия и др.), радиография и т. д.

Оптический метод. Продукты опытов обязательно исследуются оптическими методами. Это самые простые исследования, но они дают важнейшую информацию, которая не может быть получена никаким другим путем. Прежде всего образец разглядывают под бинокулярной лупой. Просмотр часто уже на этой самой первой стадии позволяет установить сохранение герметичности ампулы в процессе опыта, сохранение воды и обеих твердых фаз кислородного буфера. Надо обращать внимание на малейшие неоднородности продуктов опыта: по окраске, ее густоте, зернистости, включениям и др. Особенно интересны все наблюдения, сделанные в сравнении продуктов опыта и исходных веществ или продуктов опытов, проведенных при разных условиях, с разным временем. Все это относится и к дальнейшему изучению с помощью поляризационного микроскопа в иммерсионных препаратах. Иногда из продуктов опыта удается изготовить петрографический шлиф¹. Поляризационный микроскоп, как известно, позволяет точно диагностировать кристаллические фазы, а по изменениям оптических свойств (показателей преломления и др.) иногда определить состав минералов — твердых растворов. Даже когда зависимость показателей преломления от состава неоднозначна (например, в случаях многокомпонентных силикатных стекол), все же удастся установить какие-то качественные тенденции. Огромное значение имеют критерии отличия фаз, равновесных в условиях опыта, от закалочных. Главное среди них — морфология и размер

¹ Это не так уж сложно — обычно порошок навески фиксируется эпоксидной смолой в тонком слое — на предметном стекле порошок перемешивается со смолой и высушивается. После сушки препарат шлифуется и полируется. Приготовленный таким образом шлиф можно изучать не только в поляризационном микроскопе, но и под микрозондом.

зерен. Кристаллические фазы, выпадающие в процессе закаливания из водных растворов или расплавов, очень мелкозернистые, характерные формы их — скелетные, игольчатые, или они образуют сферолиты. Иногда не закаливаются твердые фазы, переходя в модификации, устойчивые при стандартных условиях. В этом случае они сохраняют формы, характерные для равновесной в опыте фазы. При изучении равновесия кальцит — арагонит оказалось, что арагонит в процессе закаливания обычно не сохраняется. Решающим критерием были призматические формы кристаллов, в отличие от ромбоэдрических, характерных для кальцита. При этом кальцит, псевдоморфный по арагониту, обнаруживает заметную оптическую двусосность, что послужило критерием выявления первично арагонитовых мраморов глубинных метаморфических толщ.

Вообще говоря, для экспериментатора всегда существенно увидеть, что же произошло в опыте. Явления перекристаллизации, плавления и т. п. становятся намного понятнее, если их следы фиксируются в структурных особенностях. Оптические методы привычны для петрологов и не требуют от них много времени.

Когда продукты опытов слишком тонкозернисты, желательно все же разглядеть (сфотографировать или зарисовать) их структурные особенности с помощью электронного микроскопа. Простое изучение размеров зерен позволило, например, подтвердить наличие разрыва смесимости в изоморфном ряду шеелит — повеллит по одному (область непрерывной смесимости) или двум (область разрыва смесимости) преобладающим размерам кристаллов.

Метод рентгеновского анализа (РА). РА позволяет экспрессно проводить анализ продуктов опытов, изучать изменение относительного количества фаз в процессе опыта, определять параметры элементарной ячейки минералов. РА хорошо подходит для специфики экспериментальной работы: требует малых количеств вещества (достаточно 10—30 мг); вещество в ходе анализа не расходуется и не загрязняется, для съемки можно использовать порошки, методика подготовки образца к съемке несложная. Установки для РА (сейчас в основном применяются дифрактометры ДРОН-1) надежны, управление ими сравнительно простое, поэтому работа на рентгеновских установках доступна (после определенной подготовки) самим экспериментаторам. По методу РА опубликовано много специальных монографий и учебников. Поэтому мы приводим только некоторые моменты, существенные для экспериментаторов, использующих метод РА в своей работе.

Анализ вещества методом РА ведут при облучении образцов характеристическим тормозным излучением, получающимся при взаимодействии электронов рентгеновской трубки с антикатодом. Обычно используют линии К-серии как наиболее интенсивные. Длина волны излучения зависит от материала

антикатада. Обычно рентгеновские трубки выпускают с антикатадами из Fe, Mo, Co, Cu. Для анализа лейкократовых минералов используют излучение Cu или Mo антикатада, обладающего наибольшей интенсивностью (и малой длиной волны). Для железомagneзиальных минералов используют антикатады из Fe, Co, характеристическое излучение которых менее интенсивно, чем у Cu, Mo (длина волны несколько бóльшая). При выборе излучения следует помнить, что чем меньше длина волны, тем на дифрактограмме больше пиков и хуже их разрешение.

До недавнего времени регистрация рентгеновских лучей проводилась на фотопленку, помещенную в камеры РКД, РКУ, но сейчас анализ в основном проводят на дифрактометрах, где регистрация рентгеновского излучения осуществляется счетчиками рентгеновских лучей. Плоский препарат снимают в пучке рентгеновских лучей. Образец и счетчик вращают в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси с соотношением скоростей $V_{сч} = 2V_{обр}$. Измерение интенсивности рентгеновского излучения (фактически дифракционной картины) проводят последовательно при разных углах отражения. Показания счетчика регистрируются на диаграммной ленте самопишущего потенциометра. На ленте фиксируется картина интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от угла отражения.

Поскольку зерна образца должны располагаться в препарате случайно, неупорядоченно, предъявляются некоторые требования к исходному материалу. Крупность зерен не должна превышать 10—20 мкм. В то же время слишком тонкое истирание уменьшает интенсивности пиков на дифрактограммах. Слишком сильное измельчение зерен глинистых минералов каолина, пиррофиллита может вообще привести к отсутствию дифракционной картины вследствие нарушения их кристаллической структуры. Оптимальный размер частиц в препарате для РА около 10 мкм. Для особо точных измерений параметров элементарной ячейки требуется количество образца несколько большее, чем для рентгенофазового анализа (100—300 мг).

Основные параметры съемки — материал антикатада, скорость вращения счетчика. При расшифровке дифрактограмм надо знать положение отдельных пиков на дифрактограмме с точностью до $0,05^\circ$, тип излучения и относительную интенсивность линий. Следует также помнить о том, что на дифрактометре регистрируются удвоенные значения углов отражения. Положение пиков обычно определяют либо по максимуму пика, либо по середине линии, проведенной на $\frac{2}{3}$ высоты пика (если пик размытый). Положение пиков (в градусах) и относительная интенсивность сравниваются по специальной картотеке ASTM с эталонными образцами минералов. Таким образом проводится быстрая диагностика образца. Иногда для ускорения диагностики на миллиметровой бумаге строятся штрих-диаграммы эталонных образцов минералов и их смесей в масштабе, соот-

ветствующем скорости вращения счетчика. На штрих-диаграммах показывают положение максимумов пиков и относительную интенсивность линий. Диагностика образца осуществляется наложением штрих-диаграммы эталонов на ленту — дифрактограмму образца. Для более точной диагностики фаз иногда по специальным таблицам (соответственно типу излучения антикатаода) рассчитывают значения d/n , т. е. отношение межплоскостных расстояний к порядку отражения (n). Значения d/n и относительные интенсивности линий табулированы для каждого минерала в специальных справочниках (Миркин, 1961; Михеев, 1957, 1965).

Определение смещения реакции по соотношению интенсивностей фаз — это довольно сложная задача. Интенсивность пиков на дифрактограммах зависит от способа приготовления образца, режима съемки и т. д. Довольно трудно соблюсти абсолютную идентичность выполнения всего процесса подготовки препарата для РА и самой съемки. Этот метод требует в каждом случае специальных исследований и высокой точности работы, здесь трудно дать какие-либо общие указания.

Знание параметров элементарной ячейки (п. э. я) минерала позволяет в некоторых случаях определять состав твердых растворов минералов переменного состава, оценивать структурные изменения минералов в ходе опыта и т. д. Расчет п. э. я. требует точных данных (до $0,01^\circ$) о положении максимумов пиков на дифрактограмме. Поскольку любой, даже самый совершенный прибор вносит в измерения систематическую ошибку, то положение пиков на дифрактограмме определяется с помощью внутреннего стандарта. Стандартом может служить любое вещество, имеющее достаточно четко выраженный пик (координаты которого известны) в области съемки образца. Как правило, определение п. э. я. требует малых скоростей съемки образца: если для рентгенофазового анализа скорость съемки $1—2^\circ$ в мин, то для определения п. э. я. — $0,05—0,125^\circ$ в мин. Поэтому съемку образца редко ведут во всем угловом интервале (от 10 до 90° , как для РФА), а выбирают область меньшую ($20^\circ 2\theta$). Следует помнить, что разрешение линий на малых углах отражения хуже, чем на больших. Поэтому малоугловую съемку ведут лишь для некоторых (глинистых, например) минералов, у которых мало интенсивных рефлексов в дальней области спектра. Обычно чем более симметричен минерал, тем меньше пиков требуется для расчета п. э. я. Так, для кубической сингонии достаточно знать положение 3 пиков, для тетрагональной — 6—8 и т. д. Чем больше количество рефлексов, используемых для расчета п. э. я., тем выше точность определения. Единственное препятствие — длительность процесса съемки. По дифрактограмме довольно трудно определить точное положение максимума пика. Поэтому часто съемку ведут 2 раза. Лучше, когда на дифрактометре есть устройство вывода информации (УВИ) на перфоленту или хотя бы цифропечать.

Такой прибор печатает значения интенсивности дифракционной картины с шагом $0,01^\circ$, и расчет положения максимума пика (или центра тяжести пика — если пики не симметричные) можно выполнять на ЭВМ с использованием методов статистики, что существенно повышает точность метода. Поэтому удобно, когда УВИ снабжено перфоратором. Тогда «ручная» работа при расчетах п. э. я. сводится к минимуму. В ЭВМ прямо с перфоленты вводится массив данных и производится расчет положений пиков, а потом и расчет п. э. я. Для определения составов минералов по п. э. я. существуют специальные зависимости, связывающие какой-либо из параметров (a , b , c или $V_{э.я.}$) с составом минералов¹. Такие зависимости приведены, например, в справочнике Дира и др. «Породообразующие минералы», 1964. Точность определения состава минералов по п. э. я. составляет обычно 3—5 молекулярных процентов, что вполне достаточно для многих задач экспериментальной петрологии.

Для некоторых минералов (щелочных полевых шпатов, плагиоклазов, нефелинов и др.) существуют зависимости $\Delta 2\theta$ (расстояние между пиками) от упорядоченности минерала. Определение составов и упорядоченности полевых шпатов и нефелина также можно вести, зная $\Delta 2\theta$. Съемка минералов для определения $\Delta 2\theta$ упрощена по сравнению со съемкой для определения п. э. я. Поскольку здесь используется относительная величина ($\Delta 2\theta$), не требуется точных данных по положению пиков на дифрактограмме. Количество рефлексов меньше (обычно 2—3, максимум 4), поэтому выше экспрессность метода. Скорость съемки такая же, как и при определении п. э. я., иногда даже выше — до $0,5^\circ$ в мин. Оценку $\Delta 2\theta$ можно проводить и на дифрактограммах. Обычно используется метод нахождения максимума пика по середине линии, проведенной на $\frac{2}{3}$ от всей высоты пика. Обычно для определения степени порядка в плагиоклазах и щелочных полевых шпатах используется величина $\Delta 2\theta$ между положением рефлексов 131 и $\bar{1}31$. При этом следует учитывать влияние состава минералов на величину $\Delta 2\theta$, поэтому (для плагиоклазов) состав минералов следует определять каким-либо независимым методом. Для щелочных полевых шпатов существует метод «трех пиков», позволяющий по положениям трех рефлексов оценивать состав и степень упорядоченности минерала.

Благодаря своей относительной простоте и экспрессности методы рентгеновского анализа пользуются заслуженной популярностью у экспериментаторов-петрологов.

¹ Следует отметить, что определение состава по п. э. я. проводится суммарно для всех зерен минералов, т. е. дается усредненный состав навески, в отличие от микронзондового анализа и иммерсионного, где определяются составы отдельных зерен. Для ряда задач (например, изучение равновесий минерал—минерал) требуются данные по составам отдельных зерен минералов, так как состав новообразованных зерен может резко отличаться от валового состава того же минерала.

Термический анализ. Метод основан на изучении тепловых эффектов, сопровождающих фазовые переходы и изменения состава вещества при реакциях дегазации. Сущность метода состоит в регистрации температуры образца при нагревании. Сравнительно малая величина тепловых эффектов предъявляет высокие требования к измерительной аппаратуре. Сейчас в основном применяют дифференциальный термический анализ (ДТА). Принцип ДТА основан на сравнении температур эталона и образца с помощью дифференциальной термопары при одновременном нагревании их в печи (рис. 78). Дифференциальная

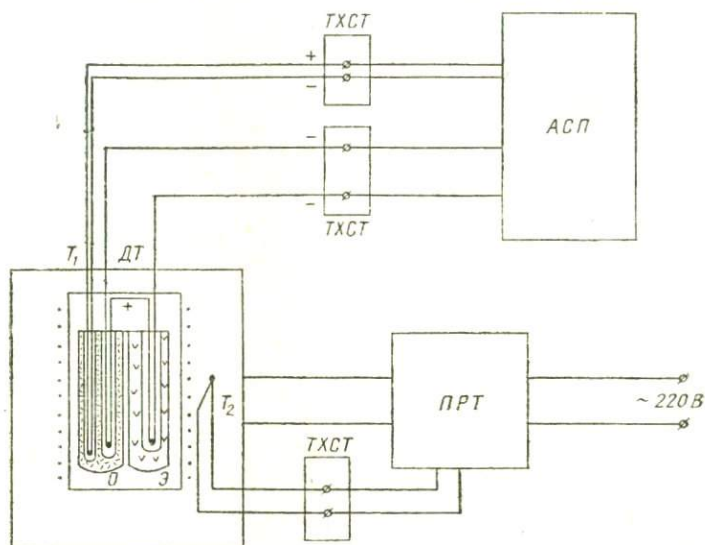


Рис. 78. Схема установки для дифференциально-термического анализа: ДТ — дифференциальная термопара, горячие спаи — в ампулах с образцом (О) и с эталоном (Э); термопары ПП, перемычка — положительные электроды; T_1 — термопара, регистрирующая температуру образца; обе ампулы в однородном температурном поле электропечи; T_2 — термопара пропорционального регулятора температуры (ПРТ), осуществляющего постоянный нагрев; ТХСТ — термостат холодных спаев термопар; АСП — автоматический самопишущий потенциометр

термопара состоит из двух платинородий — платиновых термопар, соединенных навстречу друг другу через потенциометр. Горячий спай одной термопары помещен в образец, горячий спай другой — в эталон. Эталон — это вещество, близкое к образцу по своим теплофизическим свойствам, химически инертное и не претерпевающее фазовых переходов в условиях опыта. Хорошим эталоном до температур 1500°C является Al_2O_3 . При нагревании, пока оно происходит равномерно для образца и эталона, э. д. с. в цепи дифференциальной термопары будет равна нулю. При выделении или поглощении тепла на образце в результате фазового перехода или разложения температура об-

разца будет несколько отличной от температуры эталона, и в цепи потенциометра появится ток. Дифференциальная термопара позволяет регистрировать разницу температур с точностью $n \cdot 10^{-2}$ град. Чем больше масса навески образца и меньше — спая термопары, тем точнее установка. Скорость нагрева печи регулируется специальными приборами и составляет от 10 до 100 град/мин. Регистрация на самопишущем потенциометре ведется по двум каналам: 1-й — температура образца (T_1) и 2-й — разница температур (ΔT) образца и эталона. Чувствительность потенциометра должна быть порядка микровольтов.

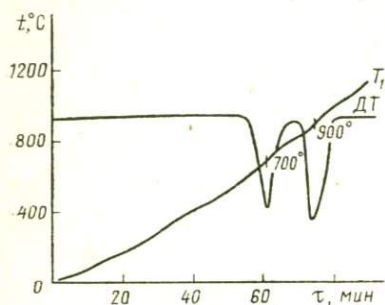


Рис. 79. Термограмма нагрева доломита

Чувствительность потенциометра должна быть порядка микровольтов. На ленте потенциометра отрисовывается термограмма (рис. 79). По оси ординат — ΔT и T_1 , по оси абсцисс — время нагрева. Тепловые эффекты выражаются в виде пиков.

Здесь изложены лишь основы метода; подробно о ДТА можно прочесть в специальных руководствах. В минералогии метод ДТА применяется для следующих целей.

1. Для изучения процессов фазовых превращений: плавления — кристаллизации, полиморфных переходов.

2. Для изучения распада сложных соединений: реакций гидратации, декарбонатизации.

3. На основании информации пунктов 1 и 2 для качественного определения минералов в смеси.

Разновидностью ДТА является метод нагревания в вакууме, инертной или восстановительной атмосфере. Иногда кроме кривых ΔT и T_1 фиксируют потери веса образца при нагреве — термогравитационный анализ (ТГА). Комбинация методов ДТА и ТГА дает возможность количественного определения летучих компонентов (H_2O , CO_2 и др.) в минералах.

Рентгеноспектральный микроанализ с помощью электронного зонда. Количественный анализ продуктов опытов необходим для решения многих задач экспериментальной петрологии. К сожалению, использование методов традиционного «мокрого» химанализа для экспериментальной работы малоприменимо вследствие следующих причин:

- 1) малое количество вещества (≤ 50 мг);
- 2) полиминеральность продуктов опыта;
- 3) возможная неоднородность состава мономинерального образца.

Для мономинеральных и образцов, состоящих из двух-трех фаз, возможно использование рентгеновских методов анализа, однако решить такие задачи, как изучение зональности в ми-

нералах, неоднородности состава навески, рентгеновский анализ не в силах, так как определяется валовый состав фазы. Для экспериментатора зачастую важно определять состав 2—3 зерен минералов (например, фаз, кристаллизующихся из расплава). В этом случае необходим количественный анализ в точке, причем образец может быть представлен шлифом или порошком, или полировкой. Единственный метод для решения подобных задач — метод рентгеновского микрозондового анализа (РМА). Достоинства РМА:

- 1) локальность метода 5—10 мкм и менее;
- 2) сохранность образца в ходе анализа (как правило);
- 3) возможность многократного повторения анализа в данном образце.

Принципы и первые экспериментальные установки для РМА были независимо друг от друга разработаны во Франции (Костен) и в СССР (Боровский) в конце 40-х годов. Первые серийные образцы приборов для РМА начала выпускать фирма «Сатеса» (Франция) в 1956 г., затем MAP-2 (СССР). Большинство зондов, применяемых в СССР, изготовлены фирмами «Сатеса», Франция (Сатеса MS-46, Camebax), Jeol, Япония (IXA-5A, IXA-50).

Рентгеноспектральный микроанализатор представляет собой сложный физический прибор, схема которого показана на рис. 80. Пучок электронов, излучаемый поверхностью катода (вольфрамовая нить

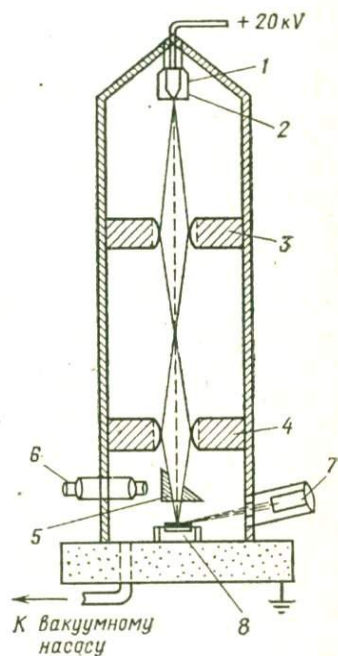


Рис. 80. Принципиальная схема микрорентгеноспектрального анализатора: 1 — катод, 2 — цилиндр Венельта, 3, 4 — магнитные линзы, 5 — оптическая призма с отверстием для пучка электронов, 6 — оптический микроскоп, 7 — счетчик, 8 — образец

с накальным нагревом), фокусируется конденсорной и объективной электромагнитными линзами и попадает на анализируемый объект. Электроны пучка, ускоренные до энергий 5—50 кэВ, возбуждают атомы образца, которые и излучают характеристический рентгеновский спектр химических элементов, содержащихся в поверхностном слое (~10 мкм) образца. По длинам волн и интенсивности рентгеновских лучей можно определять качественный и количественный составы анализируемого вещества. Подробно изучить

принципы и методы РМА можно по работам (Бородаев и др., 1979; Рид, 1979). Остановимся лишь на практических советах экспериментатору, применяющему РМА в своей работе.

Приготовление образцов для РМА. В силу того что все методы расчета взаимодействия электронов с веществом основаны на том, что электроны падают на плоскую поверхность, требования к качеству поверхности образца очень высокие (размер неровностей не должен превышать 0,5 мкм). Как показал опыт, порошки (например, продукты опытов по изучению равновесия минерал — раствор) лучше всего запрессовывать в шашки (таблетки), размер которых зависит от образца держателя (обоймы) данной марки зонда. Чаще всего применяют таблетки диаметром 15 мм. Такие таблетки легко шлифовать и полировать вручную; к тому же в одну таблетку можно поместить 6—7 образцов. В качестве наполнителя-фиксатора чаще всего используются эпоксидная смола и полистирол. Реже наполнителем является зубной цемент или сплав Вуда. Требования к наполнителю следующие: 1) он должен хорошо держать частицы образца (т. е. в жидком состоянии хорошо смачивать зерна); 2) легко обрабатываться механически (для хорошей полировки и подгонки таблетки под обойму); 3) твердость фиксатора должна быть меньше, чем образца; 4) необходима достаточная термостойкость носителя (при взаимодействии электронов с подложкой, если она непроводящая, развиваются температуры 100—200°С), иначе будет происходить нарушение положения зерна, испарение фиксатора и загрязнение вакуумного пространства зонда. Сплав Вуда отвечает всем требованиям (кроме п. 1). К сожалению, он плохо смачивает образцы силикатов и поэтому применим только для больших зерен (2—3 мм) (образуется «канавка» между зернами и наполнителем, что недопустимо). Поэтому наиболее часто применяют эпоксидные смолы и полистирол. Приготовление таблетки из эпоксидной смолы сводится к следующему.

1. Отрезается кольцо из медной или дюралевой трубки ($\varnothing 15$ мм), толщину стенок трубки удобно иметь 1—2 мм. Дюраль не очень хорош, так как в нем могут быть очень твердые включения.

2. Края трубки зачищают напильником, желательнее также пришлифовать торцы трубки на наждачной бумаге и добиться их параллельности.

3. Трубка ставится на перфокарту, на которую наклеивается скотч-лента липкой стороной вверх (рис. 81).

4. Внутри трубки кладутся разделители (лучше всего кольца из медной проволоки ~ 1 мм), и в ячейки разделителей насыпаются зерна образцов. Необходимо поставить метку (из той же проволоки) и тщательно зафиксировать расположение образцов в таблетке.

5. Заливается эпоксидная смола, перемешанная с отвердителем (в отношении 10—12:1 по объему).

6. Перфокарта с трубкой ставится в сухое теплое место ($\sim 30-40^{\circ}\text{C}$) на сутки; после отверждения смолы образец готов к механической обработке.

Таблетки с наполнением из полистирола изготавливаются иначе. Так как полистирол непластичен при комнатных температурах, таблетки изготовляют методом горячего прессования. Для этого необходимо изготовить специальные пресс-формы

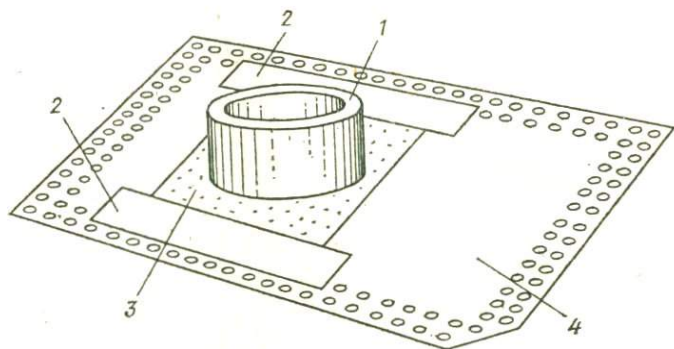


Рис. 81. Приготовление таблетки для микрозондового анализа на основе эпоксидной смолы:

1 — кольцо из металлической трубки, 2 — полоски лейкопластыря, 3 — скотч-лента, 4 — перфокарта

(рис. 82). Поверхность нижнего пуансона должна быть отполирована во избежание прилипания полистирола. Зерна полистирола для приготовления таблеток не должны быть крупнее 1 мм.

Методика приготовления образца.

1. На поверхности нижнего пуансона располагаются разделители (кольца из медной проволоки).

2. Образцы насыпаются в разделители, кладется метка и расположение образцов зарисовывается.

3. На пуансон надевают боковую поддержку и засыпают полистирол (на $\frac{3}{4}$ высоты поддержки).

4. На полистирол кладут этикетку с номером таблетки (номер лучше всего надписывать простым карандашом), и в обойму подсыпают еще 2-миллиметровый слой полистирола.

5. Ставится верхний пуансон, и пресс-форма поджимается прессом (обычная струбцина, см. рис. 82). Поджимать от руки до упора.

6. Пресс (с зажатой пресс-формой) помещается на электроплитку (с регулируемым нагревом) или (еще лучше) на газовую плиту (на огонь необходимо поставить металлическую пластину толщиной 5 мм с ячейкой для термометра).

7. При непрерывном поджатии (во избежание вскипания полистирола и образования газовых пузырей) пресс-форма ра-

зогревается до нужной температуры (обычно 150—200°С в зависимости от марки полистирола).

8. Время выдержки для окончательного расплавления полистирола (этот момент чувствуется по прекращению подтягивания винта пресса) определяют опытным путем — обычно 3—4 мин.

9. Затем пресс вместе с пресс-формой закаливается в холодной проточной воде (до полного охлаждения).

10. При помощи специальной выколотки извлекается таблетка из обоймы.

11. Пресс-форма очищается от остатков полистирола (скальпелем) и сушится, после чего го-

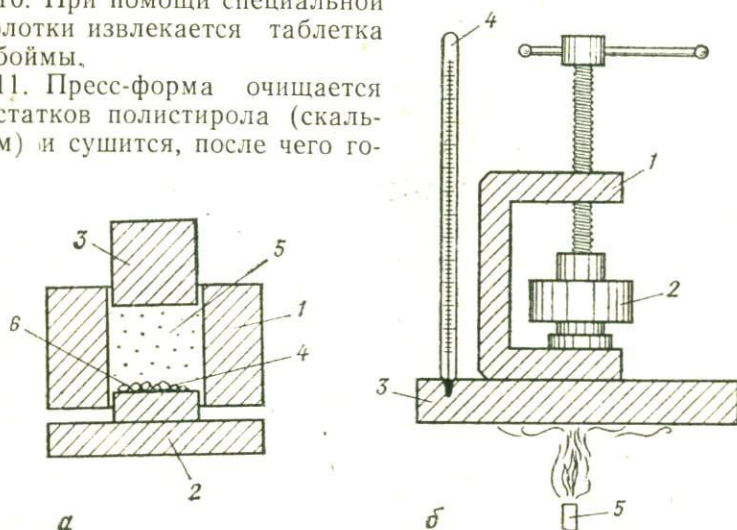


Рис. 82. Приспособление для изготовления таблеток из полистирола для микронного анализа: а — разрез пресс-формы, 1 — корпус пресс-формы, 2 — нижний пуансон, 3 — верхний пуансон, 4 — зерна минералов, 5 — полистирол, 6 — полированная поверхность пуансона; б — изготовление таблетки: 1 — струбцина-пресс, 2 — снаряженная пресс-форма, 3 — массивная стальная плита, 4 — термометр, 5 — газовая горелка

това к дальнейшему употреблению. Удобно иметь две пресс-формы — одна греется, другая в это время подготавливается. При определенном навыке изготовление одной таблетки из полистирола занимает не более 10 мин.

Механическая обработка таблеток (как из эпоксидной смолы, так и из полистирола) сводится к следующему:

- 1) шлифовке рабочей поверхности на мелкой шкурке;
- 2) тонкой шлифовке с использованием тонкого шлифовального порошка;
- 3) окончательной полировке на алмазной пасте или на окиси хрома.

Шлифовку на наждачной бумаге проводят до полного матирования рабочей поверхности. Для перехода к тонкому шлифовальному порошку таблетка тщательно промывается в теплой воде с мылом от остатков абразива (удобно пользоваться

ся зубной щеткой). Шлифовку (тонкую) удобно проводить на толстом (~20 мм) стекле. Шлифовальный порошок разводится небольшим количеством воды. Обычно тонкая шлифовка продолжается не более 3—5 мин. После этого таблетка опять отмывается от шлифовального порошка. Полировку таблетки можно выполнять на фетровых дисках (на специальных станках) или просто на куске фетра вручную. В качестве полировальной пасты используется окись хрома. Лучшее качество полировки достигается при использовании алмазной пасты (марка АСМ 1/0). Полировка алмазной пастой занимает 3—5 мин (примерно в 2—3 раза меньше, чем на фетре с окисью хрома). Кроме того, края зерен получаются не «завалены», как при полировке на окиси хрома. Вручную полировку лучше всего проводить на перфокарте, на которую наносятся 2—3 капли алмазной пасты и 1—2 капли жидкого минерального масла (можно и растительного). Гораздо удобнее и быстрее проводить полировку на специальном станочке, который легко сделать из настольного вентилятора. На оси мотора (предварительно сняв вентилятор) закрепляется планшайба (удобно делать из дюраля). На поверхность планшайбы (ровную) наклеивается клеем (резиновый, 88-й, канцелярский — лишь бы легко отставал от планшайбы и хорошо держал) кружок, вырезанный из перфокарты. Картон перфокарты достаточно плотный, гладкий и в то же время хорошо держит алмазную пасту. На таком станочке таблетка полируется в течение 1—2 мин. Для контроля качества полировки используются рудные микроскопы (в них поверхность образца просматривается в отраженном свете). Подойдет и бинокулярная лупа типа МБС. Поверхность хорошо отполированного образца ровная, гладкая, без царапин. Границы зерен едва различимы. После полировки (перед просмотром в микроскоп) поверхность таблетки протирается этиловым спиртом. Ацетон применять нельзя, так как полистирол в нем достаточно хорошо растворяется, и на поверхности зерен может возникнуть полистирольная пленка. Полезно после промывки спиртом протереть образец чистой фильтровальной бумагой (или химическими фильтрами). Таблетки удобно хранить и транспортировать в коробочках из-под узкоформатной киноплёнки; на дно коробок нанести слой пластилина, на который таблетки наклеиваются тыльной стороной.

Приготовление шлифов для РМА. Для анализа на микрозонде изготавливаются прозрачно-полированные шлифы толщиной около 50 мкм. Полировку шлифа также желательно проводить на алмазной пасте. Наклеивать шлиф на предметное стекло следует эпоксидными смолами, так как поверхность шлифа, подготовленного к РМА, приходится протирать (отмывать от пасты и других загрязнений) спиртом, ацетоном, эфиром, в которых канадский бальзам легко растворяется¹.

¹ Шлифы для микрозонда не рекомендуется наклеивать на канадский бальзам.

Подготовка образца к напылению. Для отвода электрического заряда с поверхности непроводящих образцов (силикатов) применяется вакуумное напыление образца слоем углерода (графита) или реже золота, алюминия, меди. Для того чтобы при напылении получилась качественная графитовая пленка, поверхность образца тщательно протирается и обезжиривается. Чаще всего используют жидкие, легко испаряющиеся растворители (спирт, ацетон, петролейный эфир). Следует помнить, что таблетки из полистирола можно отмывать только спиртом (небольшим количеством). Иначе на поверхности зерен может образоваться пленка полистирола, что приведет к плохому напылению. После обезжиривания образец (таблетку, шлиф) следует брать только пинцетом, так как даже на совершенно чистых руках всегда есть жир. Напыление образцов проводится на специальных вакуумных напылителях. При напылении надо стремиться к минимальной толщине проводящего слоя, достаточного для хорошего отвода тока. Толстый слой проводника вреден, так как становятся малозаметными границы зерен.

Анализ вещества на микрозонде. Количественный анализ на микрозонде основан на сравнении интенсивности характеристического излучения материала образца с интенсивностью характеристического излучения эталона. В этом основное принципиальное отличие методов РМА от методов традиционной «мокрой» химии, при помощи которых определяются весовые количества элементов в анализируемом материале.

В качестве эталонов сравнения обычно применяются чистые элементы, окислы и простые стехиометричные соединения (например, CaCO_3 , NaCl в качестве эталонов на Ca , Na , Cl), но при этом необходимо учитывать разницу в составах эталонов и образцов. В настоящее время существуют два метода эталонирования. В одном в качестве эталонов применяется ограниченное число хорошо подобранных минералов (хороший эталон должен быть однородным, крупнокристаллическим свежим минералом). Так, в ДВГИ ДВНЦ в качестве стандартов на 9 элементов (Na , K , Ca , Si , Ti , Al , Fe , Mn , Mg) применяют всего 5 минералов: санидин — эталон на K , Na , Si , Al ; оливин — на Fe , родонит — на Mn , ильменит — на Ti , диопсид — на Ca , Mg . Это удобно для анализа природных образцов силикатов, алюмосиликатов и окислов, поскольку можно анализировать по одним и тем же эталонам целый ряд (до 30) минералов разного состава. В то же время данная методика требует обработки результатов замеров на ЭВМ, что несколько удлиняет анализ¹. Кроме того, стандарты размещаются в отдельной обойме, которая вставляется в кассету, что уменьшает количе-

¹ На некоторых микрозондах установлены компьютеры, которые рассчитывают концентрации элементов в образце. Таким образом, полный анализ с пересчетом занимает очень мало времени.

ство образцов, одновременно помещаемых в рабочее пространство микрозонда. Возникают также требования к строгой параллельности поверхности образца и эталонов, одинаковому напылению и др. Для экспериментаторов важна экспрессность РМА, кроме того, зачастую приходится работать с постоянным набором определяемых минералов (так, например, при изучении равновесий минерал — минерал, минерал — раствор). Поэто-

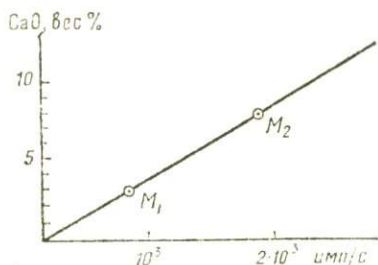


Рис. 83. График для микрозондового определения содержания компонента в минерале методом сходных эталонов. M_1 и M_2 — минералы, аналогичные анализируемому, с известным содержанием компонента

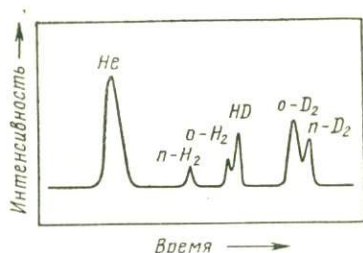


Рис. 84. Хроматограмма смеси изотопов (H_2 , HD , D_2) и изомеров водорода (ортоводород и параводород, ортодейтерий и парадейтерий) в смеси с гелием (Полищук В. Р. Как различать молекулу, 1979)

му удобнее использовать в качестве эталонов те же минералы, но известного состава. Лучше на 1 минерал переменного состава иметь 2—3 эталона¹. Так, для плагиноклазов ряда альбит — анортит можно в качестве эталонов использовать An_{10} и An_{80} , для ряда пироп — альмандин — Alm_{20} и Alm_{90} . В этом случае при пересчетах можно пользоваться линейными зависимостями² концентраций элементов в образце от относительной интенсивности характеристического излучения образца и эталона. При пересчете нужно вводить только поправку на фон рентгеновского излучения. Чаще при пересчете используют не корреляционные уравнения регрессии, а калибровочные графики в координатах: весовой процент окисла — количество импульсов в секунду. Образец подобного графика показан на рис. 83. При таком способе определения состава минералов можно добиться точности ± 2 мольных процента. Точность определения весовых количеств окислов в минерале зависит от элемента. Так, точность определения Na_2O , K_2O методом РМА составляет 3—5 весовых процентов, а MgO , CaO , FeO , MnO — 1—2 весовых процента. Такая точность близка к точности методов «мокрой» химии и в сочетании с относительной экспрессностью и «точечностью» РМА вполне удовлетворяет исследователя.

¹ Существует определенная трудность в подборе эталонов близкого состава.

² Для Na и Al эти зависимости нелинейны, но отклонения от линейного закона невелики.

Метод газовой хроматографии основан на предварительном разделении смеси газов при фильтрации через колонки, наполненные специальными веществами — адсорбентами. Скорость прохождения газов через колонку с адсорбентом различна, вследствие чего смесь разделяется на порции отдельных газов. Как правило, для прогонки смеси через колонку используется специальный газ — носитель, чаще всего аргон или гелий. Регистрация каждого компонента газовой смеси основана на сравнении теплопроводности газа — компонента с теплопроводностью гелия. У гелия почти самая высокая теплопроводность среди всех газов (кроме водорода), а чем выше теплопроводность, тем сильнее ее меняют примеси. Кроме того, гелий химически инертен, в реакции не вступает, в природе достаточно редок, именно поэтому его используют в качестве газа — носителя. Теплопроводность газов меряют специальным устройством — катарометром, состоящим из нагревательной спирали, которая является заодно и терморезистором. Чем меньше теплопроводность газа, тем сильнее греется терморезистор. Иногда используют два катарометра, включенных в мостовую схему. Один катарометр обдувается потоком чистого гелия, а другой — смесью гелия (носителя) с газом — компонентом смеси. Разница в теплопроводности (сопротивлений) регистрируется самопишущим потенциометром. В мостовой схеме происходит разбалансировка, и в цепи потенциометра появляется э. д. с. Разбаланс моста чувствителен к наличию в смеси 0,01 объемных процентов примеси определяемого газа. Существуют более чувствительные детекторы — регистраторы газов, чем катарометры, позволяющие обнаруживать примеси до 10^{-8} объемных процентов.

Самопишущий потенциометр чертит на ленте так называемую хроматограмму (рис. 84). По оси ординат — относительные теплопроводности, по оси абсцисс — время. Площадь каждого пика пропорциональна количеству вещества. Принципиально возможно с помощью метода хроматографии разделять и регистрировать смесь изотопов.

В петрологии газовый хроматограф в основном используется для анализа газов газовой фазы включений в минералах, природных газов, содержащихся в породе и т. д. В экспериментальной петрологии метод применяется для следующих целей: 1) анализа газовой фазы в продуктах опытов, 2) количественного определения растворимости отдельных газов в расплавах (в закалочном стекле), 3) возможно также изучать газовые равновесия при высоких $P-T$ — с постоянным анализом компонентов на газ-хроматографе.

Масс-спектрометрия. Метод основан на разделении ионов в электромагнитном поле. Навеска или газовая смесь ионизируется в вакууме (давление менее 10^{-5} тор), затем в электрическом поле положительно заряженные ионы отделяются от электронов и ускоряются. Скорость каждого иона, приобретен-

ная в электрическом поле, зависит от его массы и заряда. Так формируется пучок положительных ионов различных скоростей (энергий). Этот пучок попадает в поле сильного постоянного магнита. Ионы движутся поперек силовых линий магнитного поля, на них действует сила Лоренца, пропорциональная массе, заряду и скорости иона. Соответственно в магнитном поле ионы летят по различным траекториям, радиус кривизны которых зависит от указанных величин. Подбором напряженности электрического и магнитного полей можно добиться того, что ионы одного заряда и массы будут попадать в одну точку. Для регистрации ионов раньше использовали фотопластинки, на которых записывался весь спектр ионов. Сейчас применяются датчики, основанные на регистрации вторичных электронов, возникающих при взаимодействии отдельных ионов с поверхностью металла. Меняя напряженность магнитного и электрического полей, можно поочередно фокусировать на датчике пучки ионов определенных энергий. Ток электронов многократно усиливается и регистрируется самопишущим потенциометром. Таким образом можно проводить анализ очень малых количеств (микрограммов) веществ. Чувствительность в различении масс достигает 10^{-5} , т. е. если масса одного иона отличается от массы другого на 0,001%, масс-спектрометр зафиксирует разницу. Вследствие такой высокой чувствительности масс-спектрометрия в основном используется для целей изотопного анализа. Универсальных приборов для целей химического анализа не так-то много. Это очень сложные системы, где сочетается техника высокого вакуума, электротехника. Обычно выпускают приборы, настроенные на анализ изотопов 1 или 3 элементов.

В петрологии масс-спектрометры используются для элементного анализа редких и малых по весу образцов (например, лунных), из которых надо извлечь максимум информации. Иногда масс-спектрометры применяются для анализа смесей газов (требуются очень малые количества газов — 0,1 мл). Но главное применение масс-спектрометрии — изотопный анализ природных и экспериментальных объектов. Масс-спектральный анализ не так экспрессен, как микрорентгеноспектральный, но по чувствительности и точности превосходит его.

Очень трудно даже перечислить, какие еще методы применяются для решения задач экспериментальной петрологии. Последнее время для определения растворимости газов в расплавах успешно использовалась радиография. Большие надежды в связи с изучением структуры расплавов возлагаются на спектры комбинационного рассеяния (рамановские). Для изучения форм существования воды и других компонентов применяется инфракрасная спектроскопия, для определения валентных форм железа и его распределения по позициям в решетках минералов — мессбауэровская спектроскопия. Все определяется задачами экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородаев Ю. С. и др. Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород. М., 1975.
- Герасимов В. Н. и др. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л., 1975.
- Горский В. Г. и др. Планирование промышленного эксперимента. М., 1978.
- Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ. М., 1979.
- Самойлович Л. А. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов. М., 1969.
- Фонарев В. И. Экспериментальные критерии равновесия при изучении гидротермальных систем с минералами постоянного состава. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии, вып. IV. М., 1974.
- Шмулович К. И., Шмонов В. М. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып. 3. Двуокись углерода. М., 1978.
- Vignham C. W., Holloway J. R., Davis N. E. The specific volume of water in the range 1000—8900 bars, 20° to 900°C. — «Am. J. Sci.», 267A (Schairar volume), 1969.
- Research techniques for high pressure and temperature. Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New-York, 1971, p. 43—100, 123—178.

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ
РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Любой научный факт — только аппроксимация.

А. Бернар

При любом расчете число, правильность которого для всех очевидна, становится источником ошибок.

7-й закон Мэрфи

В экспериментальной петрологии исследователь имеет дело с результатами физических измерений (T , P , электропроводность и т. д.) или с результатами химических анализов. Подобные измерения содержат в себе различного рода ошибки. Для научно-исследовательских работ по экспериментальной петрологии характерен небольшой объем параллельных измерений, из-за чего затрудняется их статистическая обработка. Иногда она заменяется общим анализом всего хода эксперимента. Петролог-экспериментатор часто имеет дело с результатами комплексных измерений, каждое из которых имеет свои ошибки. Знание методов математической статистики поможет ему выявлять закономерности, зависимости, «отстраняться от мешающих шумов». Эти методы позволяют грамотно оценивать результаты своей работы, определять «степень доверия» полученным данным.

По математической обработке результатов существует обширная литература. Можно рекомендовать следующие пособия. Наиболее полно математическая обработка данных описана в работе В. В. Налимова (1960), некоторые вопросы аппроксимации данных полиномами хорошо выделены в работе Ю. А. Ткачева и Я. Э. Юдовича (1975). Краткими, но достаточно полными являются руководства А. Н. Зайделя (1968), О. Н. Касандровой и В. В. Лебедева (1970) и Р. Б. Котельникова (1978). Несмотря на большое количество подобной литературы, авторы считают необходимым привести схему и примеры статистической обработки, наиболее полно отвечающей специфике экспериментальных работ по петрологии. Необходимые математические основы и приемы просты, не требуют от экспериментатора специальной подготовки. Для проведения анализа данных не нужно применения сложной вычислительной техники — достаточно настольного или карманного калькулятора или даже логарифмической линейки. Этот анализ не занимает много времени и его желательно проводить при обработке каждой серии экспериментальных данных.

Приводимые ниже методы и правила обработки экспериментальных данных в основном заимствованы из работ А. Н. Зайделя (1968), В. В. Налимова (1960), Р. Б. Котельникова (1978).

Запись чисел. Правила округления

Результаты любого эксперимента выражаются цифрами. Но это не значит, что в записи этих цифр возможен произвол: запись должна быть подчинена определенным правилам. В этом смысле говорят о правильной и неправильной записи результатов. Следует иметь в виду, что неправильная запись может значительно обесценивать результаты даже блестящей экспериментальной работы, поэтому вопрос этот более серьезен, чем может показаться. Общее правило записи таково: она должна содержать только значащие цифры. Значащими считаются все цифры, кроме нулей в начале десятичной дроби (слева от запятой) и нулей в конце числа, если они поставлены вместо неизвестных цифр.

Пример 1. $P=30\,000$ бар. Если все эти цифры значащие, то нули обозначают отсутствие единиц соответствующих разрядов, другими словами, мы ручаемся за то, что точность нашего измерения давления не хуже ± 1 бар. На самом деле это далеко не так: точность ниже на три порядка. Поэтому приведенная запись неверна (она создает совершенно ложное представление о точности эксперимента): правильной записью будет $30 \cdot 10^3$ бар или 30 кбар. В такой записи только две значащие цифры, и последняя из них соответствует реальной точности эксперимента.

Пример 2. $\rho=13,60$ г/см³. В этой записи 4 значащие цифры, т. е. мы можем измерять плотность с точностью до единицы во втором знаке после запятой — до $\pm 0,01$ г/см³. Если бы реальная точность составляла только $\pm 0,1$ г/см³, правильной записью было бы 13,6 г/см³.

Пусть, однако, при реальной точности $\pm 0,01$ г/см³ шкала измерительного прибора позволяет получать значение в следующем разряде (тысячные доли г/см³). Как поступить с этими значениями? Очевидно, что просто отбросить их было бы неверно, ибо значения, например, 13,615 и 13,685 г/см³ сильно отличаются. Такие цифры (в данном случае 0,001 г/см³) называются сомнительными; это значит, что ρ может принимать любое значение в пределах от 1 до 10. При записи результатов можно поступать двояко: а) отбрасывать все сомнительные цифры, б) оставлять последнюю сомнительную цифру («принцип А. Н. Крылова»). Например: а) число 1,9931 (0,0031 сомнительная) записывается как 1,99, б) число 1,9931 записывается как 1,993 (последняя цифра 3 сомнительная).

В этих примерах мы провели округление результата.

Округлением числа называется уменьшение числа значащих цифр. Правила округления сводятся к следующему:

— если отбрасывается цифра меньше 5, то предпоследняя цифра оставляется без изменения: 1,9932 → 1,993;

— если отбрасываемая цифра больше 5, то предпоследняя цифра увеличивается на единицу: 1,9937 → 1,994;

— если отбрасываемая цифра 5, то предпоследняя цифра должна остаться или стать четной: 1,9935 — 1,994.

Запись надо вести так, чтобы все значащие цифры были верны, и лишь последняя была бы сомнительной:

не $D = 1,4131 \pm 0,005$, а $1,413 \pm 0,005$,

не $P = 38,742 \pm 0,04$, а $38,74 \pm 0,04$.

Виды ошибок измерений

Все ошибки измерений подразделяются на:

1. Систематические ошибки — величина их одинакова во всех видах однотипных измерений, т. е. проводимых одним и тем же методом, с помощью одних и тех же приборов.

2. Случайные — их величина различна даже для измерений, проведенных одинаковым способом. Случайные ошибки обязаны своим происхождением ряду причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено.

3. Промахи (грубые ошибки). Чаще всего источник этого вида ошибок — недостаток внимания экспериментатора (например, неправильный отсчет по шкале прибора, неправильная запись результата и т. п.). Иногда своим возникновением промахи обязаны резкому неконтролируемому изменению условий опыта.

Величину ошибки в ряде случаев удобно оценивать не в абсолютной величине, а в относительной, в процентах. Так, если ΔX абсолютная ошибка величины X , то относительная ошибка равна (табл. 3)

$$\epsilon_{\text{отн}} = \Delta X / X. \quad (\text{IV-1})$$

Таблица 3

Соотношение абсолютной и относительной ошибок

Измеряемая температура, °C	500	600	800	1000
Абсолютная ошибка	$\pm 10^\circ$	$\pm 20^\circ$	$\pm 30^\circ$	$\pm 40^\circ$
Относительная ошибка	$\pm 2\%$	$\pm 3\%$	$\pm 4\%$	$\pm 4\%$

Как различать и выявлять ошибки?

Систематическая ошибка, как правило, имеет одну и ту же размерность с измеряемой величиной и по знаку постоянна,

т. е. имеет отклонение от измеряемой величины либо в большую, либо в меньшую сторону.

Систематические ошибки можно подразделить на следующие группы (согласно А. Н. Зайделю).

1. Ошибки, природа которых нам известна и величина которых может быть достаточно точно определена. Такие ошибки могут быть исключены введением соответствующих поправок. К ошибкам такого рода можно отнести «дрейф» рентгеновского дифрактометра: для каждой серии замеров можно ввести поправку, введя так называемый «стандарт» — вещество, для которого точно известны положения пиков на дифрактограммах. Определив поправки, можно проводить дальнейшие измерения, не вводя стандарт в исследуемый образец.

2. Другой вид систематических ошибок — это ошибки известного происхождения, но неизвестной величины. К их числу относятся погрешности измерительных приборов. Если на приборе указан класс точности 0,5, то это означает, что показания прибора верны с точностью до 0,5% от всей действующей шкалы прибора. Систематической ошибкой такого типа будет погрешность в определении давления манометром (класс 0,5), рассчитанного на измерение давления 4000 атм. Это значит, что давление мы измеряем с точностью 0,5% от всей шкалы, т. е. 20 атм. Систематические ошибки этого типа не могут быть исключены, но их наибольшее значение, как правило, известно. Если, измеряя давление, мы получили значение 2000 атм, то можем написать $P=2000 \pm 20$. Здесь ± 20 означает, что давление лежит в пределах от 1980 до 2020.

3. Третий вид систематических ошибок самый опасный, это ошибки, о существовании которых мы не подозреваем, хотя величина их может быть очень значительна. Они чаще всего появляются при сложных измерениях. Иногда бывает, что величина, которая измерена, как нам кажется, с точностью 2—3%, оказывается в 2—3 раза больше или меньше найденной величины. Например, измеряя скорость диффузии какого-либо элемента в твердой фазе, мы можем не учесть, что в данном образце существует сеть дислокаций, за счет которых скорость диффузии увеличится в несколько раз. Распознать такую ошибку будет трудно, так как повторные замеры распределения компонентов на микроанализаторах будут давать одну и ту же картину, а краевые зоны разных образцов будут иметь одну и ту же высокую плотность дислокаций. Такая ошибка может быть выявлена только при тщательной проверке всех этапов эксперимента, используя разные методики приготовления образцов и т. п.

Таким образом, при проведении эксперимента необходимо тщательно проанализировать все возможные источники систематических ошибок и исключить их (если это возможно).

Разделение систематических и случайных ошибок до некоторой степени условно. Можно предвидеть ситуацию, в которой

систематическая ошибка неизвестного происхождения будет трудно выявима и неучитываема. В то же время источниками случайных ошибок могут быть неконтролируемые изменения параметров эксперимента в сложной системе: неконтролируемые изменения внешней (по отношению к изучаемой системе) среды (T , P , f_{O_2} , рН и т. д.), неоднородность материала исходной навески. Фактически, если эти изменения происходят за длительный период времени (значительно больший, чем длительность отдельного опыта), то их можно рассматривать как систематические ошибки, но если изменения происходят достаточно быстро, то они должны рассматриваться как фактор, способствующий появлению случайных ошибок опытов.

Случайные ошибки неустранимы из опытных данных, но они могут быть выявлены и количественно оценены при математической обработке экспериментальных данных, в чем и заключается основная цель статистического анализа.

Интересно рассмотреть относительные величины систематических и случайных ошибок. Возможны два случая: 1) величина систематической ошибки больше величины случайной. В этом случае, проводя серию опытов, мы будем получать постоянные значения какой-либо величины; подобный вариант встречается сравнительно редко и чаще всего связан с недостаточной чувствительностью измерительного прибора; 2) случайные ошибки больше систематических. Ясно, что для повышения точности измерений в первом случае надо уменьшать величину систематической ошибки (повышать чувствительность прибора) до тех пор, пока она не станет меньше случайной ошибки. Во втором — необходимо уменьшить величину случайной ошибки, это можно сделать, увеличивая количество измерений. В работе петролога-экспериментатора чаще всего встречается вторая ситуация, и повысить точность измерений можно, только увеличивая их число. Это не всегда возможно из соображений времени, экономики и т. д. В этом случае мы можем только приближенно оценить нижний предел возможной ошибки по так называемым приборным ошибкам; реальная величина ошибки может быть значительно выше.

При хорошо отлаженной методике мы имеем дело со случайными ошибками, величины которых больше систематических. Таким образом, проводя неоднократные замеры, мы получаем набор значений измеряемой величины. Какое же из этих полученных значений мы должны считать наиболее близким к истинному? За наиболее вероятное значение измеряемой величины следует принять ее среднее арифметическое значение, вычисленное из всего ряда измеренных значений по формуле

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i. \quad (\text{IV-2})$$

Положение о наибольшей вероятности среднеарифметической величины справедливо, если выполняется так называемый нормальный закон распространения случайных ошибок (для большинства простых измерений он выполняется достаточно хорошо, и мы будем пользоваться нормальным распределением).

Нормальное распределение. Параметры нормального распределения

Нормальное распределение (закон Гаусса) обладает следующими свойствами:

1. Ошибки расположены в определенном интервале (относительно истинного значения величины) и могут принимать непрерывный ряд значений.

2. Большие (по абсолютной величине) ошибки встречаются реже, чем меньшие, т. е. вероятность появления ошибки уменьшается с ростом ее абсолютной величины.

3. При достаточно большом числе измерений случайные ошибки одинаковой величины, но разного знака встречаются одинаково часто. Закон распределения ошибок, основанный на этих трех свойствах, описывается следующей функцией:

$$Y = \varphi(X) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(X - \mu)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (\text{IV-3})$$

где Y — частота появления ошибки определенной величины, σ — дисперсия. Формула Гаусса (IV-3) подвергалась неоднократным экспериментальным проверкам, и было показано, что совпадение частот рассчитанных и наблюдаемых ошибок хорошее. Все приводимые в данной главе формулы основаны на законе Гаусса. Для оценки величины случайной ошибки измерения чаще всего используют среднеквадратическое отклонение, среднеквадратическую ошибку. Среднеквадратической ошибкой называется величина

$$\sigma = \sqrt{\frac{(\mu - X_1)^2 + \dots + (\mu - X_n)^2}{n - 1}}. \quad (\text{IV-4})$$

При увеличении числа замеров величина σ стремится к некоторому пределу, квадрат которого называется дисперсией и является одной из основных численных характеристик распределения.

Другая важная характеристика распределения — среднее арифметическое. Одна из задач статистической обработки материала заключается в численном определении среднего и дисперсии. При обработке экспериментальных данных систему наблюдений над некоторой случайной величиной (результаты измерений распределяются по закону нормального распределения случайных величин) принято рассматривать как «случай-

ную выборку из некоторой гипотетической генеральной совокупности, которая представляет собой совокупность всех мыслимых наблюдений над случайной величиной при данных условиях эксперимента. Задача статистического анализа состоит в том, чтобы оценить параметры генеральной совокупности по результатам данной случайной выборки с учетом того элемента неопределенности, который вносится ограниченностью экспериментального материала» (Налимов, 1960, с. 38). В математической статистике принято разделять выборочные параметры и параметры генеральной совокупности. Параметрам генеральной совокупности соответствуют следующие выборочные параметры (табл. 4).

Таблица 4
Соответствие параметров генеральной совокупности
и выборочных параметров

Генеральная совокупность	Выборка
μ	\bar{X}
σ	S_X
σ^2	S_X^2

Параметры выборки \bar{X} , S_X , S_X^2 при увеличении объема выборки ($n \rightarrow \infty$)¹ приближаются к параметрам генеральной совокупности:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{X} = \mu, \quad (\text{IV-5a})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_X = \sigma, \quad (\text{IV-5б})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_X^2 = \sigma^2, \quad (\text{IV-5в})$$

где μ — математическое ожидание (среднее арифметическое, генеральное среднее), σ — генеральное среднеквадратическое отклонение (стандартное отклонение, стандарт), σ^2 — генеральная дисперсия (теоретическая дисперсия). Этим основным параметрам генеральной совокупности соответствуют выборочные параметры: \bar{X} — выборочное среднее (среднее выборки), S_X — среднеквадратическая ошибка выборки, S_X^2 — выборочная дисперсия.

Практически мы всегда имеем дело с выборками. Выборкой может быть определенное число реальных объектов (зерен

¹ Следует отметить, что объем генеральной совокупности может быть ограничен каким-то большим, но конечным числом.

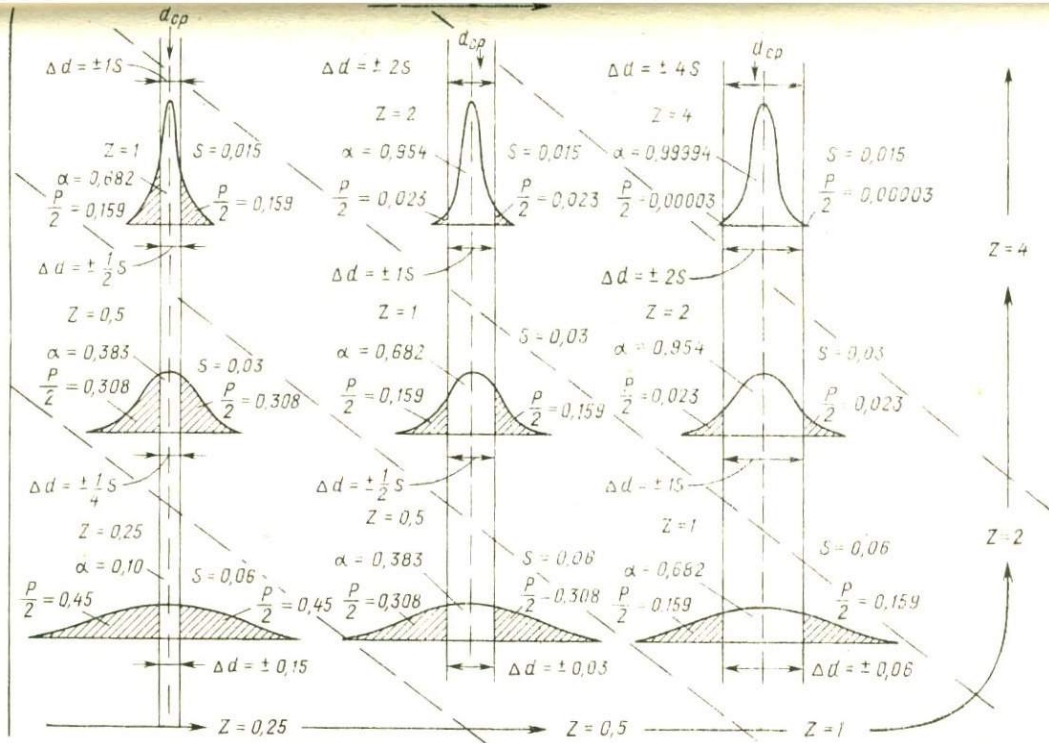
минерала, образцов пород, шлифов) или измерений, наблюдений. Количество объектов выборки обозначают n . Как уже упоминалось, цель статистической обработки — оценка параметров генеральной совокупности по данным выборки. Эти n объектов выборки подвергаются детальному изучению, по результатам которого рассчитывают характеристики (выборочные параметры); они являются приближенной оценкой истинных характеристик всей реальной совокупности объектов (всей генеральной совокупности). Например: 1. Измерен на микронном уровне состав минерала в 5—10 зернах. Полученные величины будут выборкой; они определяют состав минерала во всей навеске (генеральной совокупности). 2. Определение состава двух сосуществующих минералов (выборка) позволяет определить T — P параметры образования данной породы (генеральной совокупности). 3. Количество фазы, определенное в поле зрения шлифа (выборка), принимается соответствующим содержанию ее во всем образце, во всей породе (генеральная совокупность).

Связь параметров — среднего арифметического, среднеквадратической ошибки, доверительных интервалов — можно представить графически. На рис. 85 показаны основные понятия и параметры нормального распределения: S — среднеквадратическое отклонение — определяет ширину кривой распределения; величина S увеличивается от 0,015 до 0,06 (сверху вниз по рядам); Δd — доверительный интервал в абсолютных единицах (ϵ).

Расстояние между двумя вертикальными линиями соответствует максимально допустимому отклонению переменной величины. Для левого вертикального столбца абсолютная величина $0,03 \pm 0,015$, для среднего — $0,06 \pm 0,03$, для правого — $0,12 \pm 0,06$.

Z — доверительный интервал в долях S изменяется на графиках (см. рис. 85) от $\pm 1/4$ для нижней левой кривой ($Z = \frac{\Delta d}{S} = \frac{\pm 0,015}{0,06} = \pm 1/4$) до ± 4 для верхней правой кривой ($Z = \frac{\Delta d}{S} = \frac{0,06}{0,015} = 4$); α — доверительная вероятность (степень надежности, коэффициент надежности) — доля площади, ограниченная кривой распределения и пределами доверительного интервала. Доверительная вероятность — вероятность попадания переменной величины в заданный доверительный интервал. Доверительная вероятность возрастает при увеличении доверительного интервала и уменьшается с возрастанием среднеквадратического отклонения; p — уровень значимости — доля площади, ограниченная кривой распределения за пределами доверительного интервала $p = 1 - \alpha$. Уровень значимости равен вероятности непопадания переменной величины в заданный доверительный интервал или равен вероятности отклонения от принятых пределов.

Увеличение среднего квадратического отклонения
(степени рассеяния)



Увеличение доверительного интервала (ширины допуска),
отн ед Z (долях квадратического отклонения S)

Рис. 85. Соотношение основных величин при нормальном законе распределения:
 S — среднеквадратическое отклонение (условные единицы); Δd — доверительный интервал, поле допуска (в долях S);
 α — доверительная вероятность (доля незаштрихованной площади под кривой); p — уровень значимости (доля заштрихованной площади под кривой). Масштаб всех графиков и площадь, ограниченная кривыми, везде одинаковы. Наклонные пунктирные линии соответствуют одинаковым значениям Z

Значимыми (важными) могут быть отклонения в обе стороны от доверительного интервала, это соответствует недопустимости как положительных, так и отрицательных отклонений и называется двусторонним критерием. В других случаях существенны отклонения только одного знака; это соответствует одностороннему критерию значимости, и его величина при этом уменьшается.

Процесс статистической обработки начинается с исследования единичных результатов, из их совокупности оцениваются параметры, характеризующие выборку.

Объем выборки

Реальный объем выборки при экспериментальных исследованиях зависит от задачи исследований. В табл. 5 приводятся возможные количества параллельных определений для некоторых распространенных типов экспериментов.

Таблица 5

Возможности статистической обработки результатов экспериментов

Тип экспериментального исследования	Числовые характеристики, получаемые в опытах	Возможности параллельных определений	Использование статистических методов
1. Изучение нововариантных равновесий с минералами постоянного состава, изучение плавления	наличие или отсутствие минерала, стекла, пиков на дифрактограммах, рентгеновская интенсивность	не проводится вследствие длительности опытов и экономических соображений. В ответственных случаях возможны 2—3 параллельных определения (ампулы с параллельными опытами в одном реакторе, повторение опытов)	точность результатов определяется классом точности прибора. Статистическая обработка не проводится. Лишь в особо ответственных опытах выполняется минимальный объем параллельных определений (2—3)
2. Изучение свойств флюидов	определение состава смеси газов в зависимости от P , V , T . Определение давления как функции T , V , состава смеси	определение состава фаз по многим зернам, параллельные химические определения, перенабивка кювет для дифрактометра и т. д.	возможно проведение статистической обработки
3. Изучение равновесий минералов переменного состава, процессов упорядочения твердых растворов	химический состав фаз, положение пиков на дифрактограмме	определение состава фаз по многим зернам, параллельные химические определения, перенабивка кювет для дифрактометра и т. д.	возможно проведение статистической обработки
4. Измерения в процессе опытов спектров, электропроводности, фугтивности кислорода (на электрохимических ячейках) и др.	длины волн, электросопротивление, э. д. с. и др.	многократные замеры легко осуществимы	статистическая обработка необходима; важен вопрос об оптимальном объеме выборки

Для первых двух (табл. 5) случаев ($n < 3$) говорить о статистической обработке результатов отдельного опыта не приходится, так как фактически мы не можем рассчитать ни одного параметра. В этом случае точность работы оценивается только по приборным ошибкам:

$$\epsilon_R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial X_1}\right)^2 \epsilon_{X_1}^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial X_2}\right)^2 \epsilon_{X_2}^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial X_n}\right)^2 \epsilon_{X_n}^2}, \quad (\text{IV-6})$$

где $R = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$; $X_1 \dots X_n$ — параметры, измеряемые в опыте (например, T, P, f_{O_2} и др.), R — функция от параметров $X_1 \dots X_n$ (например, координаты точки равновесия реакции); $\epsilon_{X_1}, \epsilon_{X_2}, \dots, \epsilon_{X_n}$ — ошибки в оценке параметров $X_1 \dots X_n$.

Минимальный объем выборки $n=3$. Для самых ответственных определений этот минимум нужно выполнить. В экспериментах 3 и 4 типов (см. табл. 5) практически необходимо оценить число замеров (объектов), которые надо взять из генеральной совокупности, чтобы характеризовать ее достаточно полно. Например, сколько зерен в препарате для микроспектрального анализа необходимо изучить? Обычно в таблетке содержится 50—100 зерен минералов. Все их проанализировать зачастую бывает невозможно. В то же время ясно, что чем больше объем выборки (количество изученных зерен), тем более точную оценку параметров генеральной совокупности мы получим. Надо представлять, что минимальный объем выборки зависит также от характеристик рассеяния генеральной совокупности — гомогенности навески по составу, зональности зерен и т. д. Зачастую до анализа эти характеристики нам неизвестны. Поэтому минимальный объем выборки определяется для каждого конкретного объекта. Так, для изучения равновесия плагиоклаза — раствор достаточно проанализировать 5—10 зерен, для равновесия гранат — кордиерит — 20—50 зерен (двух минералов). Таким образом, объем выборки должен быть не меньше 5—10; только в отдельных случаях (трудность анализа, очень малое количество фазы) можно ограничиться $n=3$.

Выборку необходимо не только выбрать, но и оценить, насколько надежно распространение ее параметров на генеральную совокупность и какова вероятность существенного различия между ними, т. е. вычислить ее параметры. Последовательность вычислений следующая:

1. Исключить известные систематические ошибки (введением поправок).
2. Исключить «анормальные» результаты (промахи).
3. Вычислить среднеарифметическое исправленных результатов (эта величина и будет считаться наиболее достоверным результатом измерений).
4. Вычислить среднеквадратическую ошибку результатов измерений.

5. Оценить доверительные интервалы (погрешности) результатов измерений.

Среднее арифметическое. Среднеквадратическое отклонение

Среднее арифметическое выборки — выборочное среднее — лучшая оценка генерального среднего. Поэтому при измерении какой-либо величины за результат принимается среднее арифметическое результатов отдельных замеров (после исключения систематических ошибок). Среднее из определений (замеров) обозначается как \bar{X}_n :

$$\bar{X}_n = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}. \quad (\text{IV-7})$$

Среднеквадратическое отклонение результатов измерения S_X — наиболее обоснованная и распространенная мера случайных погрешностей. В случае, когда имеется n единичных измерений величины X , среднеквадратическое отклонение рассчитывается по формуле:

$$S_X = \sqrt{\frac{(X_1 - \bar{X}_n)^2 + (X_2 - \bar{X}_n)^2 + \dots + (X_n - \bar{X}_n)^2}{n - 1}} \quad (\text{IV-8})$$

или

$$S_X = \sqrt{\frac{(X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_n^2) - \frac{(X_1 + X_2 + \dots + X_n)^2}{n}}{n - 1}}, \quad (\text{IV-9})$$

где n — объем выборки (число замеров), S_X — среднеквадратическое отклонение, X_1, X_2, \dots, X_n — результаты замеров, \bar{X}_n — выборочное среднее. Формула (IV-9) более удобна при расчетах на калькуляторах. При вычислениях по формулам (IV-8), (IV-9) возведение в квадрат должно выполняться без округления результатов (причем точность резко уменьшается при малых n). Величина S_X называется среднеквадратичной погрешностью результатов отдельного измерения. Она имеет ту же размерность, что и переменная X . Относительная точность расчета S_X — 50—100 относительных процентов, поэтому для S_X записываются 1—2 значащие цифры.

Величина среднеквадратического отклонения выборки S при больших n (~ 100) может быть довольно близка к среднеквадратическому отклонению генеральной совокупности σ . При малых n значения S могут сильно отличаться от «истинного значения» σ . Поэтому желательно оценивать доверительные отклонения S по следующей схеме.

1. Рассчитываются среднеквадратическое отклонение S_X по формулам (IV-8), (IV-9).

2. Задают необходимую доверительную вероятность α . Обычно $\alpha=0,95$ ¹.

3. По табл. 6 для принятой α и n находят доверительные границы отклонения величины S_X (в долях S_X) γ_1 и γ_2 .

Таблица 6

Коэффициенты γ_1 и γ_2 для оценки доверительных интервалов ошибок расчета среднеквадратического отклонения

n	$\alpha = 0,95$		$\alpha = 0,90$	
	γ_1	γ_2	γ_1	γ_2
2	0,45	32	0,51	16
3	0,52	6,3	0,58	4,4
4	0,57	3,7	0,62	2,9
5	0,60	2,9	0,65	2,4
6	0,62	2,5	0,67	2,1
7	0,64	2,2	0,69	1,9
8	0,66	2,0	0,70	1,8
9	0,68	1,9	0,72	1,7
10	0,69	1,8	0,73	1,6
12	0,71	1,7	0,75	1,5
14	0,73	1,6	0,76	1,5
16	0,74	1,5	0,77	1,4
18	0,75	1,5	0,79	1,4
20	0,76	1,5	0,79	1,4
25	0,78	1,4	0,81	1,3
30	0,80	1,3	0,83	1,3
50	0,84	1,2	0,86	1,2
100	0,88	1,2	0,90	1,1
200	0,91	1,1	0,93	1,1

4. Находят доверительные границы отклонения S_X :

$$S_{\min} = S_X \gamma_1, \quad (\text{IV-10})$$

$$S_{\max} = S_X \gamma_2. \quad (\text{IV-11})$$

Полученные значения S_{\min} и S_{\max} означают, что с вероятностью α величина S_X лежит между ними. С учетом доверительных интервалов S_X далее рассчитываются доверительные интервалы погрешности измерения.

Пример 3. $S_X=0,03$, $n=3$. Оценим границы доверительных интервалов.

1. Принимаем $\alpha=0,95$.

2. По табл. 6 для $\alpha=0,95$ и $n=3$ находим $\gamma_1=0,52$, $\gamma_2=6,3$.

¹ Доверительная вероятность измерений должна задаваться самим экспериментатором. Это величина, определяющая надежность результатов. Чем более ответственны результаты, тем более высокую доверительную вероятность надо принимать. Для технических и аналитических определений (например, состава фаз, параметров элементарной ячейки и других очень точных измерений) обычно принимается доверительная вероятность 0,95. Для особо важных измерений (на которых базируется новый закон, новое положение или от которых зависит безопасность людей) $\alpha=0,99$.

3. $S_{\min} = 0,52 \cdot 0,03 = 0,015$, $S_{\max} = 0,19$. Так, с вероятностью 0,95 S_X может находиться в интервале от 0,015 до 0,19.

Следует помнить, что величина среднеквадратического отклонения выборки сама по себе хотя и несет некоторую информацию о параметрах выборки, но не является достаточной характеристикой. Об этом нельзя забывать и считать статистическую обработку законченной.

Пример 4. При определении состава синтезированного в опыте плагиоклаза получили путем замеров на микрозонде 10 значений $X_{\text{Дп}}^{\text{Pl}}$: 0,30, 0,31, 0,28, 0,29, 0,32, 0,31, 0,27, 0,29, 0,29, 0,30. Необходимо определить среднее арифметическое и среднеквадратическую ошибку (S_X) и доверительные интервалы для S_X .

1. Обозначим $X_{\text{Дп}}^{\text{Pl}}$ за X , $X_1 = 0,3$, $X_2 = 0,31$, ..., $X_{10} = 0,30$.

2. Вычислим среднее

$$\bar{X} = \frac{X_1 + \dots + X_{10}}{10} = 0,296 \approx 0,30.$$

3. Вычислим по формуле (IV-8) S_X

$$S_X = \sqrt{\frac{(0,30 - 0,30)^2 + (0,30 - 0,31)^2 + \dots + (0,30 - 0,30)^2}{10 - 1}} = \\ = 0,015 \approx 0,02.$$

4. Оценим границы доверительного интервала для S_X ($n=10$, задаем $\alpha=0,95$), по табл. 6 находим (для $n=10$ и $\alpha=0,95$) величины γ_1 и γ_2 : $\gamma_1 = 0,69$, $\gamma_2 = 1,8$, $S_{\min} = 0,02 \cdot 0,69 = 0,014 \approx 0,01$, $S_{\max} = 0,02 \cdot 1,8 = 0,036 \approx 0,04$.

5. Среднее значение $X_{\text{Дп}}^{\text{Pl}} = 0,30$; среднеквадратическая ошибка $S_X = 0,02$.

6. С вероятностью 0,95 $0,01 \leq S_X \leq 0,04$.

Коэффициентом вариации результатов наблюдений (измерений) является относительная величина среднеквадратического отклонения:

$$V_X = \frac{S_X}{\bar{X}_n} 100\%. \quad (\text{IV-12})$$

Коэффициент вариации позволяет сравнивать влияние случайных погрешностей на результат измерения в разных сериях или проводимых различными методами.

Исключение выпадающих (анормальных) результатов измерений

Очень часто при замерах (определениях) какой-либо величины возникают сомнения: надо ли отбрасывать результат замера, несколько отличающийся от всех, какова значимость

такого отклонения. Может быть два варианта существования «анормальных» замеров.

1. Замер принадлежит к той же генеральной совокупности, но вероятность его появления мала. В этом случае его исключать нельзя, и расчеты среднего арифметического и среднеквадратического отклонения необходимо проводить с учетом этого замера.

2. Отклоняющийся результат — следствие ошибки в записи (промаха) и не подчиняется случайным законам отклонения от генерального среднего. В этом случае его надо отбросить.

Решение задачи об отбрасывании какого-либо значения надо проводить с большой осторожностью, предварительно проанализировав условия, в которых он был получен. Может быть удастся оценить достоверность этого результата и без вероятностного подхода. В противном случае воспользоваться следующими методами.

1. Среди n результатов находят X_{\min} и X_{\max} , которые подлежат проверке.

2. Подсчитывают среднее данной выборки:

$$\bar{X} = \frac{X_{\min} + X_2 + \dots + X_{\max}}{n}.$$

3. Подсчитывают выборочное среднеквадратическое отклонение:

$$S_X = \sqrt{\frac{(X_{\min} - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \dots + (X_{\max} - \bar{X})^2}{n - 1}}.$$

4. Находят следующие отношения:

$$U_{\max} = \frac{X_{\max} - \bar{X}}{S_X} \text{ и } U_{\min} = \frac{\bar{X} - X_{\min}}{S_X}. \quad (\text{IV-13})$$

5. Принимают необходимый уровень надежности α (для наших целей $\alpha = 0,95$).

6. Находят величину β по табл. 7 при принятом значении α и выборке объема n .

7. U_{\max} и U_{\min} , полученные в п. 4, сравнивают с величиной β по п. 6. Если $U \geq \beta$, то проверяемый результат может быть исключен.

Пример 5. При определении состава синтетического санидина получены следующие содержания K_2O в минерале: 13,1, 12,9, 13,3, 14,1 весовых процентов.

1. Сомнительное значение 14,1.

2. $\bar{X} = \frac{13,1 + 12,9 + 13,3 + 14,1}{4} = 13,4.$

$$3. S_x = \sqrt{\frac{(13,4 - 13,1)^2 + (13,4 - 12,9)^2 + (13,4 + 13,3)^2 + (13,4 - 14,1)^2}{4 - 1}} = 0,5.$$

$$4. U = \frac{14,1 - 13,4}{0,5} = 1,4.$$

5. Принимаем $\alpha = 0,95$.

6. Для $\alpha = 0,95$ и $n = 4$ $\beta = 1,46$ (по табл. 7). $U < \beta$ ($1,4 < 1,46$), результат 14,1 не может быть исключен.

Пример 6. Было получено 5 значений рН для равновесия минерал — раствор: 4,3, 4,2, 4,3, 4,1, 5,3.

1. Необходимо проверить 5,3.

2. $\bar{X}_5 = 4,4$.

$$3. S_5 = \sqrt{\frac{(4,4 - 4,3)^2 + (4,4 - 4,2)^2 + (4,4 - 4,3)^2 + (4,4 - 4,1)^2 + (4,4 - 5,3)^2}{4}} = 0,5$$

$$4. U = \frac{5,3 - 4,4}{0,5} = 1,8.$$

5. Принимаем $\alpha = 0,95$.

6. По табл. 7 $\beta = 1,67$ ($n = 5$, $\alpha = 0,95$).

7. $U > \beta$, результат 5,3 можно исключить.

Таблица 7

Коэффициенты β для различных значений доверительной вероятности

n \ β	Доверительная вероятность α		
	0,90	0,95	0,99
3	1,15	1,15	1,15
4	1,42	1,46	1,48
5	1,60	1,67	1,72
6	1,73	1,82	1,89
7	1,83	1,94	2,02
8	1,91	2,03	2,13
9	1,98	2,11	2,21
10	2,03	2,18	2,29
11	2,09	2,23	2,36
12	2,13	2,29	2,41
13	2,17	2,33	2,47
14	2,21	2,37	2,50
15	2,25	2,41	2,55
16	2,28	2,44	2,58
18	2,34	2,50	2,66
20	2,38	2,56	2,71

Оценка границ доверительного интервала величины ошибки для малых выборок

Ошибка анализа определяется по формуле

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{\alpha n} S_X}{\sqrt{n}}, \quad (\text{IV-14})$$

где S_X — среднеквадратическое отклонение, $t_{\alpha n}$ — специальный коэффициент для оценки погрешности при малых n ($\sim n \leq 20$) (коэффициент Стьюдента)¹. Фактически $t_{\alpha n}$ применяется вместо Z при $n < 10$. При $n \rightarrow \infty$ распределение Стьюдента совпадает с нормальным распределением с единичной дисперсией: $t_{\alpha n} = \frac{\varepsilon}{S_X}$; значения коэффициентов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Значения коэффициентов Стьюдента $t_{\alpha n}$ (для двусторонней проверки)

n	Доверительная вероятность α						
	0,3	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,999
2	0,51	1,00	3,1	6,3	12,7(6,3)*	63,7	636,6
3	0,45	0,82	1,9	2,9	4,3(2,9)	9,9	31,6
4	0,42	0,77	1,6	2,4	3,2(2,4)	5,8	12,9
5	0,41	0,74	1,5	2,1	2,8(2,1)	4,6	8,6
6	0,41	0,73	1,5	2,0	2,6(2,0)	4,0	6,9
7	0,40	0,72	1,4	1,9	2,4(1,9)	3,7	6,0
8	0,40	0,71	1,4	1,9	2,4(1,9)	3,5	5,4
9	0,40	0,71	1,4	1,9	2,3(1,9)	3,4	5,0
10	0,40	0,70	1,4	1,8	2,3(1,8)	3,3	4,8
12	0,40	0,70	1,4	1,8	2,2(1,8)	3,1	4,3
14	0,39	0,69	1,4	1,8	2,2(1,8)	3,0	4,2
16	0,39	0,69	1,4	1,8	2,2(1,8)	2,9	4,0
20	0,39	0,69	1,3	1,7	2,1(1,7)	2,9	3,9
30	0,39	0,68	1,3	1,7	2,0(1,7)	2,8	3,7
∞	0,39	0,67	1,3	1,6	2,0(1,6)	2,6	3,3

* В скобках даны величины $t_{\alpha n}$ для $\alpha = 0,95$ при односторонней проверке. Проверка называется двусторонней или односторонней в зависимости от того, как оценивать ошибки величины X — по обе стороны среднего значения (\pm) или в одну сторону от среднего соответственно.

Пример 7. При измерении плотности минерала получен ряд следующих значений ($n=5$): 2,75, 2,78, 2,76, 2,77, 2,76. Определить среднее значение и границы доверительного интервала при вероятности $\alpha=0,95$.

¹ Стьюдент — псевдоним английского химика В. С. Госсета, предложившего в 1908 г. применять коэффициент $t_{\alpha n}$.

$$1. \text{ Вычислим } \bar{X} = \frac{2,75 + 2,78 + 2,76 + 2,77 + 2,76}{5} = 2,76.$$

$$2. \text{ Вычислим } S_X = \sqrt{\frac{(2,75 - 2,76)^2 + (2,78 - 2,76)^2 + (2,76 - 2,76)^2 + (2,77 - 2,76)^2 + (2,76 - 2,76)^2}{5 \cdot 4}} = 0,06.$$

3. По табл. 7 находим: для $\alpha = 0,95$ и $n = 5$ $t_{\alpha n} = 2,78$.

$$4. \text{ Находим } \varepsilon = \frac{t_{\alpha n} S_X}{\sqrt{n}} = \frac{2,78 \cdot 0,06}{\sqrt{5}} = 0,07, \text{ если } n > 20, \text{ то}$$

$$\varepsilon = t_{\alpha n} S_X.$$

5. Итак, плотность минерала $\bar{X} = 2,76 \pm 0,07$, т. е. вероятность отклонения в замерах за интервал $\pm 0,07 - 5\%$.

Расчеты точности методики и ошибок комплексных измерений

Лучшей мерой, характеризующей точность метода, является коэффициент вариации $V_X = \frac{S_X}{\bar{X}} 100\%$. Для определения

V_X какой-либо методики используют, как правило, большое количество измерений $n > 20$. В ряде случаев сделать это весьма затруднительно. Поэтому прибегают к приближенной оценке коэффициента вариации на основании оценок вероятностных погрешностей исходных величин, используемых в расчете. Следует учесть, что полученные таким образом значения S_X , V_X , ε весьма приближенные и требуют уточнения экспериментальным путем. Если результат определения R есть функция независимых друг от друга исходных величин X, Y, Z ($R = F(X, Y, Z)$), то квадратическое отклонение единичного определения S_R вычисляют по формулам:

$$S_R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial X}\right)^2 S_X^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial Y}\right)^2 S_Y^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial Z}\right)^2 S_Z^2}, \quad (\text{IV-15})$$

$$\varepsilon_R = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial X}\right)^2 \varepsilon_X^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial Y}\right)^2 \varepsilon_Y^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial Z}\right)^2 \varepsilon_Z^2}, \quad (\text{IV-16})$$

где $\frac{\partial R}{\partial X}$; $\frac{\partial R}{\partial Y}$; $\frac{\partial R}{\partial Z}$... — частные производные функции R от переменных X, Y, Z ...; S_X, S_Y, S_Z — квадратичные отклонения единичных замеров исходных величин X, Y, Z ...; $\varepsilon_X, \varepsilon_Y, \varepsilon_Z$ — погрешность исходных величин X, Y, Z . Расчет точности комплексных измерений проводится по той же формуле, что расчет приборной ошибки (см. уравнение IV-6).

Приближенное определение погрешностей (ошибок расчета) функций нескольких переменных

№	Вид функции $R = f(X, Y, Z)$	Абсолютная погрешность (ε)	Относительная погрешность, $Q = \frac{\varepsilon}{R}$
1	$AX + BY$	$\sqrt{A^2\varepsilon_X^2 + B^2\varepsilon_Y^2}$	$\frac{\sqrt{A^2\varepsilon_X^2 + B^2\varepsilon_Y^2}}{A\bar{X} + B\bar{Y}}$
2	$AX - BY$	$\sqrt{A^2\varepsilon_X^2 + B^2\varepsilon_Y^2}$	$\frac{\sqrt{A^2\varepsilon_X^2 + B^2\varepsilon_Y^2}}{A\bar{X} - B\bar{Y}}$
3	$A \cdot X + B \cdot Y + C \cdot Z$	$\sqrt{A^2\varepsilon_X^2 + B^2\varepsilon_Y^2 + C^2\varepsilon_Z^2}$	$\frac{\sqrt{A^2\varepsilon_X^2 + B^2\varepsilon_Y^2 + C^2\varepsilon_Z^2}}{A\bar{X} + B\bar{Y} + C\bar{Z}}$
4	$X \cdot Y$	$\sqrt{(\bar{X})^2\varepsilon_Y^2 + (\bar{Y})^2\varepsilon_X^2}$	$\sqrt{\frac{\varepsilon_X^2}{(\bar{X})^2} + \frac{\varepsilon_Y^2}{(\bar{Y})^2}}$
5	$X \cdot Y \cdot Z$	$\sqrt{(\bar{Y})^2(\bar{Z})^2\varepsilon_X^2 + (\bar{Z})^2(\bar{X})^2\varepsilon_Y^2 + (\bar{X})^2(\bar{Y})^2\varepsilon_Z^2}$	$\sqrt{\frac{\varepsilon_X^2}{\bar{X}^2} + \frac{\varepsilon_Y^2}{\bar{Y}^2} + \frac{\varepsilon_Z^2}{\bar{Z}^2}}$
6	$\frac{X}{Y}$	$\frac{\sqrt{\bar{Y}^2\varepsilon_X^2 + \bar{X}^2\varepsilon_Y^2}}{\bar{Y}^2}$	$\sqrt{\frac{\varepsilon_X^2}{\bar{X}^2} + \frac{\varepsilon_Y^2}{\bar{Y}^2}}$
7	$\frac{X}{X + Y}$	$\frac{\sqrt{\bar{Y}^2\varepsilon_X^2 + \bar{X}^2\varepsilon_Y^2}}{(\bar{X} + \bar{Y})^2}$	$\frac{\sqrt{\bar{Y}^2 \cdot \varepsilon_X^2 + \bar{X}^2 \cdot \varepsilon_Y^2}}{\bar{X}(\bar{X} + \bar{Y})}$
8	$XY + Z$	$\sqrt{\bar{Y}^2\varepsilon_X^2 + \bar{X}^2\varepsilon_Y^2 + \varepsilon_Z^2}$	$\frac{\sqrt{\bar{Y}^2\varepsilon_X^2 + \bar{X}^2\varepsilon_Y^2 + \varepsilon_Z^2}}{\bar{X} \cdot \bar{Y} + \bar{Z}}$

Порядок вычислений:

1. Записывают формулу, вид функции $R=f(X, Y, Z)$.

2. Путем дифференцирования R по X, Y, Z находят формулы для расчета S_R, ϵ_R .

3. Принимают необходимый уровень значимости (α).

4. Рассчитывают S_R, ϵ_R и т. д.

Например, по формуле 6 табл. 9 рассчитывают коэффициент разделения, по формуле 7 табл. 9 — коэффициент распределения и т. д.

Пример 8. При микронзондовом анализе плагиноклаза получены значения содержания Na_2O — 5,2%, CaO — 8,3%. Известно, что коэффициенты вариации при определении Na_2O и CaO составляют соответственно 4 и 2%.

Рассчитать мольную долю Ca в плагиноклазе, среднеквадратическую ошибку и доверительные интервалы ($\alpha=0,95$), количество проанализированных зерен ($n=3$).

1. Рассчитывают атомные количества Na и Ca :

$$\text{А т. к. Na} = \frac{5,2 \cdot 2}{30,99} = 0,34; \quad \text{А т. к. Ca} = \frac{8,3}{58,08} = 0,15.$$

2. Вычисляют S_{Na} и S_{Ca} :

$$S_{\text{Na}} = V_{\text{Na}} \frac{0,34}{100} = \frac{4 \cdot 0,34}{100} = 0,013,$$

$$S_{\text{Ca}} = V_{\text{Ca}} \frac{0,15}{100} = \frac{2 \cdot 0,15}{100} = 0,003.$$

3. Записывают общую формулу для вычисления $X_{\text{Ca}}^{\text{Pl}}$

$$\frac{\text{А т. к. Ca}}{\text{А т. к. Ca} + \text{А т. к. Na}} = \frac{0,15}{0,34 + 0,15} = 0,31.$$

4. Находят доверительные интервалы (погрешности в определении Na и Ca):

а) по табл. 8 для $n=3$ и $\alpha=0,95$ находят $t_{\alpha n}=4,3$,

б) по формуле IV-14 $\epsilon_{\text{Na}} = \frac{t_{\alpha n} S_{\text{Na}}}{\sqrt{n}}$ находят ϵ_{Na} и ϵ_{Ca} :

$$\epsilon_{\text{Na}} = \frac{4,3 \cdot 0,013}{\sqrt{3}} = 0,03,$$

$$\epsilon_{\text{Ca}} = \frac{4,3 \cdot 0,003}{\sqrt{3}} = 0,01.$$

5. По формуле 7 (см. табл. 9) находят значения $\epsilon_{X_{\text{Ca}}^{\text{Pl}}}$:

$$\epsilon_{X_{\text{Ca}}^{\text{Pl}}} = \frac{\sqrt{(0,34)^2 (0,01)^2 + (0,15)^2 (0,03)^2}}{(0,34 + 0,15)^2} = 0,025 \approx 0,03.$$

6. Определяют величину $S_{X_{Ca}^{Pl}}$:

$$S_{X_{Ca}^{Pl}} = \frac{\varepsilon_{X_{Ca}^{Pl}} \sqrt{n}}{t_{ан}} = \frac{0,025 \cdot 1,73}{4,3} = 0,01.$$

7. Итак, $X_{Ca}^{Pl} = 0,31 \pm 0,03$.

Сравнение двух выборочных средних при известных параметрах двух выборок

В практике петрологического эксперимента часто возникает вопрос о значимости различий двух (или больше) серий замеров (смещение реакций). Например, изменился ли состав минерала в результате опыта или нет? Для этого необходимо выполнить статистический анализ.

Ход анализа. Гипотеза: средние значения обеих серий замеров совпадают, т. е. в пределах точности различия нет.

1. Устанавливают объем выборок n_1 и n_2 .

2. Вычисляют S_1 и S_2 для обеих выборок по формуле (IV-8) или (IV-9). Вычисляют $S_{1,2}$:

$$S_{1,2} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

3. Вычисляют $t_{ан}^p = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_{1,2} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$.

4. Принимают доверительную вероятность ($\alpha = 0,95$).

5. Определяют, какую проверку надо произвести (скорее всего, двустороннюю).

6. По значению α и n находим табличное значение $t_{ан}$ (см. табл. 8). При этом надо учесть, что по таблице $n = n_1 + n_2 - 1$.

7. Сравнивают абсолютную величину $t_{ан}^p$ с $t_{ан}$:

а) если $t_{ан}^p > t_{ан}$, гипотеза отбрасывается, т. е. результаты статистически значимы.

б) если $t_{ан}^p \leq t_{ан}$, гипотеза принимается, т. е. разница величин статистически не значима.

Пример 9. В ходе реакции мольная доля Mg в гранате изменилась от $X_{Mg}^{Gr} = 0,21$ до $X_{Mg}^{Gr} = 0,24$. Можно ли приписать это изменение только погрешности анализа (другими словами, считать, что состав граната не изменился)? Условия: S_1 и S_2 (для исходного и конечного материалов навески граната) соответственно равны 0,005 и 0,020 при $n_1 = 10$ и $n_2 = 5$.

Гипотеза: средние значения не отличаются друг от друга.

1. $S_1 = 0,005$ и $S_2 = 0,02$.

$$2. t_{\alpha n}^p = \frac{0,24 - 0,21}{0,012 \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{1}{5}}} = 4,55.$$

3. Принимаем $\alpha = 0,95$.

4. Для $\alpha = 0,95$ и двусторонней проверки $n = 10 + 5 - 1 = 14$, $t_{\alpha n} = 2,2$ (см. табл. 8).

5. Сравниваем рассчитанную величину ($t_{\alpha n}^p$) с табличным $t_{\alpha n}$: $t_{\alpha n}^p > t_{\alpha n}$ ($4,55 > 2,2$), таким образом, с вероятностью 0,95 произошла реакция с изменением состава граната.

Пример 10. В одном шлифе габбро найдены 2 зерна плагиоклаза состава Ap_{50} и Ap_{55} ($X_{Ca}^{Pl} = 0,50$ и $0,55$ соответственно). Можно ли считать составы плагиоклазов одинаковыми? Условие: $S_1 = S_2 = 0,03$, $n_1 = n_2 = 3$, $\alpha = 0,95$.

1. Рассчитываем $S_{1,2}$:

$$S_{1,2} = \sqrt{\frac{(3-1)(0,03)^2 + (3-1)(0,03)^2}{3+3-2}} = 0,03.$$

2. Рассчитываем $t_{\alpha n}^p$:

$$t_{\alpha n}^p = \frac{0,55 - 0,50}{0,03 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = 2,04 \approx 2,0.$$

3. Находим по табл. 8 значения $t_{\alpha n}$ ($n = 3 + 3 - 1 = 5$), $t_{\alpha n} = 2,8$.

4. Сравниваем $t_{\alpha n}^p$ и $t_{\alpha n}$:

$$t_{\alpha n}^p < t_{\alpha n}.$$

Таким образом, составы плагиоклазов (Ap_{50} и Ap_{55}) значительно не различаются, и разница в составах обусловлена лишь погрешностями в определении составов плагиоклазов.

Аппроксимация экспериментальных зависимостей методом наименьших квадратов (МНК)

До сих пор мы рассматривали ошибки при измерениях какой-либо одной величины. Но бывают случаи, когда необходимо определить зависимость между двумя величинами (X и Y):

1. Оценка силы связи (корреляции) между величинами X и Y .

2. Нахождение аналитической зависимости между величинами X и Y (нахождение уравнения регрессии).

3. Оценка степени аппроксимации данной зависимости уравнением регрессии.

Пример 11.

1) $\ln K_D = A \cdot 10^3/T + B$ при изменении T меняется величина $\ln K_D$.

2) $\ln K_D = AX^2 + BX + C$, где X — состав фазы, при изменении X меняется и $\ln K_D$.

Расчет коэффициентов корреляции

Прежде чем находить аналитическую зависимость между величинами X и Y , следует определить, существует ли связь между этими двумя параметрами (например, иногда неясно, зависит ли коэффициент распределения элемента между фазами от состава фаз или от f_{O_2} и т. д.). Для решения подобного рода задач проводят корреляционный анализ.

Допустим, что у нас есть набор значений двух величин X и Y , и мы хотим проверить, существует ли зависимость между этими величинами, и оценить ее значимость. Для этого необходимо рассчитать выборочный коэффициент корреляции r_{XY} :

$$r_{XY} = \frac{\sum (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 \sum (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (IV-17)$$

Полученные значения r_{XY} сравнивают с табличными значениями (табл. 10) для заданной доверительной вероятности и чис-

Таблица 10

Значения коэффициентов корреляции (r_{XY}) для различных доверительных вероятностей

$n \backslash r_{XY}$	Доверительная вероятность α		
	0,90	0,95	0,99
2	0,988	0,997	1,000
3	0,900	0,950	0,990
4	0,805	0,878	0,959
5	0,729	0,811	0,917
6	0,669	0,754	0,874
7	0,621	0,707	0,834
8	0,582	0,666	0,798
9	0,549	0,632	0,765
10	0,521	0,602	0,735
12	0,476	0,553	0,684
14	0,441	0,514	0,641
16	0,412	0,482	0,606
18	0,389	0,456	0,575
20	0,369	0,433	0,549
25	0,322	0,381	0,487
30	0,296	0,349	0,449
40	0,257	0,304	0,390
50	0,231	0,273	0,354
60	0,211	0,250	0,325
80	0,183	0,217	0,283
100	0,164	0,195	0,254

ла экспериментальных данных n . Обычно доверительную вероятность (α) выбирают 0,95, что подходит для большинства экспериментальных исследований. Если рассчитанный r_{XY} больше соответствующего (для заданных n и α) значения коэффициента корреляции из табл. 9, то связь между величинами X и Y значима с вероятностью α .

Пример 12. Для некоторых двух фаз получен набор значений коэффициентов распределения элементов ($\ln K_D \equiv Y$) для приведенной температуры $t^* = 10^3/T \equiv X$. Необходимо определить, зависит ли величина $\ln K_D(Y)$ от $t^*(X)$ и велика ли эта связь.

Таблица 11

Расчет коэффициента корреляции

n	X_i	Y_i	$X_i - \bar{X}$	$Y_i - \bar{Y}$	$(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})^2$
1	1,00	0,21	-0,43	-0,23	0,099	0,185	0,053
2	1,10	0,30	-0,33	-0,14	0,046	0,109	0,020
3	1,15	0,28	-0,28	-0,16	0,045	0,078	0,026
4	1,20	0,27	-0,23	-0,17	0,039	0,053	0,029
5	1,20	0,38	-0,23	-0,06	0,014	0,053	0,004
6	1,30	0,37	-0,13	-0,07	0,009	0,017	0,005
7	1,40	0,43	-0,03	-0,01	0,000	0,001	0,000
8	1,40	0,48	-0,03	0,04	-0,001	0,001	0,002
9	1,50	0,45	0,07	0,01	0,001	0,005	0,000
10	1,60	0,56	0,17	0,12	0,020	0,029	0,014
11	1,70	0,57	0,27	0,13	0,035	0,073	0,017
12	1,80	0,58	0,37	0,14	0,052	0,137	0,020
13	1,80	0,63	0,37	0,19	0,070	0,137	0,036
14	1,90	0,66	0,47	0,22	0,103	0,221	0,048
Σ	20,05	6,17	—	—	0,532	1,099	0,274
Среднее	1,43	0,44	—	—	—	—	—

1. Расчеты удобно вести по формуле (IV-17), записывая результаты в табл. 11. По формуле (IV-17) рассчитаем коэффициенты корреляции:

$$r_{XY} = \frac{0,532}{\sqrt{1,099 \cdot 0,274}} = 0,969.$$

2. Задаем доверительную вероятность $\alpha = 0,95$.

3. Сравниваем расчетную величину $r_{XY} = 0,969$ с табличными данными (табл. 10) для $n = 14$, $\alpha = 0,95$.

4. Расчетный r_{XY} (0,969) больше, чем табличное значение (0,514), следовательно, существует значимая (на уровне 0,95) связь между $\ln K_D$ и t^* . Теперь надо найти аналитическую зависимость между $\ln K_D$ и t^* или в общем случае функциональную зависимость вида $Y = f(X)$.

В результате эксперимента мы получаем для значений аргумента (X_1, X_2, \dots, X_n) набор значений функции (Y_1, Y_2, \dots, Y_n).

Если соединить последовательно точки Y_1, Y_2, \dots, Y_n ломаной линией, она не является графическим изображением функции $Y=f(X)$, так как при повторении данной серии опытов мы получим ломаную линию, отличную от первой. Значит, измеренные значения Y будут отклоняться от истинной кривой $Y=f(X)$ вследствие статистического разброса. Наша задача состоит в том, чтобы аппроксимировать экспериментальные данные гладкой кривой (не ломаной), которая проходила бы как можно ближе к истинной зависимости $Y=f(X)$.

Теория вероятности показывает, что наилучшим приближением будет такая кривая (или

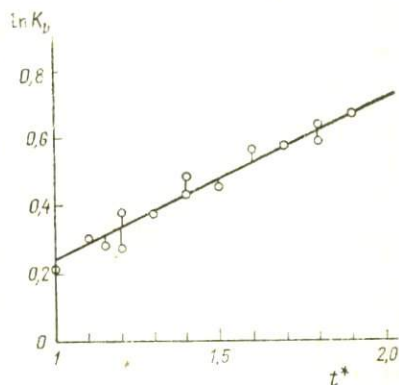


Рис. 86. Аппроксимация зависимости $\ln K_D$ от обратной температуры (t^*) по методу наименьших квадратов

прямая) линия, для которой сумма квадратов расстояний по вертикали от точек до кривой будет минимальной (рис. 86). Метод нахождения кривой, соответствующей этому условию, и называется методом наименьших квадратов (МНК). Фактически это условие минимума соответствует предположению, что разброс точек Y_i относительно кривой $Y=f(X)$ подчиняется закону нормального распределения. Мерой этого распределения является среднеквадратическое отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [Y_i - Y(X_i)]^2}{n-1}} = \frac{1}{\sqrt{n-1}} \sum_{i=1}^n \Delta Y_i. \quad (\text{IV-18})$$

Требование минимального разброса соответствует требованию минимального значения этого среднего квадрата. Обычно форму кривой $Y=f(X)$ задают полиномами вида:

$$Y(X) = a_0 + a_1X + a_2X^2 + \dots + a_mX^m.$$

Нахождение коэффициентов этого полинома сводится к минимизации S_X методами математического анализа, к решению уравнений вида:

$$\sum_{j=1}^n \left(Y_j - \sum_{k=0}^m a_k t_j^k \right) t_j^i = 0, \quad (\text{IV-19})$$

где $i=0, 1, 2, \dots, n, j=0, 1, 2, \dots, m, m < n-1$.

Для решения этих уравнений применяют итерациональный (численный) метод. Фактически расчет (подбор) коэффициен-

тов a функции $Y=f(X)$ можно без применения ЭВМ проводить лишь для линейной зависимости: $Y=a_1X+a_0$ ($Y=aX+b$).

Для степени $m>1$ расчет коэффициентов a_m выполняется на ЭВМ.

Расчет параметров линейной зависимости $Y=aX+b$

Не будем приводить вывод уравнений, позволяющих рассчитывать величины a и b .

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i Y_i) - \bar{X} \sum_{i=1}^n Y_i}{\sum_{i=1}^n (X_i)^2 - \bar{X} \sum_{i=1}^n X_i}; \quad b = \bar{Y} - a\bar{X}. \quad (\text{IV-20})$$

Пример 13. Для некоторых 2 фаз (см. пример 12) получена следующая зависимость $\ln K_D(Y)$ от обратной температуры $t^*=10^3/T(X)$ (см. рис. 87). Запишем линейное уравнение связи $\ln K_D(Y) = at^*(X) + b$. Вычислим величины

$$\bar{X}; \bar{Y}; X_i; Y_i; \sum_{i=1}^n Y_i; X_i^2; \sum_{i=1}^n (X_i)^2; Y_i^2; \sum_{i=1}^n (Y_i)^2.$$

Вычисление удобно представить в виде таблицы (табл. 12).

Таблица 12

Расчет параметров линейной зависимости

n	X_i	Y_i	$X_i Y_i$	Y_i^2	X_i^2
1	1,00	0,21	0,21	0,044	1,00
2	1,10	0,30	0,33	0,090	1,21
3	1,15	0,28	0,32	0,078	1,32
4	1,20	0,27	0,32	0,073	1,44
5	1,20	0,38	0,46	0,144	1,44
6	1,30	0,37	0,48	0,137	1,69
7	1,40	0,43	0,60	0,185	1,96
8	1,40	0,48	0,67	0,230	1,96
9	1,50	0,45	0,68	0,203	2,25
10	1,60	0,56	0,90	0,314	2,56
11	1,70	0,57	0,97	0,325	2,89
12	1,80	0,58	1,04	0,336	3,24
13	1,80	0,63	1,13	0,397	3,24
14	1,90	0,66	1,25	0,436	3,61
Σ	20,05	6,17	9,36	2,992	29,81
Среднее	1,43	0,44	0,67	0,213	2,13

Вычислим параметры a и b :

$$a = \frac{9,36 - (1,43 \cdot 6,17)}{29,81 - (1,43 \cdot 20,05)} = \frac{0,537}{1,139} = 0,471,$$

$$b = 0,44 - 0,471 \cdot 1,43 = -0,234.$$

Итак, зависимость $Y = aX + b$ или $\ln K_D = at^* + b$ выражается линейным уравнением $\ln K_D = 0,471t^* - 0,234$.

Расчет точности аппроксимации данных уравнением $Y = aX + b$ ¹

Оценив силу связи между X и Y (t^* и $\ln K_D$) (коэффициент корреляции) и найдя линейное уравнение связи, необходимо оценить степень аппроксимации линейным уравнением этой зависимости. Это можно сделать, рассчитывая среднеквадратическое отклонение расчетных значений (Y_p) от экспериментальных (Y_i):

$$S_Y^* = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - Y_p)^2}{n - 1}}. \quad (\text{IV-21})$$

Затем рассчитывают погрешность аппроксимации (ϵ_Y^*) по t -критерию, предварительно задав степень надежности α :

$$\epsilon_Y^* = \frac{t_{\alpha n} S_Y^*}{\sqrt{n}}. \quad (\text{IV-22})$$

Пример 14. Рассчитаем значения S_Y^* и ϵ_Y^* для зависимости $\ln K_D = 0,471t^* - 0,234$ (см. предыдущие примеры).

1. Рассчитаем для заданных X_i по найденному уравнению $Y = 0,471X - 0,234$ значения Y_p ; $(Y_i - Y_p)$; $(Y_i - Y_p)^2$ (табл. 13).

Таблица 13

Расчет точности аппроксимации

n	X_i	Y_i	Y_p	$Y_i - Y_p$	$(Y_i - Y_p)^2$
1	1,00	0,21	0,24	-0,03	0,0009
2	1,10	0,30	0,28	0,02	0,0004
3	1,15	0,28	0,31	-0,03	0,0009
4	1,20	0,27	0,33	-0,06	0,0036
5	1,20	0,38	0,33	0,05	0,0025
6	1,30	0,37	0,38	-0,01	0,0001
7	1,40	0,43	0,43	0,00	0,0000
8	1,40	0,48	0,43	0,05	0,0025
9	1,50	0,45	0,47	-0,02	0,0004
10	1,60	0,56	0,52	0,04	0,0016
11	1,70	0,57	0,57	0,00	0,0000
12	1,80	0,58	0,61	-0,03	0,0009
13	1,80	0,63	0,61	0,02	0,0004
14	1,90	0,66	0,66	0,00	0,0000
Σ	—	—	—	—	0,0142

¹ Подобный расчет можно проводить и для уравнений более высоких степеней.

2. Вычислим S_Y^*

$$S_Y^* = \sqrt{\frac{0,0142}{14-1}} = 0,033.$$

3. Выберем $\alpha=0,95$ и по табл. 8 для $n=14$ найдем $t_{\alpha n}=2,2$.

4. Вычислим величину ε_Y^* :

$$\varepsilon_Y^* = \frac{t_{\alpha n} S_Y^*}{\sqrt{n}} = \frac{2,2 \cdot 0,033}{\sqrt{14}} = 0,02.$$

Итак, уравнение $Y=0,471X-0,234$ описывает экспериментальную зависимость $\ln K_D = (Y)$ от $t^*(X)$ с погрешностью $0,02$ для доверительной вероятности $\alpha=0,95$. Практически это означает, что с вероятностью $0,95$ все экспериментальные точки будут находиться в пределах $\pm 0,02$ от расчетной прямой.

Порядок обработки зависимости двух параметров следующий:

1. Рассчитывается коэффициент корреляции r_{XY} .
2. По табл. 11 оценивается (для выбранного значения α и количества пар X и $Y-n$) значимость связи X и Y .
3. По формуле (IV-20) находятся коэффициенты линейного уравнения связи $Y=aX+b$.
4. По формуле (IV-21) вычисляется S_Y^* (среднеквадратическое отклонение кривой $Y=aX+b$ от экспериментальных).
5. Задаем доверительную вероятность α . Обычно $\alpha=0,95$.
6. По табл. 8 находим значение $t_{\alpha n}$ для выбранного α и количества точек (пар) — n .
7. Рассчитываем погрешность аппроксимации по формуле (IV-22):

$$\varepsilon_Y^* = \frac{t_{\alpha n} S_Y^*}{\sqrt{n}}.$$

В заключение напомним порядок статистической обработки серии измерений, с подобной работой наиболее часто приходится сталкиваться экспериментатору:

1. Вычисляется среднее выборки (из n) замеров $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$.
2. Находятся погрешности отдельных измерений: $\Delta X_i = \bar{X} - X_i$.
3. Вычисляется среднеквадратическая ошибка замера:

$$S_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta X_i^2}{n-1}}.$$

4. Если один замер (или несколько) резко отличается от остальных, то следует проверить, не является ли этот замер грубой ошибкой, предварительно выбрав степень надежности α (для большинства наших измерений $\alpha=0,95$).

5. Определяется коэффициент Стьюдента $t_{\alpha n}$ для заданной надежности α и числа измерений n (см. табл. 7).

6. Находятся границы доверительного интервала:

$$\varepsilon = t_{\alpha n} S_X / \sqrt{n}.$$

7. Окончательный результат записывается в виде $X = \bar{X} \pm \varepsilon$.

8. Вычисляется коэффициент вариации данной серии замеров:

$$V_X = \frac{S_X}{\bar{X}} 100\%.$$

ЛИТЕРАТУРА

- Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., 1968.
Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М., 1970.
Котельников Р. Б. Статистическая обработка экспериментальных данных. Вып. 7(33). М., 1978.
Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. М., 1960.
Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э. Статистическая обработка геохимических данных. Методы и проблемы. Л., 1975.

**ПЕТРОГЕНЕЗИС
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Неверный путь — порою лучший,
Но несмотря на прецедент,
Не всякий в Индию плывущий
Откроет новый континент.

Кестнер

Изучение природных объектов и экспериментальные исследования идут параллельно, взаимно обогащая и контролируя друг друга. Познание эндогенного процесса базируется на геологических и петрографических данных и на известных физико-химических принципах. Геологические и петрологические исследования опережают экспериментальные и ставят перед ними разнообразные задачи. Результаты экспериментаторов в свою очередь заставляют искать новый подход к геологическим проблемам. Научные достижения петрологии — петрогенетические модели — обязательно включают экспериментальные данные. Такую схему можно проследить в истории познания всех эндогенных процессов Земли (а в последние годы также Луны и планет солнечной системы): магматизма, метаморфизма, метасоматизма и рудообразования.

Магматические процессы

Эксперименты были важны в течение всей истории развития геологических и петрографических знаний. Подчас им принадлежала решающая роль в утверждении или, наоборот, закрытии той или иной концепции. Так, например, большое значение в дискуссии «нептунистов» и «плутонистов» имели экспериментальные работы Холла и Спаланцани. Другим ярким примером могут служить экспериментальные работы Н. А. Боуэна и О. Ф. Таттла, которые внесли существенный вклад в длительную и острую дискуссию 50-х годов нашего века по проблеме образования гранитов, нанеся серьезный удар трансформистам.

Экспериментальное изучение проблем магматических пород связано с системами, в которых появляется расплавная фаза. Естественно, что в круг объектов, представляющих петрографический интерес, входят силикатные, алюмосиликатные, в меньшей мере карбонатные и сульфидные составы, близкие к природным магматическим породам и отдельным слагающим их минералам. Современные представления о магматических процессах требуют участия в этих системах летучих компонентов (воды, углекислоты, галоидных соединений и некоторых других), которые входят как в состав расплава, так и в со-

став равновесной с ним флюидной фазы. В рассматриваемых экспериментах изучаются температуры плавления (ликвидуса и солидуса), последовательность плавления (кристаллизации) различных фаз в субликвидусной области, конгруэнтный или инконгруэнтный его характер, явления несмесимости расплавов (ликвация), растворимость летучих компонентов в расплавах. Важная информация следует из определения физических свойств расплавов или закаленных стекол: плотности, вязкости, поверхностного натяжения, спектров поглощения и др. Указанные характеристики позволяют подойти к установлению внутренней структуры расплава, форм существования отдельных компонентов в нем и т. д. Все это помогает понять причины эволюции состава магмы, порядка кристаллизации и других важных проблем генезиса магматических пород.

Исторически первой моделью эволюции состава магм и изверженных пород была гипотеза Н. Боуэна фракционной кристаллизации базальтовых магм. Базальтовая магма считалась единственной исходной, из которой путем кристаллизационной дифференциации произошли все типы изверженных горных пород. Фракционирование или дифференциация кристаллизующейся магмы по этой гипотезе может происходить посредством локализации выделения определенных фаз или относительного передвижения кристаллов и жидкости. Главное значение придавалось гравитационному осаждению более тяжелых кристаллов в расплаве на ранних стадиях кристаллизации и выжимание остаточной жидкости (фильтр — прессинг) под действием деформирующих напряжений — на заключительных. Концепция была развита на основании результатов экспериментального исследования упрощенных «сухих» силикатных систем без летучих компонентов. Большое значение Н. Боуэн придавал реакционным взаимоотношениям минералов. Им были составлены два параллельных реакционных ряда минералов в наиболее распространенных щелочноземельных породах: оливин — пироксены — амфиболы — биотит и основные — средние — кислые плагиоклазы — калиевый полевой шпат и кварц. Каждый следующий член ряда выделяется при кристаллизации позже предыдущего и находится с ним в реакционных отношениях. Иллюстрацией реакционных отношений могут служить диаграммы плавкости простых конденсированных систем. Так, в системе $MgO-SiO_2$ (рис. 87, а) инконгруэнтное плавление энстатита приводит к тому, что составы с молекулярным отношением $MgO : SiO_2 = 1 : 1$ и даже более кремнекислые кристаллизуются с выделением оливина на ликвидусе. При равновесной кристаллизации оливин с понижением температуры реагирует с расплавом, давая энстатит. Если на ранних стадиях кристаллизации оливин каким-то образом будет отделен, то остаточный расплав оказывается более кремнекислым по сравнению с исходным. В системе альбит — анортит (рис. 89, б) кристаллизация всегда начинается

с более основного плагиоклаза, чем состав исходной системы, а остаточный расплав обогащается альбитовой составляющей. Указанные соотношения распространяются и на более сложные системы, что подтверждено экспериментальными исследованиями и петрографическими наблюдениями. Действительно, в насыщенных кремнеземом (содержащих «нормативный кварц») основных породах кристаллизуется оливин, который корроди-

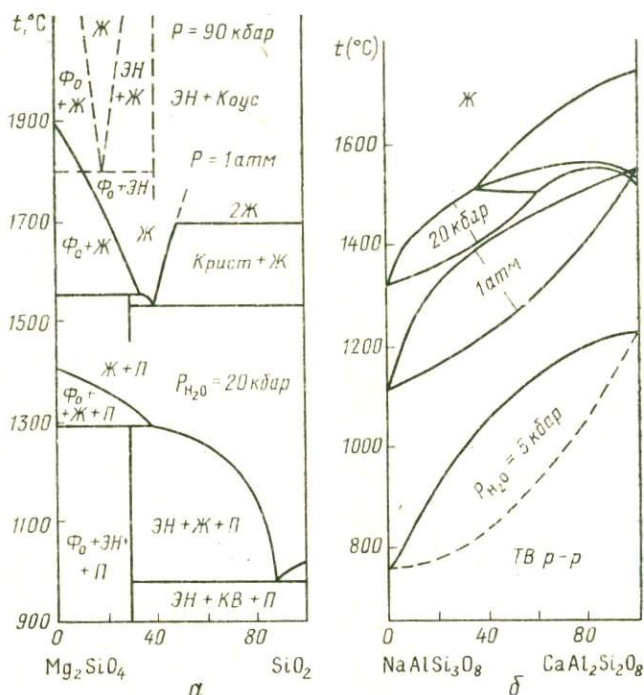


Рис. 87. Диаграммы плавления составов системы $Mg_2SiO_4-SiO_2$ (а) и плагиоклазов (б) и их изменения при высоких давлениях и под давлением воды. На диаграмме (а) виден инконгруэнтный характер плавления энстатита с выделением форстерита. При высоких давлениях он исчезает, сменяясь эвтектическими соотношениями форстерита и энстатита. Из диаграммы (б) ясно, что при плавлении жидкость обогащается альбитовой составляющей. При высоких давлениях (вверху) основные члены плагиоклазового ряда на ликвидусе неустойчивы. Экспериментальные данные Н. Боуэна, О. Андерсона, Дж. Грэйга, Т. Мацумото, И. Куширо, О. Таттла, Д. Линдсли, Х. Йодера, Д. Стьюарта, Д. Смита.

Эн — энстатит, Фo — форстерит, Ж — расплав, П — пар

руется пироксеном. Зональность кристаллов плагиоклаза, содержащих основное ядро и более кислые каймы, — общая особенность большинства магматических пород.

После Н. Боуэна наиболее крупным экспериментатором, изучавшим системы при атмосферном давлении, был Дж. Шерр. Кроме них следует назвать О. Андерсона, Ф. Я. Галахова,

Дж. Грэйга, А. Муана, Е. Осборна, Я. И. Ольшанского, Е. Реддера, Н. А. Торопова, К. Яги и др.

На примере диаграмм плавкости систем при атмосферном давлении были выявлены важнейшие особенности плавления и кристаллизации. Были показаны физико-химические принципы, на которых может строиться модель фракционной дифференциации. Была установлена роль температурных максимумов и минимумов как температурных барьеров, определяющих пределы составов, которые могут быть получены путем фракционирования при кристаллизации или при плавлении. Важным открытием, сделанным при изучении этих систем, является то, что составы многих силикатов и алюмосиликатов (например, полевых шпатов, оливина и др.) могут рассматриваться в системах как компоненты. Это наводило на мысль о возможности существования в расплавах группировок атомов, отвечающих составу этих минералов.

И все же системы такого типа слишком далеки от условий эндогенных процессов. Последние протекают при высоких давлениях в присутствии флюида. Поэтому дальнейшее развитие концепции фракционной дифференциации и других вопросов генезиса магматических пород проводилось с учетом этих факторов. Нужно, однако, отметить, что механизмы дифференциации — гравитационное осаждение кристаллов и фильтр—прессинг — для условий земной коры и верхней мантии до сих пор экспериментально не изучены, имеются только отдельные качественные наблюдения. Гравитационная отсадка в экспериментах кристаллов, выделившихся первыми из расплава, описана в работах Н. Боуэна, Х. Йодера и С. Тилли. Попытки моделирования фильтр—прессинга даже не предпринимались.

Уже в обобщении Н. Боуэна особая роль придавалась базальтовой магме, как первичной и исходной для последующей дифференциации. Действительно, при огромном распространении вулканогенных пород в разрезах регионов, относящихся как к океану, так и к континентам, существенной, а часто и преобладающей составной частью среди них являются базальты. В настоящее время все петрологи принимают, что базальты — продукты плавления и последующей дифференциации первичного вещества мантии.

Гипотезы эволюции основных магматических расплавов и генезиса серий магматических пород с привлечением механизмов одно- или многостадийного плавления пород мантии и фракционной дифференциации основаны на результатах работ экспериментаторов и часто выдвинуты самими экспериментаторами. Среди них следует назвать Д. и Т. Гринов, К. Ито, Дж. Кеннеди, И. Куширо, Х. Йодера, Б. Мисена, Д. Преснелла, Е. Осборна, О'Хару, С. Хауэлса и др. С другой стороны, постановка экспериментальных исследований и интерпретация результатов тесно связаны с современными достижениями геолого-петрологических и геофизических работ.

В настоящее время различают толеитовые, известково-щелочные, а также субщелочные и щелочные базальты. Каждый из трех главных типов дает начало разным вулканическим сериям. Наиболее широко распространены толеиты, развитые как на континентах, так и среди океанов, как в кратонных, так и в подвижных областях. Представлены они однородными базальтами или базальты ассоциируют с подчиненными андезитами (исландитами), иногда в незначительных количествах отмечаются дациты и риолиты. В последовательных дифференциатах происходит возрастание железистости. Известково-щелочные серии приурочены исключительно к подвижным поясам с относительно развитой континентальной корой. Известково-щелочные серии непрерывны по составу от базальтов до липаритов с широким развитием андезитов. Для их состава характерны повышенные содержания глинозема, темп нарастания железистости при увеличении кремнекислотности для них значительно ниже. Субщелочные и щелочные оливиновые базальты наиболее широко распространены на вулканических островах океанов и в жестких структурах, например в рифтовых зонах на континентах. Для их зарождения характерны большие глубины. В них встречаются глубинные включения (нодули) ультраосновных пород.

По геофизическим данным, обособление базальтовых магм и их дифференциация относится к верхней мантии Земли — глубинам 50—150 км. Рассмотрим вначале экспериментально установленные особенности плавления вещества при давлениях, характерных для этих глубин. Одна из общих закономерностей, выявленных в экспериментах, — температура плавления важнейших силикатов повышается с увеличением давления в соответствии с соотношением:

$$\frac{dT_{пл}}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\Delta VT}{\Delta H}. \quad (V-1)$$

Изменения объема и энтальпии при плавлении всегда положительны. Объем расплава всегда на 6—8% больше объема кристаллической фазы. Плавление — всегда эндотермический процесс. Следовательно, энтропийный эффект (приведенная теплота плавления) положителен. Производная, являющаяся величиной тангенса угла наклона кривой плавления на диаграмме $P-T$, должна иметь положительный знак. Абсолютное значение производной различно для разных силикатов (рис. 88), причем с увеличением давления эта величина обычно несколько снижается. Возрастание температуры плавления для форстерита $4,77^\circ/\text{кбар}$ (до 50 кбар), для диоксида — от 13 до $7,5^\circ/\text{кбар}$. Неодинаковое изменение температуры плавления с давлением само по себе приводит к смещению состава эвтектик — в сторону минерала, имеющего меньшее значение dT/dP (рис. 89). При возрастании давления инконгруэнтный характер плавления энстатита, калиевого полевого шпата и пирропа сме-

няется конгруэнтным, наоборот, анортит начинает плавиться с разложением, давая корунд. При очень высоких давлениях эти соотношения ограничиваются фазовыми переходами (например, форстерита в шпинелеподобную β -фазу, калиевого полевого шпата в гексагональную модификацию) или реакциями разложения минералов (альбита на жадеит и кварц при 33 кбар, анортита на гроссуляр, кварц и кванит при 25—27 кбар, энстатита на $\beta\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ и стишовит и т. д.).

Для условий высоких давлений неприменима боуэновская последовательность кристаллизации (плавления). При повыше-

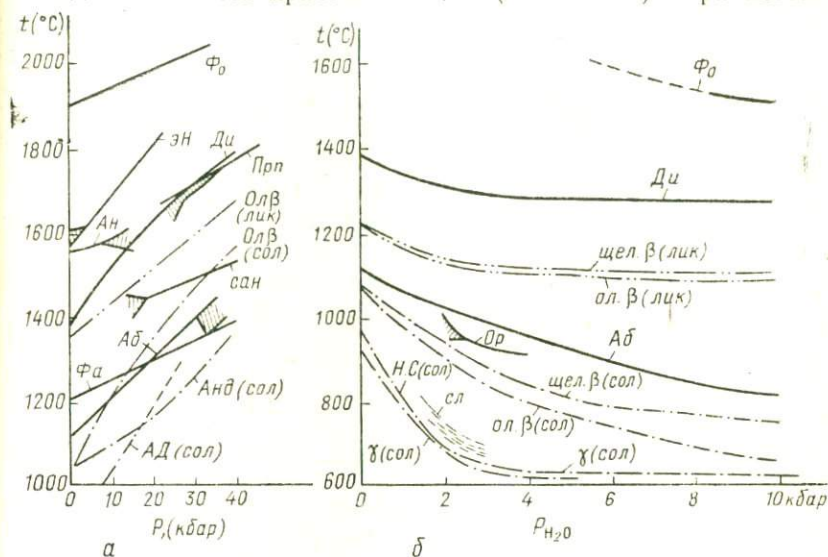


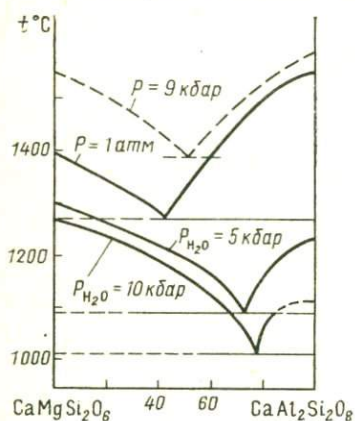
Рис. 88. Зависимость изменения температур плавления минералов и горных пород от давления в сухих системах (а) и при избытке воды (б). Заштрихованы области инконгруэнтного плавления.

Минералы: АБ — альбит, АН — анортит, ФА — фаялит, ФО — форстерит, ДИ — диопсид, ЭН — энстатит, ПРП — пироп, САН — санидин, ОР — ортоклаз. Породы: Ол — оливиновый базальт, Щел — щелочной базальт, Анд — андезит, Ад — адамеллит, γ — гранит, Н. С. — нефелиновый сиенит, Сл — сланцы (начало плавления), лик — ликвидус, сол — солидус

нии давления оливин перестает быть ликвидусной фазой. При давлениях около 28 кбар происходит реакция оливина с расплавом, дающая ассоциацию ортопироксена с клинопироксеном и шпинелью (при более высоких давлениях и в более железистых составах — с гранатом). Другая реакция, происходящая около 50 кбар, ограничивает существование на ликвидусе ортопироксена. Он реагирует с расплавом, давая клинопироксен и гранат. Изменения претерпевают и термальные барьеры — максимумы на кривых плавления.

При рассмотрении проблем образования базальтов и генерации базальтовых магм большую роль приобретает оценка состава и однородности мантийных пород. Источники наших зна-

ний об их составе — включения в кимберлитах и щелочных базальтах и геофизические данные. Существенны и экспериментальные критерии. Плотность и скорости упругих волн в породах, выбранных в качестве предполагаемых мантийных, не должны противоречить оценкам, сделанным при геофизических исследованиях. Изучение физических свойств горных пород и минералов при высоких температурах и давлениях — особая область экспериментальной петрологии. Систематически этими исследованиями занимались М. П. Воларович с сотрудниками. Из зарубежных исследователей следует отметить Дж. Кеннеди и К. Ито. Необходимое требование к породам, слагающим мантию, — способность при частичном плавлении давать расплавы базальтового состава. В качестве наиболее вероятных исходных



исследованиями занимались М. П. Воларович с сотрудниками. Из зарубежных исследователей следует отметить Дж. Кеннеди и К. Ито. Необходимое требование к породам, слагающим мантию, — способность при частичном плавлении давать расплавы базальтового состава. В качестве наиболее вероятных исходных

Рис. 89. Смещение эвтектики диопсид—анортит под влиянием давления без летучих компонентов и в присутствии избытка воды. Экспериментальные данные Х. Йодера и Е. Осборна

пород в различных моделях рассматриваются эклогиты и перидотиты. Для этих пород первые порции расплава при минимальных температурах плавления имеют базальтовый состав в широком интервале условий глубинности. Именно этим объясняется наиболее широкая распространенность базальтов среди магматических пород Земли и образование огромных объемов базальтовых магм.

Комплекс петрологических данных и изучение газовой-жидких включений в толеитовых базальтах приводит к выводу о применимости к условиям их зарождения экспериментов при высоких давлениях в «сухих» условиях. По экспериментальным данным, на глубинах менее 15 км в силу инконгруэнтного плавления ортопироксена возможно образование толеитового расплава, перенасыщенного кремнеземом. При увеличении давления место оливина на ликвидусе занимает ортопироксен с небольшим содержанием глинозема. Используя его фракционирование, можно получить расплав оливинового толеита, а остаток должен иметь гарцбургитовый состав (оливин+ортопироксен). Предполагается, что таков механизм зарождения магмы оливиновых толеитов срединно-океанических хребтов, образующихся на сравнительно малых глубинах.

При сравнительно небольших давлениях между энстатитом и нефелином, т. е. между двумя главными типами базальтов — толентами и щелочными нефелиновыми базальтами, имеется

температурный барьер. При давлениях, отвечающих глубинам порядка 35 км, вхождение значительного количества глинозема в пироксен определяет смещение первичной выплавки за термальный барьер, и она приобретает состав щелочного оливинового базальта, остаток имеет состав оливин+глиноземистый пироксен. В качестве такого остатка рассматриваются ультраосновные нодулы в оливиновых базальтах. Повышение степени плавления вновь приводит к составу оливинового толеита. Выплавка отвечает составу щелочного оливинового базальта лишь при очень небольших степенях плавления (порядка 3%), в то время как 10—20% считаются минимальными, чтобы магма приобрела независимую подвижность.

Вхождение глинозема и щелочей в пироксен при высоких давлениях («омфацитовый эффект») позволяет получить расплав щелочного базальта и при эклогитовой модели мантийного вещества. Из экспериментальных данных, полученных при высоких давлениях, делается вывод о том, что щелочно-базальтовые расплавы генерируются с больших глубин, чем толеитовые. В целом это соответствует геологическим данным, хотя не всегда наблюдается явная зависимость состава магмы от глубины заложения магматических очагов.

Результаты изучения плавления пород и синтетических систем при высоких давлениях без летучих компонентов показали, что в известково-щелочной серии минимум температуры приходится на составы андезитов. Для сухих условий это является ограничением кристаллизационной дифференциации. Лишь в системах со значительной ролью воды возможно образование составов, близких к дацитам и липаритам.

Разнообразие состава магм обусловлено не только выплавлением и фракционированием в условиях очага зарождения. Изменение состава происходит на путях подъема расплава в земной коре при его фракционировании и взаимодействии с породами земной коры. В некоторых случаях приходится предполагать повторное погружение застывших базальтовых пород в мантию вместе с океанической корой, подвигаемой под край континента. Предполагается, что в дальнейшем селективное плавление погруженных и метаморфизованных до эклогитов пород может дать андезитовые и более кремнекислые дифференциаты известково-щелочных серий. Сложность таких построений не дает пока возможности создания убедительной модели.

Эксперименты в сухих системах, очевидно, наиболее применимы и к генезису лунных пород. Многочисленные опыты по плавлению пород Луны, доставленных на Землю, и изучению соответствующих синтетических систем (в первую очередь $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4-CaAl_2Si_2O_8-SiO_2$) позволили выработать предварительную модель дифференциации первичного лунного вещества. По этой гипотезе селективное плавление и кристаллизационная дифференциация привели к формированию богатой плагиоклазом лунной коры толщиной несколько сотен кило-

метров и погружению мафических кумулятов в более глубокие внутренние части Луны.

При фракционном плавлении, начало которого характеризуется самой низкой температурой, образуется расплав сравнительно постоянного состава в отношении главных компонентов, но не в отношении элементов — примесей. Их константы разделения между кристаллической и жидкой фазами определяются температурой и давлением, но не зависят от концентраций. При фракционном плавлении последовательные серии выплавов поэтому будут отличаться содержанием элементов — примесей. Этот эффект может послужить решающим критерием для проверки моделей генерации и эволюции базальтовых магм. Его открытие и градуировка были бы невозможны без экспериментальных исследований.

Современные представления о магматических процессах предполагают обязательное вхождение в состав расплава летучих компонентов. По-видимому, в большинстве случаев, если не всегда, расплав находится в равновесии с флюидной фазой. Об этом свидетельствуют выделения газов и взрывные явления при извержениях, наличие газовой-жидких включений в минералах и стекле магматических пород, кристаллизация из магм минералов, содержащих в своем составе летучие компоненты. Многие исследователи считают, что эксперименты в сухих системах ближе всего приближаются к условиям глубинных мантийных процессов, но и они протекают в присутствии сложного флюида. Анализы включений, термодинамические расчеты и некоторые геохимические данные позволяют предполагать восстановленный состав флюида с незначительным содержанием воды и углекислоты. В его составе преобладают водород, окись углерода, углеводороды. Для коровых магматических расплавов гранитоидного ряда общепризнана огромная роль летучих компонентов и существенно водный состав равновесного флюида. Накопленный к настоящему времени материал по плавлению индивидуальных минералов, ассоциаций минералов и природных горных пород позволяет сформулировать некоторые общие закономерности плавления в присутствии летучих.

Одной из самых важных величин, измеряемых в эксперименте, является растворимость летучих компонентов в расплавах. С измерения растворимости началось (еще в работах Р. Горансона) изучение поведения летучих компонентов в магмах. После Горансона растворимостью летучих компонентов в магмах и изучением закономерностей плавления и кристаллизации занималась большая группа экспериментаторов: К. Бернэм, Н. Боуэн, Х. Йодер, А. А. Кадик, И. Куширо, В. Лутс, Б. Майсен, Г. П. Орлова, И. А. Островский, А. Пивинский, И. Д. Рябчиков, О. Таттл, П. Уайли, Н. И. Хитаров, Дж. Холлоуэй, Д. Эгглер, М. Б. Эпельбаум и др.

Растворимость важна при рассмотрении связи гидротермальных растворов с магматическими телами. Она существен-

ным образом влияет на пределы температуры и давления, при которых существует магматический расплав, на внутреннюю структуру расплава и ход его кристаллизации. Наибольшее значение имеют вода и углекислота, меньшее — O_2 , CO , H_2 , CH_4 , SO_3 , HF , HCl и др. Величина растворимости воды в силикатных расплавах достигает 9—12 вес. % (рис. 90). Это очень большие величины, в молекулярных процентах максимальное содержание воды до 55%. В то же время экспериментальные исследования показали, что растворимость воды не безгранична ни для каких составов. Таким образом, непрерывная растворимость и непрерывный переход от силикатного расплава к вод-

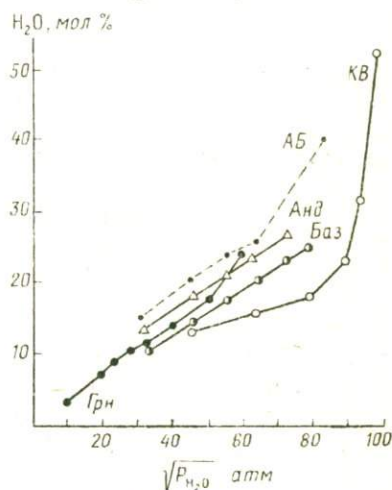


Рис. 90. Зависимость растворимости воды в различных расплавах от P_{H_2O} . Расплавы: Аб — альбита, Кв — кварца, Грн — гранита, Анд — андезита, Баз — базальта (Эпельбаум, 1980)

ному гидротермальному раствору невозможны. Такой непрерывный переход и существование гипотетических «растворов-расплавов» были положены в основу прежних представлений о происхождении пегматитов. Самая большая растворимость воды — в расплавах силикатов и алюмосиликатов щелочей, а из природных горных пород — в расплавах гранитов и сиенитов. По мере возрастания основности расплавов растворимость воды в них падает. Растворимость воды в расплавах увеличивается с увеличением давления. Это ясно из уравнения

$$\frac{d \ln X_{H_2O}}{dP} = \frac{\bar{V}^G - \bar{V}^L}{RT} \quad (V-2)$$

Поскольку парциальный объем H_2O в газе (\bar{V}^G) всегда больше, чем в расплаве (\bar{V}^L), знак производной будет всегда положительным. Для большинства силикатных расплавов приблизительно выдерживается пропорциональность растворимости H_2O корню квадратному из давления (см. рис. 90). По-видимому, вода диссоциирует в расплаве по реакции:



Из константы диссоциации:

$$K = \frac{[OH^-]}{[H_2O]^{0,5} [O^{2-}]^{0,5}} \quad (V-4)$$

непосредственно следует закон квадратного корня:

$$X_{\text{OH}^-} = K' f_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5}. \quad (\text{V-5})$$

Влияние температуры на растворимость при умеренных давлениях незначительно. Растворимость H_2O с увеличением температуры несколько понижается.

Растворимость углекислоты ниже, чем воды. В изученных расплавах ее величина колеблется от 0,5 до 4 вес. % или в молекулярных процентах от 1 до 6—8. Растворимость CO_2 увеличивается с ростом давления. При умеренных температурах, близких к температуре ликвидуса, углекислота активно взаимодействует с ионами кислорода, входящими в структуру расплава $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$. Это подтверждается ростом растворимости CO_2 с увеличением основности расплава, анализом инфракрасных спектров закаленных стекол. Часть углекислоты растворяется в молекулярной форме (данные тех же ИК-спектров). С этим связывают возрастание растворимости углекислоты с повышением температуры: разуплотнение структуры расплава способствует вхождению молекул CO_2 . Этот случай иногда обозначают как «физическая растворимость», противопоставляя ее «химической». Физическая растворимость характерна для инертных газов. Она значительно ниже, чем химическая растворимость воды и углекислоты. Так, растворимость аргона в расплаве $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ достигает 7 мол. % при 10 кбар, той же величины растворимость CO_2 достигает при 5 кбар, а H_2O — при 300 бар. Растворимость инертных газов уменьшается при возрастании содержания в расплаве щелочей. При одном и том же содержании щелочей растворимость благородных газов растет в ряду $\text{Li}—\text{Na}—\text{K}$, т. е. в том же порядке, в каком возрастает мольный объем стекла.

Растворение в расплаве кислорода и водорода носит преимущественно физический характер, за исключением тех случаев, когда они принимают участие в процессах окисления — восстановления, т. е. когда в расплаве присутствуют элементы переменной валентности.

Растворение газов в расплаве приводит к существенному понижению температуры плавления. Общий вид зависимости температуры плавления от давления летучего компонента, его растворимости и активности выглядит следующим образом:

$$dT = \frac{V^L - V^S}{S^L - S^S} dP - RT \frac{m_j^L - m_j^S}{S^L - S^S} d \ln a_j. \quad (\text{V-6})$$

Для изобарических условий (первый член равен нулю) уравнение описывает понижение температуры кристаллизации расплава при растворении в нем вещества j . Если летучий компонент нерастворим в расплаве и минерале — $m_j^L = m_j^S = 0$, то влияние его давления идентично литостатическому давлению (второй член равен нулю). Растворимость газа в расплаве сни-

жает температуру кристаллизации, причем, если растворимость значительна, ее влияние может превзойти эффект литостатического давления, и температура кристаллизации будет понижаться.

Рассмотренные соотношения можно проиллюстрировать изменением температуры плавления диопсида и альбита под давлением воды, углекислоты и смесей воды и углекислоты (рис. 91). Подобные закономерности можно проследить и для других минералов, ликвидусов и солидусов изверженных горных пород.

Открытие существенного снижения температур плавления (кристаллизации) горных пород имело само по себе большое

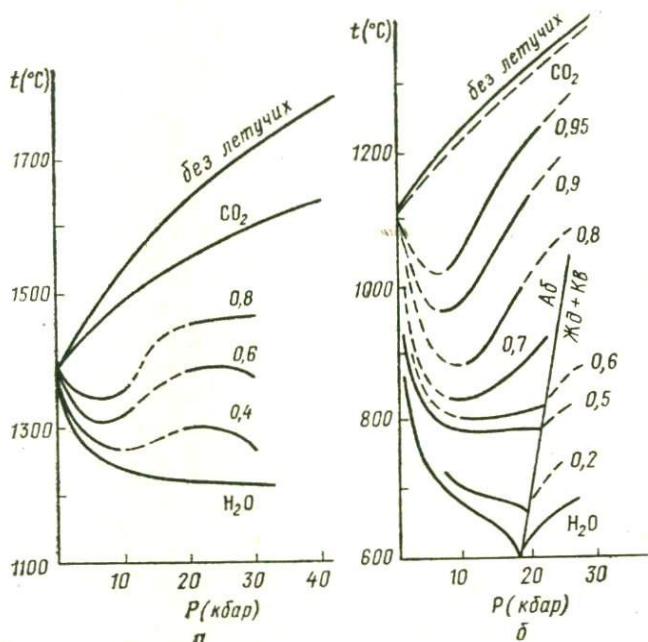
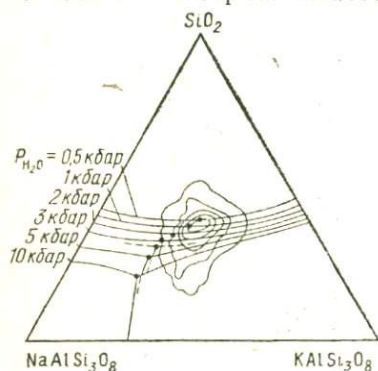


Рис. 91. Изменение температуры плавления диопсида (а) и альбита (б) с увеличением давления без летучих, а также в присутствии флюида, состоящего из воды, углекислоты и смесей воды и углекислоты. Цифры у кривых — мольная доля углекислоты в водно-углекислом флюиде

значение. Стала понятной возможность генерации гранитных расплавов в условиях амфиболитовой фации регионального метаморфизма и изофаціальность гранитов и мигматитов с вмещающими метаморфическими толщами. Обращает внимание наличие минимума температур плавления минералов и горных пород в присутствии флюида, содержащего смесь воды и углекислоты. Существует некоторый диапазон глубин, характеризующийся минимальными температурами гранитообразования, причем он отвечает примерно глубинности амфиболитовой фа-

ции. Ряд исследователей придают этому экспериментальному факту особое значение.

Образование гранитов упрощенно моделируется системой калиевый полевой шпат—альбит—кварц. В сухих условиях и при низких давлениях воды в этой системе котектический минимум температуры разделяет поля кристаллизации кварца и твердых растворов щелочных полевых шпатов. Поле полевых шпатов разделено примерно пополам «термальным трогом», разделяющим твердые растворы калиевого полевого шпата и альбита. На его пересечении с котектикой находится тройной минимум — наиболее низкоплавкий состав системы. При возрастании давления воды температуры плавления снижаются, точка тройного минимума закономерно смещается. Начиная с $P_{H_2O} = 4$ кбар, он превращается в тройную эвтектику. Состав подавляющей части гранитов оказывается удивительно постоянным. Максимум фигуративных точек состава гранитов практически совпадает с температурным минимумом при $P_{H_2O} = 0,5$ и 1 кбар. По изолиниям отрисовывается температурный трог между альбитом и ортоклазом (рис. 92).



Эти закономерности доказывают магматический генезис подавляющего большинства

Рис. 92. Смещение температурного минимума в системе альбит — ортоклаз — кварц при 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 и 10 кбар давления воды. Температурные минимумы показаны точками. На диаграмму нанесены изолинии частоты встречаемости составов гранитных пород (по данным 571 анализа, изолинии для 1, 2, 3, 4 и 5%, по Н. Боуну и О. Таттлу)

гранитов, их близость к эвтектическим соотношениям, т. е. не перегретость гранитных расплавов в земной коре.

В настоящее время наиболее популярна среди экспериментаторов гипотеза анатектического образования гранитов. В процессе метаморфизма при достижении температур порядка 650—750°C и при воздействии существенно водного флюида из кристаллических пород (сланцев, гнейсов) выплавляется наиболее низкоплавкая часть, имеющая гранитный состав.

Так же, как для базальтовой магмы, предполагается ее происхождение путем частичного плавления мантийных пород, для гранитной — аналогичный механизм частичного плавления пород земной коры. В обоих случаях исходные породы, как правило, отличаются по составу от выплавки. Следовательно, должен существовать комплементарный остаток — рстит. Рститы при частичном плавлении в мантии ряд исследователей видят в тех ультраосновных породах, которые ассоциируют с

базальтами, или в глубинных перидотитовых включениях в базальтах. Для мантийных условий построение жесткой модели, которую можно было бы проверить, пока нереально. Другое дело — условия гранитообразования в земной коре. Глубоко метаморфизованные мигматизированные и гранитизированные области щитов вполне доступны геологическому и петрологическому изучению. В реститах гранитного анатексиса следует ожидать процесс, прямо противоположный образованию гранита. В химическом отношении — это возрастание магнезиальности пород, содержания кальция, уменьшение щелочности и кремнекислотности. Ожидаемые минеральные превращения: увеличение основности плагиоклазов, замещения биотита роговыми обманками, последних — пироксенами. В областях древних щитов среди мигматитов мы наблюдаем как раз противоположные соотношения, т. е. наличие реститов не подтверждается.

Трудности, возникающие в гипотезах частичного плавления и кристаллизационной дифференциации, связанные с образованием реститов, в значительной степени снимаются, если наряду с кристаллической фазой и расплавом рассматривать находящуюся с ними в равновесии флюидную фазу. Мы приходим к концепции флюидно-магматической дифференциации. Прежде чем перейти к экспериментальным достижениям в развитии этой концепции, следует несколько слов сказать о роли летучих компонентов в магмах. Она не ограничивается гранитоидным и другими типами магматизма в условиях земной коры. Использование результатов экспериментов в сухих системах для мантийного магнообразования связано не с отсутствием флюида, а с особым восстановительным его характером. По современным представлениям, в нем практически нет воды, ограниченное значение имеет углекислота, а преобладают CO , H_2 , возможно, метан и другие углеводороды. Фазовые соотношения при выплавлении и кристаллизации магматических расплавов в равновесии с подобным флюидом практически не изучены. Интересные задачи связаны, в частности, с различиями условий выплавления и дифференциации толентовых, с одной стороны, и известково-щелочных базальтов — с другой. Для толентовых базальтов характерен тренд дифференциации с параллельным увеличением кремнекислотности и железистости. Для кристаллизации толентов характерно раннее выделение плагиоклаза и позднее — ильменита и титаномагнетита. Наоборот, в известково-щелочных сериях дифференциация происходит при почти постоянной железистости пород. Даже для более кремнекислых пород для вкрапленников характерен пироксен. Титаномагнетит и ильменит выделяются из расплава одними из первых. Все эти особенности объясняются различиями степени окисления флюида при зарождении магм.

Экспериментальной моделью служат эксперименты Е. Осборна, проведенные при разных значениях фугитивности кисло-

рода. Имеются и другие представления о существовании водно-углекислотного флюида в мантии. В работах Б. Мисена, А. Бёттчера, И. Куширо приводятся эксперименты с перидотитами при высоких давлениях и в присутствии воды и углекислоты. Из их результатов следует, что высокие активности воды могут привести к генерации андезитовой магмы, при средних a_{H_2O} — магм океанических толеитов, а при низких a_{H_2O} — оливиновых щелочных базальтов.

Концепция флюидно-магматической дифференциации базируется на наблюдениях в районах мигматитовых полей, гранитогнейсовых куполов и контактов мезоабиссальных и гипабиссальных интрузивов. Закономерна выдержанность состава гранитоидов, относящихся к одному магматическому комплексу. При этом число минералов в них оказывается меньше, чем можно ожидать, исходя из числа слагающих их компонентов. Анализ парагенезисов показывает, что щелочные металлы выступают в гранитоидах как вполне подвижные компоненты, т. е. в магме как бы задается извне определенный фон щелочности. Разные магматические комплексы характеризуются парагенезисом минералов, отвечающим различным активностям щелочных металлов. В контактах интрузивов самого разного состава (гранитоидных, габброидных, щелочных, исключение составляют только ультраосновные) фиксируются явления магматического замещения — замещения твердых горных пород магматическим расплавом. Магматическое замещение сопровождается синхронными процессами метасоматоза. В различных вмещающих породах метасоматоз направлен в сторону приближения их состава к составу наиболее низкоплавкой в данных условиях магмы. Характерно, что эти процессы однонаправленные и не сопровождаются химически комплементарными изменениями состава ни вмещающих пород, ни магмы. При гранитизации, например, пород основного состава в связи с гранитной интрузией не образуются основные рститы. Привнос из магмы в зоны метасоматоза кремнезема и окислов щелочных металлов не сопровождается обеднением этими компонентами магмы. Существенные изменения состава расплавов происходят при взаимодействии расплава с агрессивным, например, кислотным фтористым флюидом, явление, которое было открыто Д. С. Коржинским и обозначено им как «метамагматизм». В этом отношении важное теоретическое значение имело обнаружение онгонитов — кислых магматических пород, в которых из расплава кристаллизуются типично грейзеновые минералы — литиевые слюды и топаз.

Теория флюидно-магматической дифференциации ставит перед экспериментальными исследованиями ряд новых вопросов. Наиболее существенный физико-химический механизм — эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах. Особенно важные петрологические следствия этот эффект имеет при взаимодействии расплава с флюидной фазой.

Для оценки основности расплавов целесообразно использовать активность иона кислорода O^{2-} — типичного основания. Его поведение в расплавах подобно поведению иона OH^- в водных растворах. Растворение в расплаве кислотных и основных окислов смещает ионное равновесие полимеризации — деполимеризации по схеме:



или упрощенно: $2O^- \rightarrow O^0 + O^{2-}$.

Из термодинамических соотношений следует, что изменение активности компонента j определяется основностью расплава (активностью O^{2-}):

$$\text{для кислотного компонента } \frac{d \ln a_j}{d \ln a_{O^{2-}}} = -\alpha, \quad (V-8)$$

$$\text{для основного компонента } \frac{d \ln a_j}{d \ln a_{O^{2-}}} = \beta. \quad (V-9)$$

Повышение основности расплава ведет к увеличению активности всех основных компонентов и снижает активность кислотных компонентов при постоянстве соответствующих степеней диссоциации (β и α). Возрастание основности приводит к расширению полей кристаллизации минералов, относительно обогащенных основными компонентами, а составы эвтектик смещаются в противоположную сторону. Открытие и термодинамическое обоснование эффекта кислотно-основного взаимодействия в расплавах принадлежат Д. С. Коржинскому. Путем анализа многочисленных тройных диаграмм плавкости он установил закономерные отклонения котектических кривых от направления к противоположной вершине, обусловленные кислотно-основным взаимодействием компонентов.

На примерах котектических линий (рис. 93) в системах диоксид—кварц, волластонит—кварц, фаялит—кварц, энстатит—кварц хорошо видно расширение поля кристаллизации кварца при добавлении кислотных окислов и уменьшение — при добавлении основных, причем тем больше, чем сильнее основание. Для добавок амфотерных окислов смещение значительно меньше. Аналогично происходит смещение перитектики форстерит—энстатит. В опытах по плавлению гранитов добавки к водному флюиду кислотных компонентов HF , SO_3 , P_2O_5 , HCl приводят к первичной кристаллизации кварца, а состав эвтектического расплава существенно изменяется. Иллюстрацией могут служить изменения эвтектических отношений в системе кварц — ортоклаз и кварц — ортоклаз — биотит при возрастании концентрации HCl в равновесном флюиде (рис. 94). Смещение эвтектических отношений в результате кислотно-основного взаимодействия — по-видимому, единственный механизм, способный объяснить генезис практически мономинеральных

магматических пород (дунитов, пироксенитов, анортозитов, уртитов), а также аляскитов и аплитов — гранитных пород, не содержащих цветных минералов.

Кислотно-основное взаимодействие приводит к существенным изменениям соотношений составов сосуществующих фаз.

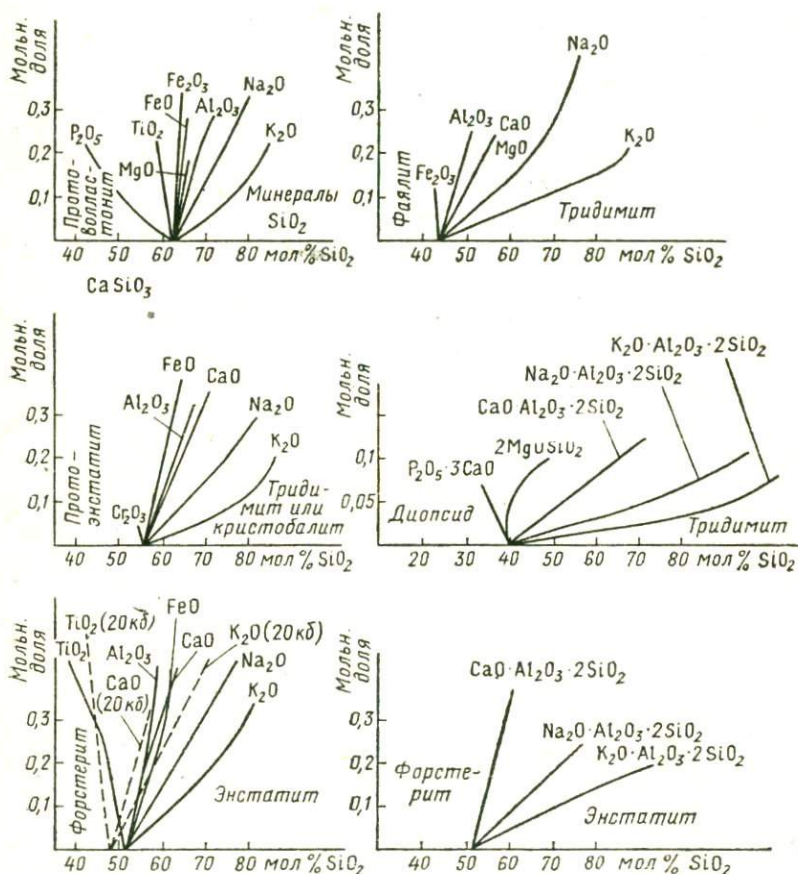


Рис. 93. Влияние различных добавок на направления котектических линий в системах волластонит—кварц, фаялит—кварц, энстатит—кварц, диопсид—кварц и смещение перитектики форстерит—энстатит (по данным И. Куширо)

Характерным примером может служить распределение щелочных металлов между несмешивающимися хлоридной и силикатной жидкостями. При возрастании кислотности (увеличении SiO₂ расплава) фактор разделения D_{Li-Na} увеличивается, а D_{Rb-Na} и D_{Cs-Na} уменьшаются.

Экспериментальные эффекты, связанные с кислотно-основным взаимодействием в расплавах, были получены Л. Н. Ко-

гарко, Г. Платеном, И. Д. Рябчиковым, О. Таттлом, П. Уайли, в последнее время М. Б. Эпельбаумом.

Анализ физических свойств закаленных стекол и расплавов показывает, что в силикатных растворах существуют химические связи, характерные для химических соединений в кристаллическом состоянии: сложные силикатные и алюмосиликатные анионы. Это подтверждается направлениями смещения котектических линий, которые направлены в сторону фигуративной точки соединения компонентов расплава с добавляемым компонентом, а также различиями коэффициентов диффузии одного и того же окисла при растворении разных минералов.

Расплавы рассматривают как сильно неупорядоченные эквиваленты крис-

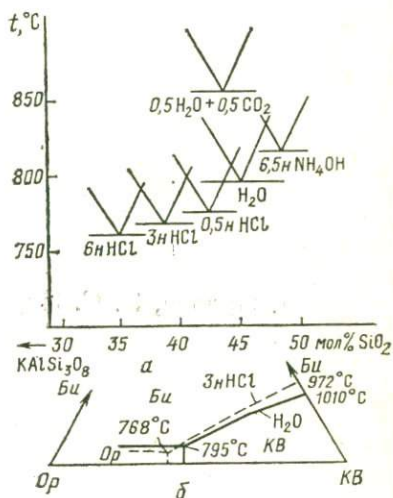


Рис. 94. Смещение двойной эвтектики ортоклаз — кварц (а) и тройной эвтектики ортоклаз — кварц — биотит (б) при изменении состава равновесного флюида (по данным М. Б. Эпельбаума и А. Д. Кузнецова)

таллических твердых веществ: можно говорить об ортосиликатных или оливиноподобных расплавах, метасиликатных или пироксеноподобных, о полевошпатовых расплавах. При давлении разложения альбита на жадеит и кварц расплав альбитового состава резко уменьшает вязкость, меняются и другие физические характеристики, что связано с разрушением каркасной и образованием пироксеноподобной структуры расплава при изменении координации алюминия. По Д. Фрезеру, в расплавах силикатов существуют полианионы разного размера следующих пяти возможных групп («структонов»), различающихся числом мостиковых и немостиковых связей кислорода кремнекислородных тетраэдров: $04Si$; $13Si$; $22Si$; $31Si$; $40Si$. Первая цифра обозначает число немостиковых, а вторая — число мостиковых атомов кислорода. Смесь структонов идеальная. При кристаллизации используются только некоторые из структонов: $22Si$ — для пироксена; $40Si$ — для оливина. Их ионные доли определяются равновесным отношением кислородных форм O^- и O^0 . Добавление какого-либо компонента изменяет соотношение кислородных форм, а следовательно, и активности структонов и соответствующих минералов. Например, в системе форстерит — энстатит повышение основности (добавление основного окисла) приводит к относительному возрастанию активности $40Si$ по отношению к $22Si$.

Это приведет к возрастанию активности форстерита и его кристаллизации, в то время как энстатит будет растворяться. Котектика должна смещаться к более кремнекислым составам.

Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов деполимеризуют расплав, разрушая мостиковые связи и образуя группы $\left\langle \text{Si}-\text{O}-\text{R} \right\rangle$ и $\left\langle \text{Si}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{Si} \right\rangle$. При этом резко падает вязкость расплавов. Аналогичное влияние оказывает растворение воды, наоборот, растворение углекислоты способствует полимеризации расплава.

Информация о состоянии компонентов в расплаве следует главным образом из изучения физических свойств закаленных стекол и расплавов в условиях эксперимента. Данные по сухим стеклам и расплавам сведены в справочники. По влиянию летучих компонентов на свойства расплавов публикаций значительно меньше. Этими вопросами занимались В. Н. Анфилов, К. Бернэм, Н. Дэйвис, А. А. Кадик, Е. Б. Лебедев, Б. Майсен, Г. П. Орлова, Э. С. Персиков, Е. Риблинг, Н. И. Хитаров, Г. Шоу, М. Б. Эпельбаум и др.

Второе важное следствие теории флюидно-магматической дифференциации — проблема движения вещества через магматический расплав. Один из возможных механизмов — диффузионные потоки. Результаты экспериментального определения коэффициентов диффузии различных компонентов в водно-альбитовых расплавах следующие. По подвижности окислы делятся на три группы. Коэффициенты диффузии SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 имеют порядок $n \cdot 10^{-11}$ см²/с, для CaO ; MgO ; FeO — $n \cdot 10^{-8} \div 10^{-9}$ см²/с, окислы щелочных металлов и H_2O — $n \cdot 10^{-7}$ см²/с, что соответствует представлениям о положении этих компонентов в структуре кремнекислого расплава. Наиболее связаны окислы SiO_2 ; Al_2O_3 ; P_2O_5 , участвующие в образовании крупных комплексных анионов. Значительно большую подвижность имеют окислы щелочноземельных и щелочных металлов и вода. Однако окислы двухвалентных металлов несколько менее подвижны в соответствии с различиями силы связи с анионным каркасом. Для одного и того же окисла коэффициенты диффузии сильно различаются в зависимости от минерала — источника диффундирующих окислов. На контакте с минералами анортитом и нефелином коэффициенты диффузии соответственно CaO и Na_2O на 2—3 порядка ниже, чем приведенные выше цифры. Скорость их перемещения того же порядка, что и для SiO_2 и Al_2O_3 . Результаты этих опытов показывают существование химических связей и группировок (миналов), соответствующих анориту и нефелину. В целом абсолютные величины коэффициентов диффузии оказались обескураживающе низкими. Они показали, что диффузионный механизм не позволяет объяснить прохождение сквозьмагматических растворов через магму. При коэффициенте диффузии порядка 10^{-7} см²/с скорость переноса воды может составить всего 10^{-4} — 10^{-5} см в год. Про-

никновение в магму даже самого подвижного (такого, как H_2O) диффундирующего вещества за 1 млн. лет составит всего 220 м, CaO , MgO , FeO — 10—20 м, а Al_2O_3 и SiO_2 — всего десятые доли метра. По-видимому, подъем флюидов через магму осуществляется в виде потока пузырей. Такое движение осуществляется легче, чем в твердых вмещающих породах. Расчеты показывают, что диаметр пузырей по условиям гидродинамической устойчивости должен составлять от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Равновесие флюида в пузыре с магмой устанавливается на расстоянии не более чем 5 м за время порядка 1000 ч. Равновесие между пузырями флюида и расплавом осуществляется через диффузионный механизм. Непосредственное моделирование прохождения сквозьмагматических растворов через расплав пока встречает технические трудности. Для расчетов же необходимыми исходными являются количественные характеристики физических свойств расплава и диффузионных явлений в нем.

Данные о диффузии компонентов в расплавах пока очень ограничены. Они получены Дж. Томлинсоном, Г. Шоу и М. Б. Эпельбаумом с сотрудниками.

Создание количественной модели флюидно-магматической дифференциации требует также экспериментальных данных по растворимости во флюиде компонентов, входящих в магматический расплав. Данных для температур, реальных для магматических процессов, почти нет. Экспериментальное изучение распределения петрогенных, рудных и редких компонентов между кристаллическими фазами, расплавом и надкритическим флюидом имеет решающее значение для проблемы генерации рудных флюидов магматическими расплавами.

Еще с середины прошлого века в качестве одного из механизмов дифференциации магмы предлагалась ликвация, т. е. расщепление магмы на несмешивающиеся жидкости. Систематическое изучение систем (первая половина XX в.) при атмосферном давлении показало, что ликвация имеет место в ряде силикатных систем. Однако все они очень далеки по составу от природных горных пород. Ближе всех к изверженным породам область несмесимости в системе $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2$, изученной Е. Реддером. Тем не менее факты существования в природе контрастных ассоциаций магматических горных пород лучше всего объясняются с точки зрения их ликвационного происхождения, в то время как другие механизмы (кристаллизационная, флюидно-магматическая дифференциация) имеют следствием непрерывное изменение состава магм.

Примерами контрастных ассоциаций могут служить развитие базальтов и липаритов в офиолитовых поясах, феррогаббро и гранофиров в верхних частях расслоенных интрузивов, базальтов и фонолитов, габбро и сненитов и др. Для них в той или иной мере доказан или предполагается ликвационный механизм расщепления. Особенно наглядно образование стекол кон-

трастных (липаритового и трахитового) составов в некоторых типах липаритов и игнимбритов. Наиболее полный обзор подобных соотношений сделан в работе А. А. Маракушева и др. (1979). Появление разрывов смесимости жидкостей связано с влиянием дополнительных компонентов. Это следовало из формы линий ликвидусов некоторых силикатных систем, которая позволяла предполагать, что если температуру ликвидуса понизить путем добавки дополнительных компонентов, можно будет обнаружить небольшие разрывы смесимости. Экспериментальные исследования показали, что такими компонентами являются фтор, бор, которые в равновесиях расплав—флюид концентрируются во флюиде. Из нелетучих компонентов ликвации способны железо, титан, фосфор. С указанными компонентами ликвационные явления получены экспериментально применительно к конкретным петрологическим задачам В. Н. Анфиловым, Д. П. Григорьевым, Л. М. Делицыным, А. Мак Берна, И. Накамурой, Е. Уотсоном, А. Филпотсом, С. Ходгсоном и др.

Во фторидных системах устанавливается контрастное распределение флюидных компонентов между несмешивающимися расплавами: в более щелочных стеклах концентрируется фтор, а более кислое стекло обогащается водой. Ликвационное разделение магм с резко различным содержанием летучих делает возможным одновременность их последующей кристаллизации. С этих позиций А. А. Маракушевым и др. (1979) была сформулирована новая гипотеза ликвационного происхождения пегматитовых расплавов. Экспериментально установленная экстракция фторидным расплавом ниобия и тантала параллелизуется редкометальной специализацией пегматитов.

В расположении коннод, соединяющих сосуществующие расплавы, ярко проявляется кислотно-основное взаимодействие компонентов. Расплав, обогащенный кислотными добавляемыми компонентами, увеличивает содержание основных компонентов тем больше, чем сильнее основание. Изменение наклона коннод при смене натрия на калий хорошо видно на системе нефелин (кальсилит) — кремнезем — гиератит (рис. 95).

Возможная роль ликвационных явлений выявлена при экспериментальном моделировании генезиса карбонатитов. С момента выделения Бреггером карбонатитов как самостоятельных образований в литературе дискутируется вопрос об их магматическом или метасоматическом происхождении. Существенный вклад в эту дискуссию был внесен экспериментаторами. Было показано, что кальцит может выделяться из расплавов различного состава в широком интервале давлений (от нескольких бар до десятков килобар), причем эти расплавы могут существовать до температур около 600°C, что соответствует реальным температурам образования карбонатитов. В системах с MgO из расплава может выделяться также доломит, поле кристаллизации которого расширяется с увеличением давления. Системы с

добавками нескольких процентов P_2O_5 дают на ликвидусе апатит. Результаты их изучения объясняют появление среди карбонатитов агрегаций, обогащенных апатитом. Таким образом, экспериментальные данные доказывают реальность карбонатитовых расплавов и хорошо объясняют многие особенности формирования их массивов. Искусственные карбонатитовые магмы обладают низкой вязкостью, подвижны, текучи, при закалке легко кристаллизуются, не давая стекол. В искусственных карбонатитовых системах установлены явления ликвации. Например, в системе плагиоклазы — $CaCO_3$ — Na_2CO_3 в присутствии

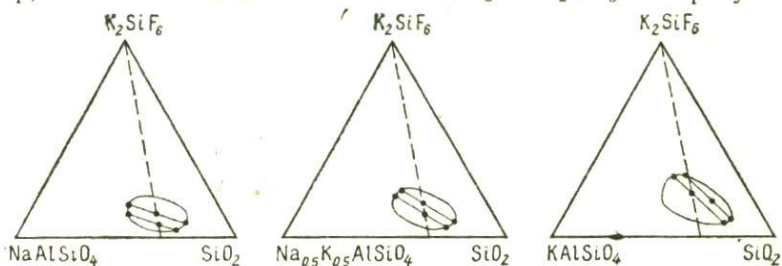


Рис. 95. Области несмесимости в системах нефелин (кальсилит)—кварц—гидратит при температуре $1000^\circ C$. Пунктир разделяет составы, пересыщенные и недосыщенные кремнеземом (Маракушев и др., 1979)

водно-углекислого флюида образуются две жидкости. Одна из них существенно силикатная, богатая Na_2O и бедная CaO , другая — богатая CaO и углекислотой. С ними сосуществует флюид, обогащенный Na_2O . Многие петрологи видят в таких экспериментах модель образования ийолит-мельтейгитовой и карбонатитовой магм ультраосновных — щелочных комплексов платформ, а также флюида, вызывающего фенитизацию вмещающих пород. Указания на существование ликвационных явлений в карбонатитах имеются и по петрографическим данным.

В то же время приложение экспериментальных данных к генезису карбонатитов испытывает определенные трудности. Эксперименты показывают, что карбонатитовые и ультраосновные магмы разделяет высокотемпературный барьер. Из-за этого в карбонатитовых системах отсутствуют поля кристаллизации характерных для них пироксенов и оливинов. В системах с водой кристаллизация неизбежно заканчивается эвтектикой, составной частью которой является портландит $Ca(OH)_2$, однако последний в карбонатах не встречен.

Краткий обзор экспериментальных исследований магматизма показывает многообразие стоящих вопросов и незавершенность их разработки. Особенно актуально изучение внутренней структуры расплавов, взаимодействие расплавов с равновесными кристаллами и флюидами, распределение компонентов между этими фазами. Только через экспериментальные исследования этих вопросов станет возможным решение петрологических

проблем: зарождения и дифференциации магм, рудоносности магматических серий, причин генезиса мономинеральных магматических пород, причин и роли ликвационных явлений и др.

Метаморфизм

Экспериментальные исследования, важные для решения проблем метаморфизма горных пород, относятся к субсолидусной области силикатных, алюмосиликатных и некоторых карбонатных систем. Важнейшие вопросы, которые рассматриваются в таких исследованиях, это — определение пределов устойчивости метаморфических минералов и минеральных ассоциаций в отношении температуры, давления, активности (фугитивности) воды, углекислоты, кислорода; установление закономерностей распределения породообразующих и примесных компонентов, а также изотопов между сосуществующими минералами в зависимости от указанных факторов метаморфизма; изучение влияния внешних условий на особенности структуры минералов и распределение компонентов по неэквивалентным кристаллохимическим позициям; воспроизведение образования структурно-текстурных особенностей метаморфических пород.

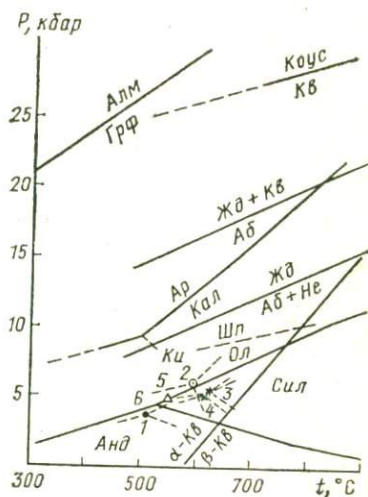
Попытки моделирования процессов метаморфизма предпринимались уже давно. Отталкиваясь от правильного понимания роли температуры при метаморфизме, экспериментаторы пытались путем прокаливании глины и известняков получить гнейсы, роговики и мраморы. Неизменные неудачи таких опытов стали понятны значительно позже, когда была изучена кинетика твердофазных реакций и начаты гидротермальные эксперименты. Оказалось, что реакции между твердыми телами, протекающие путем диффузии, идут крайне медленно при температурах, имеющих значение для метаморфических процессов. Результаты экспериментов Х. Шоу по кинетике реакций $\text{кварц} + 2 \text{ периклаз} = \text{форстерит}$ и $\text{кварц} + \text{периклаз} = \text{энстатит}$ показывают, что они протекают с измеримой скоростью только выше 800°C . Энергии их активации соответственно 37 и 150—200 ккал, это намного больше, чем обычная энергия активации при диффузии. Коэффициент диффузии крайне мал, даже при температурах 1100—1200 $^\circ\text{C}$ он составляет порядка 10^{-16} см²/с. Реакции чрезвычайно ускоряются в присутствии воды. Если в сухом состоянии при 1000 $^\circ\text{C}$ за 4 дня в форстерит преобразуется около 26% первоначального MgO, то в водной среде та же реакция доходит до конца за несколько минут при 450 $^\circ\text{C}$. Скорость реакций увеличивается в 10^8 — 10^{10} раз. Очевидно, что наблюдаемая в метаморфических породах значительная степень приближения к равновесным отношениям могла быть достигнута перекристаллизацией пород в присутствии флюидной фазы. Для реакции достаточно присутствие последней в виде межгранулярной пленки. Скорость рассмотренной реакции остается высокой при 425 $^\circ\text{C}$ вплоть до давлений по-

рядка 50 бар. Даже реакции дегидратации протекают значительно быстрее в водной среде. Роль флюидной фазы при метаморфизме следует и из петрологических данных. Это предвидение было высказано еще в работах Д. С. Коржинского в 30-е годы.

Влияние флюида на минеральные реакции осуществляется различными путями. Различные газы — компоненты сложного флюида — участвуют в важнейших реакциях минералообразо-

Рис. 96. Некоторые равновесия без участия летучих компонентов, важные для минералообразования в земной коре и верхней мантии. Положение тройной точки на андалузит—кианит—силлиманит показано по данным разных авторов: 1 — М. Холдзвэй, 2 — Е. Алтауз, 3 — С. Ричардсон и др., 4 — Л. Л. Перчук, 5 — Р. Мюллер, С. Саксена, 6 — А. А. Маракушев (1—3 — по экспериментальным, 4—6 — по расчетным и косвенным данным)

Другие равновесия — по экспериментальным данным Ф. Банди, Ф. Бойда, Дж. Ингланда, И. А. Островского, П. Уайли, Е. Розебума. АБ — альбит, АЛМ — алмаз, АНД — андалузит, АР — арагонит, ГРФ — графит, ЖД — жадеит, КАЛ — кальцит, КВ — кварц, КИ — кианит, КОУС — коусит, НЕ — нефелин, ОЛ — форстерит оливиновой структуры, СИЛ — силлиманит, ШП — оливин шпинелевой структуры

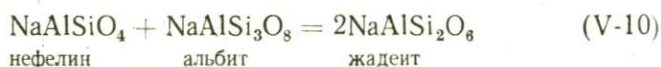


вания: гидратации—дегидратации, карбонатизации—декарбонатизации, окисления—восстановления. Огромное значение имеют каталитические свойства, которыми флюид обязан прежде всего воде, являющейся в большинстве случаев его главным компонентом. Растворяющее действие флюида приводит к разрушению исходных минералов, значительно увеличивая число реакционноспособных частиц. Водные флюиды способствуют транспортировке вещества. Скорость диффузии в них на несколько порядков выше, чем в твердых телах. Перенос вещества может осуществляться и потоком флюида: в виде истинного или коллоидного раствора. Образование зародышей новых кристаллических фаз в присутствии флюида идет гораздо легче, чем в твердой фазе. Наконец, потоки флюидов в земной коре — главные переносчики тепла, подводящие его к зонам метаморфизма.

Главная проблема метаморфизма, которую ставит перед экспериментом петрология, — это определение термодинамических параметров¹ границ минеральных фракций и субфаций.

¹ Под термодинамическими параметрами понимаются температура, давление и химические потенциалы (или активности, фугитивности) различных веществ.

Особое значение имеют «твердофазные» минеральные равновесия, в которых не участвуют летучие компоненты (рис. 96). Они определяются только температурой и давлением, не зависят от сложных ассоциаций, в которых встречаются и потому могут быть опорой для создания системы метаморфических фаций. К ним относятся полиморфные переходы: алмаз \rightleftharpoons графит (система С), кальцит \rightleftharpoons арагонит (CaCO_3), переход оливина в шпиннелеподобную модификацию (Mg_2SiO_4), равновесия между полиморфными модификациями кремнезема (SiO_2) и силикатов глинозема (Al_2SiO_5). Теми же особенностями обладают несколько более сложные реакции типа:



и



Изучением твердофазных равновесий занимались Е. Алтауз, Ф. Банди, П. Белл, Ф. Бёрч, А. Бёттчер, Ф. Бойд, М. Джилберт, Дж. Ингланд, С. Кларк, Дж. Кеннеди, П. Ле Комт, Г. Мак Дональд, Р. Ньютон, И. А. Островский, В. А. Пугин, С. Ричардсон, С. Симонс, П. Уайли, Н. И. Хитаров, М. Холдэвэй и др.

К сожалению, твердофазных равновесий слишком мало. Большинство из них относится к условиям высоких давлений, характеризующих условия низов земной коры и верхней мантии (более 8 кбар). Изучение подобных равновесий представляет значительные экспериментальные трудности. Оценки различными исследователями, например, положения тройной точки равновесий силикатов глинозема разительно отличаются (см. рис. 98). Использовались различные критерии равновесия в эксперименте, методы термодинамических расчетов в комбинации с результатами изучения метаморфических пород. В настоящее время наиболее вероятно положение тройной точки $530\text{--}550^\circ\text{C}$ и 4,5—5 кбар.

Полиморфы силикатов глинозема андалузит, силлиманит, кианит — обычные минералы продуктов метаморфизма глинистых бедных кальцием пород. На основе различных трендов изменения температуры с глубиной, т. е. различия геотермического градиента в метаморфических поясах, и соотношения трендов на $P\text{--}T$ диаграмме с равновесиями полиморфов Al_2SiO_5 японский петролог А. Миасиро выделил «барические типы» метаморфизма. Тип низкого давления — андалузит-силлиманитовый. При умеренных температурах не достигается давление, необходимое для образования кианита. В высокотемпературных фациях устойчив силлиманит. Тип среднего давления иначе назван кианит-силлиманитовым. Встречаются метаморфические

ряды промежуточного кианит-андалузит-силлиманитового типа. Кривая $P-T$ для них должна проходить вблизи тройной точки. Для типа высокого давления кривая $P-T$ проходит в поле устойчивости кианита и вблизи кривой равновесия жадеита. В метаморфических породах встречается жадеит с примесью диопсидового и эгиринового миналов.

Уже на ограниченном числе равновесий, представленных на рис. 98, можно видеть тенденцию перехода алюминия, а затем и кремния из четверной координации в шестерную при увеличении давления. Изменение координации приводит к уменьшению мольного объема минералов. Переход алюминия в шестерную координацию меняет возможности изоморфизма алюминия: существенное значение приобретает его замещение трехвалентным железом (в жадеите). В глубинных зонах Земли, где алюмосиликаты неустойчивы, они вытесняются силикатами алюминия, которые характеризуются сильным химическим сродством к натрию и слабым — к калию. Следовательно, давление способствует связыванию натрия в силикатах. Калий накапливается в расплавах и флюидах и мигрирует в более высокие горизонты — области меньшего давления. Переход из четверной в шестерную координацию приводит к стабилизации кристаллических структур, характерных для окислов. При очень высоких давлениях, господствующих в глубоких частях Земли, силикаты последовательно разлагаются на составляющие их окислы. Характерно также ограничение изоморфной смесимости.

В метаморфических карбонатных породах, формировавшихся при высоких давлениях, по экспериментальным данным, можно ожидать образования арагонита. Он действительно обнаружен в некоторых из них. В других областях предполагается, что позднее он снова переходит в кальцит. Указанием на такой переход служит аномальная двуосность кальцита. Легкая обратимость превращения кальцит—арагонит и аномальные оптические свойства кальцита были обнаружены в экспериментах.

Сложным типом твердофазных переходов являются процессы упорядочения катионов по неэквивалентным позициям кристаллической структуры. Особенно много внимания экспериментаторы уделяли упорядочению в полевых шпатах. Структура щелочных полевых шпатов может изменяться постепенно (по мере увеличения температуры) в широких пределах от триклинной до почти моноклинной: от микроклина и низкого альбита до сандина и высокого альбита. Экспериментально занимались структурными превращениями в полевых шпатах Н. Боуэн, В. Н. Зырянов, Ф. Лавес, В. Маккензи, Р. Мартин, Э. Э. Сендеров, О. Таттл, Т. И. Щекина, Е. Эберхард и др.

Выделение фаций метаморфизма с самого начала базировалось на реакциях гидратации—дегидратации. Увеличение температуры при метаморфизме вызывает прогрессивное уменьшение воды, входящей в структуру кристаллических фаз. Пио-

нерами изучения подобных реакций вновь выступили Н. Боуэн и О. Таттл, опубликовавшие в 1949 г. результаты исследования системы $MgO-SiO_2-H_2O$. Давление воды стабилизирует водосодержащие минералы. До $P_{H_2O} \approx 2$ кбар температура их дегидратации резко возрастает, при дальнейшем повышении давления H_2O темп возрастания температуры значительно умень-

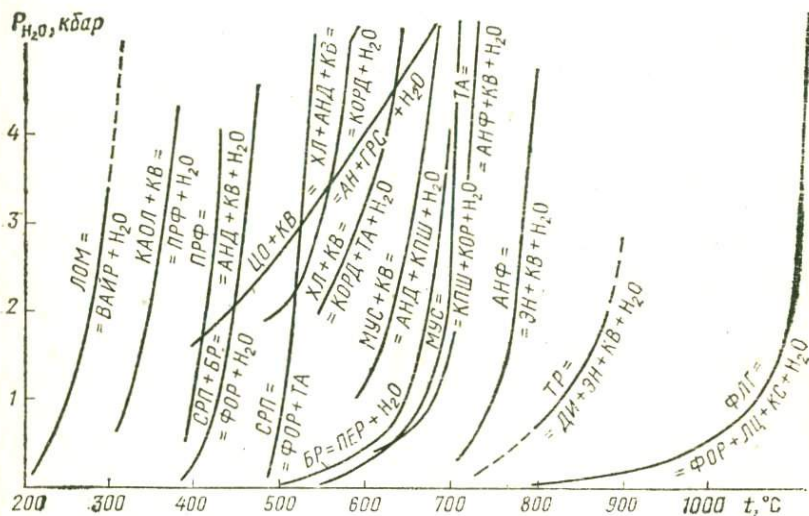


Рис. 97. Некоторые петрологически важные равновесия гидратации — дегидратации. По экспериментальным данным Е. Алтауза, Ф. Бойда, Н. Боуэна, Б. Вельде, Х. Винклера, Х. Гринвуда, Х. Дэя, Ф. Зейферта, Х. Йодера, Дж. Кеннеди, Д. Керрика, Дж. Лиу, К. Нича, Р. Ньютона, Д. Роя, Р. Роя, О. Скарфа, О. Таттла, А. Томпсона, Дж. Фоссета, В. Шрейера, Б. Эванса. АН — анортит, АНД — андалузит, АНФ — антофиллит, БР — брусит, ВАИР — вайрацит, ГРС — гроссуляр, ДИ — диопсид, КАОЛ — каолинит, КВ — кварц, КОР — корунд, КОРД — кордиерит, КПШ — калиевый полевой шпат, КС — кальсит, ЛОМ — ломонтит, ЛЦ — лейцит, МУС — мусковит, ПЕР — периклаз, ПРФ — пиррофиллит, СРП — серпентин, ТА — тальк, ТР — тремолит, ФЛГ — флогопит, ФОР — форстерит, ХЛ — хлорит, ЦО — цоизит, ЭН — энстатит

шается. Поэтому кривые реакций гидратации—дегидратации имеют на диаграмме $P_{H_2O}-T$ характерный вид. При малых давлениях они имеют положительный наклон, затем наклон к оси температур плавно увеличивается, и они идут почти параллельно оси P_{H_2O} . Ряд экспериментальных кривых, имеющих значение для метаморфической петрологии, приведен на рис. 97.

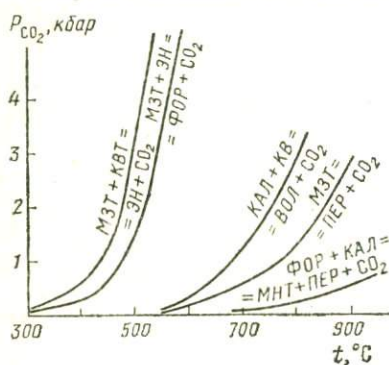
При одной температуре, меняя давление воды, можно пересечь несколько кривых дегидратации, имеющих значение границ фаций или субфаций для пород разного состава. Например, изотерма $600^{\circ}C$ пересекает предел устойчивости цоизита с кварцем, хлорита с кварцем, попадает в поле устойчивости кордиерита, затем пересекает предел стабильности парагенези-

са мусковит+кварц, далее пределы брусита, талька и мусковита. Х. Йодер, сам изучивший важные реакции гидратации—дегидратации, считал метаморфические породы закрытой системой. В такой системе давление водяного пара является функцией количества воды. Исходя из этого, он сделал вывод, «что все принятые сейчас критические ассоциации, определяющие метаморфические фации, могут образоваться при одних и тех же условиях температуры и давления» (Йодер, 1952). Тем самым фактически отрицалась вся концепция метаморфических фаций. Представления Х. Йодера — характерный пример абсолютизации экспериментальных данных. Они опровергаются многими соображениями, следующими из геологического опыта. В частности, можно было бы ожидать увеличения степени гидратированности пород с глубиной. Между тем повсеместно наблюдаются прямо противоположные закономерности.

Несоответствие экспериментальных и петрологических данных выявляется и в другом отношении. При давлениях в несколько килобар температура образования многих типичных среднетемпературных метаморфических и метасоматических минералов: талька, тремолита, мусковита, антофиллита, хлорита — оказывается слишком высокой. В то же время температура солидуса кислых магм снижается, и указанные минералы могли бы кристаллизоваться из расплавов, чего на самом деле не происходит. Имеются противоречия и в последовательности дегидратации минералов при прогрессивном метаморфизме. Гидратацию минералов в экспериментах при давлении воды, равном общему давлению, нельзя непосредственно отождествлять с природной гидратацией. Реальные схемы метаморфических фаций, лучше всего соответствующие природным данным, получаются при умеренных величинах парциального давления (фугитивности) воды. Его доля от общего давления с увеличением глубины уменьшается. Это значит, что флюид представляет собой сложную смесь газов, причем в глубинных зонах содержание воды в смеси уменьшается. Поэтому экспериментальные данные нуждаются в специальном пересчете — экстраполяции к условиям, при которых парциальное давление воды составляет только часть общего. Нужно сказать, что частично завышение температур гидратации в старых работах было связано с применением метода синтеза. Применение современных методов и критериев равновесия позволило снизить температуру ряда реакций гидратации—дегидратации.

Реакциями гидратации—дегидратации занималось большое число экспериментаторов. Среди них изучали равновесия, по которым выделяются фации и субфации в метапелитах и продуктах метаморфизма кварц-полевошпатовых пород: Е. Алтхауз, Ф. Бойд, Ф. Бэрд, Б. Вельде, Х. Винклер, Ф. Додж, Х. Дэй, В. А. Жариков, Ф. Зейферт, И. П. Иванов, Дж. Ингланд, Х. Йодер, Д. Керрик, К. Нич, А. Томпсон, Д. Уонс, Дж. Фоссет, В. И. Фонарев, М. Холдэвэй, Т. Холланд, Н. Чаттарджи,

Ж. Черноски, В. Шрейер, Б. Эванс, А. Эдгар, Х. Эйгстер и др.; в метабазитах: Е. Алтауз, Х. Винклер, Е. Гент, И. П. Иванов, Д. Керрик, Дж. Лиу, К. Нич, Р. Ньютон, Л. П. Плюснина, Дж. Франц, М. Холдэвэй, Г. Хуккенхольц, Н. Чаттарджи и др.; в продуктах метаморфизма ультраосновных пород: С. Акимото, Н. Боуэн, В. А. Пугин, Дж. Хемли, Н. И. Хитаров, Ж. Черноски, К. Ямамото; равновесия, характерные для цеолитовой фации: М. Аоки, И. П. Иванов, Дж. Кеннеди, А. Кэмпбелл, Дж. Лиу, Р. Ньютон, А. Томпсон, П. Уайли, У. Файф и др.



Второй по значению компонент метаморфизующего флюида—углекислота. Реакции с поглощением и выделением угле-

Рис. 98. Некоторые петрологически важные равновесия карбонатизации—декарбонатизации. По экспериментальным данным Р. Харкера, О. Таттла, Х. Гринвуда, В. Йоханнеса, В. Уикса, Л. Уолтера. ВОЛ — волластонит, КАЛ — кальцит, КВ — кварц, МЗТ — магнезит, МНТ — монтчеллит, ПЕР — периклаз, ФОР — форстерит, ЭН — энстатит

кислоты особенно важны для минералообразования в карбонатных породах, содержащих примеси кремнезема и глинозема, а также контактов интрузий с известняками и доломитами. В силу жидкообразного состояния флюидов давление паров (фугитивность) воды мало зависит от глубинности. По-другому ведет себя углекислота. Коэффициент ее фугитивности возрастает с глубиной, благодаря чему происходит (даже при постоянной мольной доле CO_2) последовательная карбонатизация минералов, богатых кальцием, по схеме:

богатый Са минерал + CO_2 = бедный Са минерал + кальцит.

(V—12)

С увеличением глубины происходит полное выклинивание полей устойчивости многих кальциевых и магниевых минералов за счет образования карбонатов. На этой основе Д. С. Коржинский в конце 30-х годов выделил ряд фаций глубинности: 1) ларнит-мервинитовую, 2) геленит-монтчеллитовую, 3) периклазовую, 4) волластонитовую, 5) гроссуляровую и 6) безгроссуляровую. Некоторые экспериментально изученные равновесия карбонатизации показаны на рис. 98.

Равновесия карбонатизации—декарбонатизации экспериментально изучали А. Бёттчер, Х. Винклер, Т. Гордон, Х. Гринвуд, В. А. Жариков, П. Метц, Р. Ньютон, Д. Пуган, В. Тромсдорф, К. И. Шмулович, Б. Шторре и др.

При постоянстве общего давления добавление второго компонента во флюид снижает парциальное давление (фугитив-

ность) основного компонента. Реакция протекает при более низкой температуре, чем в присутствии однокомпонентного флюида. Эта закономерность прослеживается как на реакциях карбонатизации, так и гидратации изученных в присутствии смесей воды и углекислоты (рис. 99, 100).

Некоторые минеральные равновесия, особенно в кальциевых и магниевых силикатных системах, зависят от фугитивно-

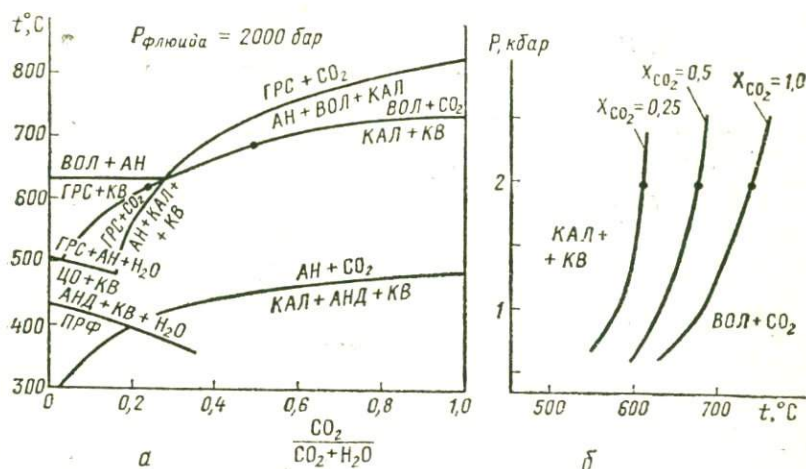


Рис. 99. Изменения температур дегидратации пирофиллита и цоизита и карбонатизации анорита, гроссуляра и волластонита в присутствии сложного флюида (смеси H_2O и CO_2). Диаграмма (а) построена в координатах температура — мольная доля углекислоты; на диаграмме (б) показано только равновесие карбонатизации волластонита в координатах T — P . Точки на обоих графиках поставлены для удобства сопоставления; АН — анорит, АНД — андалузит, ВОЛ — волластонит, ГРС — гроссуляр, КАЛ — кальцит, КВ — кварц, ПРФ — пирофиллит, ЦО — цоизит

стей как воды, так и углекислоты. Примерами могут служить реакции разложения силикатов на водный силикат и карбонат или водного силиката на кварц и карбонат. При увеличении давления кривые равновесий смещаются в область более высоких, при уменьшении — в область более низких температур.

Равновесия в присутствии флюида, состоящего из воды и углекислоты, изучали В. К. Булатов, Х. Винклер, Т. Гордон, Х. Гринвуд, В. А. Жариков, И. Куширо, Дж. Лиу, П. Метц, Н. Н. Перцев, Д. Пуган, Дж. Скиппен, Б. Тэйлор, В. Тромсдорф, Дж. Холлоуэй, К. И. Шмулович, Д. Эглер и др.

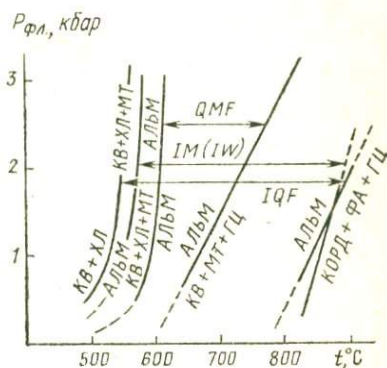
Рассмотренные равновесия имеют большое значение для понимания процессов минералообразования в доломитах, магнезитах, магнезиальных скарнах и ультраосновных породах.

Существенный момент экспериментального моделирования процессов метаморфизма — учет поведения кислорода. Оно сказывается на реакциях с участием элементов переменной валентности и на составе флюида. Большое значение как при петро-

тивности кислорода, отличное от соседних. Этот эффект определяется большими содержаниями в породах соответствующих окислов железа и в связи с этим их значительной «буферной емкостью». В одних прослоях фугитивность кислорода может определяться смесью магнетита и гематита, в соседних — кварца, фаялита и магнетита, т. е. изменяться примерно на 7 порядков.

Поля устойчивости минералов и парагенезисов минералов и тип самой реакции, определяющей границы полей в системах, содержащих железо или другие элементы переменной валентности, зависят от режима кислорода. Хорошим примером яв-

Рис. 101. Поля устойчивости алмандина (показаны стрелками) при f_{O_2} , задаваемом железо—кварц—фаялитовым (IQF), железо—магнетитовым или железо—вюститовым (IM, IW) и кварц — фаялит — магнетитовым (QFM) буферами. Экспериментальные данные Л. Хсу. АЛЬМ — алмадин, ГЦ — герцинит, КВ — кварц, КОРД — железистый кордиерит, МТ — магнетит, ФА — фаялит, ХЛ — железистый хлорит



ляется изменение области устойчивости алмандина при фугитивности кислорода, задаваемой тремя разными буферами (рис. 101). С увеличением f_{O_2} поле алмандина заметно сокращается, а в более окислительной обстановке выклинивается. Таким образом, изучение равновесий в системах, содержащих железо, необходимо вести при контролируемом режиме кислорода, хотя бы для того, чтобы удержать нужную степень его окисления в минералах.

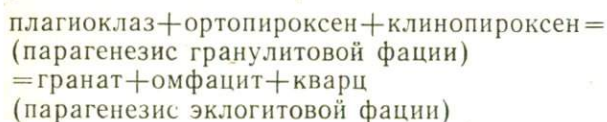
Изменение фугитивности кислорода сильно влияет на равновесие во флюиде. В равновесии с буфером гематит—магнетит флюид состоит из воды и углекислоты, а с буфером железо—вюстит мольная доля восстановленных компонентов флюида возрастает до 0,5. Это видно и из анализа газово-жидких включений в минералах метаморфических пород. Образования малой глубинности содержат включения практически нацело окисленного флюида. Содержания восстановленных газов H_2 , CO , CH_4 в них не превышает 0,001%. В минералах глубинных метаморфитов они составляют до 50 объемных процентов. Значительное изменение соотношений H_2O/H_2 и CO_2/CO существенно повлияет на T — P параметры даже тех реакций гидратации и карбонатизации, в которых окисления и восстановления в твердых фазах не происходит. С другой стороны, появляется возможность проводить эксперименты с заданной фугитив-

ностью воды и углекислоты, не равных общему давлению, изменяя режим кислорода.

Метаморфические породы сложены преимущественно минералами переменного состава. Наибольшее значение имеет изоморфизм между магнием и железом в различных «темноцветных» минералах, калия и натрия в полевых шпатах и фельдшпатоидах, натрия и кальция в плагиоклазах. Существуют и многие другие типы твердых растворов. Сосуществующие равновесные минералы обладают различным химическим сродством к изоморфным компонентам. Распределение компонентов между ними определяется температурой и давлением, при которых они образовались.

Важность переменного состава минералов, в частности поведения MgO и FeO как самостоятельных компонентов в их составе, видна из следующего примера. Долгое время в метаморфической петрологии был дискуссионным вопрос о причинах ассоциации водных и безводных минералов. Объединяя магний и железо в один компонент, многие петрологи считали, что ассоциируют водные минералы с продуктами их дегидратации: гиперстен и ортоклаз с биотитом, ставролит и андалузит с алмандином и др. Для объяснения допускалась возможность метаморфизма при недостатке воды, т. е. предполагалось инертное поведение воды при метаморфизме. В ряде работ описывались случаи «переслаивания» пород амфиболитовой и гранулитовой фаций. Этот важный вопрос нашел решение в трудах Д. С. Коржинского, показавшего, что причина лежит в различном соотношении в ассоциирующих минералах магния и железа.

Различия в соотношениях изоморфных компонентов ($Mg^{2+}-Fe^{2+}$, $Al^{3+}-Fe^{3+}$) сосуществующих минералов определяют широкую по температуре и давлению область, в которой совместно могут быть устойчивы парагенезисы гранулитовой и эклогитовой фаций. На основе экспериментальных данных устанавливается, что реакция



(V—13)

в зависимости от железистости пород происходит при давлениях от 10 до 16 кбар (при $1000^{\circ}C$), что соответствует перепаду глубин около 20 км (рис. 102). Раньше считалось, что этот переход определяет границу земной коры и мантии (порог Моховичича).

Изменения состава минералов — твердых растворов моделируются двумя типами реакций: обменными и смещенными. Если два минерала, сосуществующих в парагенезисе, обладают сходным изоморфизмом ($Fe \rightleftharpoons Mg$, $Na \rightleftharpoons K$ и т. п.), общие ком-

поненты распределяются между ними закономерно. Закон распределения зависит только от температуры и давления. Можно записать обменную реакцию между минералами:



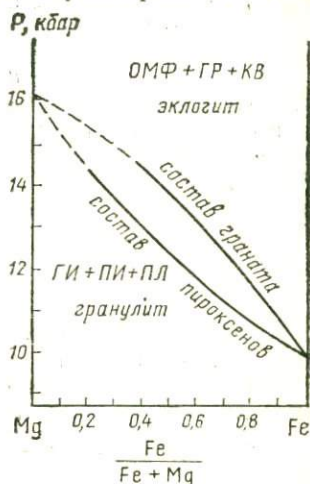
α_1 и α_2 — крайние составы (минералы) изоморфного ряда α_1 — α_2 , в котором 1 и 2 — изоморфные компоненты; β_1 и β_2 — то же для другого изоморфного ряда β_1 — β_2 .

Коэффициент распределения K_D компонентов 1 и 2 между фазами α и β , если растворы идеальны, прямо связан со свободной энергией реакции ΔG^0 :

$$K_D = - \exp \left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right). \quad (V-15)$$

Принцип соответствия состава находящихся в равновесии сосуществующих фаз («фазового соответствия») широко используется для геологической термометрии и барометрии. Особенно большое значение приобрели равновесия магнезиально-железистых силикатов: амфиболов, биотитов, пироксенов, гранатов, а также распределение щелочных металлов в полевых шпатах и фельдшпатоидах. Пока еще экспериментально изучено

Рис. 102. Схема взаимоотношений гранулитов и эклогитов в зависимости от железистости пород при 1000°C. Полуколичественная диаграмма А. А. Маракушева, основанная на данных Д. Грина, А. Рингвуда, Х. Йодера, И. Куширо, К. Ито, Дж. Кеннеди. ГИП — гиперстен, ГР — пироп-альмандинный гранат, КВ — кварц, ОМФ — омфациит, ПИ — клинопироксен, ПЛ — плагиоклаз



ограниченное число подобных равновесий. Методически оказалось легче изучать распределение Na и K между лейкократовыми минералами. Скорости обмена $Fe \rightleftharpoons Mg$ значительно ниже. Кроме того, равновесия железо-магнезиальных минералов чувствительны к величине фугитивности кислорода, что также затрудняет их изучение.

Примером экспериментально изученного распределения может служить распределение калия и натрия между щелочным полевым шпатом и нефелином (рис. 103):



С ростом температуры и давления реакция смещается вправо. Эффект смещения небольшой, что связано с кристаллохимической близостью минералов. Оба они являются каркасными алюмосиликатами.

Экспериментальные данные по магнезиально-железистым минералам пока отрывочны и неточны. Это связано с малыми скоростями реакций, неразработанностью методики контроля равновесий таких систем и прецизионного определения состава

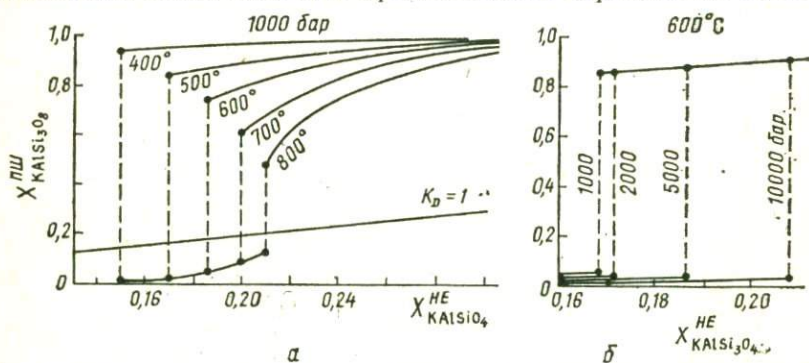


Рис. 103. Влияние температуры при 1000 бар (а) и давления при 600°C (б) на равновесное распределение калия и натрия между нефелином (HE) и упорядоченным полевым шпатом (ПШ). Экспериментальные данные В. Н. Зырянова

фаз в экспериментах. Один из разработанных методических приемов — изучение обменных равновесий каждого минерала с водным раствором, а затем составление на их основе диаграмм фазового соответствия. Типичная диаграмма равновесия минерал—водный раствор приведена на рис. 75.

Другой тип равновесий с минералами переменного состава — «смещенные». В них смещается состав одной из фаз при постоянстве остальных:

$$\alpha_1 + \gamma = \alpha_2 + \beta \quad (V-17)$$

или

$$\alpha_1 + \beta + \gamma = \alpha_2. \quad (V-18)$$

С их помощью рассчитываются тангенсы углов наклона линий постоянного состава на качественных и полуколичественных диаграммах. Константы смещенных равновесий зависят, в отличие от обменных, от фазового (минерального) состава всей системы. Смещение состава одной и той же фазы в двух приведенных реакциях, очевидно, приводит к разной зависимости от температуры и давления. Примером экспериментально изученных смещенных равновесий, имеющих большое петрологическое значение для оценки температуры и режима углекислоты в доломитовых мраморах, являются изменение состава магнезиальных кальцитов в равновесии с доломитом и периклазом. Линии

постоянной магнезиальности кальцита, ассоциирующего с доломитом, параллельны оси P_{CO_2} :

$$\begin{aligned} (1 - 2x - 2y) Ca_{1-x}Mg_x(CO_3) + y CaMg(CO_3)_2 = \\ \text{менее магнезиальный кальцит} \qquad \qquad \qquad \text{доломит} \\ = (1 - 2x) Ca_{1-x-y}Mg_{x+y}CO_3. \end{aligned} \quad (V-19)$$

более магнезиальный кальцит

В то же время состав кальцита в равновесии с периклазом зависит от давления углекислоты:

$$\begin{aligned} (1 - x - y) Ca_{1-x}Mg_xCO_3 + y MgO + y CO_2 = \\ \text{менее магнезиальный кальцит} \qquad \qquad \qquad \text{периклаз} \\ = (1 - x) Ca_{1-x-y}Mg_{x+y}CO_3. \end{aligned} \quad (V-20)$$

более магнезиальный кальцит

На характер распределения компонентов между минералами влияет их структура. Увеличение степени триклинности полевых шпатов приводит к возрастанию химического сродства их структуры к натрию относительно калия. Соответственно изменяется характер распределения калия и натрия в равновесиях полевых шпатов с другими минералами.

Равновесиями минералов переменного состава экспериментально занимались С. Акимото, Л. Я. Аранович, А. Бёттчер, Ф. Бойд, С. Болен, Ж. Виар, Б. Вуд, Ю. Голдсмит, Д. Грин, В. Н. Зырянов, Т. Ияма, А. Р. Котельников, Г. Я. Корольков, Д. Линдсли, П. Орвиль, Х. О. Нейл, Д. Смит, Х. Сек, В. И. Фонарев, Б. Хансен, Т. Холдуэй, Е. Хеллнер, Н. Ф. Челищев и др.

Индикатором температуры образования может служить распределение не только пороодообразующих, но и редких элементов, а также изотопов, для которых в последние годы также выполнен ряд экспериментальных работ. Коэффициенты распределения изотопов между минералами α и β зависят от температуры:

$$\Delta_{\alpha-\beta} = 1000 \ln K_D = \delta_{\alpha} - \delta_{\beta} = B + 10^6 A/T^2, \quad (V-21)$$

δ — отклонения от стандарта. Например, для изотопов O^{18} и O^{16}

$$\delta = \frac{[(O^{18}/O^{16})_{\text{обр}} - (O^{18}/O^{16})_{\text{станд}}] 10^3}{(O^{18}/O^{16})_{\text{станд}}}. \quad (V-22)$$

Коэффициенты A и B различны для каждой пары минералов. Для некоторых пар коэффициенты найдены экспериментально. Экспериментальные работы по распределению изотопов пока немногочисленны и касаются изотопов кислорода, водорода и серы. Зависимости коэффициентов распределения изотопов кислорода для некоторых минеральных пар показаны на рис. 104. Из экспериментаторов, занимавшихся этими вопросами, можно назвать Т. Андерсона, Р. Бекинсейла, Ю. Голдсмита,

Р. Грэхэма, Р. Клейтона, Ю. Мацухису, А. Мэтьюза, Н. Сакая, С. Шепарда, М. Цуцуми, Р. Юнда.

Возможен и реализуется иной путь изучения условий минеральных равновесий: определения термодинамических констант минералов и последующих термодинамических расчетов. Для таких равновесий, как полиморфные переходы между силикатами глинозема, характеризующимися низкими скоростями установления равновесий и высокими энергиями активации, метод термодинамических расчетов считается предпочтительным и более точным. В других случаях прецизионное изучение условий равновесий, наоборот, позволяет уточнить термодинамические характеристики отдельных минералов. Отклонения

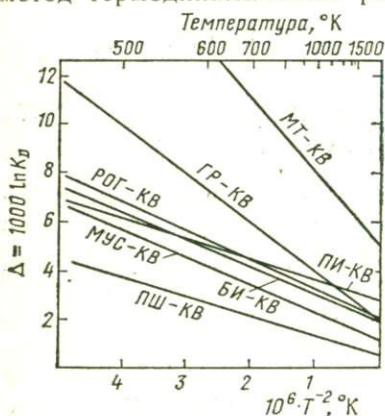


Рис. 104. Зависимость коэффициентов распределения изотопа кислорода O^{18} от температуры для равновесий ряда минералов с кварцем (Перчук, 1976). БИ — биотит, ГР — гранат, КВ — кварц, МТ — магнетит, МУС — мусковит, ПИ — моноклинный пироксен, ПШ — щелочной полевой шпат, РОГ — роговая обманка

функций смешения твердых растворов от аддитивных соотношений в большинстве случаев лежат в пределах точности термодинамических методов. Эти данные пока удается получить исключительно путем экспериментального изучения обменных равновесий. Из функций смешения рассчитываются коэффициенты активности минералов, без которых невозможен расчет реакций с участием минералов переменного состава. Методы экспериментального изучения равновесий и термодинамический взаимно дополняют друг друга. Пока в экспериментальной петрологии функционирует очень небольшое количество термодинамических лабораторий. Регулярно публикуют новые термодинамические константы минералов О. Клеппа, И. А. Киселева, А. Навроцки, Н. Д. Топор. Большую работу проводит Национальный центр геологической службы США (Д. Вальдбаум, Р. Роби, Д. Хааз, Б. Хемингуэй) по систематизации и взаимной увязке термодинамических свойств минералов.

Экспериментальные данные о физических параметрах минеральных равновесий, закономерностях распределения в сосуществующих минералах породообразующих и редких элементов, а также изотопов используются в петрологических работах для восстановления условий метаморфизма конкретных регионов. Без такой количественной характеристики работы по метаморфизму в настоящее время уже немислимы. Существует ряд обобщений — петрогенетических сеток, авторы которых в

той или иной мере прямо или с поправками используют экспериментальные данные. В метаморфических толщах на ограниченных расстояниях переслаиваются породы различного состава. Очевидно, они изофациальны, т. е. сформировались в одних условиях температуры, давления и режима вполне подвижных компонентов (f_{H_2O} , f_{CO_2} , в большинстве случаев f_{O_2} и некоторых других). Разнообразие состава предоставляет широкие возможности использования различных геотермометров и геобарометров, экспериментально изученных граничных равновесий, определяющих пределы устойчивости отдельных минералов и их парагенезисов. Помимо температуры и давления появляется возможность реставрировать состав и состояние флюида при метаморфизме. Определив в метаморфической толще температуру и давление по одному или нескольким независимым геотермометрам и геобарометрам, можно использовать моновариантные ассоциации для определения фугитивности кислорода (магнетит с гематитом, магнетит с кварцем и фаялитом и др.), углекислоты (воластонит с кварцем и кальцитом, гроссуляр с анортитом, кальцитом, кварцем и др.) и воды (мусковит с калиевым полевым шпатом, кварцем и одним из силикатов глинозема и др.). Если кроме температуры определена фугитивность кислорода, то по наличию в породах графита можно определить фугитивность углекислоты. Зная фугитивность углекислоты и имея ассоциацию диоксида, тремолита с кварцем и кальцитом, определяется фугитивность воды.

Приведенные рассуждения элементарны и могут создать впечатление простоты подобной работы. На самом деле это требует углубленных петрологических исследований, необходимых экспериментальных и термохимических данных и достаточно сложной теоретической работы с большим количеством расчетов, выполняемых, как правило, на ЭВМ.

Экспериментальные исследования в области метаморфической петрологии уже сейчас дают качественно новую информацию. Вместе с тем у ряда исследователей, занимающихся метаморфизмом, остается скептицизм по отношению к результатам экспериментов. И он в какой-то мере обоснован.

Это прежде всего касается недостаточной изученности сложных многокомпонентных систем. Равновесия, которые выдвигались в качестве опорных границ метаморфических фаций и субфаций, оказываются в силу переменности состава минералов «растянутыми» по температуре и давлению. Породы, относимые к соседним фациям, переслаиваются в разрезах. Особенно сложные вопросы возникают при изучении метабазитов. В некоторых из них устанавливаются, например, ассоциации трех, а иногда и четырех амфиболов. Это ставит вопросы существования разрывов смесимости в изоморфных рядах данной кристаллохимической очень сложной группы минералов.

Один из сложных и нерешенных вопросов — это соотношение давления на твердые фазы (P_s) и давления флюида (P_f)

при метаморфизме. Эффекту неравного давления на твердую и жидкую фазы в ряде случаев придается большое значение. Он привлекался, в частности, Д. С. Коржинским и А. А. Маракушевым для объяснения несоответствия природных соотношений оталькования и серпентинизации гипербазитов экспериментальным данным, полученным в условиях $P_s = P_f l$.

Интересные экспериментальные задачи возникают в связи с определением флюидного режима. Для этого метода нет параллельного независимого способа, с которым можно было бы сопоставлять полученные результаты. Не помогает и анализ газово-жидких включений в минералах метаморфических пород. Он может дать валовое соотношение главных компонентов (С, О, Н), но не позволяет оценить равновесия форм различных газов (CO_2 , СО, H_2O , H_2 , CH_4 и др.). Здесь возможен путь изучения состояния газов в процессе опытов через сапфировые окна или исследования электропроводности. Однако методика таких исследований разработана пока до температур не более $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Вероятно, одна из возможностей — использование эффекта резкого снижения скоростей реакций при разбавлении. После выдерживания смеси газов при заданных температуре и давлении до состояния равновесия следует произвести резкий сброс и разбавление смеси инертным газом. Разбавленную смесь можно анализировать на газовом хроматографе. Современное состояние техники экспериментов позволяет постановку таких опытов.

Интересную и практически неразработанную проблему составляет геохимия метаморфизма. Она имеет несколько аспектов. Опыт изучения метаморфических толщ приводит к представлениям о существовании рядов метаморфических фаций (метаморфических формаций) натрового и калиевого профилей. Изучение смещений различных равновесий под влиянием таких флюидов позволило бы разрешить разногласия по поводу генезиса фаций глаукофановых сланцев и эклогитов. Другая важная задача — изучение распределения главных и примесных компонентов между метаморфическим флюидом и горной породой. Трудно предсказать петрологические последствия таких экспериментальных исследований. Возможными областями приложения их результатов является поставленная в последние годы проблема источников рудного вещества, а также одна из старейших проблем восстановления первичного характера метаморфических пород.

Метасоматизм

Яркие проявления метасоматитов возникают при взаимодействии резко контрастных пород или пород с агрессивным раствором. История изучения этого чрезвычайно сложного и парадоксального процесса необычна и резко отличается от истории магматизма и метаморфизма. Долгое время у метасома-

тических процессов вообще не было никакой модели, если не считать представлений о привносе и выносе вещества. Д. С. Коржинский в работах 40—50-х годов разработал строгую физико-химическую модель метасоматизма. Эта теория стала передовой в петрологии. Она стимулировала развитие идей, касающихся магматических, метаморфических процессов и теории рудообразования, которые заимствовали из нее физико-химический подход и многие методические приемы.

Первую экспериментальную работу по метасоматизму назвать трудно, так как уже работы середины XIX в. (Сенармон, Добрэ, Девиль) использовали воздействие пара на стекла или другие твердые вещества. Самые первые опыты, специально моделирующие метасоматические процессы, провели Ф. В. Сыромятников по серпентинизации и оталькованию гипербазитов и П. Эскола с сотрудниками, которым удалось осуществить албитизацию кальциевого плагиоклаза под воздействием растворов Na_2CO_3 . Обе работы были опубликованы в 1935 г.

Стройная теория метасоматической зональности вызвала к жизни эксперименты, моделирующие ее образование. Это необходимый этап ее становления, проверка ее главных положений. По-видимому, впервые лабораторное воспроизведение метасоматической зональности осуществлено Я. И. Ольшанским и С. А. Брусиловским в работе, опубликованной в 1958 г. Их опыты проводились при комнатных условиях и моделировали инфильтрационную колонку, возникшую под действием медленно просачивающихся растворов H_2CO_3 или HNO_3 через смесь хромата калия с измельченным кварцем. В этих опытах была подтверждена такая важная и неожиданная для большинства геологов особенность метасоматической зональности, как образование резких границ между образующимися зонами. Моделирующие эксперименты при комнатной температуре и атмосферном давлении проводились и позже. Ими занимались Ю. В. Казин, Г. А. Поспелов с сотрудниками, Г. А. Рожнова, Е. П. Судовикова, Е. Б. Трейвус и др.

Воспроизведение инфильтрационной зональности в гидротермальных условиях было осуществлено И. П. Ивановым (1962 г.) в горизонтальном проточном экзоклаве при температурах 350—600°C и давлениях от 500 до 2000 бар. Моделировался щелочной метасоматоз слюдяных и куммингтонитовых сланцев. Было моделировано и отложение урановых руд, которые образовывали четкую зону колонки, на фронте родуситизации исходного куммингтонитового сланца. Эти опыты остаются пока единственным экспериментальным исследованием инфильтрационного метасоматоза при повышенных температурах и давлениях.

Технически значительно проще моделирование диффузионного метасоматоза. Биметасоматическое взаимодействие осуществляют в открытых пробирках, набивая в них порошки сначала одной, а затем другой реагирующей среды. Например, для

моделирования образования скарнов половину пробирки набивают силикатной или алюмосиликатной породой (минералом), а вторую — карбонатной. Для моделирования диффузионного метасоматоза типа окологрещинного (на границе порода—раствор) широко используется следующая методика. Исходная по-

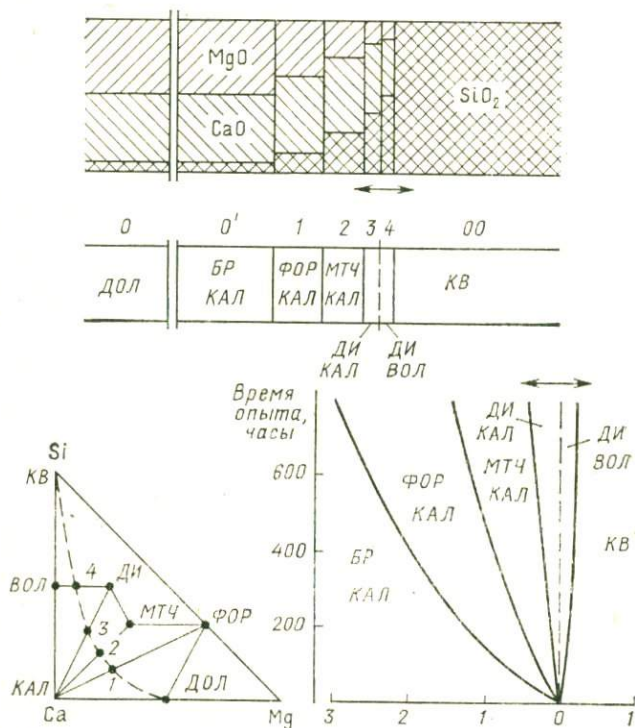


Рис. 105. Строение, баланс вещества, диаграмма состав—парагенезис и изменение мощностей при увеличении продолжительности опытов биметасоматической колонки, образующейся на контакте кварца и доломита (Зарайский и др., 1974).

БР — брусит, ВОЛ — волластонит, ДИ — диопсид, ДОЛ — доломит, КАЛ — кальцит, КВ — кварц, МТЧ — монтичеллит, ФОР — форстерит

рода в виде порошка набивается в небольшие пробирки, открытые с одного конца. Раствор, заливаемый в автоклав, реагирует с породой посредством диффузии компонентов раствора в пробирку, а компонентов породы во встречном направлении.

В результате многочисленных опытов, проведенных большей частью в Институте экспериментальной минералогии, в широком интервале физико-химических условий были воспроизведены диффузионные колонки большинства главных типов метасоматитов: магнезиальных и известковых скарнов, кварц-полевошпатовых метасоматитов, грейзенов, вторичных кварцитов, березитов, кварц-серпичитовых метасоматитов, аргиллизитов, кальциевых метасоматитов в гипербазитах, натровых и ка-

лиевых высокотемпературных метасоматитов в гранитах, натровых метасоматитов по слюдяным и куммингтонитовым сланцам. Эти опыты подтвердили и экспериментально обосновали все главные положения теории метасоматической зональности.

Биметасоматоз — процесс взаимодействия и взаимного реакционно-метасоматического замещения двух твердых химически неравновесных сред при участии гидротермальных растворов. Он осуществляется в зоне встречной диффузии компонентов, слагающих исходные химически неравновесные твердые среды, и обусловлен изменениями активностей диффундирующих компонентов.

Простая экспериментальная биметасоматическая колонка, образованная на контакте доломита и кварца, показана на рис. 105. Реакционное метасоматическое замеще-

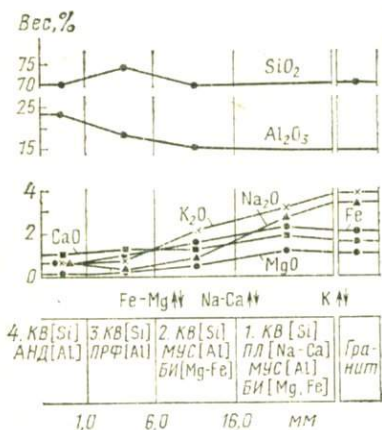


Рис. 106. Строение и баланс вещества в метасоматической колонке кислотного выщелачивания, моделирующей образование вторичных кварцитов (Зарайский, 1979). АНД — андалузит, БИ — биотит, КВ — кварц, МУС — мусковит, ПЛ — плагиоклаз, ПРФ — пирофиллит, Fe — сумма FeO и Fe₂O₃

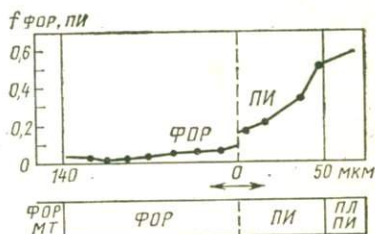


Рис. 107. Изменение железистости форстерита и пироксена в биметасоматических зонах на контакте доломита и гранодиорита (Зарайский, 1979). МТ — магнетит, ПИ — моноклиновый пироксен, ПЛ — плагиоклаз, ФОР — форстерит

ние твердой среды при взаимодействии с неравновесным раствором вызывает образование диффузионных колонок кислотного выщелачивания, кальциевых, натровых и калиевых метасоматитов. Типичная колонка кислотного выщелачивания, моделирующая образование вторичных кварцитов, изображена на рис. 106. Особенности экспериментально полученных метасоматических колонок удивительно точно соответствуют природным. Изменение состава растворов, температуры, фугитивности углекислоты приводят к характерным изменениям метасоматической зональности и парагенетических ассоциаций минералов, отвечающих фациям соответствующих метасоматитов. Особенно хорошие результаты получены в отношении моделирования образования фаций скэрнов различной железистости, щелочности и т. д.

Парагенезисы минералов в зонах экспериментальных колонок характеризуются признаками химического равновесия или приближаются к нему. Об этом свидетельствуют резкие и отчетливые границы между зонами, одинаковый минеральный состав в передней и тыловой частях каждой зоны. Зависимость между числом компонентов и минеральных фаз однозначна и определяется правилом фаз. Состав зон не зависит от продолжительности опытов. Изменения составов минералов — твердых растворов происходят закономерно внутри каждой зоны метасоматической колонки. В этом отношении особенно показательны фотографии распределения элементов в обратнорассеянных электронах, полученные на микрозонде. Область перехода к соседней зоне не превышает нескольких микрометров. Сделанные на зонде анализы минералов показывают четкие закономерности, предсказанные теорией метасоматической зональности (рис. 107). Все это показывает правильность принципа локального равновесия, одного из главных, положенных в основу теории. В тех случаях, когда в колонках наблюдаются отклонения от равновесных отношений, отчетливо видна связь этих явлений с кинетическими причинами (незамещенные реликты в центре зерен и т. п.).

Устанавливается ступенчато-последовательный характер смены минеральных парагенезисов по колонке: в каждой следующей зоне более интенсивного метасоматоза число минеральных фаз сокращается на единицу, остальные минералы соседних зон общие. Оставшиеся от предыдущей зоны минералы могут испытывать некоторые преобразования: изменить свой состав, количественные соотношения. Реже наблюдаются случаи проявления дополнительной зональности, когда число фаз остается прежним, но меняется качественный минеральный состав зоны. Последний случай особенно характерен для биметасоматических колонок.

Число фаз в зонах метасоматических колонок меньше, чем число компонентов, слагающих их. Это подтверждает принцип дифференциальной подвижности компонентов: часть из них ведут себя инертно, определяя число фаз и количественные отношения между ними. Другие компоненты обнаруживают вполне подвижное поведение. Показательно, что введение в состав воздействующего раствора железа, углекислоты и др. не увеличивает числа минералов, но изменяет их состав или тип парагенезиса. Так, при изучении биметасоматического взаимодействия извести, кальцита, доломита с кварцем и другими силикатными или алюмосиликатными средами введение углекислоты приводило к исчезновению портландита, пектолита, спуррита, монтичеллита, образующихся при чисто водном составе флюида. Все эти особенности колонок не могут быть случайными, так как закономерно воспроизводятся при повторении экспериментов. Все зоны экспериментальных метасоматических колонок формируются одновременно. Как только строение ко-

лонки становится микроскопически различным (при мощности в доли миллиметров), видна зародышевая индивидуализация всех реакционных зон. По мере увеличения продолжительности опытов зоны четко обособляются и в дальнейшем пропорционально разрастаются.

Эксперименты по моделированию метасоматической зональности проводятся в условиях постоянного давления, т. е. в изобарно-изотермической системе. Многие природные метасоматиты формируются при сохранении объема (в изохоро-изотермической системе). Непостоянство объема в экспериментах обнаруживается в выпирании колонок из ампул, вздутии ампул в месте контакта двух взаимодействующих пород.

Благодаря экспериментальному воспроизведению метасоматической зональности стала возможной оценка скорости разрастания метасоматических тел. Мощности зон, полученные в однотипных опытах разной продолжительности (см., например, рис. 106), удовлетворительно аппроксимируются простой диффузионной зависимостью: $x = K\sqrt{\tau}$ (см. рис. 100) или $x^2 = 2\omega\tau$ (см. рис. 109), где τ — время опытов. Скорость продвижения границ зон ω оказалась значительно меньшей, чем скорость диффузии в свободном объеме раствора, но значительной в геологическом масштабе времени. Колонка мощностью в 1 м может образоваться за время 10^5 лет, если принять нижний предел оценки скорости диффузии. Ранее оценки времени образования метасоматитов, а следовательно, времени формирования месторождений вообще не могли быть сделаны. Методы определения абсолютного возраста имеют точность, превышающую указанные величины, другие возможности оценки отсутствуют. По-видимому, время в десятки тысяч лет является реальной оценкой продолжительности формирования обычных биметасоматических образований.

Очевидно, что для получения количественных динамических характеристик метасоматоза моделирующий эксперимент — единственно возможный источник информации. Однако не менее ценны и другие сведения. Эксперименты по изучению процессов кислотного выщелачивания гранитов показали, что при различных физико-химических условиях формируются метасоматические колонки, характерные для разных типов процессов. При возрастании температуры и прочих равных условиях последовательно образуются колонки аргиллизитов, березитов, кварц-серицитовых и кварц-полевошпатовых метасоматитов. При постоянной температуре и увеличении отношения S_{K^+}/S_{H^+} происходит смена аргиллизитовых колонок березитовыми, затем березитовыми с калиевым полевым шпатом (гумбенитовыми) и, наконец, кварц-калишпатовыми. Подобные исследования позволяют выявить оптимальные условия формирования определенного типа метасоматической зональности и пределы физико-химических параметров, в которых он обра-

зуется. Особенно подробно были изучены условия формирования колонок, характерные для березитов (рис. 108).

Катионный состав (например, щелочность, железистость) воздействующего раствора существенно влияет на тип и особенности метасоматической зональности. В отношении же ани-

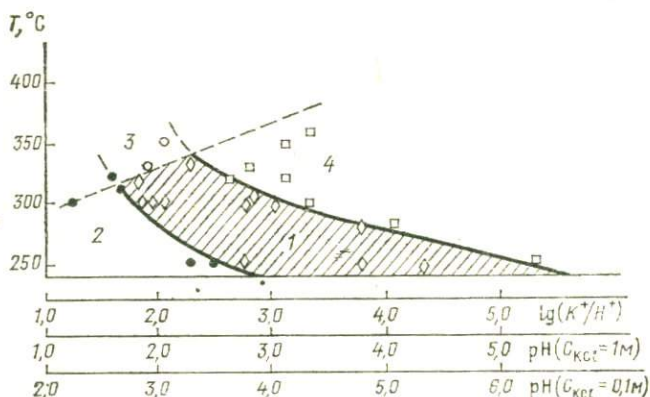


Рис. 108. Границы условий синтеза колонки березитов в зависимости от температуры и химизма воздействующего раствора: 1—4 — области синтеза колонок березитов (1), аргиллизитов (2), кварц-серцитовых (3) и кварц-полишпатовых (4) метасоматитов

онной составляющей растворов наблюдается конвергентность: сходные по строению реакционные колонки образуются в различных растворах, например NaCl , NaF , Na_2CO_3 . Анионный состав раствора влияет на второстепенные особенности их строения, например на мощности отдельных зон или частей колонки. Можно ожидать, что эти особенности позволяют в дальнейшем реставрировать характер воздействующих растворов в природных колонках. В этих особенностях заложена очень важная информация, поскольку именно с анионной составляющей связаны формы переноса рудных компонентов. На природных метасоматитах давно замечено, что с одним и тем же типом окорудного изменения связано разное гидротермальное оруднение. Березиты, например, сопровождают в разных районах золото-пиритовые, полиметаллические и урановые руды. В данном случае экспериментальные исследования стимулируют новый подход к изучению метасоматитов и их рудоносности.

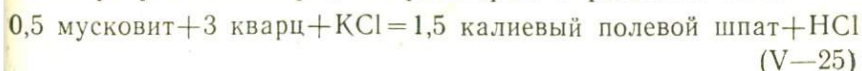
Другие неочевидные особенности были вскрыты при анализе миграционной способности порообразующих компонентов. Оказалось, что она зависит, кроме явных факторов, от кислотности воздействующего раствора, валовой концентрации, фугитивности углекислоты и др., что приводит к обычно наблюдаемой асимметричности строения биметасоматических колонок.

Наиболее полно и систематически метасоматическая зо-

нальность изучается в работах Г. П. Зарайского с различными соавторами: В. А. Жариковым, В. Н. Зыряновым, Ф. М. Стояновской, Ю. Б. Шаповаловым. Кроме перечисленных исследователей моделированием метасоматической зональности занимались В. С. Балицкий, В. И. Ваганов, Р. Видаль, Х. Винклер, В. Габис, Е. Н. Граменицкий, И. П. Иванов, Ж. Идельфонс, В. Йоханнес, Ю. В. Казыцын, Ф. В. Сыромятников, В. Шаратов и др.

В ряде работ были сделаны попытки изучения взаимодействия мраморов с расплавами гранитов и базальтов. В контактовой области описано образование волластонита, ларнита, мервинита, диопсида, геленита. Другое направление в экспериментальном исследовании метасоматизма связано с изучением отдельных реакций замещения. Среди таких реакций можно выделить те, которые имеют вполне реальный смысл и происходят на границах зон метасоматической колонки, а также «границные», определяющие пределы устойчивости характерных минеральных парагенезисов определенных типов метасоматитов или метасоматических фаций. К изучению метасоматических реакций возможен достаточно строгий подход с применением тех методов и критериев равновесия, которые разработаны на примере изучения твердофазных реакций, реакций гидратации и карбонатизации. Сложность заключается в том, что в метасоматических реакциях происходит поглощение или выделение различных компонентов. Для количественной оценки роли последних нужны буферные смеси, поддерживающие активность этих компонентов для данных температуры и давления на определенном уровне. Другими словами, это исследования в системах с вполне подвижными компонентами.

Исследование реакций замещения — более раннее направление в изучении метасоматоза. К нему относятся те работы, о которых говорилось в начале данной главы. Однако их задачей были либо синтез минералов, либо они были узко моделирующими, т. е. ставились с целью показать, что «так может быть в природе». Наиболее широко и систематично подобные исследования образования минералов известковых скарнов были проведены в работах Д. В. Калинина. В них были выявлены некоторые важные особенности кинетики и динамики метасоматических реакций. Начало количественного подхода к метасоматическим реакциям было положено работами Дж. Хемли, К. Бернэма и И. П. Иванова с соавторами. В них исследовались равновесия в калиевой алюмосиликатной системе в присутствии хлоридных растворов. В реакциях типа:



поглощается столько же KCl , сколько образуется HCl . Поэтому увеличение концентрации KCl и понижение HCl (или наоборот) приводят к одинаковому смещению равновесия. Результаты изучения системы представлены на рис. 109. Равновесия определяют пределы температуры и отношения K^+/H^+ для важнейших типов метасоматитов кислотного выщелачивания: аргиллизитов, вторичных кварцитов, грейзенов и кварц-полевошпатовых метасоматитов.

В разделе, посвященном процессам метаморфизма, относительно подробно рассматривалась необходимость и важная

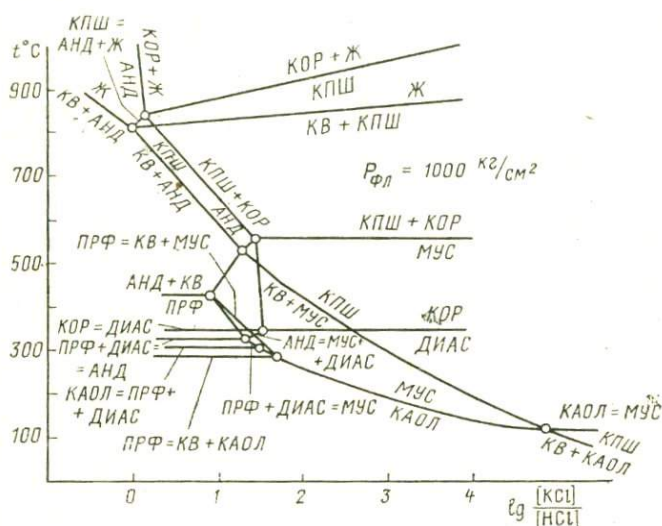


Рис. 109. Граничные условия формирования типичных минеральных ассоциаций различных метасоматитов

роль существенно водных флюидов в процессах минералообразования. Сказанное особенно важно для процессов метасоматоза и рудообразования. Можно добавить, что диффузия в твердом состоянии без участия растворов, которой придавалось большое значение в некоторых работах вплоть до 50-х годов, может иметь лишь ничтожные последствия. По экспериментальным данным, при температурах ниже $600\text{--}700^\circ C$ она ограничивается расстояниями, измеряемыми сантиметрами за отрезки времени в десятки миллионов лет.

Флюиды в подавляющем большинстве эндогенных процессов находятся в надкритическом состоянии. Экспериментально установлено, что оно ближе к жидкому, чем к газообразному. Плотности, диэлектрическая проницаемость, растворимость различных компонентов и их константы диссоциации указывают на жидкообразный характер растворов. Поэтому ошибочно делить послемагматические процессы на пневматолитовые и

гидротермальные. В настоящее время термин «гидротермальный» используется в широком смысле.

Для петрологов и специалистов по рудным месторождениям в настоящее время ясно, что связь метасоматитов как околорудноизмененных пород и рудообразования осуществляется через общий флюид, его эволюцию и взаимодействие с вмещающими породами. Особенности такого флюида определяют характер метасоматических изменений и, с другой стороны, формы переноса и причины осаждения рудных компонентов. Связь эта не всегда простая. Имеются сходные руды, сопровождающиеся неодинаковыми метасоматическими изменениями, и резко различное оруденение, связанное с одним типом метасоматитов. Кроме того, далеко не всегда метасоматоз и отложение руд синхронны. Обычно наблюдается некоторое запаздывание рудоотложения. Воссоздание состава и внутренних равновесных отношений во флюиде, сосуществующем с определенным парагенезисом рудных и нерудных минералов, — одна из актуальных проблем. Для конкретных частных систем и парагенезисов минералов построение модели флюида проводилось на основе экспериментальных исследований, базирующихся на них термодинамических расчетов, анализа газово-жидких включений в минералах. В. А. Жариков выдвинул программу иного, более общего подхода к решению проблемы, назвав его разработкой обобщенной физико-химической модели гипотетического флюида. В качестве упрощенной модели была предложена система $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{хлорид} + \text{силикат} + \text{сульфид} + (\text{водород или углеводород})$. Фундамент такой модели должен базироваться на следующем: 1) на главных принципиальных особенностях флюидного режима, установленных путем анализа природных закономерностей (например, различия флюидов крупных структур земной коры, магматической и послемагматической стадий, закономерном изменении кислотности магматогенных флюидов); 2) на детальном изучении системы в диапазоне температур и давлений земной коры и верхней мантии.

Важные экспериментальные и теоретические исследования свойств гидротермальных растворов, проведенные в последние годы, позволяют достаточно уверенно предполагать, что зависимость изменения свойств различных компонентов от температуры и давления определяется главным образом изменением свойств растворителя и характера его взаимодействия с растворенными компонентами. Поэтому изучение физико-химических свойств модельного флюида имеет первостепенное значение для понимания и прогноза поведения различных компонентов в гидротермальных растворах. Построение общей диаграммы состояния и тенденций эволюции флюида модельной системы в дальнейшем даст возможность построения частных моделей для конкретных объектов и задач путем целенаправленных дополнительных экспериментов.

Обобщенный подход, направленный на фундаментальное решение проблемы, чрезвычайно трудоемок, и главная тяжесть в его разработке ложится на экспериментальные исследования. Из составных частей системы лучше всего изучена вода, для других имеются более ограниченные данные. Более сложные (двух-, трехкомпонентные) части и система в целом еще очень мало изучены. Известны принципиальные зависимости газовых равновесий от физических параметров: увеличение температуры вызывает разложение сложных газовых молекул CH_4 , H_2O , CO_2 на более простые H_2 , CO , O_2 , а давление действует в противоположном направлении. Однако если зависимость от температуры может быть рассчитана, то прогноз в область высоких давлений без экспериментальных данных мало надежен. Между тем петрологический опыт показывает, что главнейшие особенности флюидного режима земной коры связаны с эволюцией газовых равновесий во флюидах подкорового происхождения.

Совершенно новая проблема, практически не затронутая исследованиями физико-химиков, — изучение свойств поровых растворов и их миграции через массы горных пород. Она выдвинута всем ходом геологических исследований и прежде всего касается метасоматических процессов. Экспериментальные данные показывают, что поровые растворы в горных породах находятся в особых физико-химических условиях и обладают иными физико-химическими свойствами, чем растворы в свободном объеме жидкости. Коэффициенты диффузии, например, свинца через разные водонасыщенные горные породы при 25°C лежат в пределах $n10^{-6} \div n10^{-9}$ $\text{см}^2/\text{с}$, а в свободном объеме раствора имеют величину $0,9 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Еще заметнее различия для высоких параметров. Коэффициенты диффузии Na и K в водонасыщенных мраморах различной пористости равны $n10^{-6} \div n10^{-7}$, а в жидкости — порядка $n10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{с}$.

Одно из следствий особого состояния и свойств растворов в тонкопористых средах — кислотно-основной фильтрационный эффект, т. е. дифференцированное перемещение различных растворенных компонентов и растворителя. Систематические эксперименты В. А. Жарикова, Ю. В. Алехина, Л. Н. Овчинникова и др. подтвердили различную фильтруемость компонентов через горные породы. В передовой части фронта фильтрации идут анионы. Их отрицательный заряд компенсируется сопряженной миграцией иона водорода. Первые порции просачивающихся растворов приобретают кислотный характер. Фильтрационный эффект наряду с понижением температуры — причина возрастания кислотности растворов и процессов выщелачивания (опережающей волны кислотности), являющихся одной из главных общих закономерностей всякого послемагматического процесса. Задержка катионов в фильтре (горной породе) объясняет следующий за кислотным выщелачиванием перелом в минералообразовании — процессы сопряженного осаждения. Экспериментально устанавливается значительное концентрирова-

ние ионов в поровых растворах: в десятки и сотни раз, что представляет интерес для генезиса многих гидротермальных руд. Фильтрационный эффект проявляется исключительно в тонкопористых средах. В качестве его главной причины выдвигаются электрокинетические явления. Наблюдается замедление скорости фильтрации во времени при постоянном гидродинамическом напоре.

В сделанном беглом обзоре достижений экспериментальных исследований метасоматизма видна незавершенность каждого из разделов. Много работы предстоит в систематическом изучении даже основных типов метасоматической зональности. Только начаты исследования метасоматических реакций. Это касается как реакций, происходящих на границах зон метасоматических колонок, так и тех, которые определяют пределы условий устойчивости характерных парагенезисов метасоматических пород. В отношении свойств флюида в тонкопористых средах и особенно изучения модельного флюида по существу только намечена программа работ. Есть еще ряд вопросов, может быть, более частных, которые поставлены перед экспериментом петрологией, но неясна даже возможность технического оснащения опытов. Важным представляется осуществление экспериментов в динамически изолированной, изохорной системе, реализация и измерение возникающего при этом кристаллизационного давления минералов. Такие эксперименты могли бы стимулировать новый качественный скачок в развитии теории метасоматоза. Почти не затронут экспериментальными работами инфильтрационный метасоматоз. Экспериментаторы столкнулись с трудностями просачивания флюидов через монолитные породы. Даже нереально большие градиенты давления не позволяют получить ощутимого результата. В то же время в отдельных опытах было показано, что инфильтрационный метасоматоз происходит даже при давлениях, характерных для верхней мантии, путем перекристаллизации, т. е. практически одновременного растворения и отложения. В опытах Б. Майсена и др. были получены скорости такого процесса, значительные для геологических отрезков времени.

Рудообразование

Рудные минералы— это преимущественно сульфиды и окислы металлов. При экспериментальных исследованиях процессов рудообразования изучают в основном включающие их системы. Равновесия рудных минералов существенным образом зависят от температуры, давления и фугитивности кислорода и серы. В отличие от породообразующих систем почти не имеют значения реакции гидратации и карбонатизации. В связи с переносом и отложением рудных минералов гидротермальными растворами особую роль приобретает изучение равновесий мине-

рал — водный раствор и равновесий различных форм компонентов внутри гомогенного раствора.

Формально экспериментальные исследования рудообразования не являются предметом петрологии, а относятся к учению о рудных месторождениях. Это довольно специфическая область экспериментальных исследований, и мы уделим рассмотрению ее проблем значительно меньше места, чем собственно петрологическим вопросам. Вместе с тем главная прикладная цель петрологии — прогноз и оценка месторождений полезных ископаемых. При рассмотрении проблем магматизма, метаморфизма и метасоматоза ставился вопрос об источниках рудного вещества. Как указывалось выше, из проблем магматизма вытекают вопросы генезиса послемагматического рудоносного флюида. Особенно много точек соприкосновения имеют проблемы рудообразования с метасоматизмом. Таким образом, границы петрологической и рудной тематики в ряде случаев оказываются довольно расплывчатыми. Кроме того, последнее время большой интерес вызывают системы, в которых в равновесии находятся порообразующие силикаты с сульфидами и окислами. Примером могут служить процессы сульфуризации горных пород и магматических расплавов в связи с генезисом сульфидных медно-никелевых руд норильского типа.

Из направлений экспериментального изучения рудообразования наиболее значительными по объему выполненных работ и исторически более ранними являются исследования в «сухих» системах под давлением паров серы. Диаграммы состояния важнейших сульфидных и сульфидно-окисных систем были получены в работах Г. Куллера, Н. Бартона, Дж. Крейга, П. Тулмина, Х. Мервина, А. А. Годовикова. Несмотря на существенные отличия этих систем от гидротермальных, они дали интересную информацию для оценки температур образования, термальных градиентов, направления движения растворов при формировании рудных месторождений. В настоящее время синтезом и равновесиями рудных минералов в гидротермальных условиях систематически занимаются И. Я. Некрасов и Г. Р. Колонин с сотрудниками.

Важные для рудообразования проблемы переноса и отложения рудных компонентов исследуются в двух главных направлениях: изучении растворимости рудных минералов в гидротермальных растворах и внутреннего строения этих растворов. Исследования растворимости ведутся с 50-х годов, однако не слишком активно из-за методических трудностей. Традиционные методы потери веса и пробоотборника имеют много недостатков: один из главных — невозможность закалки флюидной фазы. Один из самых перспективных — метод меченых атомов (радиоактивных трассеров), впервые для этих целей примененный Я. И. Ольшанским. Из исследователей, занимавшихся растворимостью минералов при высоких температурах, следует отметить Х. Барнса, Дж. Мори, Р. Поппа, Р. П. Рафальского,

Дж. Франца, Г. Чаманского, А. Эллиса. Основные успехи в определении форм существования компонентов («форм переноса») в гидротермальных растворах связаны со специальными техническими усовершенствованиями аппаратуры: изучением оптических спектров растворов через сапфировые окна, определением электропроводности и т. д. Для отдельных групп компонентов сейчас уже можно вывести определенные закономерности. Так, например, по мере снижения температуры и концентрации натрия происходит закономерная смена форм существо-

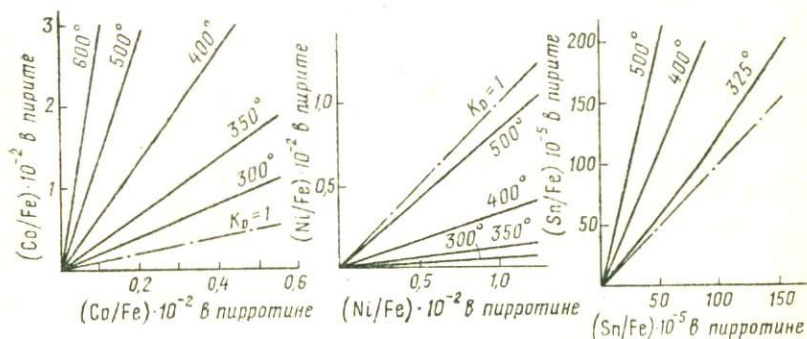


Рис. 110. Изотермы распределения кобальта, никеля и олова между пиритом и пирротинном. Экспериментальные данные Н. И. Безмена и др. (1973—1975)

вания олова в растворах: $\text{Na}_8\text{Sn}_4\text{Si}_6\text{O}_{26} \rightarrow \text{Na}_{10}\text{Sn}_2\text{Si}_9\text{O}_{27} \rightarrow \text{Na}_2\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \rightarrow \text{Na}_4\text{Sn}_5\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \rightarrow \text{Na}_2\text{Sn}_3\text{Si}_9\text{O}_{25}$. При дальнейшем снижении указанных параметров эти соединения становятся неустойчивыми, и из растворов выпадают кварц и касситерит. Другой пример. Вольфрам при низких температурах существует в растворах в виде окситиокомплексов, которые разрушаются по мере возрастания температуры. Такие экспериментальные данные используются для объяснения последовательности (стадийности) формирования минерализации на месторождениях, причин образования рудной зональности. Еще один пример. Смена редкоземельной минерализации $\text{Ce} \rightarrow \text{Y} - \text{Ce} \rightarrow \text{Y}$, наблюдаемая на месторождениях, объясняется изменением устойчивости фосфатных и карбонатных комплексов при изменении pH среды. Результаты изучения форм переноса излагались в работах В. С. Балицкого, В. Л. Барсукова, А. В. Зотова, Г. Р. Колонина, И. Я. Некрасова, Р. П. Рафальского, Б. Н. Рыженко, Х. Хельгесона, К. Б. Яцимирского и др.

Подавляющее большинство рудных минералов являются в первом приближении минералами постоянного состава. В связи с этим особенно большое значение приобретает распределение между ними элементов — примесей и изотопов. Рудная геотермобарометрия, основанная на экспериментальном изучении распределения, делает первые успешные шаги. Данные по распре-

делению никеля, кобальта и олова между пиритом и пирротинном представлены на рис. 110. Эти почти единственные пока данные о распределении элементов—примесей в рудных минералах были получены Н. И. Безменом и И. Я. Некрасовым.

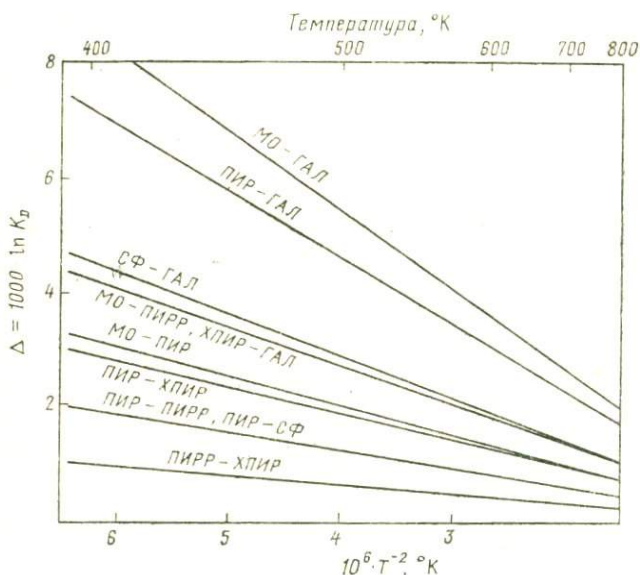


Рис. 111. Зависимость коэффициентов распределения изотопа серы S^{34} для равновесий различных сульфидов (по экспериментальным данным). ГАЛ — галенит, МО — молибденит, ПИР — пирит, ПИРР — пирротин, СФ — сфалерит, ХПИР — халькопирит

Фракционирование изотопа серы S^{34} в зависимости от температуры изучали В. А. Гриненко и В. А. Суворова. Частично основанные на экспериментальных данных зависимости показаны на рис. 111.

Как и в других разделах экспериментальных исследований, в изучении рудообразования много интересных нерешенных проблем, к которым не могут быть равнодушны петрологи, поскольку петрология всегда была теснейшим образом связана с поисками, разведкой и изучением месторождений полезных ископаемых.

ЛИТЕРАТУРА

- Жариков В. А., Зарайский Г. П. Экспериментальные исследования метасоматизма: состояние, перспективы. — «Геология рудных месторождений», № 4, 1973.
 Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., 1973.
 Маракушев А. А. Петрология метаморфических пород. М., 1973.
 Маракушев А. А., Иванов И. П., Римкевич В. С. Значение ликви-

ции в генезисе магматических горных пород. — «Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.», № 1, 1979.

- Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 1. М., 1974.
- Мюллер Р., Саксена С. Химическая петрология. М., 1980.
- Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М., 1973.
- Перчук Л. Л. Термометрия и барометрия минеральных равновесий (теория, эксперимент, приложение). — В сб.: Проблемы биминеральной геотермобарометрии. Труды Ин-та геол. и геохим., вып. 130. Свердловск, 1976.
- Эпельбаум М. Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М., 1980.
- Chernosky J. V. Experimental metamorphic petrology. — «Rev. Geophys. and Space Phys.», 1979, vol. 17, N 4.
- Eggler D. H. Volcanology, geochemistry and petrology. Experimental igneous petrology. — «Rev. Geophys. and Space Phys.», 1979, vol. 17, N 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Что виделось вчера как цель глазам
твоим,

Сегодня для тебя оковы.
Мысль только пища мыслей новых
И голод их неутолим.

Э. Верхарн

Изучение земной коры и эндогенных процессов, протекающих в ее пределах, на ранних стадиях развития геологических наук можно уподобить известной притче о слепцах, которых попросили рассказать, каков слон. Один из них потрогал хобот и сказал, что слон длинный и теплый. Другой ощупал клык и заявил, что слон твердый и острый. Третий, пытаясь обхватить ногу слона, утверждал, что слон высокий и круглый как дерево. Подключение новых «органов чувств» — химического анализа, поляризационного микроскопа, рентгенофазового анализа, других физических методов изучения вещества — позволило получить количественную информацию о продуктах природных процессов. Эксперимент позволил подойти с числом и мерой к самим процессам. Благодаря этому петрология близко подошла к правильному пониманию того, что происходит в земной коре и мантии Земли, к созданию реальных физико-химических моделей магматизма, метаморфизма, метасоматизма и рудообразования и прогнозу на этой основе месторождений полезных ископаемых.

Экспериментальные исследования — трудная и часто неблагодарная работа, но здесь можно проявить свой талант в оригинальной постановке опыта или в тонкой аналитической работе, склонности к термодинамическим или другим расчетам, инженерно-конструкторские способности. Наконец, никто не освобождает экспериментаторов от самого главного — решения интереснейших петрологических проблем.

Авторы писали эту книгу с увлечением, с верой в возможности и будущее экспериментальной петрологии. Наша уверенность основывается на расширении сети экспериментальных ячеек, которые создаются в последние годы во многих учебных заведениях и научных организациях, на расширении круга значительных научных проблем, которые петрология не может решить без экспериментальных исследований. Решать эти проблемы тем, кому адресована книга.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Задачи для лабораторных занятий студентов по курсу «Экспериментальная петрография»

Задача	1	2	3	4	5	6	7	8
	Синтез минералов для последующего изучения равновесий (см. задачу 2)	Изучение равновесий гидратации или карбонизации*	Изучение кинетики упорядочения альбита, калиевого шпата	Изучение температуры слияния и субликвидусных отношений при плавлении гранитов, нефелинов, сиенитов, базальтов	Изучение ликвидационных явлений	Изучение кислотно-основного взаимодействия в расплавах	Градуировка твердофазовой ячейки по электросопротивлению висмута	Изучение твердофазовых реакций с участием жадита или арагонита
Установка	автоклавы	УВД — 10 000* или автоклавы	автоклавы или УВД*	УВД — 10 000*, ЦП** или высокотемпературные печи	УВД — 10 000* или высокотемпературные печи	ЦП**	ЦП**	
Метод	синтеза	моновариантной реакции	кинетических кривых	подход с двух сторон	подход с двух сторон	измерение сопротивления под давлением	синтеза, подход с двух сторон	
Исходные вещества	гели стехиометрического состава	синтетические или природные минералы	гели, стекла	природные горные породы	природные горные породы или искусственные смеси	висмутовая проволока	гели, природные или искусственные минералы	
Методы диагностики	иммерсионный, рентгеновский***	рентгенофазовый анализ***, иммерсионный метод	Оптический (шлифы), рентгеновский***	оптический (шлифы, иммерсия) или рентгеновский	—	рентгеновский, иммерсия		
Задание	<ol style="list-style-type: none"> 1. Знакомство с литературой по задаче (1—2 работы). 2. Работа на установке: подготовка опытов, расчет коэффициентов заполнения, герметизация ампул и автоклавов, сборка камеры, вывод в режим, вакуумка и разгрузка опытов. 3. Изучение продуктов опытов: иммерсионный метод, исследования в шлифах, рентгенофазовый анализ. 4. Обработка результатов: сравнение с литературными данными, термодинамические расчеты****, определение потерь на трение твердофазовой установки. 5. Написание отчета: а) постановка задачи, б) описание установки, методики, в) результаты опытов, г) обсуждение результатов. 							

* УВД — 10 000 — гидротермальная установка с внешним нагревом экзоклава типа.

** ЦП — твердофазовая установка с камерой типа цилиндр — поршень.

*** Рентгеновское изучение продуктов опытов частично выполняется студентами при параллельном прохождении курса «Рентгенофазовый анализ»

**** Термодинамические расчеты частично выполнялись студентами при прохождении курса «Термодинамика породообразующих минералов».

Примерный план занятий по курсу «Экспериментальная петрография»

Занятие	Бригада		
	1	2	3
1	Лекция. Введение. Техника эксперимента		
2	Лекция Техника, методика эксперимента		
3	Проведение опытов на УВД — 0 000	Подготовка и ввод в режим 4 автоклавных опытов	Проведение опыта на твердофазной установке
4	Подготовка и ввод в режим 2 автоклавных опытов	Закалка и разгрузка недельных опытов в автоклавах	Проведение опытов на УВД — 10 000
5	Лекция. Методика проведения опытов и обработки		
6	Закалка и разгрузка 2-недельных автоклавных опытов	Проведение опыта на твердофазной установке	Подготовка и ввод в режим автоклавных опытов
7	Проведение опыта на твердофазной установке	Проведение опытов на УВД — 10 000	Закалка и разгрузка 4-недельных и суточных автоклавных опытов
8	Подготовка опытов в высокотемпературных печах		
9, 10	Проведение опытов в высокотемпературных печах		
11, 12	Обработка экспериментальных данных		
13, 14	Лекции. Обзор экспериментальных исследований		
15	Зачет		

Свойства электроннолучевых материалов*

Материал	Форма нагревателя	Удельное сопротивление $10^4 \cdot R$, ом·см				Максимальная рабочая $t^\circ C$	Атмосфера	Температура плавления, $^\circ C$	Предел прочности при растяжении, кгс/мм ² при $t^\circ C$			Химическая стойкость	Коэффициент линейного расширения 10^{-6} мм/м. $^\circ C$	Примечание
		25°	1000°	1500°	2000°С				25°	1000°	1500°С			
Нихром (77—79% Ni+ 19—20% Cr)	проволока, ленты, стержни	1,1	1,2	—	—	1150	воздух, восстановительная или нейтральная	1420	70	—	—	оxygenates на воздухе, реагирует с парами кислот	—	по некоторым данным рабочая температура в восстановительной среде — 1300°С
Кантал А (69% Fe; 23% Cr; 6% Al; 2% Co)	проволока, ленты	135	135	—	—	1380	воздух, нейтральная	—	—	—	—	—	в Советском Союзе довольно редкий сплав	
Платина	проволока	11	42	53	—	1450	воздух, нейтральная	1773	16,8	5,6	—	устойчива к парам кислот, галогенов. Выше 1500°С реагирует с С, выше 1000° — с FeO	10,1	допускается кратковременное повышение рабочей температуры на 100°
80% Pt+20% Rh	проволока	21	43	53	—	1550	воздух, нейтральная	1850	49	21	—	то же	10,3	то же
Силит (SiC)	стержни, трубы	$62 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$	$30 \cdot 10^3$	—	1600	воздух, восстановительная, нейтральная	2020**	1,4	1,4	—	оxygenates на воздухе. С окислами начинает взаимодействовать выше 1500°С	4,5	в кратковременных опытах рабочая температура может достигать 1700°С
Дисилицид молибдена	стержни	29	240	370	—	1600	то же	2098	—	8,5	—	устойчив к окислению до 1700°С. Ниже 500° интенсивно окисляется. Не реагирует с парами кислот (кроме HF)	8,3	
Тантал	проволока, пластины	12,4	54	71	—	2000	вакуум, He, Ag/без H ₂	2996	35—126	17,5	—	выше 600°С окисляется. Устойчив к парам кислот и щелочей. Адсорбирует водород	6,5	
Молибден	проволока, пластины	5,2	31	46	62	2100	вакуум, H ₂ , восстановительная	2625	63—175	21	—	инертен к парам щелочей. Корродируется парами кислот. Окисляется на воздухе	5,5	

* Таблица составлена по данным В. Д. Кинджери (1963), А. Т. Туманова

** Температура начала разложения.

(1967), Дж. Р. Хейга и др. (1967), Р. Б. Котельникова и др. (1969).

Материал	Форма нагревателя	Удельное сопротивление $10^6 \cdot R$, ом·см				Максимальная рабочая $t^\circ\text{C}$	Атмосфера	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Предел прочности при растяжении, кгс/мм ² при $t^\circ\text{C}$			Химическая стойкость	Коэффициент линейного расширения 10^{-6} мм/м. $^\circ\text{C}$	Примечание
		25°	1000°	1500°	2000°С				25°	1000°	1500°С			
Вольфрам	проволока, стержни	5,5	33	48	65	2500	вакуум, Н ₂ , восстановительная	3370	70—350	42	—	устойчив к парам кислот и щелочей. Инертен к водороду. До 400°С устойчив к окислению	4,0	
Графит****	стержни, трубы	800	870	930	10 000	2500	восстановительная, нейтральная	3700***	2,3	2,8	—	выше 700° интенсивно окисляется на воздухе. Устойчив к парам кислот, щелочей, расплавам солей. Выше 2000°С реагирует с водородом	1,5—2,5	графитовый нагреватель в атмосфере СО можно использовать до 3000°С
Пироуглерод — I (стеклоуглерод)*****	стержни, трубы	500	250	230	—	2500	то же	3700***	124(13)	—	120(13)	реакционная способность в 3—5 раз ниже чем у графита. Скорость окисления при 1200° — 0,002, при 2000° — 0,01 г/см ² ·мин	2,5; 2,6	то же

*** Температура возгонки.

**** Сопротивление графита сильно зависит от сорта, количества примесей.

***** Стеклоуглерод имеет анизотропию свойств. Значения предела прочнос

Т. Д.

ти — вдоль направления a , в скобках — вдоль c .

А. Механические, термические

электрические свойства огнеупоров

Огнеупоры	Состав	Пористость по объему, %	Температура плавления, °C	Максимальная рабочая температура, °C	Плотность истинная (и), объемная (о), г/см ³	Удельная теплоемкость, кал/г × град 20—1000°C	Коэффициент линейного расширения 10 ⁻⁶ мм/мм·град	Теплопроводность, кал·с ⁻¹ ·град ⁻¹ ·см ⁻² ·см		Предел прочности при растяжении, кгс/мм ²		Модуль упругости, кгс/мм ² ·10 ³	Термостойкость**	Удельное электрическое сопротивление, 10 ⁹ Ω, ом·см		Примечания
								100°	1000°C	20°	1000°C			20°	1000°C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Спеченный глинозем (корунд)	99,8% Al ₂ O ₃	3—7	2030	1900	3,97 (и)	0,26	8,6	0,069	0,014	21	15,4	37,1	хор.	>10 ⁸	50	лучшие механические свойства. Твердость 9. Обрабатывается алмазным инструментом. Хороший теплопроводник. Удобно использовать в качестве арматуры печей
Спеченная окись Be	99,8% BeO	3—7	2570	1900	3,03 (и)	0,50	8,9	0,500	0,046	14	7	31,5	отл.	>10 ⁸	100	максимальная теплопроводность из окислов. Порошок ядовит
Нитрид бора после горячего прессования	98% BN, 1—2% B ₂ O ₃	3—7	2730	1700	2,25 (и)	0,39	0,77—7,5	0,06	0,04	4,9—10,5	1,1	8,4	хор.	10 ⁴	0,01	легко обрабатывается, но может выкрашиваться. Твердость 2
Спеченный CaO	99,8% CaO	5—10	2600	2000	3,32 (и)	0,23	13	0,033	0,017	0,9	—	—	сл.	>10 ⁸	100	твердость 4, 5
Графит	99,9% C	20—30	3700*	2600	2,22 (и)	0,34	1,5—2,5	0,30	0,10	2,3	2,8	0,9	отл.	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	твердость 1,5—2. Легко обрабатывается. В изделиях хрупок
Пироуглерод (стеклоуглерод)***	99,9% C	—	3700	2600	2,26 (и) 1—2 (о)	0,32	3,7 (26)	1,1 (0,01)	0,30 (0,003)	124 (13)	120 (13)	24	отл.	490 (8·10 ⁵)	240 (3·10 ⁵)	твердость 3,5—4,5. Хорошо обрабатывается, шлифуется
Спеченный MgO	99,8% MgO	3—7	2800	1900	3,58 (и)	0,25	13,5	0,082	0,016	9,8	8,4	21,3	сл.	>10 ⁸	10	твердость 5,5. Довольно прочен. Обрабатывается твердосплавным инструментом. При 1700°C улетучивается
Спеченный силицид Mo	99,8% MoSi ₂	0—10	2030	1700	6,2 (и)	0,11	9,20	0,075	0,03	70	28	41,3	хор.	2,2·10 ⁻¹¹	—	детали изготавливают горячим прессованием. Довольно хрупок

* Указана температура возгонки.

** Под термостойкостью подразумевается прочность при резком нагреве и охлаждении.

*** Пироуглерод анизотропен. В структуре пироуглерода (близок к графиту) разных направлениях: в скобках — в направлении с, без скобок — в направлении а.

лаждения.

различают направления а и с. Соответственно в таблице приведены данные в различных

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Спеченный муллит	72% Al ₂ O ₃ , 28% SiO ₂	3—10	1810	1750	3,03 (и)	0,25	5,3	0,013	0,088	8,4	4,9	14,7	хор.	>10 ⁸	—	твердость 7—8
Спеченная TiO ₂	99,5% TiO ₂	3—7	1840	1600	4,24 (и)	0,20	8,7	0,015	0,008	5,6	4,2	—	отл.	>10 ⁸	0,01	твердость 6. Хрупкая. Обрабатывается твердосплавными инструментами
Спеченная ThO ₂	99,8% ThO ₂	3—7	3050	2500	10,0 (и)	0,06	9,0	0,022	0,007	8,4	4,9	14,7	сл.	>10 ⁸	0,1	твердость около 7
Спеченная стабилизированная ZrO ₂	92% ZrO ₂ , 4% HfO ₂ , 4% CaO	3—10	2550	2200	5,6 (и)	0,14	0,10	0,005	0,005	14	10,5	15,4	хор.	100	5·10 ⁻⁴	твердость 7—8. Хрупкая. Хороший теплоизолятор. При высоких температурах становится проводником
Кварцевое стекло	99,8% SiO ₂	0	1710	1100	2,2 (и)	0,18	0,5	0,004	0,012	10,6	—	17,35	отл.	>10 ⁸	1,0	твердость 6, 5. Хрупкое. Обрабатывается алмазными инструментами. Плавится газовой кислородной горелкой. Изготавливают контейнеры и арматуру до 1200°C.
Стекло пирекс	81% SiO ₂ , 13% B ₂ O ₃ , 2% Al ₂ O ₃ , 2% Na ₂ O, 2% K ₂ O	0	—	650	2,3 (и)	0,20	3,2	0,004	—	7	—	7	хор.	>10 ⁸	—	твердость 6,0. Довольно хрупкое и прочное
Высокоглиноземистый фарфор	90—95% Al ₂ O ₃ , 4—7% SiO ₂ , 1—4% MgO + + CaO + K ₂ O + + Na ₂ O	2—5	1750	1500	3,75 (о)	0,26	7,8	0,05	0,015	35	—	37	хор.	>10 ⁸	0,01	твердость 6,5— —7,5. Хрупкий, прочный
Высококачественный шамот	40—45% Al ₂ O ₃ , 50—55% SiO ₂	10—20	1750	1650	2,1 (о)	0,26	5,3	0,004	0,005	0,5	0,5	9,8	пл.	10 ⁻⁸	0,01	твердость 6,5— —7,5. Хрупок
Магнезитовый кирпич	83—93% MgO, 2—7% FeO	10—20	2100	1750	3,2 (о)	0,25	14,0	0,040	0,009	2,8	2,8	17,5	хор.	100	0,1	трудно обрабатывается из-за твердости и плотности (лучше во влажном состоянии)
Огнеупорная глина	—	72—77	1750	1450	0,75 (о)	0,25	5,3	0,0007	0,0014	0,12	—	—	хор.	—	—	легкий вес. Хорошо формируется. Отличный теплоизолятор. Для улучшения термостойкости добавляют до 70 объемных % Al ₂ O ₃
Динасовый кирпич	96—97% SiO ₂ , 0,9% Al ₂ O ₃ , 0,8% Fe ₂ O ₃ , 0,9% CaO, 0,1% MgO	—	1750	1700	2,7 (и)	0,26	—	0,0013	0,002	—	—	—	пл.	>10 ⁸	—	прочный, плотный. Почти до температуры плавления сохраняет свою форму и не дает усадки

Б. Химические свойства огнеупоров

Огнеупоры	Химические свойства (стойкость)
Спеченный глинозем (корунд)	химически инертен (кроме солей щелочей). При 1600°C начинает реагировать с SiO_2 , FeO , MgO
Спеченная окись Be	реагирует с парами H_2O до 500°C. Выше 1000°C в парах H_2O улетучивается. Устойчива к восстановлению углеродом до 1800°C
Нитрид бора после горячего прессования	устойчив к окислению до 700°C. Выше 900°C диссоциирует в вакууме
Спеченный CaO	при комнатной температуре реагирует с парами H_2O , при нагреве — с CO_2 , SO_2 , C, кислотами. При высоких температурах реагирует с C
Графит	при 700°C реагирует с O_2 , выше 2000°C — с H_2 . Инертен к кислотам, щелочам, расплавам силикатов
Пироуглерод (стеклоуглерод)	реакционная способность в 3—5 раз ниже, чем у графита
Спеченный MgO	хорошая стабильность в окислительных и нейтральных средах, парах H_2O . Реагирует с расплавами нитратов, карбонатов, фосфатов, силикатов, щелочей. При 2500°C восстанавливается с H_2
Спеченный силицид Mo	устойчив к окислению до 1700°C. При 500°C интенсивно окисляется. Не реагирует с парами кислот, кроме HF
Спеченный муллит	устойчив к окислению. Используется в окислительной, нейтральной, восстановительной атмосфере. Реагирует с расплавами силикатов, При 1600°C реагирует с окислами MgO, FeO
Спеченная TiO_2	химически инертна. При 1600°C начинает реагировать с C. Теряет O_2 в неокислительной атмосфере
Спеченная ThO_2	реагирует с C при 950°C, с Mo в вакууме при 2200°C и W при 2300°C
Спеченная стабилизированная ZrO_2	инертна. Наиболее стойкая из окислов. При 1700°C реагирует с SiO_2 . При 2200°C реагирует с C, H_2 , N_2

Огнеупоры	Химические свойства (стойкость)
Кварцевое стекло	реагирует с HF, парами щелочей. Выше 200°C пропускает H_2 и He, выше 1000°C — другие газы. Реагирует с окислами
Стекло пирекс	реагирует с HF, щелочами. Устойчиво к парам воды и кислотам
Высокоглиноземистый фарфор	реагирует с HF, парами щелочей. При 1500°C реагирует с окислами FeO, MgO
Высококачественный шамот	то же
Магнезитовый кирпич	реагирует с парами кислот, солей аммония. При 1500°C реагирует с алундом
Огнеупорная глина	реагирует с HF, парами кислот. При высоких температурах может реагировать с расплавами силикатов и окислами
Динасовый кирпич	реагирует с окислами металлов и основными силикатами

Параметры электрических печей сопротивления, применяемых в лабораторной практике

Тип установки, применение	Марка печи	Мощность, кВт	Температура рабочая, °С	Материал нагревателя*	Габариты рабочего пространства, мм	Габариты печи, мм	Масса печи, кг	Длительность работы при максимальной температуре, ч	Примечание
Трубчатая лабораторная печь***	СУОЛ—0,25 1,1/12М	1,6	1250	Н	∅ 25×100	280×400×675	68	10 ³	
Трубчатая печь для микроанализа***	СУОЛ—0,25 1,1/МРМ—2	0,6	1200	Н	∅ 25×110	180×125×310	4	10 ³	
Трубчатая печь***	СУОЛ—0,25 2,5/14К	10	1450		∅ 25×400	400×765×1405	220	—**	
Вакуумная печь***	СШВЛ—0,6 2/16М1	10	1600	М	∅ 60×200	1300×750×1450	750	—**	рабочая атмосфера вакуум (10 ⁻⁴ мм рт. ст.);
Муфельная печь***	КО—14	2,5	1400	С	300×150×150	1500×700×900	350	2·10 ³	кратковременные опыты могут проводиться при 1500°С. Большой градиент 5 град/см
Печь для опытов при высоких температурах на воздухе	—	0,5	1550	П	∅ 20×250	∅ 450×400	60	400	длительность работы печи определяется испарением платины нагревателя
Групповая автоклавная печь	—	2,5	800	Н	400×400×500	1000×1000×1500	500	>10 ³	печь с донным нагревателем, градиент по высоте печи 100°

Тип установки, применение	Марка печи	Мощность, кВт	Температура рабочей, °С	Материал нагревателя*	Габариты рабочего пространства, мм	Габариты печи, мм	Масса печи, кг	Длительность работы при максимальной температуре, ч	Примечание
Индивидуальная автоклавная печь	—	1,8	800	Н	∅ 90×560	∅ 500×800	70	>10 ³	двухсекционный нагреватель, регулируемый градиент температуры
Печь экзоклавной установки УВД—2000	—	0,6	950	Н	∅ 30×170	∅ 150×180	3	300	длина безградиентной зоны — 50 мм (градиент 0,5 ÷ 1 град/см)
Печь экзоклавной установки УВД—10 000	—	1,6	950	Н	∅ 50×200	∅ 230×210	5	400	то же
Внутренний нагреватель газовой бомбы	—	1,5	1600	М	∅ 20×100	—	—	—	мощность печи определяется температурой, атмосферой
Внутренний нагреватель твердофазной установки цилиндр—поршень	—	1,5	1600	Н, Г	∅ 7×10	—	—	—	высокая мощность печи определяется интенсивным теплоотводом и отсутствием теплоизоляции

* Материал нагревателя: Г — графит, М — молибден, Н — никром, П — платина (или сплав платины с родием), С — силит.

** Печи не рассчитаны на длительную (более 50 ч) работу: они периодически отключаются. Нагреватель установки цилиндр—поршень — одноразовый.

*** Выпускается промышленностью.

Таблица II-4

Нагрузка (в А) для нихромовой проволоки,
используемой в качестве обмотки нагревателя
(Гинкин, 1948)

Диаметр провода, мм	Нагрев до температуры, °С						
	200	400	600	700	800	900	1000
1,0	2,8	4,8	7,4	9,0	10,7	12,5	14,0
0,9	2,3	4,1	6,2	7,5	9,0	10,7	12,0
0,8	1,9	3,5	5,2	6,3	7,1	8,8	10,0
0,7	1,6	2,9	4,2	5,1	6,0	7,1	8,3
0,6	1,2	2,3	3,4	4,1	4,8	5,7	6,6
0,5	0,9	1,75	2,6	3,2	3,7	4,3	5,2
0,4	0,7	1,25	1,9	2,3	2,7	3,1	3,7
0,3	0,5	0,8	1,2	1,6	1,8	2,0	2,5
0,2	0,3	0,5	0,8	0,9	1,1	1,3	1,5
0,1	0,1	0,25	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8

Таблица II-5

Допустимая нагрузка платиновой проволоки,
используемой для нагревателя печи
(Веселовский, Шманенков, 1947)

Диаметр проволоки, мм	Сечение проволоки, мм ²	Предельная сила тока	
		А	А/мм ²
0,1	0,0079	1,5	120
0,2	0,0314	2,7	85
0,25	0,0491	3,8	77
0,3	0,0707	5,0	70
0,35	0,0962	6,2	65
0,4	0,126	7,6	61
0,45	0,159	9,0	57
0,5	0,196	10,5	54
0,6	0,238	14,0	50
0,7	0,39	17,7	46
0,8	0,50	21,5	42,8
0,9	0,64	25,7	40,5
1,0	0,79	30,2	38,4
2,0	3,14	85	27,1
3,0	7,07	156	22,1

Характеристика основных теплоизолирующих материалов

Наименование материала	Объемный вес, кг/м ³		Коэффициент теплопроводности, ккал/м·ч·°С	Предельная рабочая температура, °С	Примечание
	в порошке	в конструкции			
Асбест крошка (пушенный)	800	—	0,112+0,00016t	700	может применяться и при более высоких (до 1000°С) температурах
Стеклоткань	—	—	—	500	хорошая химическая стойкость. Реагирует с парами щелочей и HF
Каолиновая вата	300	—	—	1500	хорошая химическая стойкость. Реагирует только с HF
Вермикулит (зонолит)	150—200	—	0,062+0,000225t	900—1000	—
Асбозонолит	350	500—550	0,123+0,00016t	700	—
Диатомит молотый	400—500	—	0,078+0,00024t	800—900	хорошая химическая стойкость
Шлаковая вата	170—200	—	0,05+0,000125t	750	—
Вермикулитовые плиты	—	350—380	0,070+0,00013t	700—750	—
Глина огнеупорная	400—600	—	—	1500—1700	свойства глин зависят от сорта
Слюда	—	2500	—	800—1100	—
Динас	—	2700	—	1600—1700	легко реагирует с щелочными и основными окислами
Ультралегковес (шамот)	800—1100	400—500	—	1400	при 1300° реагирует с окислами, карбидами
ZrO ₂ *	1500	—	—	2500	отличная химическая стойкость. При 1000°С становится проводником
Al ₂ O ₃ *	1000	—	—	2000	реагирует с окислами выше 1400°С

* Используются в качестве засыпки — теплоизоляции высокотемпературных (более 1400°С) печей.

Таблица II-7

Рецепты огнеупорных замазок

Название	Способ приготовления	Максимальная рабочая температура, °С	Примечание
Асбестокаолиновая	1 часть асбестовой ваты + 6 частей каолина. Асбест предварительно смачивают водой и превращают в кашу. Затем добавляют каолин и замешивают	1000—1100	—
Каолиновая	смешивают 10 частей каолина с 1 частью буры и замешивают с водой. После обжаривания прокаливают при 600—800°С	1600	—
Замазка из растворимого стекла	растворимое стекло ($K_2SiO_3 \times H_2O$) смешивают с $Al_2O_3ZrO_2$, HfO_2 и другими огнеупорами	1600	хорошо держится на металле, фарфоре

Таблица II-8

Термоз. д. с. (мВ) термпары хромель—копель (ХК)
(холодные концы при 0°С)

t°С	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0	0,65	1,31	1,98	2,66	3,35	4,05	4,76	5,48	6,21
100	6,95	7,69	8,43	9,18	9,93	10,69	11,46	12,24	13,03	13,84
200	14,66	15,48	16,30	17,12	17,95	18,77	19,60	20,43	21,25	22,08
300	22,91	23,75	24,60	25,45	26,31	27,16	28,02	28,89	29,76	30,62
400	31,49	32,35	33,22	34,08	34,95	35,82	36,68	37,55	38,42	39,29
500	40,16	41,03	41,91	42,79	43,68	44,56	45,45	46,34	47,23	48,12
600	49,02	49,90	50,78	51,66	52,53	53,41	54,28	55,15	56,03	56,90
700	57,77	58,64	59,51	60,37	61,24	62,11	62,97	63,83	64,70	65,56
800	66,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица II-9

Термоэ. д. с. (мВ) термопара хромель—алюмель (ХА)
(холодные концы при 0°C)

t°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0		0,40	0,80	1,20	1,61	2,02	2,43	2,85	3,26	3,68
100	4,10	4,51	4,92	5,33	5,73	6,13	6,53	6,93	7,33	7,73
200	8,13	8,53	8,93	9,34	9,74	10,15	10,56	10,97	11,38	11,80
300	12,21	12,62	13,04	13,45	13,87	14,30	14,72	15,14	15,56	15,99
400	16,40	16,83	17,25	17,67	18,09	18,51	18,94	19,37	19,79	20,22
500	20,65	21,08	21,50	21,93	22,35	22,78	23,21	23,63	24,06	24,49
600	24,91	25,33	25,76	26,19	26,61	27,04	27,46	27,88	28,30	28,73
700	29,15	29,57	29,99	30,41	30,83	31,24	31,66	32,08	32,49	32,90
800	33,32	33,72	34,13	34,55	34,95	35,36	35,76	36,17	36,57	36,97
900	37,37	37,77	38,17	38,57	38,97	39,36	39,76	40,15	40,54	40,98
1000	41,32	41,71	42,09	42,48	42,88	43,26	43,64	44,02	44,40	44,78
1100	45,16	45,54	45,91	46,29	46,66	47,03	47,40	47,77	48,14	48,50
1200	48,87	49,28	49,59	49,95	50,31	50,67	51,02	51,38	51,73	52,08
1300	52,43									

Таблица II-10

Термоэ. д. с. (мВ) термопары ТПП (94% Pt + 6%Rh/Pt)
(свободные концы при 0°C)

t°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0	0,055	0,112	0,173	0,234	0,299	0,364	0,432	0,500	0,571
100	0,643	0,717	0,792	0,869	0,947	1,026	1,106	1,127	1,269	1,352
200	1,436	1,521	1,606	1,692	1,779	1,867	1,955	2,043	2,133	2,223
300	2,314	2,406	2,498	2,591	2,684	2,777	2,871	2,965	3,060	3,154
400	3,249	3,345	3,440	3,536	3,633	3,730	3,826	3,293	4,021	4,119
500	4,218	4,316	4,415	4,515	4,615	4,715	4,815	4,915	5,015	5,118
600	5,22	5,322	5,425	5,528	5,631	5,734	5,837	5,941	6,046	6,151
700	6,256	6,362	6,467	6,573	6,679	6,786	6,893	7,000	7,108	7,216
800	7,325	7,434	7,542	7,653	7,763	7,872	7,983	8,094	8,205	8,316
900	8,428	8,540	8,653	8,765	8,878	8,992	9,106	9,220	9,334	9,449
1000	9,564	9,679	9,795	9,911	10,028	10,145	10,262	10,379	10,496	10,614
1100	10,732	10,850	10,968	11,086	11,205	11,324	11,443	11,563	11,683	11,803
1200	11,923	12,043	12,163	12,284	12,404	12,525	12,645	12,766	12,887	13,008
1300	13,129	13,250	13,371	13,492	13,613	13,734	13,855	13,975	14,096	12,217
1400	14,338	14,458	14,579	14,699	14,819	14,939	15,069	15,179	15,298	15,418
1500	15,537	15,656	15,775	15,893	16,011	16,129	16,247	16,364	16,481	16,598
1600	16,714									

Характеристики наиболее

распространенных термопар

Термопары	Медь/константан (Cu 43 Ni)	Хромель (Ni 10 Cr/ /алюмель (Ni 3 Mn2Al 1Si) (XA)	Железо/константан	Хромель/константан	Платинель Pd 14 Pt 3 Au (или Pd 31Pt 14Au) Au 35 Pd	Pt10Rh/Pt (ПП)	Pt 20 Rh/Pt 5 Rh. Pt 30 Rh/Pt 6 Rh (ПР)
Рекомендуемый диапазон температур	70°K ÷ 350°С	70°K ÷ 1100°С	0 ÷ 750°С	20°K ÷ 1000°С	0 ÷ 1300°С	0 ÷ 1600°С	500 ÷ 1700°С
α мкВ/°С	3 при 10°K, 16 при 70°K, 40—60 при 0 ÷ 350°С	40 при 0 ÷ 1100°С	50—64 при 0 ÷ 750°С	25 при 70°K, 60—80 при 0 ÷ 1100°С	30 при 0°С 40—45 при 150 ÷ 1000°С, 32 при 1300°С	5 при 0°С, 10—12 при 500 ÷ 1700°С	0 при 0°С, 9 при 1000°С, 10 (20/5) и 11,5 (30/6) при 1700°С
Стабильность и воспроизводимость	удовлетворительная, до 100°K, отличная 100°K ÷ 200°С, плохая > 300°С	хорошая до 500°С, удовлетворительная > 500°С	удовлетворительная, до 500°С, выше — плохая	удовлетворительная	хорошая	отличная до 1400, хорошая 1400 ÷ 1600, плохая 1600 ÷ 1700°С	отличная ниже 1500, хорошая выше 1500°С
Погрешность	обычно 0,1°, при специальной градуировке 0,01° до 200°С	0,1° до 300°С, 1° выше 300°С	0,1—0,5° до 300°С, 1—3° выше 300°С	< 1° до 300°С, 1—3° при 300 ÷ 1000°С	0,1° до 300°С, 1°—300 ÷ 1100°С 5°—1500 ÷ 1700°С	0,3° до 1100°С, 2°—1100 ÷ 1500°С, 3°—1500 ÷ 1700°С	1° ниже 1100°С, 2°—1100 ÷ 1500°С, 3°—1500 ÷ 1700°С
Атмосфера	любая до 0°С. окислительная — выше 0°С	окислительная	окислительная < 750°С или вос- становительная < 950°С	окислительная	окислительная, нейтральная, вакуум	окислительная, нейтральная, вакуум	окислительная, нейтральная, вакуум
Достоинства	наиболее точная для 0 ÷ 200°С. Может работать до 4°K. Медь очень однородна	широкий интервал температур. Выше 0°С α постоянен. Низкая теплопро- водность	окислит. и восстан. атмосф. Дешева. Стабильна при об- лучении нейтро- нами. Наиболее применима в про- мышленности	высокий α . Низкая теплопро- водность. Широ- кий интервал тем- ператур	стабильнее хро- мель—алюмели и выше температу- ра. Термоз. д. с. как у XA. При за- щите стабильна в восстановительной атмосфере до 1000°С	наиболее точная > 300°С. Широ- кий диапазон при- менности. Исклю- чительно стабиль- на	более широкий диапазон темпе- ратур, чем ПП. Стабильность при длительных опытах, при вы- соких температу- рах. Низкий α при комнатной температуре
Недостатки	ниже 70°K низок α . Неоднородность константана. Вы- сокая теплопровод- ность меди. Хруп- кость при высоких температурах. Вы- ше 350°С окисле- ние меди	неоднородность. Чувствительность к деформациям. Выше 1100°С ме- шает окисление. Избирательное окисление хромели. Науглероживание. Хрупкость при высоких темпера- турах	неоднородность. Легко деформи- руется. > 750°С нет точ- ных таблиц. Хрупкость	неоднородность. Чувствительность к деформациям. Хрупкость. Мало распространена	легко загрязняется парами метал- лов. Дороже, чем XA	легко загрязняется парами метал- лов. Особенно чув- ствительна к за- грязнению желе- зом	те же, что и у ПП

Термопары	Pt 40 h/Pt 20 Rh	W3Re/W25Re и W5Re/W26Re	W/Mo	W/Jr
Рекомендуемый диапазон температур	1000 ÷ 1850 °C	0 ÷ 3000 °C	1200 ÷ 2400 °C	1000 ÷ 2200 °C
α мкв/°C	3 при 1000 °C, 4,5 при 1800 °C	9 (3/25) и 11 (5/26) при 0 °C, 16 при 1500 °C, 7 при 2700 °C	0 при 700 °C, 7 при 1800 °C, 3 при 2400 °C	23 при 1000 °C, 27 при 2200 °C
Стабильность и воспроизводимость	отличная < 1500 °C, хоро- шая > 1500 °C	плохая воспроиз- водимость, каждая термопа- ра градуируется отдельно, тог- да до хорошей	от допустимой до плохой	удовлетвори- тельная
Погрешность	2°—1000 ÷ 1500 °C, 4°—1500 ÷ 1850 °C	< 10° при < 2000 °C, 20— 40° при > 2000 °C	20° при 2000 °C	20° при 2000 °C
Атмосфера	окислительная, нейтральная, вакуум	вакуум, восста- новительная, нейтральная	вакуум, восста- новительная, нейтральная	вакуум или ней- тральная
Достоинства	более широкий диапазон тем- ператур, чем у 20/5. Хорошая стабильность при высокой температуре. Малая поправ- ка на темпера- туру холодного спая	видимо лучшая для высоких температур	недорогая. Мо- жет применяться в восстано- вительной атмо- сфере	высокий и поч- ти постоянный коэффициент α
Недостатки	те же, что и у ПП. Низкий коэффициент α	неоднородность. Хрупкость. Нельзя приме- нять в кислоро- де. Выше 2400 °C α па- дает с ростом температуры	низкий коэф. α Изменение зна- ка α вблизи 1200 °C. Под- вержена загряз- нению ВеО. Загрязняется С, O ₂ , Si. Мо реа- гирует с Al ₂ O ₃ . В чехлах из Al ₂ O ₃ короткий срок службы	не может при- меняться в окис- лительной и восстановитель- ной атмосферах. Хрупкость. Jr чувствителен к загрязнению железом. Высо- кая стоимость Jr

Таблица II-12

Температуры фазовых переходов чистых веществ,
используемых для калибровки термопар

Вещество	Фазовый переход	t , °C	Вещество	Фазовый переход	t , °C
Жидкий кислород	испарения кислорода	-182,97	Натрий хлористый	кристаллизация	800,4
Ртуть	кристаллизация	- 38,89	Серебро	»	960,80
Вода	»	0,00	Золото	»	1063,0
Галлий	»	29,8	Медь	»	1083,0
Вода	кипение	100,00	Никель	»	1452,0
Олово	кристаллизация	231,9	Кобальт	»	1492,0
Висмут	»	271	Палладий	»	1552,0
Кадмий	»	320,9	Платина	»	1773,0*
Свинец	»	327,4	Родий	»	1960,0
Цинк	»	419,4	Иридий	»	2443,0
Сера	кипение	444,60			
Сурьма	кристаллизация	630,5			
Алюминий	»	660,1			
Калий хлористый	»	776,0			

* По другим данным 1769°C.

Некоторые физические свойства терморезистивных и термокомпенсационных (термоэлектродных) проводов

Наименование	Состав	Рабочая температура, °C		Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³	Температурный коэффициент расширения (0—100°C), град ⁻¹	Теплоемкость, ккал/°C	Удельное сопротивление	Температурный коэффициент электрического сопротивления, град ⁻¹ · 10 ⁴
		длительной работы	короткой работы						
Алюмель	95% Ni + 5% (Al, Si, Mg)	1000	1250	1450	8,5	15,1 · 10 ⁻⁶	—	0,34	1,0
Вольфрам		2000	2500	3450	19,1	3,36 · 10 ⁻⁶	0,034	0,055—0,06	4,42
Константан*	60% Cu + 40% Ni	600	800	1250	8,9	15,2 · 10 ⁻⁶	0,098	0,45—0,5	0,04
Копель	56% Cu + 44% Ni	600	800	1250	9,0	15,6 · 10 ⁻⁶	—	0,49	—0,1
Молибден	Mo	2000	2500	2625	9,0	5,1 · 10 ⁻⁶	0,065	0,044—0,048	4,35
Медь химически чистая	Cu	350	500	1083	8,95	16,5 · 10 ⁻⁶	0,094	0,016	4,33
Манганин	84% Cu + 13% Mn + 2% Ni + 1% Fe	—	—	910	8,4	—	—	0,42	0,006
Платина	Pt	1300	1600	1763	21,45	8,99 · 10 ⁻⁷	0,032	0,098—0,11	3,94
Платинородий	90% Pt + 10% Rh	1300	1600	—	—	—	—	0,19	1,67
Хромель	90% Ni + 10% Cr	1000	1250	1450	8,7	16,1 · 10 ⁻⁶	—	0,7	0,5

* Термокомпенсационный провод применяется для удлинения терморезистивной пары хромель — алюмель; медь, константан — для уменьшения сопротивления терморезистивной линии; платинородий-платиновую терморезистивную пару удлиняют медью в паре с медно-никелевым сплавом (Cu 99,4% + 0,6% Ni).

Химический состав сталей, применяемых в установках высокого давления (Циклис, 1976)

Марка стали	ГОСТ	C	Cr	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Ti	W	V
							не более					
Ст. 5	380-5с	0,28-0,35	—	0,50-0,80	—	—	0,050	0,055	0,17-0,35	—	—	—
18ХНВА	4543-48	0,14-0,21	1,35-1,65	0,25-0,55	—	4,0-4,5	0,035	0,03	0,17-0,37	—	0,8-1,2*	—
30ХМА	4543-48	0,25-0,33	0,8-1,10	0,40-0,70	0,15-0,25	0,40	0,035	0,03	0,17-0,37	—	—	—
45ХНМФА	4543-48	0,42-0,50	0,8-1,1	0,50-0,80	0,20-0,30	1,3-1,8	0,035	0,03	0,17-0,37	—	—	0,1-0,2
1X18H9	5632-51	0,12	17-20	0,2	—	8-11	0,035	0,03	0,3-0,8	—	—	—
1X18H9T	5632-51	0,12	17-20	0,2	—	8-11	0,035	0,03	0,3-0,8	0,8	—	—
2X13	5632-51	0,15-0,25	12-14	0,50	—	0,6	0,035	0,035	0,7	—	—	—
ЭН437Б**	5632-61	0,08	19-23	0,5	—	основа	0,02	0,015	1,0	2,0-2,9	—	—
ЭП-199***	—	0,05	20-35	0,10	4,61	основа	0,007	0,007	0,37	1,34	—	—
ЭП-202****	5632-61	0,08	17-20	0,5	4-5	основа	0,015	0,01	—	2,2	4-5	—

* W может быть заменен Mo (18ХНМА).

** Сталь содержит 0,4-1,1% Al и 0,005% B.

*** B - 9,98%, Al - 2,26%, Fe - 0,48%.

**** B - 0,01%, Al - 0,7-1,7%.

Свойства твердых сплавов (Циклис, 1976) *

Группа твердых сплавов	Марка	Состав сплава, %			Плотность, г/см ³	Твердость, по Роквеллу	Предел прочности при изгибе, кгс/мм ²	Предел прочности при сжатии, кгс/мм ²
		карбид W	Со	карбид Ti				
Вольфрамовая	ВК-2	98	2	—	15,0 ÷ 15,4	90,0	100	—
	ВК-3	97	3	—	14,9 ÷ 15,3	89,0	110	515
	ВК-6	94	6	—	14,6 ÷ 15,0	88,0	120	430
	ВК-8	92	8	—	14,4 ÷ 14,8	87,5	130	—
	ВК-15	85	15	—	13,9 ÷ 14,1	86,0	160	—
Титано-вольфрамовая	T5K10	85	9	6	12,3 ÷ 19,2	88,5	115	—
	T15K6	79	6	15	11,0 ÷ 11,7	90,0	110	425
	T30K4	66	4	30	9,5 ÷ 9,8	92,0	90	—

* Температура начала потери прочности сплавов 1000°C.

Механические и физические свойства некоторых сталей (Циклис, 1976)

Марка стали	Механические свойства			Термообработка, °С		Физические свойства****		
	предел проч-ности, $\times 10^{-2}$, кгс/см ²	предел теку-чести, $\times 10^{-2}$, кгс/см ²	относительно: удлинение, %	закалка	отпуск	γ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^6$ (0—100°С)	магнитная характеристика
Ст. 5	50—62	28	17—15	—	—	—	—	магнитна
18ХНВА	120	100	10	870 (масло)	200 (воздух)	7,94	14,5	магнитна
45ХНМФА	160—200	150—165	5—10	860—880 (масло)	350—420 (воздух)	7,81	12,4	магнитна
1Х18Н9	60—65	20—25	45	1100 (вода)	—	7,9	16	немагнитна
1Х18Н9Т	54	22	40	1100 (вода)	—	7,9	16	немагнитна
2Х13	90—125	70—95	7	1050 (воздух)	500	7,75	10,5—11,0	магнитна
ЭИ 437Б	92—100	66	11—24	старения 700°С—164	—	12,6	—	немагнитна
ЭП199	100	58*	23—29*	—	—	—	—	—
ЭП202	100—115	71	30	—	—	8,42	10,4	—
	80**	63—75	18—30	—	—	—	—	—
	42—52***	70**	15**	—	—	—	—	—
30ХМА	90—130	43—50***	8—18***	880 (масло)	300—600 (масло)	7,82	12,3	магнитна
		80—105	5—12					

* При 500°С.

** При 700°С.

*** При 900°С.

**** γ — плотность, α — коэффициент линейного расширения

Механические свойства титановых сплавов (Циклис, 1976)

Свойства \ Сплав	BT-1 (чистый титан)	BT-2	OTЧ-1	OTЧ
Предел прочности при растяжении, кгс/мм ² . .	45÷60	55÷70	65÷75	75÷90
Предел текучести, кгс/мм ²	38÷50	46÷60	47÷65	55÷65
Относительное удлинение, %	25	20	20	15
Относительное сужение, %	50	45	—	25
Модуль Юнга ($\times 10^{-6}$), кгс/мм ²	0,0105÷0,011	—	0,0105	0,011÷0,012
Модуль сдвига ($\times 10^{-6}$), кгс/мм ²	—	0,04÷0,05	—	0,04
Коэффициент линейного расширения. ($\times 10^{-6}$) . .	8,3	—	—	8,0

Свойства некоторых полимерных материалов (механические свойства при 20°C, Циклис, 1976)

Свойства	Полиэтилен (мол.-вес 18—25·10 ³)	Полипропи- лен	Полиизобу- тилен	Поливинил- хлорид	Полиметил- метакрилат	Поликапро- амид	Фторопласт-4 (тефлон)*
Плотность, г/см ³	0,922	0,9	1,32	1,39	1,19	1,14	2,2
Предел прочности, кгс/мм ² , при растяжении, при изгибе	1,2—1,5 1,2	3—5 —	0,45—0,65 —	5—6 10—12	5,6—7,0 —	4,2—7,8 —	1,4—3,2 —
Относительное удлинение при раз- рыве, %	400—600	400—800	475—550	85—100	4	50	10—100
Модуль упругости при изгибе, кгс/мм ²	15—20	—	—	315	315	200—300	42,6
Теплопроводность (×10 ⁵), кал/с·смК°	7	—	—	3,5	3,5	1,7	2,1
Температура размягчения, °С	108—115	—	—	90—95	110—112	180	—
Температура текучести, °С	—	—	—	180	—	264	327*
Термический коэффициент линейного расширения, 1/К	2,2·10 ⁻⁴	—	—	0,8·10 ⁻⁴	0,9·10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0,3·10 ⁻⁴

* Температура термораспада тефлона 250—260°C.

Давления полиморфных и других переходов, используемых для калибровки твердофазных установок высокого давления (Циклис, 1976)

Вещество	Переход*	Давление перехода, кбар
Hg	замерзание, 0°C	7,569
Bi	I—II п. п.	25,5
Bi	II—III п. п.	26,9
Tl	II—III п. п.	36,7±0,3
Cs	II—III п. п.	42,5±1
Cs	III—IV п. п.	43,0±1
Ba	I—II п. п.	55,0±2
Ba	II—III п. п.	58,5
Bi	III—V п. п.	77 ±3
Bi	VI—VIII п. п.	89,3
Sn	сопротивление**	100±6
Fe	α—ε п. п.	126±6
Ba	сопротивление**	130±6
Pb	сопротивление**	(1,2—1,6) · 10 ³

* П. п. — полиморфный переход.

** Сопротивление — резкое изменение удельного электросопротивления.

**Плотности водных растворов некоторых веществ, используемых
в лабораторной практике (Карякин и др., 1955)**

Относительные плотности водных растворов NH₄Cl при 20°C*

NH ₄ Cl, %	d 20°C	NH ₄ Cl, %	d 20°C	NH ₄ Cl, %	d 20°C
1	1,0013	10	1,0286	20	1,0567
2	1,0045	12	1,0344	22	1,0621
4	1,0107	14	1,0401	24	1,0674
6	1,0168	16	1,0457	26	1,0726
8	1,0227	18	1,0512		

Относительные плотности водных растворов FeCl₂ при 18°C

FeCl ₂ , %	d 18°C	FeCl ₂ , %	d 18°C	FeCl ₂ , %	d 18°C
1	1,0075	8	1,0726	16	1,1551
2	1,0165	10	1,0923	18	1,1771
4	1,0348	12	1,1126	20	1,1996
6	1,0535	14	1,1336	25	1,2596

Относительные плотности водных растворов KOH при 15°C

KOH, %	d 15°C	KOH, %	d 15°C	KOH, %	d 15°C
1	1,0083	10	1,0918	28	1,2695
2	1,0175	12	1,1108	32	1,3117
3	1,0267	14	1,1299	36	1,3549
4	1,0359	16	1,1493	40	1,3991
5	1,0452	18	1,1688	45	1,4558
6	1,0544	20	1,1884	51	1,5262
8	1,0730	24	1,2285		

Относительные плотности водных растворов KF при 18°C

KF, %	d 18°C	KF, %	d 18°C	KF, %	d 18°C
1	1,0072	10	1,0877	20	1,1847
2	1,0159	12	1,1064	22	1,2051
4	1,0334	14	1,1254	24	1,2260
6	1,0512	16	1,1448	26	1,2471
8	1,0693	18	1,1646		

Относительные плотности водных растворов CaCl₂ при 20°C

CaCl ₂ , %	d 20°C	CaCl ₂ , %	d 20°C	CaCl ₂ , %	d 20°C
1	1,0070	12	1,1015	24	1,2175
2	1,0148	14	1,1198	26	1,2382
4	1,0316	16	1,1386	28	1,2597

CaCl ₂ , %	d 20°C	CaCl ₂ , %	d 20°C	CaCl ₂ , %	d 20°C
6	1,0486	18	1,1578	30	1,2816
8	1,0659	20	1,1775	35	1,3373
10	1,0835	22	1,1968	40	1,3957

Относительные плотности водных растворов MgCl₂ при 20°C

MgCl ₂ , %	d 20°C	MgCl ₂ , %	d 20°C	MgCl ₂ , %	d 20°C
2	1,0146	12	1,0989	22	1,1897
4	1,0311	14	1,1164	24	1,2088
6	1,0478	16	1,1342	26	1,2285
8	1,0646	18	1,1523	28	1,2487
10	1,0816	20	1,1706	30	1,2688

Плотности водных растворов NaOH при 15°C

Плотность, г/см ³	NaOH, %	Плотность, г/см ³	NaOH, %	Плотность, г/см ³	NaOH, %
1,007	0,59	1,142	12,69	1,320	28,83
1,014	1,20	1,152	13,50	1,332	30,00
1,022	1,85	1,162	14,35	1,345	31,20
1,029	2,50	1,171	15,15	1,357	32,50
1,036	3,15	1,180	16,00	1,370	33,73
1,045	3,79	1,190	16,91	1,383	35,00
1,052	4,50	1,200	17,81	1,397	36,36
1,060	5,20	1,210	18,71	1,410	37,65
1,067	5,86	1,220	19,65	1,424	39,06
1,075	6,58	1,231	20,60	1,438	40,47
1,083	7,30	1,241	21,55	1,453	42,02
1,091	8,07	1,252	22,50	1,468	43,58
1,100	8,78	1,263	23,50	1,483	45,16
1,108	9,50	1,274	24,80	1,498	46,73
1,116	10,30	1,285	25,50	1,514	48,41
1,125	11,06	1,297	26,58	1,530	50,10
1,134	11,90	1,308	27,65		

Относительные плотности водных растворов NaF при 18°C

NaF, %	d 18°C	NaF, %	d 18°C	NaF, %	d 18°C
1	1,0092	3	1,0304	5	1,0515
2	1,0198	4	1,0409		

* Относительные плотности — плотности относительно плотности чистой воды при той же температуре.

Таблица III-2

Плотности воды (г/см³) в интервале температуры 50—900°C и давления 1000—8500 бар (по данным Бернэма и др., 1966)*

T	P															
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	6500	7000	7500	8000	8500
50	1,0207	1,0421	1,0584	1,0728	1,0859	1,0981	1,1099	1,1213	1,1326	1,1432	1,1531	1,1623	1,1709	1,1792	1,1874	1,1957
100	1,0001	1,0166	1,0210	1,0478	1,0609	1,0730	1,0866	1,0955	1,1064	1,1171	1,1271	1,1366	1,1455	1,1539	1,1621	1,1700
150	0,9647	0,9829	1,0010	1,0174	1,0320	1,0449	1,0593	1,0684	1,0794	1,0902	1,1005	1,1102	1,1194	1,1282	1,1367	1,1449
200	0,9228	0,9438	0,9639	0,9827	0,9994	1,0142	1,0274	1,0398	1,0514	1,0627	1,0734	1,0835	1,0933	1,1024	1,1112	1,1198
250	0,8763	0,9010	0,9237	0,9449	0,9641	0,9811	0,9962	1,0098	1,0225	1,0344	1,0459	1,0566	1,0667	1,0764	1,0857	1,0947
300	0,8243	0,8557	0,8817	0,9056	0,9274	0,9466	0,9637	0,9790	0,9929	1,0058	1,0180	1,0294	1,0403	1,0504	1,0602	1,0697
350	0,7626	0,8061	0,8373	0,8646	0,8892	0,9109	0,9300	0,9470	0,9624	0,9765	0,9897	1,0020	1,0136	1,0244	1,0349	1,0449
400	0,6915	0,7517	0,7906	0,8224	0,8501	0,8744	0,8957	0,9145	0,9314	0,9468	0,9611	0,9744	0,9868	0,9985	1,0097	1,0204
450	0,6137	0,6918	0,7408	0,7784	0,8099	0,8371	0,8608	0,8815	0,8999	0,9167	0,9321	0,9464	0,9598	0,9725	0,9845	0,9961
500	0,5281	0,6296	0,6895	0,7336	0,7694	0,7997	0,8258	0,8485	0,8684	0,8865	0,9032	0,9186	0,9330	0,9466	0,9596	0,9721
550	0,4443	0,5669	0,6375	0,6885	0,7289	0,7656	0,7910	0,8156	0,8373	0,8567	0,8745	0,8910	0,9065	0,9211	0,9349	0,9484
600	0,3749	0,5081	0,5873	0,6445	0,6894	0,7262	0,7571	0,7836	0,8068	0,8275	0,8464	0,8640	0,8804	0,8960	0,9107	0,9250
650	0,3217	0,4550	0,5401	0,6023	0,6511	0,6908	0,7341	0,7524	0,7771	0,7990	0,8190	0,8376	0,8550	0,8714	0,8870	0,9021
700	0,2822	0,4094	0,4971	0,5629	0,6147	0,6570	0,6923	0,7222	0,7482	0,7714	0,7923	0,8119	0,8303	0,8475	0,8639	0,8797
750	0,2530	0,3713	0,4587	0,5264	0,5803	0,6246	0,6616	0,6931	0,7203	0,7445	0,7665	0,7868	0,8060	0,8241	0,8413	0,8577
800	0,2306	0,3397	0,4253	0,4931	0,5482	0,5939	0,6323	0,6651	0,6935	0,7186	0,7415	0,7624	0,7825	0,8013	0,8193	0,8365
850	0,2126	0,3134	0,3962	0,4631	0,5184	0,5651	0,6047	0,6387	0,6680	0,6940	0,7175	0,7393	0,7598	0,7792	0,7978	0,8156
900	0,1976	0,2910	0,3702	0,4362	0,4914	0,5387	0,5795	0,6145	0,6448	0,6714	0,6953	0,7173	0,7379	0,7576	0,7764	0,7946

* Мольный объем, плотность (коэффициент заполнения) и удельный объем связаны следующими соотношениями:

$$V_l = \frac{V_m}{M}; \quad d = \frac{1}{V_l}; \quad d = \frac{M}{V_m}, \quad \text{где } d \text{ — плотность, г/см}^3; \quad M \text{ — молекулярная масса, г/моль; } V_l \text{ — удельный объем, см}^3/\text{г; } V_m \text{ — мольный объем, см}^3/\text{моль.}$$

Таблица III-3

Плотности CO₂ в интервале $t = 200 \div 1000^\circ\text{C}$ и $P = 500 \div 10\,000$ бар

$t^\circ\text{C}$	P бар								
	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500
200	0,5792	0,8244	0,9400	1,0008	1,0619	1,1118	1,1541	1,1911	1,2241
250	0,4976	0,7506	0,8771	0,9462	1,0121	1,0650	1,1097	1,1488	1,1839
300	0,4390	0,6879	0,8211	0,8972	0,9668	1,0219	1,0685	1,1094	1,1463
350	0,3944	0,6342	0,7711	0,8532	0,9253	0,9822	1,0304	1,0726	1,1110
400	0,3591	0,5885	0,7267	0,8132	0,8872	0,9455	0,9948	1,0382	1,0776
450	0,3304	0,5492	0,6870	0,7768	0,8522	0,9114	0,9617	1,0057	1,0463
500	0,3065	0,5152	0,6516	0,7435	0,8199	0,8797	0,9306	0,9758	1,0168
550	0,2864	0,4855	0,6198	0,7131	0,7899	0,8500	0,9015	0,9472	0,9889
600	0,2688	0,4593	0,5911	0,6848	0,7620	0,8224	0,8742	0,9203	0,9625
650	0,2537	0,4361	0,5651	0,6588	0,7360	0,7965	0,8484	0,8948	0,9375
700	0,2403	0,4153	0,5414	0,6347	0,7117	0,7721	0,8241	0,8708	0,9137
750	0,2284	0,3965	0,5198	0,6123	0,6890	0,7493	0,8013	0,8479	0,8911
800	0,2177	0,3796	0,4999	0,5914	0,6676	0,7277	0,7797	0,8264	0,8697
850	0,2081	0,3641	0,4815	0,5719	0,6476	0,7073	0,7591	0,8058	0,8492
900	0,1993	0,3500	0,4646	0,5537	0,6287	0,6881	0,7396	0,7863	0,8297
950	0,1914	0,3371	0,4489	0,5366	0,6109	0,6699	0,7212	0,7677	0,8110
1000	0,1841	0,3252	0,4343	0,5204	0,5940	0,6526	0,7002	0,7499	0,7932

Продолжение табл. III-3

(по данным К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова, 1978)*

	5000	5500	6000	6500	7000	7500	8000	8500	9000	9500	10 000
1,2541	1,2821	1,3078	1,3322	1,3553	1,3771	1,3978	1,4178	1,4370	1,4555	1,4733	
1,2159	1,2458	1,2734	1,2994	1,3243	1,3477	1,3703	1,3918	1,4128	1,4329	1,4524	
1,1801	1,2111	1,2406	1,2683	1,2946	1,3197	1,3440	1,3671	1,3893	1,4112	1,4324	
1,1460	1,1787	1,2093	1,2385	1,2663	1,2929	1,3183	1,3430	1,3669	1,3902	1,4127	
1,1140	1,1479	1,1798	1,2101	1,2392	1,2668	1,2938	1,3199	1,3450	1,3696	1,3934	
1,0836	1,1185	1,1516	1,1831	1,2132	1,2422	1,2702	1,2973	1,3237	1,3497	1,3748	
1,0550	1,0907	1,1246	1,1570	1,1881	1,2182	1,2473	1,2756	1,3033	1,3302	1,3566	
1,0278	1,0643	1,0991	1,1322	1,1642	1,195...	1,2253	1,2548	1,2834	1,3115	1,3391	
1,0019	1,0392	1,0746	1,1086	1,1412	1,1733	1,2042	1,2344	1,2640	1,2931	1,3218	
0,9774	1,0150	1,0510	1,0857	1,1192	1,1518	1,1836	1,2147	1,2453	1,2754	1,3050	
0,9539	0,9921	1,0287	1,0638	1,0979	1,1313	1,1637	1,1958	1,2270	1,2580	1,2887	
0,9317	0,9702	1,0063	1,0429	1,0775	1,1113	1,1447	1,1772	1,2095	1,2413	1,2726	
0,9105	0,9493	0,9867	1,0228	1,0580	1,0924	1,1252	1,1595	1,1924	1,2250	1,2574	
0,8902	0,9293	0,9667	1,0034	1,0390	1,0739	1,1083	1,1422	1,1757	1,2091	1,2421	
0,8707	0,9098	0,9477	0,9846	1,0207	1,0561	1,0908	1,1254	1,1594	1,1935	1,2272	
0,8521	0,8914	0,9296	0,9666	1,0030	1,0387	1,0740	1,1090	1,1437	1,1784	1,2129	
0,8342	0,8737	0,9120	0,9493	0,9859	1,0220	1,0577	1,0931	1,1284	1,1635	1,1987	

* Плотность, удельный и молярные объемы связаны следующими соотношениями:

$$d = -\frac{1}{V_i}; V_i = V^m/M; \text{ где } d - \text{ плотность (г/см}^3\text{); } V_i - \text{ удельный объем (см}^3\text{/г);}$$

 V^m — молярный объем см³/г моль; M — вес 1 моля г/моль.

Охлаждающие смеси

Соль	A, г	Δt °C	B, г	Криогидратная точка
Ca Cl ₂	126,9	23,2	42,2	-55
CH ₃ COONa	51,1	15,4	—	—
Fe Cl ₃	—	—	49,7	-55
KCl	30	12,6	30	-11,1
KNO ₃	—	—	13	-2,9
K ₂ SO ₄	—	—	6,5	1,6
MgCl ₂	—	—	27,5	-33,6
MgSO ₄	41,5	8,0	23,4	-3,9
NaCl	36	2,5	30,4	-21,2
Na ₂ CO ₃	14,8	9,1	6,3	-2,1
NaNO ₃	75	18,5	59	-18,5
Na ₂ S ₂ O ₃	70	18,7	42,8	-11
NH ₄ Cl	30	18,4	25	-15,8
NH ₄ NO ₃	60	27,2	45	-17,3
(NH ₄) ₂ SO ₄	75	6,4	62	-19

Если A г соли смешать со 100 г воды при 10—15°C, то температура понизится на Δt °C. При смешении B г соли со 100 г снега или льда температура понизится до криогидратной точки.

При смешении смеси солей с водой ($t \approx 10 - 15$ °C) температура снижается на Δt °C.

Смесь	Δt °
29 г NH ₄ Cl + 18 г KNO ₃	10,6
22 г NH ₄ Cl + 51 г NaNO ₃	9,8
72 г NH ₄ NO ₃ + 60 г NaNO ₃	17
82 г NH ₄ SCl + 15 г KNO ₃	20,4
31,2 г NH ₄ Cl + 31,2 г KNO ₃	27
100 г NH ₄ NO ₃ + 100 г Na ₂ CO ₃	35

При смешении 100 г снега (или льда) со смесью солей температура понизится на Δt °C.

Смесь	Δt °
13,5 г KNO ₃ + 26 г NH ₄ Cl	17,8
38 г KNO ₃ - 13 г NH ₄ Cl	31
52 г NH ₄ NO ₃ + 55 г NaNO ₃	25,8
20 г NH ₄ Cl + 40 г NaCl	30,0
13 г NH ₄ Cl + 37,5 г NaNO ₃	30,7
2 г KNO ₃ + 112 г KSCN	34,1
41,6 г NH ₄ NO ₃ + 41,6 г NaCl	40,0

Смеси с твердой углекислотой (избыток) органических веществ

Вещество	$(C_2H_5)_2O$	CH_3Cl	PCl_3	C_2H_5OH	C_2H_5Cl	$CHCl_3$	CH_3COCH_3 ацетон
$t^\circ C$	-77	-82	-76	-72	-60	-77	-78

Смешение 1 вес. ч. HNO_3 с 2 вес. ч. снега дает температуру $-56^\circ C$.

Смешение 1 вес. ч. HNO_3 с 3 вес. ч. снега дает температуру $-43^\circ C$.

Аппроксимирующие уравнения для расчета кислородных и других буферов для различных T и P

№ п. п.		Буфер	f_i	Уравнение $\lg f_i = f(P, T)$, T , °К; P , бар	Температурный интервал, °К
1	NNO	Ni — NiO	f_{O_2}	$9,36 - \frac{24930}{T} + 0,046 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
2	IW	Fe — Fe _(1-x) O	f_{O_2}	$6,57 - \frac{27215}{T} + 0,055 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
3	IM	Fe — Fe ₃ O ₄	f_{O_2}	$8,99 - \frac{29260}{T} + 29260 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
4	WM	Fe _(1-x) O — Fe ₃ O ₄	f_{O_2}	$13,12 - \frac{32730}{T} + 0,083 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
5	MH*	Fe ₃ O ₄ — Fe ₂ O ₃	f_{O_2}	$13,966 - \frac{24634}{T} + 0,019 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
6	IQF	Fe — SiO ₂ — Fe ₂ SiO ₄	f_{O_2}	$7,51 - \frac{29382}{T} + 0,050 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
7	FMQ*	Fe ₂ SiO ₄ — Fe ₃ O ₄ — SiO ₂	f_{O_2}	$9,00 - \frac{25738}{T} + 0,092 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
8	*	Mn _(1-x) O — Mn ₃ O ₄	f_{O_2}	$13,38 - \frac{25680}{T} + 0,081 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
9		Mn ₃ O ₄ — Mn ₂ O ₃	f_{O_2}	$7,34 - \frac{9265}{T} + 0,005 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
10		Mn ₂ O ₃ — MnC	f_{O_2}	$11,14 - \frac{8810}{T} + 0,019 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	600 700—1

№ п. п.		Буфер	f_i	Уравнение $\lg f_i = f(P, T)$ $T, ^\circ\text{K}$; P , бар	Температурный интервал, $^\circ\text{K}$
11		$\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$	f_{O_2}	$6,34 - \frac{17093}{T} + 0,098 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
12	Graphite	$\text{C}-\text{CO}_2-\text{CO}-\text{O}_2$	$f_{\text{O}_2} i_{\text{CO}_2}$	$0,044 - \frac{20586}{T} + \lg P - 0,028 \left(\frac{P-1}{T} \right)$	700—1600
13		$\text{CO}-\text{CoO}$	f_{O_2}	$7,382 - \frac{24391}{T}$	$T > 773$
14		$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}-\text{FeS}_2$	f_{S_2}	$19,687 - \frac{21197}{T} + \frac{200750}{T^2} + 0,3 - \frac{500}{P-1}$	
15		$\text{Ag}^{**}\text{AgCl (MH)}$	$\lg m_{\text{HCl}^\circ}$	$9,5073 - 0,24081 \left(\frac{P}{1000} \right) + 1,853405 \left(\frac{T}{100} \right) -$ $- 0,1007811 \left(\frac{T}{100} \right)^2$	600—900
16		$\text{Ag}-\text{AgCl (NNO)}$	$\lg m_{\text{HCl}^\circ}$	$8,3898 - 0,24425 \left(\frac{P}{1000} \right) + 1,883908 \left(\frac{T}{100} \right) -$ $- 101925 \left(\frac{T}{100} \right)^2$	600—900
17		$\text{Ag}-\text{AgCl (FMQ)}$	$\lg m_{\text{HCl}^\circ}$	$7,5674 - 0,258196 \left(\frac{P}{1000} \right) + 1,802988 \left(\frac{T}{100} \right) -$ $- 0,099879 \left(\frac{T}{100} \right)^2$	600—900

* Для кислородных буферов МН, FMQ и $Mn_{1-x}O-Mn_2O_4$ существуют более новые данные Шоу (1978); буферы откалиброваны с помощью индикаторов фугитивности водорода. В работе приводятся следующие аппроксимирующие уравнения: для МН — $lgf_{O_2} = 0,026 + 0,4381 \left(\frac{10^4}{T} \right) - 0,1572 \left(\frac{10^4}{T} \right)^2$; для FMQ — $lgf_{O_2} = 7,985 - \frac{23973}{T}$; $MnO - Mn_2O_4 - lgf_{O_2} = 13,714 - \frac{25793}{T}$. Разница с данными, приведенными в таблице, для буферов FMQ и $MnO - Mn_2O_4$ незначительна (примерно 0,5 логарифмической единицы), а для буфера МН велика: в среднем 2,5 единицы.

** Буферы Ag — Ag Cl откалиброваны для различных кислородных буферов. Аппроксимирующие уравнения описывают значения lgm_{HCl^0} с точностью $\sigma = 0,05$ при коэффициенте вариации 7%.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Ампулы 44
 — вскрытие 97
 — герметизация 82
 — заварка 85, 86, 87
 — изготовление 84
 — коррозионная стойкость 81, 83
 — материал 81, 82
 — насыщение железом 81, 82
- Безопасность опытов 20, 95, 96
- Белт — аппараты 61
- Блокировка, схемы 79
- Бриджмена наковальни 60
- Буферы 87
 — кислородные 88
 — прочие 90
- Буферные методики
 — «большой ампулы» 87
 — «двойной ампулы» 89
- Вариации коэффициент 142
- Вентили 58
- Ввод в режим 77
- Вероятность доверительная 132, 141
- Вещества исходные 70
- Выборка
 — объем 134
 — оценка 136
- Гели
 — приготовленные 72
- Градиент температуры 78
- Давление
 — динамическое 44
 — измерение 64
 — статическое 44
 — удержание 47
- Давление сверхвысокое
 — измерение 67
- Давление, способы создания
 — изотермический 43
 — изохорический 44
 — изохоро-изотермический 46
- Диагностики методы
 — газовой хроматографии 122
 — масс-спектрометрии 122
 — микрозондового анализа 114
 — оптический 108
 — рентгеновский 109
 — термического анализа 113
- Дисперсия 131
- Доверительный интервал 132
- Задатчик 39
- Закалка опытов 94
 — изобарная 94
 — изотермическая 95
 — изохорная 94
- Заполнения коэффициент, степень 44
- Затвор 52
 — автоклавный 53
 — гидравлический 53
 — конусный 53
 — уплотнения 52
 — цилиндрический 53
- Капилляры 56
 — уплотнения 57
- Компрессор тепловой 44, 45
- Контейнеры 81
- Контроль параметров 79, 80
- Корреляции коэффициент 147
- Манометр
 — контактный 66
 — манганиновый 67
 — поршневой 64
 — пружинный (Бурдона) 65
- Метод наименьших квадратов 146
- Милливольтметр 36
- Многопуансонные аппараты 63
- Многоступенчатые аппараты 64
- Модуль
 — сдвига 49
 — упругости 49
 — Юнга 49
- Мультипликатор 46
- Нагреватель 22
- Напряжения механические
 — радиальные 49
 — тангенциальные 49
- Насосы 46
- Нуль — прибор 39
- Нуль — термостат 30
- Обратная связь 39
- Огнеупоры 23
- Отклонение среднеквадратическое 136
- Ошибка
 — измерений 127
 — среднеквадратическая 130
- Печи
 — вакуумные 23
 — газовые 27
 — индукционные 26
 — радиационного нагрева 27
 — сопротивления 22
 — электродуговые 26
- Пирометр 38
- Потенциометр 38
- Предел
 — прочности 48, 50
 — текучести 48, 49
 — упругости 49, 50
- Прессы 46
- Провода удлинительные 34, 35
- Равновесия критерии, методы 101
 — весовой
 — изохронный 104
 — кинетических кривых 101
 — моновариантных реакций 105
 — подсчета количества фаз 106
 — подход «сверху — снизу» 104
- Растворы исходные
 — введение газов 73

- расчет 73, 75
- приготовление 73
- Реактор
 - деформации 48, 49
 - материал 47
 - многослойный 48
 - разрушение 51, 52
 - футеровка 84
 - химическая стойкость 81
- Сальник 59
- Среднее
 - арифметическое 136
 - выборки 137
- Стекла
 - закалка 72
 - приготовление 71
- Стьюдента коэффициент 141
- Таблицы приложения
 - буферов 247
 - давления полиморфных переходов 239
 - единиц давления 238
 - замозок огнеупорных 226
 - лабораторных задач 211
 - огнеупоров 216—221
 - охлаждающих смесей 245
 - параметров печей 222—223
 - планов занятий 210
 - плотности водных растворов 240
 - плотности водяного пара 242
 - плотности углекислоты 243
 - предельной нагрузки нагревателя 224
 - свойств полимеров 237
 - свойств сталей и сплавов 235
 - свойств твердых сплавов 234
 - свойств титановых сплавов 236
 - составов сталей и сплавов 233—234
 - температур фазовых переходов 231
 - теплоизоляторов 225
 - термопар 228, 232
 - термоэ.д.с. термопар 226
 - платинородий — платина 227
 - хромель — алюмель 227
- хромель — копель 226
- электронагревательных материалов 212—215
- Твердофазные установки 60
- Температура
 - измерение 28
 - регулировка 38
 - регуляторы 40
- Теплоизоляторы 24, 25
- Термометры
 - жидкостные 28
 - сопротивления 29
 - термоэлектрические (термопары) 30
- Термопара
 - вольфрам — вольфрамрениевая 32
 - изготовление 33
 - изоляция 33, 34, 36
 - надежность 34
 - платинородий — платиновая 32
 - сварка 34
 - холодный спай 35
 - хромель — алюмелевая 31
 - хромель — копелевая 32
- Термоэ.д.с. термопары 30, 31
 - измерение 36
- Термостат
 - автоклавный 25
 - термопарный 35
- Твердые электролиты 93
- Тиристоры 40
- Уровень значимости 132
- Цилиндр — поршень установки 62
- Числа
 - запись 126
 - округление 127
- Эксперимент
 - задачи 5, 6
 - история 9
 - планирование 69
- Экспериментальные исследования
 - безопасность 95
 - организация 20
- Электроводы 58
- Электродпечь, мощность 23, 24

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Эксперимент и его место в петрологии	4
Краткая история	9
Литература	18
Глава II. Техника экспериментальных исследований	19
Общая организация экспериментальной лаборатории	19
Создание температуры, печи	22
Измерение температуры	28
Регулировка температуры	38
Создание давления	43
Удержание давления	47
Конструкционные приемы достижения сверхвысоких давлений. Твердо- фазные установки	60
Измерение давления	64
Литература	68
Глава III. Методы проведения эксперимента	69
Планирование эксперимента	69
Исходные вещества	70
Введение в систему летучих веществ	73
Проведение эксперимента. Ввод в режим. Контроль и поддержание температуры и давления	77
Химические условия эксперимента	80
Наблюдения в процессе опытов	92
Закалка	94
Меры безопасности	95
Разгрузка опытов	96
Ведение лабораторного журнала	100
Критерии равновесия	101
Методы диагностики вещества	108
Литература	124
Глава IV. Математические методы обработки результатов экспериментов	125
Запись чисел. Правила округления	126
Виды ошибок измерений	127
Нормальное распределение. Параметры нормального распределения	130
Объем выборки	134
Среднее арифметическое. Среднеквадратическое отклонение	136

Исключение выпадающих (анормальных) результатов измерений . . .	138
Оценка границ доверительного интервала величины ошибки для малых выборок	141
Расчеты точности методики и ошибок комплексных измерений . . .	142
Сравнение двух выборочных средних при известных параметрах двух выборок	145
Аппроксимация экспериментальных зависимостей методом наименьших квадратов (МНК)	146
Расчет коэффициентов корреляции	147
Расчет параметров линейной зависимости $Y=aX+b$	150
Расчет точности аппроксимации данных уравнением $Y=aX+b$. . .	151
Литература	153

Глава V. Петрогенезис и экспериментальные исследования 154

Магматические процессы	154
Метаморфизм	176
Метасоматизм	192
Рудообразование	203
Литература	206
Заключение	208
Приложения	209
Предметный указатель	249

**Евгений Николаевич Граменицкий,
Алексей Рэдович Котельников**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОГРАФИЯ

Заведующая редакцией *И. И. Щехура*
Редактор *Е. Е. Сура*

Обложка художника *Л. А. Бабаджаняна*
Технические редакторы *В. И. Овчинникова,*
К. С. Чистякова
Корректор *И. А. Мушникова*

Тематический план 1984 г. № 124
ИБ № 1886

Сдано в набор 01.04.83. Подписано к печати
28.12.83. Л-96376 Формат 60×90^{1/16}. Бумага
тип. № 3. Гарнитура литературная. Высокая
печать. Усл. печ. л. 16,0 Уч.-изд. л. 15,91
Тираж 1760 экз. Зак. 73. Цена 55 коп.
Изд. № 2344

Ордена «Знак Почета» Издательство
Московского университета.
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета»
издательства МГУ.
Москва, Ленинские горы

*В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА*

В 1984 ГОДУ ВЫХОДИТ:

Короновский Н. В. Краткий курс региональной геологии СССР.

Учебник представляет краткую современную сводку по геологии СССР. В нем освещается региональное геологическое строение территории СССР, даются сведения о размещении полезных ископаемых. Рассматриваются геофизические поля и глубинная структура регионов. В заключение дается сравнительный анализ разновозрастных складчатых областей и характеризуются основные структурные элементы земной коры в пределах СССР.

Для студентов геофизических специальностей вузов, может быть использован студентами других геологических специальностей.

*В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА*

в 1984 году выходит:

Палеовулканологический анализ колчеданосных провинций. (на примере Рудного Алтая).

В монографии рассмотрены основные принципы и методы палеовулканологического анализа колчеданосных провинций, металлогеническое районирование на палеовулканологической основе, особенности рудоносных вулканических комплексов, региональные и локальные вулканоструктуры, эволюция вулканизма, генезис алтайских колчеданно-полиметаллических месторождений и палеовулканологические поисковые предпосылки.

Для геологов.

*В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА*

В 1984 ГОДУ ВЫХОДИТ:

Питьева К. Е., Брусиловский С. А., Вострикова Л. Ю. Практикум по гидрогеохимии.

Учебное пособие посвящено химическому анализу подземных вод, методике составления гидрогеохимических карт, статистическому решению гидрогеохимических задач, а также различным методам обработки гидрогеохимических данных.

Для студентов геологов, географов и почвоведов.

4264

55 κ

103