

Н.А.ВАСЮТИНСКИЙ

**СТЕХИОМЕТРИЯ
ГОРНЫХ
ПОРОД**

Н. А. ВАСЮТИНСКИЙ

СТЕХИОМЕТРИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

4881



МОСКВА «НЕДРА» 1986



Васютинский Н. А. Стехиометрия горных пород. — М.: Недра, 1986. — 208 с., с ил.

Обобщены сведения по стехиометрии горных пород Земли, Луны, метеоритов и их искусственных аналогов. Установленные стехиометрические закономерности увязаны с минеральным составом пород и диаграммами состояния различных окисных и силикатных систем, распространены на земную кору и мантию. Описана классификация горных пород, основанная на их стехиометрии, рассмотрены вопросы происхождения горных пород, механизм магматической дифференциации. Существующие представления о происхождении Земли и ее горных пород дополнены установленными закономерностями стехиометрии.

Для научных работников — геологов, минералогов, петрографов. Табл. 99, ил. 27, список лит. — 31 назв.

Рецензент: *В. А. Рябенко*, д-р геол.-минер. наук (Институт геологических наук АН УССР)

СТЕХИОМЕТРИЯ И СОСТАВ ОКИСЛОВ

Многие установленные законы природы отличаются удивительной простотой, что послужило основанием считать простоту одним из критериев истины. Многообразие форм организации объектов природы и их соотношений часто ограничено простыми числами. Так, в неорганических кристаллах установлено всего 7 сингоний и 4 порядка осей симметрии, параметры любой грани кристалла, выраженные в осевых единицах, относятся как простые целые числа. Важнейшим проявлением периодического закона Д. И. Менделеева является скачкообразное изменение валентности элементов в окислах, галогенидах, гидридах при переходе от одной группы системы к другой. Число атомов кислорода или фтора, присоединяемое атомом данного элемента и отвечающее его валентности, определяется номером группы и является целым.

Стехиометрические законы — постоянства состава, эквивалентов и простых кратных отношений — относятся к основным законам химии, которые базируются на атомно-молекулярном учении, периодическом законе и квантово-механических представлениях современной химии. На основе стехиометрических законов созданы формулы многочисленных химических соединений, уравнения химических реакций, разработана теория валентности. Со времени своего открытия стехиометрические законы претерпели определенную эволюцию, особенно в результате изучения кристаллических соединений, достигнутых успехов в химии твердого состояния.

В 1799 г. Ж. Л. Пруст опубликовал свою работу, в которой обосновал установленный им закон постоянства состава химических соединений, полученных различными способами. В работах И. Б. Рихтера 1793 г. впервые появился термин «стехиометрия», который означал соотношение основных начал, т. е. элементов химических соединений.

И. Б. Рихтер установил, что элементы соединяются не в произвольных, а в строго определенных соотношениях; эти соотношения сохраняются в виде неизменных пропорциональных чисел при переходе от одного сложного соединения к другому.

В работах Дж. Дальтона на основании атомистической теории был сформулирован закон простых кратных отношений; по представлению Дж. Дальтона, химические соединения атомов образуются по «закону наибольшей простоты», атомарные соотношения элементов в соединениях относятся как простые целые числа — 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и т. д.

В то же время, в 1799 г., была опубликована работа К. Л. Бертолле, в которой автор пришел к выводам, прямо противополож-

ным выводам Ж. Л. Пруста. К. Л. Бертолле установил, что состав химических соединений может изменяться непрерывно с изменением условий получения и соотношения исходных компонентов.

Высказанные Ж. Л. Прустом и К. Л. Бертолле противоположные взгляды на природу химических соединений привели к дискуссии, которая не прекращается и в настоящее время. Обе концепции обрастали многочисленными экспериментами, продолжали сосуществовать длительное время и привели к общепринятому делению всех химических соединений на два больших класса: соединения постоянного состава, названные дальтонидами, и соединения переменного состава, названные бертоллидами.

Исторический спор Ж. Л. Пруста и К. Л. Бертолле выражал открытие двух сторон химической организации материи — дискретную и непрерывную и не мог окончиться победой одного взгляда над другим. Естественное развитие химии должно было неминуемо привести к созданию теории, отражающей объективно существующее диалектическое единство двух форм химической организации, подобно тому как в физике элементарных частиц привело к утверждению идеи о двуединстве материи — корпускулярном и континуальном.

Деление химических соединений на дальтониды и бертоллиды явилось, по существу, попыткой «механически» объединить две противоположные теории химического строения, попыткой обойти диалектическое единство двух форм химической организации, которое присуще всем химическим соединениям. Правомерно говорить не о двух типах химических соединений, а о двух формах химической организации, о конкретных формах проявления непрерывности и дискретности в каждом химическом соединении.

Детальное изучение многих химических соединений, традиционно относимых к дальтонидам или «стехиометрическим» соединениям, показало, что их состав во многих случаях не отвечает целочисленному соотношению атомов. Число таких соединений с каждым годом росло, особенно с развитием химии полупроводников, что дало основание выделить их в группу «нестехиометрических» химических соединений. Ценные свойства таких соединений обусловили их интенсивное исследование и практическое применение.

К «нестехиометрическим» соединениям относятся многочисленные окислы элементов переменной валентности: Ti, Fe, Mn, Cr, V, Nb и т. п. Отклонение состава окислов от стехиометрического, отвечающего целочисленному соотношению атомов, тесно связано с дефектами их кристаллической структуры. Известно, например, что так называемый «избыток» кислорода в вюстите Fe_{1-y}O обусловлен удалением части ионов Fe^{2+} из решетки и образованием вакансий. Электронейтральность обеспечивается переходом части ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} . С учетом вакансий формула вюстита примет вид $(\text{Fe}_{1-y} \cdot y \left[\square \right])\text{O}$, где $\left[\square \right]$ — вакансии атомов железа. С учетом перераспределения валентностей между атомами железа формула вюстита примет вид: $(\text{Fe}^{2+}_{1-3y} \cdot \text{Fe}^{3+}_{2y} \cdot y \left[\square \right])\text{O}$ [9]. Приведенные

формулы основаны на равенстве концентраций анионов кислорода и суммы катионов+вакансий и отражают «стехиометрический» состав вюстита, соотношение $(\text{Fe} + \boxed{\pm})/0$ в нем, равное 1:1. Изменение же отношения $\text{Fe}/\boxed{\pm}$ в вюстите обуславливает изменчивость его состава в границах гомогенности по содержанию железа и отношению $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Таким образом, «нестехиометричность» вюстита условна. Если в качестве компонентов этого соединения учитывать и вакансии, несущие положительный заряд, то состав его будет строго стехиометрическим, отвечающим строению кристаллической решетки. Образующиеся в вюстите вакансии и ионы Fe^{3+} могут быть распределены статистически или упорядочены аналогично упорядочению примесных атомов в твердых растворах. Пример вюстита не является единичным. Аналогичную природу имеет «нестехиометричность» многих других окислов.

Рассмотренный пример является проявлением диалектического единства непрерывного и дискретного в химической организации окислов. В состав окислов могут входить самые разнообразные изоморфные примеси, возникать анионные и катионные вакансии, в значительных пределах изменяться соотношение атомов, в частности анионов и катионов. Все это отражает непрерывное изменение состава. Но суммарное соотношение зарядов всех положительных и отрицательных ионов сохраняется постоянным, равным единице, как остается неизменной и кристаллическая структура окислов, их гомогенность.

При анализе состава окислов, как правило, учитывается только наличие анионов и катионов. Известно, однако, что многие окислы обладают дефектной структурой; в их кристаллах присутствуют анионные и катионные вакансии. Концентрации атомов и атомных вакансий в кристаллах взаимосвязаны и определяются термодинамическими параметрами существования окислов, условиями равновесия системы окисел—газовая фаза, в частности, парциальным давлением кислорода в газовой фазе над окислом. В связи с этим при рассмотрении стехиометрии окислов правомерно рассматривать не только количественные соотношения между атомами, но и учитывать концентрацию вакансий—анионных и катионных.

Следует ожидать, что непрерывному и дискретному изменению атомного состава окислов будет соответствовать непрерывное и дискретное изменение концентрации вакансий. Известно, что вакансии в кристаллах в некоторых отношениях подобны атомам (ионам). Они способны к упорядочению, диффузии, влияют на химическую активность, скорость реакций, на термодинамические характеристики кристаллических соединений. В некоторых окислах концентрация вакансий соизмерима с концентрацией атомов.

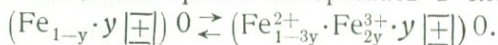
В качестве примера можно привести окисел TiO , в котором экспериментально установлено около 15% вакансий обоих атомов, что отвечает следующей формуле: $(\text{Ti}_{17}\boxed{\pm}_3)(\text{O}_{17}\boxed{\mp}_3)$, где $\boxed{\pm}$ и

\square — вакансии титана и кислорода. На основании анализа структуры окисла TiO установлено, что кристаллохимическая формула окисла имеет вид $(Ti_5 \square)(O_5 \square)$. Вблизи состава $TiO_{1,25}$ упорядоченная фаза отвечает формуле $(Ti_4 \square)O_5$.

Моноксид $VO_{1\pm x}$ имеет решетку типа NaCl с вакансиями в анионной и катионной подрешетках. Концентрации вакансий различны в пределах области гомогенности, и только для состава VO наблюдается равенство обоих типов вакансий — сумма вакансий близка к 17 % (или 1/6) в обеих подрешетках. В соединении $VO_{0,85}$ (нижняя граница области гомогенности) содержится около 26 % вакансий кислорода и около 13 % вакансий ванадия. С учетом этих вакансий формула $VO_{0,85}$ будет иметь вид $(VO_{0,87} \square)_{0,13} \times (O_{0,74} \square)_{0,26}$. Отношение атомов ванадия и кислорода здесь $V_{0,87}/O_{0,74}$ отвечает формуле $VO_{0,85}$, а отношение вакансий \square / \square равно двум.

Образование вакансий в кристаллической решетке окислов сопровождается изменением валентности катионов. Это показано выше на примере вюстита, где образование вакансий привело к образованию ионов Fe^{3+} . Результаты исследований указывают на наличие электронных обменов между ионами железа в вюстите ($Fe^{2+}_a + Fe^{3+}_b \rightleftharpoons Fe^{3+}_a + Fe^{2+}_b$), в результате которых заряд и валентность ионов железа нивелируются и они становятся термодинамически неразличимы. В этих условиях понятие валентности ионов железа приобретает статистически вероятностный характер; величины заряда и валентности непрерывно изменяются во времени в пределах дискретных целочисленных значений.

Наличие электронного обмена между ионами железа в вюстите, различимость и неразличимость ионов, целочисленная и нецелочисленная валентность — все это проявления единства непрерывного и дискретного в химической организации. В соответствии с этими особенностями состав вюстита как подвижной квантово-механической системы целесообразно изображать в следующем виде:



Аналогичные формулы правомерны и для других окислов переменного состава, содержащих вакансии и катионы различной валентности, находящиеся в динамическом равновесии.

Способность химических соединений сохранять свою гомогенность и кристаллохимическую индивидуальность при изменении состава зависит от многих факторов, действующих одновременно, взаимосвязанно и определяющих единство непрерывной и дискретной формы организации материи. Проблема образования соединений переменного состава тесно связана с проблемой порядка — беспорядка в кристаллических соединениях, в частности с образованием вакансий. Каждой температуре соответствует равновесная концентрация вакансий — (анионных n_a) и катионных (n_k):

$$n_k = Ne^{-\frac{E_k}{RT}}; \quad n_a = Ne^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad \text{где } N \text{ — общее число атомов, } E \text{ —}$$

энергия образования вакансий. Степень отклонения состава химического соединения (за счет образования вакансий) будет определяться относительной разностью числа анионных и катионных вакансий.

Способность химических соединений, в частности окислов, сохранять свою устойчивость (однофазность) при изменении состава подобна понятию пластичности в физике твердого тела. Механическая (или физическая) пластичность характеризует способность тела изменять свою форму при деформации без разрушения, т. е. без образования поверхностей раздела. Аналогично этому кристаллохимическая пластичность характеризует способность соединения изменять свой химический состав без нарушения гомогенности, т. е. без образования новых фаз, новых границ раздела. Физическая пластичность характеризует непрерывное изменение формы, кристаллохимическая пластичность — непрерывное изменение состава.

Многие окислы, особенно минералы горных пород, отличаются широко развитым изоморфизмом. Как известно, изоморфно замещающие друг друга атомы и ионы могут иметь одинаковую валентность (изовалентный изоморфизм) или разную валентность (гетеровалентный изоморфизм). Изоморфизм базируется на геометрическом, энергетическом и химическом сходстве взаимодействующих атомов или соединений; при изоморфном замещении происходит выравнивание, нивелирование указанных характеристик в соответствии со вторым началом термодинамики. Поэтому наличие атомов переменной валентности, небольшая разница в энергиях ионизации, малая ширина запрещенной зоны, интенсивный электронный обмен — все эти факторы благоприятствуют изоморфизму. Кристаллохимическая пластичность окислов при изоморфизме определяется: близостью геометрических характеристик и энергетических потенциалов взаимодействующих атомов или соединений; способностью к выравниванию геометрических параметров и энергетических потенциалов при взаимодействии.

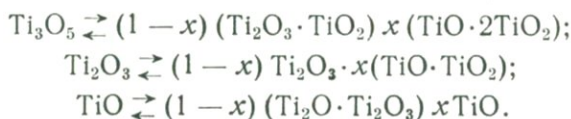
Изоморфизм также является проявлением единства непрерывности и дискретности химической организации. При изоморфных замещениях состав соединения может изменяться в широком интервале концентрации отдельных элементов, но общие стехиометрические характеристики, определяющие дискретность соединения, остаются постоянными. Так, в составе оливина содержания отдельных катионов могут изменяться от десятых долей до десятков процента, но соотношение анионов и катионов, тип кристаллической структуры сохраняются постоянными. Это позволяет состав оливина описать сводной формулой $(Mg, Fe, Ca, Mn, Ni, Co \text{ и др.})_2 SiO_4 = Me_3O_4$.

Обнаруживаются черты сродства изоморфизма и нестехиометричности. Нестехиометрические соединения можно рассматривать как твердые растворы смежных фаз (например, низшего окисла в высшем) или как твердые растворы вакансий. Так, нестехиометрические окислы титана можно изобразить как твердые растворы:

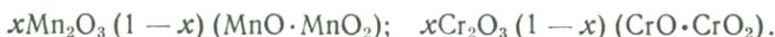
$TiO_{2-x} = TiO_2 \cdot xTi_2O_3$ и $TiO_{1+x} = Ti(O_{1+x} \cdot x|\underline{\pm}|)$, где $|\underline{\pm}|$ — вакансии титана. Явления изоморфизма и нестехиометричности объединяет также то, что оба они являются проявлением единства непрерывности — дискретности химической организации.

Формулы окислов типа TiO , Ti_2O_3 , Mn_2O_3 , CrO и т. п. отражают соотношение атомов металлов и кислорода, но они не учитывают наличие ионов различной валентности, наличие электронных обменов между ионами различной валентности. А. С. Бережной обратил внимание на возможность двойкой трактовки состава ильменита $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$ и $Fe^{3+}Ti^{3+}O_3$, указывающей на возможность электронного обмена по реакции $Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ti^{3+}$. Это дает основание состав ильменита изобразить формулой $x(Fe^{2+}Ti^{4+}O_3) \times (1-x)(Fe^{3+}Ti^{3+}O_3)$. Аналогичные закономерности характерны и для других титанатов, что позволяет их состав отобразить формулой $MeTiO_3 \rightleftharpoons xMe^{2+}Ti^{4+}O_3 \cdot (1-x)Me^{3+}Ti^{3+}O_3$.

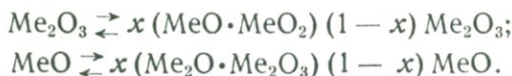
Обмен электронами, подвижный характер валентности, изменчивость валентного состава характерны и для многих других окислов переходных металлов. Так, состав окислов титана может быть описан следующими формулами:



Аналогично описываются окислы ряда других металлов, имеющих в своем составе ионы различной валентности:



В общем случае состав окислов переходных металлов определяется возможностью электронных обменов и сосуществования катионов в различных валентных (зарядовых) состояниях. Это основание для изображения состава окислов пользоваться следующими формулами:



Рассмотренная интерпретация состава окислов отвечает представлению о единстве процессов диссоциации и ассоциации и представлению об окислах как сложных системах, включающих твердые растворы продуктов диссоциации. В ряду $Me_2O \rightarrow MeO \rightarrow Me_2O_3 \rightarrow MeO_2 \rightarrow Me_2O_5$ каждый окисел диссоциирует на два окисла, расположенных от него по обе стороны, например: $4MeO \rightleftharpoons Me_2O + Me_2O_3$; $Me_2O_3 \rightleftharpoons MeO + MeO_2$ и т. д. В общем случае каждый окисел содержит в себе продукты диссоциации; это находит отражение в образовании вакансий, ионов различной валентности, микрогетерогенной структуры. Предложенные формулы окислов отражают подвижный характер окислов как квантово-механических систем, единство различных форм их организации, проявляе-

ние непрерывности и дискретности, различной степени термодинамической различимости и химической индивидуальности атомов.

При описании состава окислов возможно два подхода: 1) окислы рассматриваются как совокупность различных компонентов, прежде всего атомов; 2) окислы рассматриваются как продукты химического взаимодействия исходных компонентов в некоторых системах. В первом случае к окислам применимо понятие математического множества, а во втором — понятие системы. Окислы как системы являются продуктами тех или иных процессов химического превращения веществ, например процессов окисления, восстановления, диссоциации. В этом случае состав окислов, особенности их структуры и свойств определяются конкретными условиями образования, «биографией» окислов.

Системный подход не исключает рассмотрение компонентного состава окислов, более того, он базируется на многоуровневой, иерархической организации окислов, но рассматривает совокупность компонентов различных уровней организации как результат естественной эволюции, как итог взаимодействия в некоторых системах, который определяется условиями равновесия этих систем, что связывает всю совокупность компонентов окислов в органически целое — систему.

Рассмотрение состава окислов показывает, что даже самые простые окислы, состоящие из атомов одного металла и кислорода, представляют собой достаточно сложные, многоуровневые системы. Они содержат большое число различных компонентов (в том числе вакансий) и могут быть описаны различными моделями (и соответственно формулами), совокупность которых наиболее полно отвечает природе этих химических соединений. В то же время многокомпонентная организация окислов, включающая изоморфные замещения, вакансии, продукты диссоциации и т. п., может быть описана простыми сводными формулами с целочисленными соотношениями основных компонентов, определяющими дискретность состава окислов и устойчивость их структурных композиций.

Значительно более сложными системами являются природные соединения — минералы, горные породы и их искусственные аналоги, металлургические шлаки. Рассмотрению их состава с позиций стехиометрических законов химии и посвящены последующие главы книги.

Глава II

СТЕХИОМЕТРИЯ ДИСКРЕТНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ОКИСНЫХ И СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

Значение окислов в природе и практической деятельности человека трудно переоценить. Окислы составляют около 97 % всей массы земной коры, являются основой самых распространенных

строительных материалов, разнообразных шлаков металлургических производств, огнеупоров. Соединения кислорода известны с 90 химическими элементами, только простых окислов известно более 300, а число сложных окислов исчисляется тысячами. Разнообразие состава, структуры и свойств различных окислов диктует необходимость их классификации, систематики. Основой для систематики окислов может служить анализ стехиометрических закономерностей.

Основное внимание в данном разделе уделено обобщению результатов исследований стехиометрии различных окислов, и прежде всего тех, которые составляют основу земной коры.

ПРОСТЫЕ ОКИСЛЫ

Элементы главных подгрупп периодической системы образуют небольшое число окислов простого состава, отвечающего положению элементов в периодической системе и целочисленным значениям валентности. Так, для элементов I группы характерны окислы состава Me_2O , реже образуются окислы состава MeO и Me_2O_3 . Окислы других составов (например, Cs_4O , Cs_3O) образуются крайне редко. Элементы II группы образуют окислы состава MeO , MeO_2 , MeO_4 , причем наиболее характерны окислы состава MeO , отвечающие положению элементов во II группе. Для элементов III группы наиболее характерны окислы состава Me_2O_3 ; значительно реже образуются окислы состава MeO , MeO_2 . Элементы IV группы образуют окислы состава MeO_2 и реже MeO . В том случае, когда валентность элемента в окисле (или степень окисления) соответствует положению этого элемента в периодической системе, образуются, как правило, наиболее устойчивые химические соединения, так как реализация валентности в этих случаях отвечает образованию устойчивых 8 или 18 электронных оболочек атомов.

Для элементов главных подгрупп характерно образование окислов постоянного состава (такие окислы называют обычно «стехиометрическими»). Исключением является лишь свинец, образующий фазы переменного состава с широкими областями гомогенности. Окислы, соответствующие по своему составу целочисленным значениям валентности элементов, могут быть расположены в виде ряда, ограниченного с одной стороны металлом, с другой — окислом высшей валентности (равной $8+$). Этот ряд включает 9 фаз: Me , $Me^{+2}O$, $Me^{2+}O$, $Me^{3+}_2O_3$, $Me^{4+}O_2$, $Me^{5+}_2O_5$, $Me^{6+}O_3$, $Me^{7+}_2O_7$, $Me^{8+}O_4$. Окислы этого ряда могут быть названы основными. Они характеризуются резко выраженной индивидуальностью состава, структуры и свойств, целочисленной валентностью.

Состав всех выделенных основных окислов можно описать одной общей формулой Me_2O_n , где n — валентность элемента в окисле; изменяется от 1 до 8. Этот ряд окислов может быть назван гомологическим, так как он объединяет группу родственных химических соединений, описываемых однотипными формулами, производными от общей формулы Me_2O_n . Графически этот гомологиче-

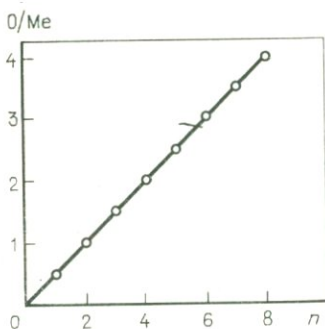


Рис. 1. Графическое изображение гомологического ряда основных окислов, описываемого формулой Me_2O_n

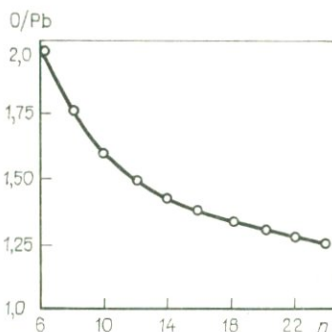


Рис. 2. Графическое изображение гомологического ряда окислов свинца, описываемого формулой Pb_nO_{n+6}

ский ряд изображается прямой в координатах $O/Me-n$ (рис. 1). Однако в отличие от гомологических рядов химических соединений, которые хорошо изучены в органической химии и характеризуются однотипной структурой и очень близкими химическими свойствами, выделенный основной гомологический ряд окислов отличается резко выраженной индивидуальностью химических соединений (членов ряда) и наивысшей степенью дискретности соединений.

Не все окислы ряда Me_2O_n реализованы в элементах I—IV групп периодической системы. Известно, что окислы состава Me_2O_5 и MeO_3 характерны лишь для элементов V и VI групп (например, P_2O_5 , As_2O_5 , MoO_3 и т. д.). Стехиометрические коэффициенты в формулах основных окислов ряда Me_2O_n отвечают группам симметрии кристаллов 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков.

Среди рассмотренных элементов главных подгрупп особое место занимает свинец, образующий многочисленные окислы различного состава. Десять окислов свинца можно отнести к гомологическому ряду соединений с общей формулой Pb_nO_{n+6} , где n изменяется от 6 до 24 (рис. 2). Крайними членами окислов этого ряда являются PbO_7 (при $n=1$) и PbO (при $n \rightarrow \infty$).

Элементы переходных групп периодической системы, как и элементы главных подгрупп, образуют окислы, входящие в ряд Me_2O_n ($n=1 \div 8$). Характерным примером этого является рений. Для рения в его соединениях известны все валентные состояния. В литературе имеются сведения о существовании окислов рения следующего состава: Re_2O_8 , Re_2O_7 , ReO_3 , Re_2O_5 , Re_2O_3 , ReO_2 , ReO , Re_2O . Отличительной особенностью большинства элементов переходных групп является то, что они образуют многочисленные и разнообразные по составу промежуточные окислы, располагающиеся между основными окислами, например, в области $MeO-MeO_2$ и MeO_2-MeO_3 . Для многих окислов переходных металлов

характерны широкие области гомогенности, что свидетельствует об образовании соединений переменного состава.

Преобладающая часть окислов элементов переходных групп входит в состав различных гомологических рядов. Во всех системах образующиеся окислы, состав которых соответствует целочисленной валентности, могут быть выделены в основной гомологический ряд Me_2O_n . Кроме этого, выделены разнообразные гомологические ряды окислов промежуточного состава, расположенные в областях, ограниченных основными окислами, например, Me_2O и MeO , Me_2O_3 и MeO_2 и т. д. Для каждой области характерны соответствующие гомологические ряды окислов. Так, для окислов области $Me—MeO$ характерен гомологический ряд с общей формулой Me_nO , где n изменяется обычно в пределах от 1 до 6. В области $MeO—MeO_2$ образующиеся окислы, как правило, вписываются в гомологические ряды с общими формулами Me_nO_{2n-1} и Me_nO_{n-1} (табл. 1). Состав крайних, граничных членов каждого ряда отвечает значению $n=1$ и $n \rightarrow \infty$. При возрастании n от 1 до ∞ состав окислов изменяется: в ряду Me_nO_{2n-1} от MeO к MeO_2 , в ряду Me_nO_{n-1} от MeO_2 до MeO .

В области составов $MeO_2—MeO_3$ образуются окислы, которые в большинстве случаев вписываются в два гомологических ряда: 1) Me_nO_{2n+1} ; 2) Me_nO_{3n-1} . При возрастании n от 1 до ∞ состав окислов изменяется: в первом ряду от MeO_3 до MeO_2 , во втором — от MeO_2 до MeO_3 .

Указанные гомологические ряды встречаются наиболее часто, они объединяют основное число известных окислов переходных элементов. Кроме этого, установлены еще некоторые гомологические ряды, описываемые формулами Me_nO_{2n-2} , $Me_{32}O_{64-n}$ и производной от ряда чисел Фибоначчи. Числа Фибоначчи представляют собой числовую последовательность, в которой каждый член равен сумме двух предыдущих: 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89 и т. д. Отношение двух соседних чисел Фибоначчи с ростом их номеров приближается к пределу, равному 1,618034..., т. е. $U_n/U_{n-1} = 1,618034...$. Отношение двух чисел ряда, расположенных через одно, т. е. $U_n/U_{n-2} = \alpha^2 = 2,618034...$. Ряды окислов, состав которых соответствует числам Фибоначчи, установлен для хрома (CrO_2 , CrO_3 , Cr_2O_5 , Cr_3O_8 , Cr_5O_{13} , Cr_8O_{21}) и урана (UO_2 , UO_3 , U_2O_5 , U_3O_8 , U_5O_{13} , U_8O_{21} , $U_{13}O_{34}$). Здесь стехиометрические коэффициенты являются числами ряда Фибоначчи, расположенными через один интервал. Реальность существования ряда окислов, отвечающих числам Фибоначчи, может вызвать сомнение, так как первые четыре окисла этого ряда могут быть отнесены к другим описанным гомологическим рядам. Однако совокупность всех указанных окислов может быть описана только рядом чисел Фибоначчи. Генезис окислов, которые составляют этот ряд, требует специального изучения. Приближение состава окислов этого ряда к некоторому пределу, отвечающему отношению $O/Me = 2,618034...$, трудно объяснить. Следует отметить, что предел

Гомологические ряды окислов в системах Me—O переходных элементов

Система	Область составов	Формула гомологического ряда	Значение величины
Ti—O	Ti—TiO Ti ₂ O ₃ —TiO ₂	Ti _n O Ti _n O _{2n-1}	n=1—4,6 n=2—20, ∞
Mn—O	MnO—MnO ₃ MnO—MnO ₂	Mn ₂ O _n M _n O _{2n-1}	n=2, 3, 4, 6, 7 n=9, 11, 13, 19, 39
Pb—O	PbO—PbO ₂	Pb _n O _{n+6}	n=6,9÷12, 15, 17, 18, 20
W—O	WO ₂ —WO ₃ WO—WO ₃	W _n O _{3n-1} W ₂ O _n	n=1÷6, 8, 10, 12, 16, 20, 25 n=2, 3, 4, 6
Cr—O	CrO—CrO ₂ CrO—CrO ₃ CrO ₂ —Cr ₈ O ₂₁	Cr _n O _{n-1} Cr ₂ O _n Ряд Фибоначчи	n=1, 2, 3, 12, ∞ n=2, 3, 4, 5, 6 n=1—6
Mo—O	MoO ₂ —MoO ₃	Mo _n O _{3n-1}	n=1—5, 8—11
V—O	V—V ₂ O ₇ V—VO VO—VO ₂ VO ₂ —VO ₃	V ₂ O _n V _n O V _n O _{2n-1} V _n O _{2n+1}	n=1—7 n=1—5, 7, 9, 30 n=1,2—8, ∞ n=1, 2, 3, 6, ∞
Nb—O	Nb—NbO NbO—NbO ₂ NbO—NbO ₂ NbO ₂ —NbO ₃	Nb _n O Nb _n O _{n+1} Nb _n O _{2n-1} Nb _n O _{2n+1}	n=1, 2, 4, 6 n=1, 2, 3, ∞ n=1, 2, 3, ∞ n=1, 2, 3, ∞
Ta—O	Ta—TaO	Ta _n O	n=1, 2, 4, 6, ∞
U—O	UO—UO ₃ UO ₂ —U ₁₃ O ₃₄ UO ₂ —UO ₃ UO ₂ —UO UO ₂ —UO ₃	U ₂ O _n Ряд Фибоначчи U _n O _{2n+1} U _n O _{2n-1} U _n O _{3n-1}	n=2, 4, 5, 6 n=1—6 n=1—5, 15, ∞ n=1, 3, 4, 10, 41, ∞ n=1, 2, 3, 6, 10, ∞
Zr—O	Zr—ZrO	Zr _n O	n=1—4, 6, ∞
Pr—O	Pr ₂ O ₃ —PrO ₂	Pr _n O _{2n-2}	n=2—7, 9, 11, 12, ∞
Tb—O	Tb ₂ O ₃ —TbO ₂	Tb _n O _{2n-2}	n=4, 5, 7—12, 14, 40, ∞
Ce—O	Ce ₂ O ₃ —CeO ₂ Ce ₂ O ₃ —CeO ₂	Ce _n O _{2n-1} Ce ₃₂ O _{64-n}	n=2—5, 7, 10, 25, 50, ∞ n=0, 6, 7, 9—11, 15, 16

ношения двух соседних чисел ряда Фибоначчи, равный 1,618, называют «золотым сечением».

Каждый гомологический ряд окислов, кроме ряда Фибоначчи, начинается с дискретного образования (MeO , MeO_2 и т. д.) и при возрастании молекулярной массы (т. е. увеличении n в общей формуле ряда) приближается асимптотически к предельному дискретному соединению ряда. В пределах каждого гомологического ряда от первого члена ряда до каждого последующего постепенно снижается степень индивидуальности состава и свойств, а также структуры. Наиболее отчетливо выражена дискретность состава, структуры и свойств у первых членов ряда. В гомологическом ряду постепенно снижается разница в составе, термодинамических характеристиках окислов; структура и свойства членов ряда нивелируются и начинается область гомогенности крайнего (последнего) члена ряда (рис. 3). Это явление можно назвать вырождением дискретности членов гомологического ряда.

Последний, установленный экспериментально дискретный член гомологического ряда и является границей гомогенности основных окислов переменного состава. Следует ожидать, что дискретные границы гомогенности будут изменяться не только в зависимости от природы окислов, но и от условий синтеза и методов исследований, что подтверждается рядом экспериментов.

Описанные гомологические ряды окислов являются симметричными относительно основных окислов с целочисленной валентностью (см. рис. 3). Они образуют следующие симметричные пары: Me_nO и $\text{Me}_n\text{O}_{n-1}$ (центр симметрии Me_2O), $\text{Me}_n\text{O}_{n-1}$ и $\text{Me}_n\text{O}_{2n-1}$ (центр симметрии Me_2O_3), $\text{Me}_n\text{O}_{2n+1}$ и $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1}$ (центр симметрии Me_2O_5), а также пары $\text{Me}_n\text{O}_{n+1}$ (центр симметрии MeO), $\text{Me}_n\text{O}_{2n+1}$ (центр симметрии MeO_2).

Соответственно симметрии гомологических рядов в каждой паре рядов имеется несколько симметричных пар окислов. Так, для рядов $\text{Me}_n\text{O}_{n+1}$ симметричными окислами будут Me_3O_2 и Me_3O_4 , Me_4O_3 и Me_4O_5 и т. д.

Рассмотренные гомологические ряды окислов могут быть описаны не только формулами, но и уравнениями соответствующих кривых:

$$\text{для } \text{Me}_n\text{O}_{n+1} : \frac{n \pm 1}{n} = f(n); \quad y = 1 \pm \frac{1}{n};$$

$$\text{для } \text{Me}_n\text{O}_{2n+1} : \frac{2n \pm 1}{n} = f(n); \quad y = 2 \pm \frac{1}{n};$$

$$\text{для } \text{Me}_n\text{O}_{3n+1} : \frac{3n \pm 1}{n} = f(n); \quad y = 3 \pm \frac{1}{n};$$

Общее для семейства кривых уравнение имеет вид: $y = a \pm \frac{1}{n}$, где $a=0, 1, 2, 3, n=1, 2, 3, \dots \infty$. Величина a равна половине величины валентности элемента, являющегося центром симметрии для парных кривых гомологических рядов.

По характеру изменения состава гомологические ряды делятся на два типа: 1) ряды восстановления, в которых по мере увеличения молекулярной массы снижается содержание кислорода (Me_nO , Me_nO_{n+1}), 2) ряды окисления, в которых при увеличении молекулярной массы повышается содержание кислорода (Me_nO_{n-1} , Me_nO_{2n-1} , Me_nO_{3n-1}).

Во многих случаях промежуточные окислы, входящие в состав гомологических рядов, не являются фазами строго постоянного состава; они обладают некоторой областью гомогенности. Это явление можно отнести к дисперсии дискретности гомологических рядов. Гомологический ряд химических соединений является своеобразным проявлением непрерывного и дискретного. Кривые $n/2n - 1 = f(n)$ и т. п. являются непрерывными функциями, что видно на рис. 3; при этом целочисленным значениям n отвечают дискретные составы окислов.

Окислы рассмотренных гомологических рядов располагаются в областях составов, которые ограничены основными окислами (Me_2O , MeO , Me_2O_3 и т. д.) и могут быть названы промежуточными. Так, окислы ряда Me_nO_{2n-1} расположены между крайними членами ряда MeO и MeO_2 , и каждый промежуточный окисел состоит из различных количеств простых окислов MeO и MeO_2 . Окисел состава Me_3O_5 можно изобразить в виде $MeO \cdot 2MeO_2$, окисел Me_7O_{13} в виде $MeO \cdot 6MeO_2$ и т. д. Такой состав сложных окислов установлен, в частности, для Ti_3O_5 ($TiO \cdot 2TiO_2$ и $Ti_2O_3 \cdot TiO_2$). В соответствии с этим все окислы можно разделить на две группы: а) простые, отвечающие целочисленной валентности и числу атомов, равному в формуле 2—9; б) сложные, состоящие из простых, отличающиеся нецелочисленной валентностью и числом атомов в формуле большим 7—10. Следует, однако, отметить, что указанное деление окислов является условным и не всегда подтверждается экспериментами. Простые окислы ряда Me_2O_n одновременно можно рассматривать и как сложные, состоящие из рядом расположенных окислов. Так, экспериментально установлено, что окисел Cr_2O_3 состоит из CrO и CrO_2 , а окисел CrO_2 рассматривается в виде

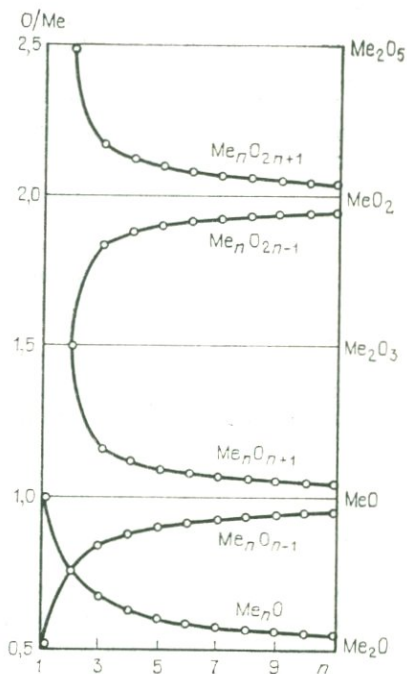


Рис. 3. Графическое изображение гомологических рядов окислов элементов переходных групп

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$. Многие низшие окислы диспропорционируют (например, $4\text{FeO} = \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$; $2\text{GeO} = \text{Ge} + \text{GeO}_2$, $2\text{SiO} = \text{Si} + \text{SiO}$ и т. д.).

Характерная для сложных окислов нецелочисленная (при расчете по формулам) валентность катионов может быть интерпретирована как суммарная, полученная при учете целочисленной валентности слагающих окисел катионов (например, $\text{Me}_3^{3,3} + \text{O}_5 = = \text{Me}^{2+} \cdot \text{O} \cdot 2\text{Me}^{4+\text{O}_2}$). Такая интерпретация основана на целочисленной валентности разновалентных термодинамически различных катионов сложных окислов. В случае интенсивного электронного обмена катионы становятся термодинамически неразличимы, валентность приобретает статистический, вероятностный характер и становится правомерным понятие о нецелочисленной валентности.

Многие окислы металлов переходных групп являются фазами переменного состава. Ширина их областей гомогенности изменяется в очень широких пределах — от сотых до десятых атомных долей. Границы областей гомогенности окислов переменного состава могут быть постоянными, практически не изменяющимися при изменении температуры и переменного состава. Анализ границ областей гомогенности показал, что их состав соответствует простым стехиометрическим соотношениям атомов или окислов и аналогичен дискретному составу окислов. Границы областей гомогенности (постоянного состава) являются дискретными образованиями с целочисленными стехиометрическими коэффициентами в формулах.

Во многих отношениях эти образования аналогичны окислам постоянного состава; их объединяют дискретность состава, целочисленная стехиометрия, наличие качественных скачков на кривых состав — свойство. Многие границы областей гомогенности по своей стехиометрии могут быть отнесены к тем же гомологическим рядам, что и рассмотренные окислы. Другие границы гомогенности характеризуются иными стехиометрическими закономерностями, образуя соответствующие гомологические ряды дискретных составов, например $\text{Me}_{2n}\text{O}_{3n\pm 1}$. Дискретностью и целочисленной стехиометрией характеризуются также тройные точки на диаграммах $\text{Me}-\text{O}$, отвечающие максимальной растворимости (для фаз с переменной границей гомогенности).

Сведения о составе эвтектик в системах $\text{Me}-\text{O}$ немногочисленны и часто противоречивы. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что состав эвтектик характеризуется целочисленной стехиометрией. Так, эвтектики в системе $\text{Hf}-\text{O}$ имеют состав $\text{HfO} \cdot 10\text{Hf}$; $9\text{Hf}_2\text{O} \cdot 4\text{Hf}$; $10\text{HfO} \cdot 7\text{Hf}$, в системе $\text{Nb}-\text{O}$: $9\text{NbO} \cdot 8\text{NbO}_2$ и $11\text{NbO} \cdot 6\text{Nb}$. Характерно, что в ряде случаев одно и то же по составу соединение в одних работах трактуется как химическое соединение, а в других — как эвтектика. Так, соединение $\text{Mo}_{10}\text{O}_{29}$ по одним данным описывается как окисел молибдена, а по другим данным — как эвтектика. В системе $\text{Ti}-\text{O}$ соединения Ti_{30}O_5 , Ti_3O_4 , Ti_5O_9 рассматриваются то как окислы, то как эвтектики. Соединение CrO обнаруживает свойства и окисла, и эвтек-

тики одновременно. Аналогично поведение аносовита — сложного оксида состава $\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$, образующегося в системе Fe—TiO_2 .

СИСТЕМЫ ОКСИДОВ

Для изучения стехиометрических закономерностей дискретных образований, установленных в системах окислов, было проанализировано 80 двойных и несколько тройных систем окислов. Особое внимание при этом было уделено изучению стехиометрии эвтектик. Для расчета состава дискретных образований в системах окислов использованы преимущественно данные А. С. Бережного [3]. В качестве примера ниже приведены некоторые системы окислов типа MeO—MeO_2 .

В системе FeO—TiO_2 надежно установлены три соединения: ульвошпинель $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ и дититанат железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ (рис. 4). В 1965 г. И. А. Новохатский установил, что дититанат железа образуется в термодинамически неустойчивой системе FeO—TiO_2 (брукит). В термодинамически устойчивой системе FeO—TiO_3 (рутил) соединение $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ не образуется. Дититанат железа при температуре плавления ниже 1055°C распадается на TiO_2 (брукит) и ильменит. Дититанат железа образует с низшим окислом титана Ti_2O_3 твердые растворы, называемые аносовитом [5]. Ильменит также образует ряд твердых растворов с другими метатитанатами и изоструктурными оксидами [7]. Кроме того, в системе FeO—TiO_2 установлено образование четырех эвтектик (табл. 2).

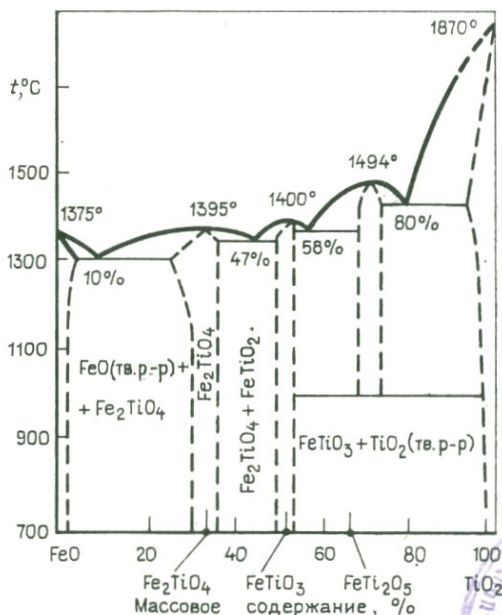


Рис. 4. Схема диаграммы состояния системы FeO—TiO_2

Таблица 2

**Состав эвтектик в системе FeO—TiO₂
при различных содержаниях TiO₂ [3, 12]**

Содержание TiO ₂ , %	Состав эвтектик	<i>t</i> _{пл} , °C	Отклонение расчетного состава от экспериментального, %
10	10FeO·TiO ₂	1312	0,2
47	5FeO·4TiO ₂	1363	0,3
58	4FeO·5TiO ₂	1390	0,7
80	5FeO·18TiO ₂	1430	0,06

Целочисленная стехиометрия эвтектик отвечает их дискретному составу и положению на диаграмме состояния системы FeO—TiO₂. Это дает основание для описания состава эвтектик формулами, аналогичными формулам обычных химических соединений. Отклонения расчетных (по формулам) составов эвтектик от приведенных составляют 0,06—0,7 % (в среднем 0,3 %), что находится в пределах точности определения состава эвтектик.

Состав эвтектик может быть описан (табл. 3) по соотношениям анионов и катионов Me_xO_y, окислов, составляющих систему *m*FeO·*n*TiO₂, и химических соединений *m*A+*n*B, на которые распадается эвтектика после кристаллизации и расположенных по обе стороны от эвтектик. В эвтектиках, в которых соотношение компонентов 8 : 1 и 5 : 8, компонентами будут не FeO и TiO₂, а их твердые растворы, в которых 2FeO·TiO₂ и FeO·2TiO₂ имеют максимальную растворимость.

Таблица 3

Вариантность формул эвтектики в системе FeO—TiO₂

По соотношению			A : B	Содержание TiO ₂ , %
<i>m</i> FeO· <i>n</i> TiO ₂	Me _x O _y	<i>m</i> A+ <i>n</i> B		
Me ₁₁ O ₁₂	10FeO·TiO ₂	8FeO+2FeO·TiO ₂	8 : 1	9,09
Me ₉ O ₁₃	5FeO·4TiO ₂	2FeO·TiO ₂ +3(FeO× ×TiO ₂)	1 : 3	44,44
Me ₉ O ₁₄	4FeO·5TiO ₂	3(FeO·TiO ₂)+FeO× ×2TiO ₂	3 : 1	55,55
Me ₂₈ O ₄₁	5FeO·18TiO ₂	5(FeO·2TiO ₂)+8TiO ₂	5 : 8	78,26

Литературные данные о предельной растворимости титанатов в FeO и TiO₂ разноречивы. По данным А. С. Бережного [3], предельной растворимости 2FeO·TiO₂ в FeO отвечает состав 26FeO·TiO₂ или 24FeO(2FeO·TiO₂). С учетом этого состав первой эвтектики отвечает смеси компонентов 26FeO·TiO₂—2(2FeO·TiO₂) с их отношением 1:2. Предельная растворимость FeO·2TiO₂ в TiO₂ близка составу FeO·14TiO₂ [3]. Соответственно состав четвертой эвтектики может быть изображен в виде (14TiO₂·FeO) + 4(FeO·TiO₂) с отношением компонентов 1:4.

По данным работы [14], предельная растворимость TiO₂ в FeO составляет 9,2 %, что отвечает составу 11FeO·TiO₂. По другим данным, предельная растворимость составляет около 3,1 % TiO₂, что отвечает составу 35FeO·TiO₂. Естественно возникает вопрос о причинах такой разноречивости данных о предельной растворимости FeO в TiO₂. Большой разброс экспериментальных данных свидетельствует против предположения о наличии случайных ошибок.

Литературные данные о границах областей гомогенности соединений в системе FeO—TiO₂ также противоречивы. По данным А. С. Бережного [3], фаза 2FeO·TiO₂ при $t=700$ °C устойчива в пределах ± 3 % от состава 2FeO·TiO₂, что отвечает следующим составам границ гомогенности этой фазы: 7FeO·3TiO₂—7FeO××4TiO₂. Левая граница максимальной растворимости этой фазы при 1300 °C отвечает соединению 11FeO·4TiO₂.

Область гомогенности ильменита практически не изменяется с температурой и ограничена составами 13FeO·12TiO₂ и 12FeO××13TiO₂. Границы гомогенности дтитаната железа также не изменяются с температурой и ограничены составами FeO·2TiO₂—7FeO·17TiO₂. Границы гомогенности фаз переменного состава могут быть описаны в виде двух граничных соединений, подобно составу эвтектик. Так, для фазы на основе ильменита левая граница гомогенности представляет собой соединение 2FeO·TiO₂ с FeO××TiO₂, а правая — FeO·TiO₂ с FeO·2TiO₂. При такой интерпретации состава стехиометрия границ гомогенности значительно упрощается; стехиометрические коэффициенты становятся близкими коэффициентам обычных химических соединений (табл. 4). Следует отметить, что состав 7FeO·17TiO₂ близок к составу 2FeO××5TiO₂ с соотношением компонентов 2:5. Таким образом, рассмотренные в системе FeO—TiO₂ титаниты, эвтектики и границы гомогенности фаз переменного состава являются дискретными образованиями и характеризуются целочисленной стехиометрией.

Аналогичные результаты были получены при изучении других систем MeO—MeO₂ и т. д. Во всех случаях состав эвтектик тяготеет к целочисленной стехиометрии и соотношение компонентов эвтектик близко отношениям небольших целых чисел. Отклонение расчетных (по формулам) составов эвтектик от экспериментальных, как правило, не превышает 0,2—0,3 %. Следует, однако, отметить, что интерпретация состава эвтектик и расчет стехиометрических коэффициентов встречают ряд трудностей, обусловленных

Стехиометрия твердых растворов в системе FeO—TiO₂

Фаза	Формулы границ гомогенности в различных вариантах стехиометрических отношений		A : B
	$m \text{ FeO} \cdot n \text{ TiO}_2$	$m \text{ A} - n \text{ B}$	
2FeO · TiO ₂	7FeO · 3TiO ₂	4FeO + 3(FeO · TiO ₂)	4 : 3
	7FeO · 4TiO ₂	3(2FeO · TiO ₂) + FeO · TiO ₂	3 : 1
	11FeO · 4TiO ₂	7FeO + 4(FeO · TiO ₂)	7 : 4
FeO · TiO ₂	13FeO · 12TiO ₂	(2FeO · TiO ₂) + 11(FeO × × TiO ₂)	1 : 11
FeO · 2TiO ₂	12FeO · 13TiO ₂	11(FeO · TiO ₂) + FeO · 2TiO ₂	11 : 1
	FeO · 2TiO ₂	FeO · 2TiO ₂	
		7(FeO · 2TiO ₂) + 3TiO ₂	7 : 3
FeO TiO ₂	FeO—26 · FeO · TiO ₂ TiO ₂ —FeO · 14TiO ₂	2(FeO · 2TiO ₂) + TiO ₂	2 : 1
		FeO—24FeO(2FeO—TiO ₂)	24 : 1
		TiO ₂ —(FeO · 2TiO ₂) · 12TiO ₂	1 : 12

неточным определением состава эвтектик и разноречивостью приведенных в литературе данных.

Например, для системы MgO—TiO₂ установлено образование четырех эвтектик, содержащих TiO₂ (%)*: 21,0; 44,1; 56,5 и 83,6, по данным А. С. Бережного [3], и 20, 42,5; 56,88 и 85, по данным Я. Г. Горощенко [12]. В первом случае соотношение компонентов отвечает числам 7:4, 1:3, 5:2 и 1:3, а во втором — 2:1, 1:2, 2:1 и 3:11. Указанные расхождения возникли, вероятно, вследствие возможной вариантности состава эвтектик, а не в результате погрешности эксперимента.

Анализ 12 систем двойных окислов типа MeO—MeO₂ показал существование в них 41 двойных окислов, из которых 39 соединений характеризуются однотипными формулами со стехиометрическими коэффициентами 1, 2, 3, 4 (табл. 5). В этих окислах стехиометрические коэффициенты отвечают значениям валентности элементов и порядкам симметрии. Состав их можно описать одной общей формулой $12\text{MeO} \cdot n\text{MeO}_2$, где $n=3, 4, 6, 8, 9, 12, 18, 24$ и 48 (т. е. величина кратна трем или четырем).

Сводные формулы двойных окислов (типа Me_mO_n) могут быть описаны тремя общими формулами: $\text{Me}_{2n}\text{O}_{3n-1}$, $\text{Me}_n\text{O}_{n+1}$ и $\text{Me}_n\text{O}_{2n-1}$, аналогичными формулами гомологических рядов окислов в системах Me—O.

В описанные гомологические ряды двойных окислов не вошли три соединения, в формулах которых имеются числа 5; $3\text{BaO} \times \times 5\text{SiO}_2$, $5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$ и $4\text{ZnO} \cdot 5\text{TiO}_2$. Можно предположить, что эти окислы являются более сложными по своей химической орга-

* Здесь и далее содержание различных компонентов во всех рассматриваемых системах (горных породах, шлаках и т. д.) указано в молекулярных или атомных долях в процентных соотношениях.

Стехиометрия двойных окислов в системах типа $MeO—MeO_2$

Система	Формулы окислов		Система	Формулы окислов	
	Me_xO_y	$m MeO \cdot n MeO_2$		Me_xO_y	$m MeO \cdot n MeO_2$
CaO—SiO ₂	Me ₄ O ₅	3CaO·SiO ₂	MnO—SiO ₂	Me ₃ O ₄	2MnO·SiO ₂
	Me ₅ O ₄	2CaO·SiO ₂	FeO—TiO ₂	Me ₂ O ₃	MnO·SiO ₂
	Me ₅ O ₇	3CaO·2SiO ₂		Me ₃ O ₄	2FeO·TiO ₂
FeO—SiO ₂	Me ₂ O ₃	CaO·SiO ₂	Me ₂ O ₃	FeO·TiO ₂	
	Me ₂ O ₃	FeO·SiO ₂	Me ₃ O ₅	FeO·2TiO ₂	
	Me ₃ O ₄	2FeO·SiO ₂	Me ₃ O ₄	2MgO·TiO ₂	
MgO—SiO ₂	Me ₂ O ₃	MgO·SiO ₂	MgO—TiO ₂	Me ₂ O ₃	MgO·TiO ₂
	Me ₃ O ₄	2MgO·SiO ₂		Me ₃ O ₅	MgO·2TiO ₂
BaO—SiO ₂	Me ₃ O ₄	2BaO·SiO ₂	BaO—TiO ₂	Me ₃ O ₄	2BaO·TiO ₂
	Me ₂ O ₃	BaO·SiO ₂		Me ₂ O ₃	BaO·TiO ₂
	Me ₅ O ₈	2BaO·3SiO ₂	Me ₅ O ₈	2BaO·3TiO ₂	
	Me ₃ O ₅	BaO·2SiO ₂	Me ₃ O ₅	BaO·2TiO ₂	
	Me ₄ O ₅	3BaO·SiO ₂	Me ₄ O ₇	BaO·3TiO ₂	
	Me ₁₈ O ₁₃	3BaO·5SiO ₂	CaO—TiO ₂	Me ₅ O ₉	BaO·4TiO ₂
	Me ₁₃ O ₂₁	5BaO·8SiO ₂		Me ₄ O ₅	3CaO·TiO ₂
	Pb—SiO ₂	Me ₃ O ₄	2PbO·SiO ₂	Me ₃ O ₄	2CaO·TiO ₂
Me ₂ O ₃		PbO·SiO ₂	Me ₅ O ₇	3CaO·2TiO ₂	
Me ₅ O ₆		4PbO·SiO ₂	Me ₇ O ₁₀	4CaO·3TiO ₂	
Me ₅ O ₇		3PbO·2SiO ₂	Me ₂ O ₃	CaO·TiO ₂	
SrO—SiO ₂	Me ₃ O ₄	2SrO·SiO ₂	ZnO—SiO ₂	Me ₃ O ₄	2ZnO·SiO ₂
	Me ₂ O ₃	SrO·SiO ₂			

низации, состоящими из нескольких двойных окислов, например $3BaO \cdot 5SiO_2 = (2BaO \cdot 3SiO_2) (BaO \cdot 2SiO_2)$. При такой интерпретации состава стехиометрические коэффициенты в формулах будут равны 1 и 2, что отвечает порядкам симметрии.

В изученных системах $MeO—MeO_2$ установлено образование 46 эвтектик различного состава. Их состав может быть описан сводной формулой типа Me_xO_y или $mA \cdot nB$. Основная часть эвтектик (78 %) характеризуется присутствием в формуле $mA \cdot nB$ стехиометрических коэффициентов 1, 2, 3, 4, 6, причем преобладают первые три числа (табл. 6). Эвтектики этого типа образуют основной гомологический ряд соединений с общей формулой $6A \cdot nB$, где $n = 2, 3, 4, 6, 9, 12, 24, 36$. В остальных эвтектиках формулы содержат коэффициенты 5, 7, 8, 9, 40 и 48. Возможно, что в состав этих эвтектик входят более сложные по своей организации окислы — комбинации двойных окислов. Такая интерпретация состава значительно упрощает стехиометрию этих эвтектик.

Формулы эвтектик типа Me_xO_y отличаются значительным разнообразием: их насчитывается 23 типа. Для этих формул характерно наличие простых целых чисел 5, 7, 11, 13 и т. д. или кратных им величин.

Аналогичным методом было проанализировано 87 двухкомпонентных систем окислов различных элементов, в которых установ-

Стехиометрия эвтектик в системах типа $MeO-MeO_2$

Система	Формулы эвтектик		
	Me_xO_y	$m MeO \cdot n MeO_2$	$m A + n B$
FeO—TiO ₂	Me ₁₁ O ₁₂	10FeO · TiO ₂	8FeO + 2FeO · TiO ₂
	Me ₉ O ₁₃	5FeO · 4TiO ₂	2FeO · TiO ₂ + 3(FeO · TiO ₂)
MgO + TiO ₂	Me ₉ O ₁₄	4FeO · 5TiO ₂	3(FeO · TiO ₂) + FeO · 2TiO ₂
	Me ₂₃ O ₄₁	5FeO · 18TiO ₂	5(FeO · 2TiO ₂) + 8TiO ₂
	Me ₁₉ O ₂₃	15MgO × × 4TiO ₂	7MgO + 4(2MgO · TiO ₂)
	Me ₉ O ₁₃	5MgO × × 4TiO ₂	2MgO · TiO ₂ + 3(MgO · TiO ₂)
BaO—TiO ₂	Me ₁₆ O ₂₅	7MgO × × 9TiO ₂	5(MgO · TiO ₂) + 2(MgO · 2TiO ₂)
	Me ₆ O ₁₁	MgO · 5TiO ₂	MgO · 2TiO ₂ + 3TiO ₂
	Me ₅ O ₇	3BaO · 2TiO ₂	2BaO · TiO ₂ + BaO · TiO ₂
	Me ₅ O ₈	2BaO · 3TiO ₂	BaO · TiO ₂ + BaO · 2TiO ₂
	Me ₁₀ O ₁₇	3BaO · 7TiO ₂	2(BaO · 2TiO ₂) + BaO · 3TiO ₂
	Me ₂₀ O ₃₇	3BaO × × 17TiO ₂	3(BaO · 4TiO ₂) + 5TiO ₂
	Me ₇ O ₁₀	4BaO · 3TiO ₂	2BaO · TiO ₂ + 2(BaO · TiO ₂)
CaO—TiO ₂	Me ₁₇ O ₂₇	5BaO × × 11TiO ₂	4(BaO · 2TiO ₂) + BaO · 3TiO ₂
	Me ₁₀ O ₁₃	7CaO · 3TiO ₂	5CaO + 3(3CaO · 2TiO ₂)
ZnO—TiO ₂	Me ₅ O ₉	CaO · 4TiO ₂	CaO · TiO ₂ + 3TiO ₂
	Me ₁₀ O ₁₃	7ZnO · 3TiO ₂	3(2ZnO · TiO ₂) + Zn
SrO—SiO ₂	Me ₅ O ₈	2ZnO · 3TiO ₂	2ZnO · TiO ₂ + 2TiO ₂
	Me ₂₁ O ₃₁	11SrO × × 10SiO ₂	2SrO · SiO ₂ + 9(SrO · SiO ₂)
CaO—SiO ₂	Me ₃ O ₅	SrO · 2SiO ₂	SrO · SiO ₂ + SiO ₂
	Me ₇ O ₉	5CaO · 2SiO ₂	3CaO · SiO ₂ + 2CaO · SiO ₂
	Me ₂₂ O ₃₁	13CaO × × 9SiO ₂	4(3CaO · 2SiO ₂) + CaO · SiO ₂
FeO—SiO ₂	Me ₁₃ O ₂₁	5CaO · 8SiO ₂	3CaO · 2SiO ₂ + 2(CaO · 3SiO ₂)
	Me ₅₀ O ₉₉	CaO · 49SiO ₂	CaO · SiO ₂ + 48SiO ₂
	Me ₁₁ O ₁₄	8FeO · 3SiO ₂	2FeO + 3(2FeO · SiO ₂)
	Me ₇ O ₁₀	4FeO · 3SiO ₂	2FeO · SiO ₂ + 2(FeO · SiO ₂)
MgO—SiO ₂	Me ₄₂ O ₈₃	FeO · 41SiO ₂	40Fe + FeO · SiO ₂
	Me ₁₁ O ₁₄	8MgO × × 3SiO ₂	2MgO + 3(2MgO · SiO ₂)
Pb—SiO ₂	Me ₁₃ O ₂₀	6MgO × × 7SiO ₂	6(MgO · SiO ₂) + SiO ₂
	Me ₄ O ₅	3PbO · SiO ₂	4PbO · SiO ₂ + 2PbO · SiO ₂
	Me ₅ O ₇	3PbO · 2SiO ₂	2PbO · SiO ₂ + PbO · SiO ₂
ZnO—SiO ₂	Me ₅ O ₈	2PbO · 3SiO ₂	2(PbO · SiO ₂) + SiO ₂
	Me ₂ O ₃	ZnO · SiO ₂	2ZnO · SiO ₂ + SiO ₂
MnO—SiO ₂	Me ₇ O ₉	5MnO · 2SiO ₂	2(2MnO · SiO ₂) + MnO
	Me ₇ O ₁₀	4MnO × × 3SiO ₂	2MnO · SiO ₂ + 2(MnO · SiO ₂)
BaO—SiO ₂	Me ₁₅ O ₂₂	8BaO · 7SiO ₂	2BaO · SiO ₂ + 6(BaO · SiO ₂)
	Me ₁₉ O ₃₀	8BaO × × 11SiO ₂	2(BaO · SiO ₂) + 3(2BaO · 3SiO ₂)
	Me ₃₁ O ₅₄	8BaO × × 23SiO ₂	8(BaO · 2SiO ₂) + 7SiO ₂

лено образование 294 двойных окислов. Наибольшим количеством двойных окислов характеризуются системы, состоящие из окислов элементов с резко отличными химическими свойствами, например, в системах $\text{Me}_2\text{O}—\text{Me}_2\text{O}_3$, $\text{Me}_2\text{O}_5—\text{MeO}$.

Несмотря на большое число двойных окислов, их состав сравнительно однообразный и может быть выражен небольшим числом общих формул. Для всех изученных окислов предложено всего 35 водных формул типа Me_xO_y . Преобладающая часть двойных окислов составляет гомологические ряды, описываемые формулами $\text{Me}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ ($n=3\div 10$), $\text{Me}_n\text{O}_{n\pm 1}$ ($n=2\div 8$), $\text{Me}_n\text{O}_{1,5n\pm 1}$ ($n=8, 10, 13, 14$). Как видно, гомологические ряды двойных окислов по соотношению анионов и катионов аналогичны гомологическим рядам простых окислов в системах $\text{Me}—\text{O}$.

Еще более однообразен состав двойных окислов, описываемых формулами типа $m\text{MeO}\cdot n\text{MeO}_2$; $m\text{MeO}_2\cdot n\text{Me}_2\text{O}_3$ и т. д. Состав около 80% двойных окислов может быть изображен в виде следующих общих формул: $12\text{MeO}\cdot n\text{Me}_2\text{O}_3$ ($n=3\div 72$), $12\text{Me}_2\text{O}\cdot 2n\text{MeO}_2$ ($n=3\div 24$), $6\text{MeO}\cdot n\text{MeO}_2$ ($n=3\div 24$) и т. п. Стехиометрические коэффициенты в формулах этих окислов равны 1, 2, 3, 4, 6 (в системах $\text{Me}_2\text{O}—\text{Me}_2\text{O}_3$), что отвечает значениям валентности элементов и порядкам симметрии неорганических соединений.

Описанные двойные окислы целесообразно отнести к основному ряду. Стехиометрия этих двойных окислов отвечает стехиометрии основного ряда простых окислов в системах $\text{Me}—\text{O}$, состав которых описывается формулой Me_2O_3 ($n=1\div 8$). Аналогично тому, как в состав простых окислов ряда Me_2O_n входят в различных соотношениях компоненты — атомы металла и кислорода, в состав двойных окислов основного ряда (например, $6\text{MeO}\cdot n\text{MeO}_2$) входят компоненты — простые окислы с теми же стехиометрическими коэффициентами 1, 2, 3, 4, 6.

Кроме описанных двойных окислов основных гомологических рядов встречаются окислы со стехиометрическими коэффициентами 5, 8, 7, 9, 11, 13 и т. д. Соотношения окислов, входящих в состав таких соединений (например, $2\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$, $16\text{Rb}_2\text{O}\cdot 9\text{V}_2\text{O}_5$, $7\text{TiO}_2\cdot \times \text{Cr}_2\text{O}_3$), не соответствуют порядкам симметрии и величинам валентности элементов в химических соединениях. Очевидно, эти окислы состоят из нескольких двойных окислов, т. е. отличаются более сложной химической организацией; в них компонентами являются не простые, а более сложные по составу соединения. Двойные окислы сложного состава обладают низкой устойчивостью и легко распадаются на составляющие их компоненты — простые двойные окислы. По мере увеличения стехиометрических коэффициентов в формулах (т. е. повышения молекулярной массы) происходит усложнение состава двойных окислов.

Для выяснения закономерностей образования 294 двойных окислов в рассмотренных системах произвели подсчет всех окислов в группах, отвечающих различному соотношению компонентов, — простых окислов (табл. 7). Наблюдается вполне определенная закономерность: уменьшение числа образующихся двойных

Стехиометрия двойных окислов в двухкомпонентных системах типа Me_mO_n

Система	Число систем окислов	Число двойных окислов	Число компонентов ($m+n$) и их отношение ($m:n$)													
			2	3	4	5	5	6	7	7	7	8	8	9	10	>10
			1:1	1:2	1:3	2:3	1:4	1:5	2:5	1:6	3:4	1:7	3:5	5:4 1:8	1:9	5:8 и др.
$MeO—Me_2O_3$	15	42	12	12	7	—	4	—	1	5	—	—	—	1	—	—
$Me_2O—Me_2O_3$	8	34	7	4	6	2	5	6	1	—	—	—	—	—	2	1
$Me'O—Me''O$	5	12	3	—	5	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$MeO_2—Me_2O_3$	11	33	11	10	2	7	—	1	—	1	—	1	—	—	—	—
$Me_2O—MeO_2$	8	26	8	9	3	1	4	—	1	—	—	—	—	—	—	—
$MeO—MeO_2$	14	53	13	19	6	9	2	—	—	—	1	—	1	1	—	1
$Me'_2O_3—Me''_2O_3$	8	19	6	3	3	—	1	—	—	—	—	—	4	—	—	2
$Me_2O_5—Me_2O$	10	43	9	10	11	3	2	—	4	1	—	—	1	1	—	1
	8	32	8	6	9	1	1	1	1	—	—	—	2	—	—	3
Сумма Содержание, %	87	294 100	77 26,2	73 24,8	52 17,7	26 8,9	20 6,8	8 2,8	8 2,8	7 2,4	1 0,3	1 0,3	8 2,7	3 1	2 0,6	8 2,7

окислов при увеличении стехиометрических коэффициентов, т. е. при увеличении числа компонентов в составе двойных окислов. Исключением являются лишь окислы с соотношением компонентов 3:5. Их число значительно выше рядом расположенных соединений. В группе с числом компонентов более 10 объединены различные окислы со стехиометрическими коэффициентами 5:8, 6:7, 16:9, 1:12 и т. д. Как видно из приведенной статистики, наибольшее число двойных окислов (26,2 %) состоит из компонентов в соотношениях 1:1. Окислы с соотношением компонентов 1:1, 1:2 и 1:3 объединяют 68,7 % всех соединений. При увеличении числа компонентов в составе двойных окислов их число резко снижается и при сумме компонентов более семи не превышает десятых долей процента, т. е. сводится к единичным случаям. Необходимо отметить, что каждая группа окислов, кроме первой, охватывает два типа соединений с симметричной стехиометрией: 1:3, 3:1, 1:2 и 2:1 и т. д. (см. табл. 7). Так как учет стехиометрических компонентов условный, можно принять равным количество стехиометрически симметричных окислов в каждой группе.

На основании полученных данных была построена частотная кривая образования двойных окислов различной стехиометрии в рассмотренных 87 системах (рис. 5). Полученная кривая по своей форме очень близка к одной ветви кривой нормального распределения случайных величин Гаусса (или вероятностной кривой). Кривая Гаусса отражает вероятностный характер зависимости образования двойных окислов от числа компонентов — простых окислов. Наиболее вероятно образование двойных окислов с соотношением компонентов 1:1, т. е. с числом компонентов, равным двум. По мере увеличения числа компонентов в молекуле окисла и сте-

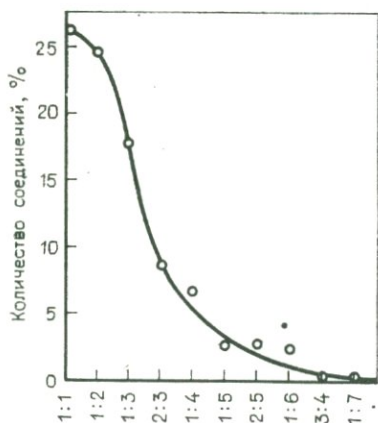


Рис. 5. Частота образования двойных окислов в двухкомпонентных системах с различным соотношением компонентов

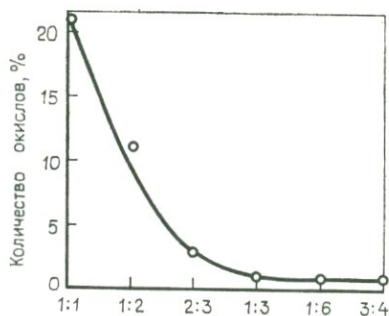


Рис. 6. Частота образования двойных окислов в девятикомпонентной системе [3]

Число учтенных соединений в шестнадцатикомпонентной системе

Число компонентов n	Абсолютное	Процентное	Число компонентов n	Абсолютное	Процентное
1	16	2,1	5	64	8,4
2	170	22,4	6	6	0,8
3	378	49,9	7 и более	0	0,0
4	124	16,4			

хиометрических коэффициентов в формуле энтропия возрастает; упорядочение компонентов и образование устойчивого химического соединения становится все менее вероятным.

Аналогичная закономерность образования двойных окислов следует из статистики, установленной А. С. Бережным [3] при изучении девятикомпонентной системы $\text{CaO—MgO—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$. В системе установлено 67 фаз, из них 9 однокомпонентных, 40 двухкомпонентных и 18 трехкомпонентных. Число окислов снижается по мере увеличения числа компонентов в формулах соединений — от 21 (или 52 %) для окислов с соотношением компонентов 1:1 до 2 (или 5 %) для окислов с коэффициентами 1:3 (рис. 6).

В работе А. С. Бережного [3] подвергнуты статистической обработке данные о всех известных соединениях в шестнадцатикомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O—K}_2\text{O—CaO—MgO—MnO—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O—CO}_2\text{—SO}_3$. Данная система включает почти все окислы, имеющие наибольшее значение для петрологии, а также силикатных и металлургических производств. Как видно из табл. 8, число компонентов (т. е. простых окислов), входящих в число сложных окислов, не превышает шести. Наибольшее количество соединений образуется при числе компонентов 2—4.

СТЕХИОМЕТРИЯ ЭВТЕКТИК

Состав эвтектик приводится в виде процентного содержания в них различных окислов в отличие от химических соединений, состав которых выражается формулами с целочисленными стехиометрическими коэффициентами. Состав эвтектик также может быть выражен формулами, аналогичными формулам химических соединений. Основанием для этого является представление об эвтектиках как разновидностях химических соединений дискретного состава. Дискретный состав эвтектик является следствием характерного расположения эвтектических точек на диаграммах состояний окисных систем, а их целочисленная стехиометрия подтверждена расчетами состава, выполненными для 231 эвтектики, установленной в 91 изученной системе окислов.

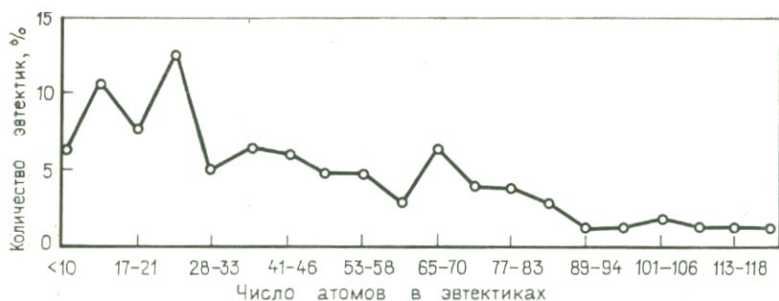


Рис. 7. Частотная стехиометрическая характеристика 230 эвтектик в двухкомпонентных системах окислов

Состав всех изученных эвтектик характеризуется целочисленным соотношением компонентов. Расхождение между расчетным (по формулам) составом и приведенным в справочниках обычно не превышает 0,2—0,3 %, что находится в пределах точности определения состава эвтектик.

На графике зависимости числа образующихся в системах эвтектик от суммы атомов в молекуле (т. е. суммы $x+y$ в формуле Me_xO_y) видна отчетливая тенденция к снижению вероятности образования эвтектик при увеличении суммы атомов выше 27 (рис. 7). На фоне этой закономерности наблюдаются максимумы наибольшей вероятности образования эвтектик при суммах атомов 11—16, 22—27 и менее резко при 65—70. В сравнении с частотой стехиометрических характеристик двойных окислов спектр эвтектик значительно растянут и сдвинут в сторону больших сумм атомов в соединениях. В то же время значительная часть эвтектик по сумме атомов аналогична двойным окислам.

В формулах эвтектик вида $mMeO \cdot nMeO_2$, $mMe_2O \cdot nMe_2O_3$ и т. п. преобладают стехиометрические коэффициенты 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11. Соотношения окислов в эвтектиках в большинстве случаев равны отношениям чисел 3:5, 5:7, 9:13, 7:9 и т. п., что не отвечает ни величинам валентности ни порядкам симметрии. Очевидно, состав эвтектик определяется прежде всего соотношениями тех компонентов, которые образуются при кристаллизации эвтектик. Для анализа были подсчитаны количества эвтектик с различным соотношением указанных компонентов аналогично произведенным выше расчетам числа двухкомпонентных окислов. Получилась аналогичная частотная характеристика (рис. 8). Совершенно очевидно, что соотношение компонентов в эвтектиках (компонентами здесь являются в основном сложные окислы) аналогично соотношению компонентов — простых окислов в двухкомпонентных системах окислов. В установленном подобии стехиометрии окислов и эвтектики проявляется фундаментальная закономерность стехиометрии всех химических соединений — преобладанию простых целочисленных соотношений в составе соединений различной сложности организации: простых окислов, двойных окислов, различных

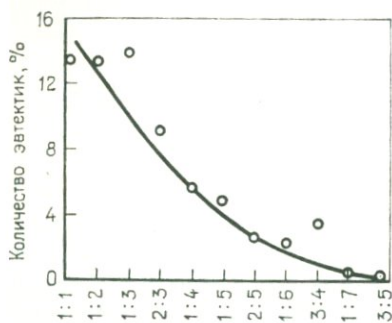


Рис. 8. Зависимость частоты образования эвтектик от соотношения компонентов

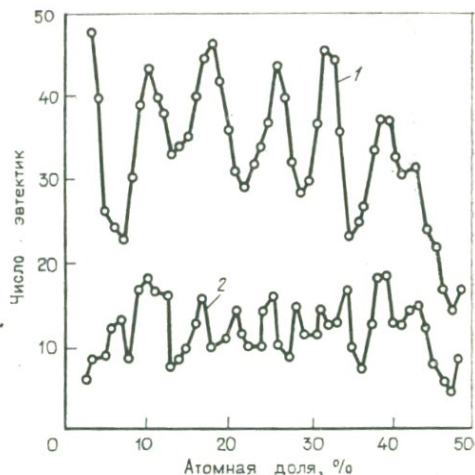


Рис. 9. Концентрационная зависимость появления эвтектик в металлических системах.

По данным: 1 — В. Юм-Розери и Е. Андерсона, 2 — работы [27] (по 420 эвтектикам, не вошедшим в кривую)

эвтектик и т. д. Наличие указанной закономерности стехиометрии подтверждает единство химической природы окислов (называемых «химическими соединениями») и эвтектик (называемых обычно «механической смесью компонентов»).

Рассмотренные закономерности стехиометрии эвтектик неравномерно ограничивать только системами окислов. Следует ожидать, что и в других системах химических соединений будет проявляться целочисленная стехиометрия эвтектик и других дискретных образований. Вопрос о составе эвтектик в металлических системах длительное время дискутируется в литературе [27]. Д. Стокдейл пришел к выводу, что в эвтектической смеси элементы присутствуют в простых целочисленных отношениях. В. Юм-Розери и Е. Андерсон, рассмотрев все эвтектические составы на диаграммах состояния металлических систем, приведенные в справочнике, установили, что выводы Д. Стокдейла в их первоначальной форме не подтверждаются. Состав эвтектик изменяется в очень широкой области, и совпадение с целочисленным соотношением является скорее исключением, чем правилом.

Однако установлено [27], что на кривой зависимости частоты появления эвтектик от их состава имеются выраженные максимумы при 8—10, 17—19, 25, 33 и 40 % (рис. 9), которые нельзя объяснить случайными отклонениями. Следует отметить, что эти максимумы отвечают следующим атомным отношениям компонентов: 1:10, 9:2, 1:3, 1:2, 2:3. Однако предложенная методика статистического анализа состава эвтектик по атомному соотношению компонентов металлических систем не является эффективной. Не-

обходим индивидуальный анализ стехиометрии эвтектик с учетом отношения компонентов, которые образуются при кристаллизации. При таком анализе состава удается установить более четкие закономерности стехиометрии эвтектик. Изучение нескольких сотен разнообразных эвтектик позволило автору установить простые стехиометрические соотношения. Так, составы эвтектик в системах Ti—Me хорошо описываются формулами общего вида $Ti_m Me_n$ (среднее отклонение расчетных составов от экспериментальных составило в среднем 0,07 %), например: $Ti_{17}Cr_3$, Ti_7Fe_3 , $Ti_{11}Ni_3$, Ti_3Mn_2 , $TiFe_4$, Ti_2Ni_3 , Ti_2Al_3 .

Состав эвтектик в системах халькогенидов также характеризуется целочисленным соотношением компонентов. Эвтектики могут быть описаны формулами с целочисленными стехиометрическими коэффициентами, например Fe_5S_4 , K_3Se_4 , K_3Se_{10} , Ni_2S , Pb_4Se и т. п. Их состав, выраженный через соотношение компонентов, образующихся при кристаллизации, подобен составу халькогенидов второго порядка, например $Fe(4FeS)$; $KSe(K_2Se_3)$; $Ni(Ni_3Se_2)$.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ОКИСЛОВ

Для суждения о стехиометрии дискретных образований в трехкомпонентных системах окислов рассмотрено несколько наиболее важных для петрологии и металлургии систем. Система $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ — одна из наиболее хорошо изученных. В системе при нормальном давлении образуется два тройных соединения: геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ и анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Соединение $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ не было подтверждено последующими исследованиями. Среди природных минералов известен гранат-гроссуляр $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, синтезировать который в нормальных условиях не удалось. Установлено, что природный гроссуляр разлагается при нормальном давлении и температуре ниже 950 °C на геленит, анортит и псевдоволластонит [3]. Синтез гроссуляра возможен только при высоких давлениях. В условиях высоких давлений был синтезирован и клинопироксен состава $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

В системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ установлено восемь тройных эвтектик (табл. 9). Исходя из приведенных составов были рассчитаны формулы эвтектик различных типов: Me_xO_y , $mCaO \cdot nAl_2O_3 \cdot pSiO_2$ и $mA \cdot nB \cdot rC$. Расчет формул эвтектик вызывает значительные трудности в связи с различными интерпретациями состава и степенью приближения формул к приведенным содержаниям окислов в эвтектиках. При повышении степени приближения формул к приведенным составам увеличиваются стехиометрические коэффициенты в формулах эвтектик, что делает маловероятным упорядочение столь сложных систем. В качестве примера расчет первых двух эвтектик выполнен в нескольких вариантах (табл. 10). Как видно из табл. 10, при уменьшении отклонений расчетного состава $\Delta_{ср}$ относительно экспериментальной формулы эвтектик усложняются. Выбор того или иного варианта расчета формул

Состав эвтектик в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Номер эвтектик	Содержание эвтектик, %						$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Атомное содержание кислорода, %
	массовое			молекулярное				
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	SiO_2		
1	9,8	19,8	70,4	11,3	12,6	76,0	1345	64,11
2	23,3	14,7	62	25,9	9,1	65,0	1170	62,67
3	38	20	42	43,1	12,5	44,4	1265	60,09
4	47,2	11,8	41	51,4	7,0	41,6	1310	59,25
5	29,2	39	31,8	36,4	26,7	36,9	1380	60,0
6	37,5	53,2	9,3	49,7	38,8	11,5	1505	57,66
7	49,2	43,7	6,8	62,0	30,0	8,0	1335	56,37
8	52	41,2	6,8	64,2	28	7,8	1335	56,17

будет определяться точностью определения состава эвтектик и допустимой погрешностью пересчета по приведенным формулам.

В общем для состава эвтектик характерны стехиометрические коэффициенты несколько больше, чем в эвтектиках двухкомпонентных систем, что, возможно, объясняется недостаточной изученностью состава трехкомпонентных эвтектик.

Система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ также принадлежит к хорошо изученным силикатным системам. В системе установлены четыре тройных соединения: мервинит $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, монтичеллит $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, диопсид $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, окерманит $2\text{CaO}\times\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$. Сведения о существовании соединения $17\text{CaO}\times 3\text{MgO}\cdot 10\text{SiO}_2$ противоречивы [3]. В системе имеется четыре твердых раствора. Растворимость $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ в $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ возрастает с 2% при 900 °C до 10% при 1630 °C [3]; максимальной растворимости отвечает состав $9(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\times(2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)$. Максимальная растворимость $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ отвечает составу соединения $6(2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)\times(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$. Область гомогенности фазы $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ простирается до состава $2(\text{CaO}\times\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ или $2(2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)\times 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

В сечении $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ установлено образование тройного соединения $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и двух эвтектик, содержащих, по данным работы [3], 33,2 и 73% $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, что отвечает соединениям $2(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)(\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2)$ и $3(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)_8(\text{MgO}\times\text{SiO}_2)$. Фазы $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ отличаются широкой областью гомогенности. Первая фаза при эвтектической температуре устойчива в интервале составов $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2-4\text{CaO}\times 9\text{MgO}\cdot 13\text{SiO}_2$, а вторая — $\text{CaO}\cdot 9\text{MgO}\cdot 10\text{SiO}_2-\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$.

В системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ установлено шесть эвтектик (табл. 11). Их состав довольно точно соответствует формулам типа Me_xO_y и $m\text{CaO}\cdot n\text{MgO}\cdot p\text{SiO}_2$. Формулы эвтектик вида Me_xO_y однотипны по стехиометрии и могут быть обобщены в формулу

Стехиометрия эвтектик в системе CaO—Al₂O₃—SiO₂

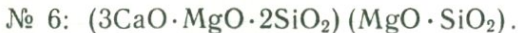
Номер эвтектик	Формулы эвтектик			Расчетный состав (по формулам), %			Δ _{ср} , %
	Me _x O _y	m CaO · n Al ₂ O ₃ · p SiO ₂	m A · n B · p C	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	Me ₉ O ₁₆	CaO · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	(CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂) 4SiO ₂	12,5	12,5	75,0	0,8
	Me ₁₄ O ₂₅	3CaO · 3Al ₂ O ₃ · 19SiO ₂	3(CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂) 13SiO ₂	12,0	12,0	76,0	0,4
	Me ₈₉ O ₁₅₉	9CaO · 10Al ₂ O ₃ · 60SiO ₂	27(CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂) (3Al ₂ O ₃ × × 2SiO ₂) 124SiO ₂	11,4	12,7	75,9	0,1
2	Me ₃ O ₅	3CaO · Al ₂ O ₃ · 7SiO ₂	(CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂) 2(CaO · SiO ₂) · 3SiO ₂	27,3	9,1	63,6	0,9
	Me ₂₅ O ₄₂	6CaO · Al ₂ O ₃ · 15SiO ₂	2(CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂) 4(CaO · SiO ₂) · 7SiO ₂	26,1	8,7	65,2	0,4
	Me ₈₄ O ₁₄₁	20CaO · 7Al ₂ O ₃ · 50SiO ₂	7(CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂) 13(CaO × × SiO ₂) 23SiO ₂	25,97	9,09	64,93	0,05
3	Me ₂ O ₃	7CaO · 2Al ₂ O ₃ · 7SiO ₂	(2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂) (CaO · Al ₂ O ₃ × × 2SiO ₂) 4(CaO · SiO ₂)	43,75	12,5	43,75	0,4
4	Me ₁₅ O ₂₂	7CaO · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	(2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂) 5(CaO · SiO ₂)	50,0	7,1	42,9	0,9
5	Me ₁₄ O ₂₁	4CaO · 3Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂	4(2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂) 4(CaO · Al ₂ O ₃ × × 2SiO ₂) Al ₂ O ₃	36,4	27,2	36,4	0,3
6	Me ₁₄ O ₁₉	5CaO · 4Al ₂ O ₃ · SiO ₂	2(2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂) 4(CaO × × Al ₂ O ₃) 2(CaO · Al ₂ O ₃)	50,0	40,0	10,0	1,0
7	Me ₇ O ₉	7CaO · 3Al ₂ O ₃ · SiO ₂	(2CaO · SiO ₂) 2(CaO · Al ₂ O ₃) (3CaO × × Al ₂ O ₃)	63,6	27,3	9,1	1,7
8	Me ₃₂ O ₄₁	16CaO · 7Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	(2CaO · SiO ₂) 2(CaO · Al ₂ O ₃) (3CaO × × Al ₂ O ₃)	64,0	28,0	8,0	0,1

Стехиометрия эвтектик в системе CaO—MgO—SiO₂

Номер эвтектик	Формула эвтектики		Расчетный состав, %		
	Me _x O _y	m CaO·n MgO·p SiO ₂	CaO	MgO	SiO ₂
1	Me ₇ O ₁₁	11CaO·4MgO·20SiO ₂	31,43	11,43	57,14
2	Me ₁₇ O ₂₅	6CaO·3MgO·8SiO ₂	35,29	17,65	47,06
3	Me ₁₁ O ₁₆	3CaO·3MgO·5SiO ₂	27,27	27,27	45,45
4	Me ₇ O ₁₀	17CaO·3MgO·15SiO ₂	48,57	8,57	42,86
5	Me ₁₂ O ₁₇	6CaO·MgO·5SiO ₂	50,0	8,33	41,67
6	Me ₈ O ₁₁	3CaO·2MgO·3SiO ₂	37,5	25,0	37,5

Me_nO_{1,5n-1} ($n=8, 12, 14, 22, 34$) и Me_nO_{1,5n+1} ($n=14$). Соотношения окислов в этих эвтектиках отвечают числам 3—20. Более правильно состав эвтектик представить в виде суммы компонентов, на которые распадается эвтектика при кристаллизации.

Известно, что наиболее легкоплавкая эвтектика 1 (см. табл. 11) образована соединениями CaO·SiO₂, CaO·MgO·2SiO₂ и SiO₂. Состав этой эвтектики соответствует формуле 4(CaO·MgO×2SiO₂)·7(CaO·SiO₂)12SiO₂. Аналогичная интерпретация состава эвтектик в системе CaO—MgO—SiO₂ приводит к следующим формулам:



Аналогичные результаты получены при изучении состава дискретных образований в других трехкомпонентных системах окислов. Простые окислы, входящие в состав сложных трехкомпонентных окислов, находятся в соотношениях, равных 1:1, 1:2, 1:3, 2:3 и т. д. Такая же стехиометрия характерна и для эвтектик, если в качестве их компонентов рассматривать фазы, образующиеся при кристаллизации. Отклонения от этой закономерности можно объяснить недостаточной точностью экспериментального определения состава эвтектик; при изменении состава всего на 0,3—0,5% стехиометрия эвтектик существенно изменяется.

ИЕРАРХИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ОКИСЛОВ

Установленные закономерности стехиометрии окислов, эвтектик и других соединений, единство их химической природы создают основу для систематики, охватывающей все известные в системах окислов дискретные образования. Эти образования (окислы,

эвтектики, эвтектоиды, границы фаз переменного состава) объединяют их дискретность и целочисленная стехиометрия. В то же время они отличаются сложностью химической организации и характером химических связей между компонентами; своей устойчивостью, склонностью к распаду на компоненты.

В основу систематики окисных соединений положены их стехиометрические характеристики. Среди окислов можно выделить простые, состоящие из атомов одного элемента и кислорода, и сложные, в состав которых входят простые окислы.

Простые окислы типа MgO , K_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , WO_3 и т. п. можно отнести к соединениям первого порядка (уровня) химической организации. Число атомов ($x+y$) в молекулах этих окислов, описываемых формулами Me_xO_y , обычно не превышают 6—8 (или 7 ± 1), причем по мере увеличения числа атомов в соединениях вероятность их образования снижается. Стехиометрические коэффициенты в формулах этих соединений соответствует целочисленным валентным соотношениям и порядкам симметрии. Соединения первого порядка отличаются, как правило, прочной химической связью и редко диспропорционируют на составные части.

При сумме атомов в формулах окислов большей 7 ± 1 или (7 ± 2) образуются сложные одноэлементные окислы типа Me_3O_5 , Me_3O_7 , Me_5O_9 и т. п. В соответствии с представлениями о целочисленной валентности элементов и порядках симметрии эти окислы могут быть представлены формулами, состоящими из простых окислов (например, $Me_3O_7 = MeO_2 \cdot Me_2O_5$; $Me_3O_5 = MeO \cdot 2MeO_2$ и т. п.). В сложных окислах соотношения компонентов — подсистем, т. е. простых окислов, будут такими же, как соотношения атомов в простых окислах. Эти окислы могут быть отнесены к соединениям второго порядка, так как в их состав входят окислы первого порядка. Область этих соединений простирается приблизительно до суммы атомов в формулах Me_xO_y , равной 26—31, т. е. находится в интервале 7 ± 1 — 31 ± 1 атомов. В этом же интервале составов располагаются эвтектики в системах $Me-O$. По своей стехиометрии эти эвтектики не отличаются от сложных одноэлементных окислов; все эти соединения относятся ко второму порядку (уровню) организации.

При дальнейшем увеличении числа атомов в формуле окислов типа Me_xO_y принципиально возможно образование соединений третьего порядка, т. е. таких, в состав которых входят сложные окислы второго порядка, например $m(MeO \cdot 2MeO_2) \cdot n(Me_2O_3 \cdot MeO_2)$. Однако по мере увеличения числа атомов в формулах соединений происходит постепенное вырождение дискретности гомологических рядов окислов; начинается область твердых растворов. Поэтому соединения третьего порядка реализуются редко, преимущественно в виде эвтектик.

К соединениям второго порядка (уровня) организации могут быть отнесены также соединения двух элементов (например, $CaO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot TiO_2$, $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ и т. п.) и их простых окислов, находящихся в различных соотношениях. При увеличении числа

простых окислов более 7 ± 1 (или 7 ± 2) образуются соединения третьего порядка, например $5\text{FeO} \cdot 4\text{TiO}_2$, которые состоят из соединений второго порядка: $5\text{FeO} \cdot 4\text{TiO}_2 = 2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$, $5\text{FeO} \cdot 18\text{TiO}_2 = 5(\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2) \cdot 8\text{TiO}_2$ и т. д. К этому классу соединений относятся, в частности, эвтектики, образующиеся в двухкомпонентных системах окислов.

Тройные окислы, образованные соединением трех различных металлов с кислородом, относятся к соединениям второго порядка. Стехиометрические коэффициенты в формулах этих окислов не превышают 6—8. При большем числе простых окислов в составе трехкомпонентных соединений образуются окислы и эвтектики третьего порядка.

К соединениям третьего порядка относятся сложные окислы типа $m(\text{MeO} \cdot \text{MeO}_2)n(\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O})$, в состав которых входят соединения второго порядка. Число атомов в формулах таких соединений превышает 30 ± 1 и может составлять несколько десятков. При учете же наличия в их составе сложных окислов второго порядка число компонентов снижается на порядок и сумма коэффициентов $m+n$ достигает обычно 6—8.

К этой группе соединений относятся и эвтектики, образующиеся в двухкомпонентных системах окислов. Формулы этих эвтектик имеют вид: $m(x\text{MeO}_2y \cdot \text{MeO}_2)n(z\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot k\text{Me}_2\text{O})$ и т. п. Они подобны оксидам третьего порядка, но отличаются от них лишь характером химической связи между компонентами. К соединениям третьего порядка относятся и дискретные границы гомогенности фаз переменного состава в системах $\text{Me}-\text{O}$. Так, дискретные границы гомогенности в системе $\text{V}-\text{O}$ содержат в своем составе от 9 до 41 атома, системы $\text{Nb}-\text{O}$ — от 31 до 51 атома, системы $\text{Fe}-\text{O}$ — от 29 до 67 атомов.

В группу соединений четвертого порядка входят преимущественно эвтектики трехкомпонентных систем окислов. В состав этих эвтектик входят химические соединения третьего порядка в качестве компонентов, образующихся при кристаллизации. Возможность образования устойчивых химических соединений типа многокомпонентных окислов остается открытой. Есть основания предполагать, что по мере усложнения систем вероятность образования устойчивых химических соединений (конгруэнтных и инконгруэнтных) снижается, а вероятность образования соединений эвтектического типа возрастает. Вследствие этого сложные многоатомные многокомпонентные системы (в состав которых входят соединения нескольких низших порядков) могут быть организованы по типу эвтектических. Указанная закономерность объясняется тем, что по мере усложнения систем атомов в них образуются подсистемы различных уровней (порядков), возрастает степень реализации потенциальной валентности атомов, а химическая связь между компонентами систем (т. е. между подсистемами) ослабевает, что и создает предпосылки для образования эвтектических соединений.

Из рассмотренной иерархии химических соединений в системах окислов видно, что эвтектики по своей стехиометрии, т. е. по уров-

ню организации, располагаются на порядок выше, чем образующиеся в этих системах окислы. В соединениях первого порядка эвтектики отсутствуют; они появляются лишь в соединениях второго порядка и могут быть отнесены к эвтектикам первого порядка.

Уровень организации окисных систем, их порядок определяются характеристикой компонентов, из которых эти системы состоят. Чем больше компонентов различных уровней организации содержит окисное соединение, тем сложнее его организация, выше порядок (уровень) организации. Усложнение химической организации может осуществляться двумя путями: 1) увеличением числа единиц компонентов в пределах гомологических рядов (например, $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2 - 5\text{FeO} \cdot 4\text{TiO}_2 - 10\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 - 5\text{FeO} \cdot 18\text{TiO}_2$ и т. д.); 2) увеличением числа различных компонентов в соединениях (например, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ и т. д.). В обоих случаях по мере увеличения суммы компонентов соединения переходят в разряд более сложных по организации окислов или эвтектик. При числе компонентов более 7 ± 1 происходит обычно деление системы на подсистемы более высокого порядка и тем самым сама система переходит в разряд более высокого порядка.

Увеличение числа компонентов — таксонов в системах выступает в качестве предпосылки химической эволюции материи, образования подсистем различных уровней организации. Характерно, что качественным скачкам — образованию таксонов более высоких порядков — отвечает появление стехиометрических коэффициентов, представляющих собой простые целые числа 7, 11, 13, 17, 23 и т. д. Следует учесть, что простые числа неделимы (и, следовательно, асимметричны) и могут быть представлены в виде сумм меньших по величине чисел. Поэтому появление в стехиометрии соединений простых чисел предопределяет неустойчивость таких соединений и стимулирует их деление на более простые ассоциации атомов, отвечающие простым стехиометрическим коэффициентам (1, 2, 3, 4, 6), валентности и порядкам симметрии.

Я. А. Виньковский высказал предположение о связи эволюционных теорий с натуральным рядом чисел. Флуктуации различного порядка (т. е. качественные скачки, события) в процессе эволюции, по мнению Я. А. Виньковского, описываются флуктуациями соответствующих порядков в процессе разрежения простых чисел при разрывании натурального ряда чисел.

Установленные характеристики иерархии окисных соединений являются отражением более общих закономерностей организации систем. Очевидно, во всех естественных (возникших в процессе эволюции) системах число подсистем низшего уровня (порядка) не превышает величины 7 ± 1 (или 7 ± 2). При большом числе подсистем происходит деление системы (почкование) и образуются системы более высокого порядка. А. Н. Олейников, рассматривая общие закономерности организации систем вне зависимости от их содержания, пришел, в частности, к следующему выводу, что в естественных системах может существовать по крайней мере шесть

классов взаимосвязанных элементов и центр, которые невозможно однозначно объединить более чем в один таксон более высокого ранга [24].

О ПРИРОДЕ ЭВТЕКТИК

В вопросе о природе эвтектик существует два прямо противоположных мнения. Одни исследователи считают эвтектики химическими соединениями, другие — механической смесью компонентов, образующихся при кристаллизации. Постоянство состава, температур плавления и кристаллизации эвтектик, казалось бы, позволяет отнести их к химическим соединениям. Однако гетерогенность и зависимость температур плавления от давлений дали повод не считать эвтектики химическими соединениями. В связи со спорным характером вопроса о природе эвтектик целесообразно рассмотреть основные особенности их кристаллизации, структуры и состава образующихся фаз.

Рассмотрим особенности кристаллизации эвтектик на примере системы двух компонентов при отсутствии их взаимной растворимости (рис. 10). Компоненты А и В образуют одну жидкую фазу, из которой при охлаждении кристаллизуются чистые компоненты. Прибавление компонента В к компоненту А понижает температуру начала кристаллизации компонента А, а прибавление компонента А к В точно так же снижает температуру начала кристаллизации последнего. Компонент А начинает кристаллизоваться по кривой ликвидуса АС, а компонент В — по кривой СD. Обе кривые ликвидуса пересекаются в точке С, которая называется эвтектической. Жидкость, соответствующая по составу эвтектической точке, затвердевает при постоянной температуре, как и однофазное химическое соединение. Как правило, в результате кристаллизации образуется смесь кристаллитов А и В, называемая эвтектикой Э.

Расплавы и сплавы, содержащие компонента А больше, чем эвтектика, называются доэвтектическими. При охлаждении таких расплавов, например, от точки М (см. рис. 10) они начинают кристаллизоваться в точке m_1 , где появляются кристаллы компонента А. По мере дальнейшего охлаждения в расплаве растет содержание кристаллов А и состав жидкой фазы приближается к эвтектическому. В точке m_2 происходит кристаллизация оставшейся жидкой фазы эвтектического состава. Аналогично происходит кристаллизация заэвтектических сплавов; здесь ниже линии ликвидуса СD начинается кристаллизация «избыточной»

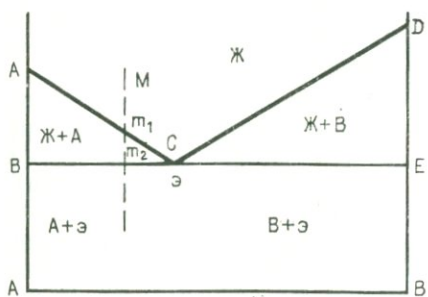


Рис. 10. Диаграмма состояния системы с эвтектикой

фазы В и на линии ВЕ, называемой эвтектической, кристаллизуется эвтектика (см. рис. 10).

Таким образом, охлаждение расплава любого состава (кроме расплавов чистых компонентов) в рассмотренной системе сопровождается выделением из жидкой фазы «излишних» компонентов в виде кристаллов А или В и образованием эвтектического расплава с наименьшей температурой кристаллизации. Соотношение компонентов А и В в эвтектике отвечает самой низкой температуре кристаллизации расплава и обеспечивает образование характерной эвтектической структуры.

Охлаждение расплава сопровождается снижением энтропии и повышением степени упорядоченности компонентов. Это выражается, в частности, в кристаллизации отдельных фаз. На фоне этой основной тенденции изменения систем при понижении температур образование эвтектики является актом кристаллохимического противодействия: эвтектика сохраняет жидкое разупорядоченное состояние до самых низких температур. В то же время эвтектика при температуре ниже точки кристаллизации представляет собой систему наивысшего порядка в иерархии химических соединений, существующих в рассматриваемой совокупности компонентов. Обобщая отмеченные особенности образования эвтектик, можно полагать, что любой расплав при охлаждении изменяется в направлении усложнения химической организации: от гомогенного жидкого состояния к образованию кристаллов отдельных фаз и, наконец, образованию гетерогенной эвтектики.

Известно, что однофазные кристаллические соединения в отличие от аморфных структур или смеси нескольких кристаллических фаз плавятся и переходят в твердое состояние при постоянной температуре. Хотя эвтектики и считаются гетерогенными системами, но они, так же как и однофазные кристаллические соединения, плавятся при постоянной температуре. Этот парадокс можно объяснить тем, что: 1) эвтектический расплав при кристаллизации представляет собой однофазное химическое соединение, которое после кристаллизации распадается на несколько фаз — индивидуальных химических соединений; 2) эвтектический расплав в приближении к температуре кристаллизации состоит из зародышей двух химических соединений, которые являются термодинамически неразличимыми и кристаллизуются одновременно, образуя тонкодисперсные прорастания фаз эвтектической структуры.

Второй механизм образования эвтектик маловероятен, так как требует полного нивелирования химических свойств компонентов эвтектик, что в реальных условиях едва ли достижимо. Кроме того, отсутствие различий в химических свойствах компонентов не исключает возможности образования химического соединения. В реальных условиях кристаллизации этот путь является некоторым предельным случаем. Основной механизм образования эвтектик — это кристаллизация в точке эвтектики химического соединения, в котором компоненты объединены слабой химической связью и легко распадаются при охлаждении. Чем прочнее связь между

атомами (компонентами) химического соединения, тем выше температура его плавления. Отсюда следует, что в качестве обязательного условия образования эвтектик необходимо наличие слабой химической связи между ее компонентами. Если предположить, что эвтектика представляет собой «механическую смесь» кристаллов нескольких фаз, то такая смесь будет плавиться в том температурном интервале, который определяется точками плавления составляющих эвтектику компонентов. Однако это противоречит всей совокупности экспериментальных данных. Эвтектические составы, состоящие из нескольких фаз, плавятся при постоянной температуре. Следовательно, их плавлению предшествует образование однофазного химического соединения.

Необходимо отметить, что далеко не всегда эвтектики при температуре ниже точки кристаллизации распадаются на несколько отдельных кристаллических фаз. Известны случаи, когда эвтектики сохраняли гомогенный состав и кристаллическую структуру индивидуального химического соединения. Так, в системе $Mg-Zn$ установлено соединение Mg_7Zn_3 , состав которого совпадает с составом эвтектики. Эта фаза распадается по реакции $Mg_7Zn_3 = 4Mg + 3MgZn$.

Кристаллизация двух фаз при одинаковой температуре возможна только тогда, когда обе фазы являются термодинамически неразличимы. В противном случае необходимо допустить наличие в эвтектической точке равновесия различных соединений с одним расплавом. Термодинамическая неразличимость фаз выражается в равенстве их химических и энергетических потенциалов, а последнее осуществимо либо в твердых растворах (изоморфных замещениях) обеих фаз, либо в химическом соединении этих фаз. Если образование изоморфной смеси двух фаз невозможно, между ними образуется эвтектическое соединение (со сколь угодно малой энергией связи), которое и кристаллизуется при постоянной температуре. Как известно, в химическом соединении потенциалы компонентов нивелируются (в частности, это выражено в выравнивании электроотрицательностей атомов химического соединения).

В системе $Cr-Cr_2O_3$, по данным [11], образуется эвтектика, содержащая 75 % Cr_2O_3 и 25 % Cr , т. е. соответствующая составу CrO . Установлено, что при нагревании смеси $Cr_2O_3 + Cr$ до $1627^\circ C$, т. е. на $20^\circ C$ ниже температуры плавления эвтектики ($1647 \pm 10^\circ C$), образуется химическое соединение состава CrO . При охлаждении — происходит распад CrO и образуется механическая смесь $Cr_2O_3 + Cr$. По структурам выделения Cr и Cr_2O_3 установлено, что они образовались не путем кристаллизации из расплава, а в результате распада монооксида хрома $3Cr = Cr + Cr_2O_3$.

Подобная двойственная по своей структуре эвтектика была получена при изучении системы $Fe-TiO_2$ [8]. Диаграмма состояния этой системы характеризуется наличием эвтектической точки с температурой около $1490^\circ C$ и состава 16,67 % Fe (рис. 11). Состав эвтектики соответствует образованию соединения $FeTi_5O_{10}$. Образование эвтектики этого состава явилось результатом взаи-

модействия компонентов по реакции $\text{Fe} + 5\text{TiO}_2 = (\text{FeO} \times \times 2\text{TiO}_2)\text{Ti}_3\text{O}_5$. В результате образуется железистый аносовит с ромбической решеткой и параметрами, аналогичными параметрам аносовита из титановых шлаков, состав которых описывается формулой Me_3O_5 (Me—Ti, Fe, Mg, Al, Ca, Cr).

Образующийся в эвтектической точке аносовит устойчив до температуры 1200 °С, а затем распадается на две фазы по реакции $\text{FeTi}_5\text{O}_{10} = \text{Fe} + 5\text{TiO}_2$, образуя обычную эвтектическую структуру. При нагревании смеси $\text{Fe} + 5\text{TiO}_2$ выше 1200 °С образуется железистый аносовит указанного состава.

Приведенные факты подтверждают вывод о гомогенном составе эвтектик в момент, предшествующий их плавлению или кристаллизации. Следует также отметить возможность существования эвтектик в аморфном стекловидном состоянии ниже T_3 .

Распад на несколько кристаллических фаз присущ не только эвтектикам. Распад или диспропорционирование характерно для эвтектоидных образований. Так, вюстит эвтектоидного состава $\text{Fe}_{15}\text{O}_{16}$ ниже 570 °С распадается по реакции $\text{Fe}_{15}\text{O}_{16} = 3\text{Fe} + 4\text{Fe}_3\text{O}_4$. Окисел Cr_3O_4 распадается при охлаждении на $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Моноокись германия распадается при медленном охлаждении по реакции $2\text{GeO} = \text{Ge} + \text{GeO}_2$, а моноокись кремния — по реакции $2\text{SiO} = \text{Si} + \text{SiO}_2$.

Способность к диспропорционированию заложена в самой природе окислов, она является проявлением диалектического единства простого и сложного в химической организации окислов. Еще А. Байков отмечал, что любой окисел в ряду восстановления может диспропорционировать на два рядом расположенные окисла, например $4\text{FeO} = \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и т. д. Поэтому эвтектики, распадающиеся при охлаждении на составляющие их компоненты, не являются исключением, а лишь подтверждают присущую химическим соединениям закономерность их организации.

При изучении диаграмм состояния часто используется термодинамический анализ. Целесообразно применить его и к анализу условий образования эвтектик. В соответствии с законами термодинамики в любой устойчивой системе, находящейся при постоянной температуре и давлении, термодинамический потенциал (или свободная энергия Гиббса) имеет минимальное значение:

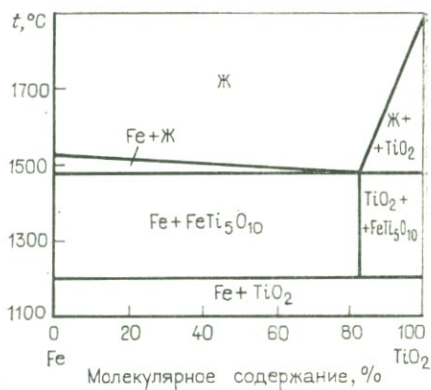


Рис. 11. Диаграмма состояния системы Fe—TiO₂

$$F = U - TS,$$

где F — свободная энергия; U — внутренняя энергия; T — абсолютная температура; S — энтропия. Экспериментальное определение изотерм свободной энергии фаз затруднено. Для анализа диаграмм с эвтектикой обычно рассматривают принципиальные закономерности изменения свободной энергии. При температуре T_1 выше линии ликвидус кривая свободной энергии жидкого раствора F_L во всем интервале составов лежит ниже кривых свободной энергии твердых растворов F_α и F_β (рис. 12). Следовательно, при этой температуре стабильным будет жидкий расплав.

При снижении температуры свободные энергии всех фаз уменьшаются, причем свободная энергия F_α и F_β изменяется более интенсивно, чем F_L , вследствие чего при некоторой температуре T_2 кривая F_L пересечет кривые свободной энергии F_α и F_β . В области составов между чистыми компонентами и точками C_1 и C_4 минимальными свободными энергиями обладают фазы α и β . В области концентраций $C_1—C_2$ и $C_3—C_4$ минимальному значению свободной энергии, т. е. условию равновесия, отвечает существование двух фаз — жидкого и твердого растворов. В области $C_2—C_3$ стабильным остается жидкий раствор.

Дальнейшее снижение температуры сопровождается снижением величины F_α и F_β относительно F_L , при этом касательные линии поворачиваются и точка касания сдвигается к центру фигуры. Область стабильности жидкого расплава сужается, а области стабильности $L+\alpha$ и $L+\beta$ расширяются. При температуре эвтектики $T_3=T_3$ состав жидкости, находящейся в равновесии с α -фазой, становится таким же, как и состав жидкости в равновесии с β -фазой; здесь все три кривые свободной энергии имеют общую касательную. Такой состав фаз наблюдается только в эвтектической точке, где концентрация C_3 . Ниже эвтектической температуры состоянию с минимальной энергией соответствует либо однофазный твердый раствор, либо смесь двух твердых фаз.

Приведенная термодинамическая схема кристаллизации априори исключает возможность химического взаимодействия α - и β -фаз. Поэтому значение свободной энергии эвтектической смеси C_3 лежит на прямой, соединяющей величины свободных энергий α - и β -фаз (см. рис. 12). Такая трактовка термодинамических условий образования эвтектики не отвечает всей совокупности данных об этих образованиях. При отсутствии химического взаимодействия между фазами α и β их кристаллизация протекала бы раздельно, при различных температурах (сначала α затем β), что не отвечает постоянству температуры кристаллизации эвтектики. Остается допустить, что между фазами α и β вблизи эвтектической температуры происходит химическое взаимодействие, поэтому свободная энергия эвтектической смеси будет меньше, чем показано на рис. 12, и находится в точке C_1^3 . При такой интерпретации в эвтектической точке при постоянной температуре будет кристаллизоваться химическое соединение двух компонентов эвтектики

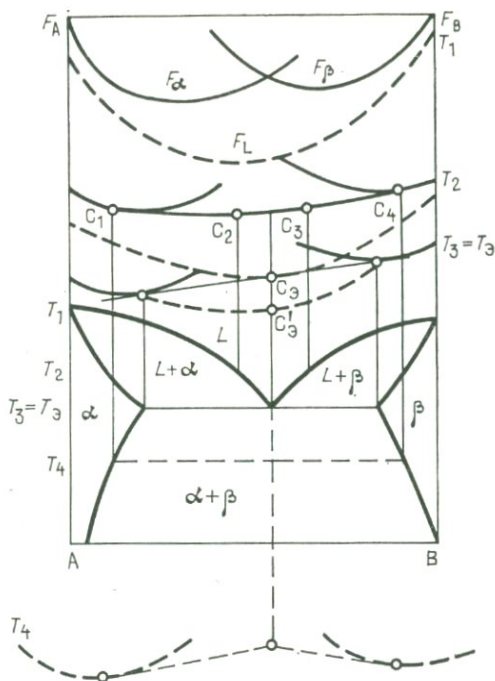


Рис. 12. Изменение свободной энергии фаз с температурой

$m\alpha \cdot n\beta$, находящихся в определенных стехиометрических отношениях.

В связи с малой энергией связи между компонентами в эвтектическом соединении разница значений $C_3 - C_3^1$ невелика, кривая изменения свободной энергии в эвтектической области имеет небольшой прогиб, минимум свободной энергии выражен слабо. Это предопределяет возможность вариации состава образующейся в системе эвтектики, что подтверждается многими экспериментами.

Снижение температуры ниже T_3 будет сопровождаться уменьшением свободной энергии твердых растворов α и β и их химического соединения $m\alpha \cdot n\beta$ — эвтектики. Если снижение F_α и F_β будет происходить интенсивнее, чем F_3 , произойдет распад, диспропорционирование эвтектики на две фазы α и β . При обратном соотношении величин F_α , F_β и F_3 эвтектика сохранит свою гомогенность и будет существовать ниже T_3 в виде индивидуального химического соединения.

Основным фактором, определяющим поведение эвтектики ниже T_3 , является величина энергии связи между компонентами эвтектики. Чем больше эта энергия, тем устойчивее эвтектика, однако при этом повышается температура ее кристаллизации и плавления. Таким образом, по мере увеличения прочности связи между

компонентами эвтектика все более приближается к обычным химическим соединениям: повышаются ее устойчивость (следовательно, снижается вероятность распада на компоненты) и температура плавления. Вследствие этого нельзя провести резкую границу между обычными химическими соединениями и эвтектиками: между ними возможен постепенный переход.

На основании рассчитанных зависимостей свободной энергии различных фаз Б. Я. Пинес и Д. С. Каменецкая описали все простейшие диаграммы состояния систем. Ими было показано, что тип диаграммы определяется энергией смешения, которая представляет собой разность между энергией взаимодействия разноименных l_{AB} и средней энергией взаимодействия одноименных атомов l_{AA} и l_{BB} в соответствующей фазе: $l = l_{AB} - (l_{AA} + l_{BB})/2$.

Как видно из формулы, в зависимости от соотношения энергий взаимодействия между одноименными и разноименными атомами (в общем случае компонентами системы) энергия смешения может быть положительной, отрицательной и нулевой. Для сплавов эвтектического типа характерна отрицательная энергия смешения при температуре ниже T_e (что приводит к распаду эвтектик) и положительная выше линии ликвидус (о чем свидетельствует образование гомогенного расплава). Следовательно, в некотором температурном интервале энергия смешения имеет нулевое значение. Интервал температур, в котором энергия смешения близка к нулю, может быть расположен в точке эвтектики, ниже и выше этой точки, что и приводит, очевидно, к образованию эвтектик различной структуры — от структуры индивидуальной кристаллической фазы до грубого агломерата кристаллов нескольких фаз.

Так как основной отличительной особенностью эвтектик является слабая энергия связи между компонентами, возникает вопрос о составе компонентов эвтектик, кристаллизующихся при их распаде. Для обеспечения слабой связи компоненты эвтектик должны незначительно различаться по термодинамическим потенциалам и химическим характеристикам. Для анализа энергии связи между атомами и молекулами нами использованы характеристики электроотрицательностей (величины электроотрицательностей, принятые по Л. Полингу). Структуры эвтектических сплавов отличаются разнообразием. Следует отметить при этом, что многие наблюдаемые структуры эвтектик (точнее, распавшихся эвтектик) ничем не отличаются от структур распада эвтектондов и твердых растворов. Характерно, что эвтектики имеют зернистое строение; зерна или колонии представляют собой мелкокристаллическую смесь двух фаз эвтектики. Очень часто зерна состоят из монокристаллической матрицы одной фазы с вкрапленными в ней мелкими кристалликами второй фазы. Особенности структуры эвтектик подтверждают вывод о том, что в момент кристаллизации эвтектики представляют собой, если не во всех, то во многих случаях, однофазное химическое соединение.

Для окислов различных уровней организации был произведен расчет средних атомных электроотрицательностей $\bar{\chi}_{ср.а}$ и разнос-

Электроотрицательность простых окислов типа Me_2O_n

Окисел	$\mathcal{E}_{ср. а}$	$\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B$	Окисел	$\mathcal{E}_{ср. а}$	$\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B$
MgO	2,38	2,13	Fe ₂ O ₃	2,80	1,61
FeO	2,64	1,61	Mn ₂ O ₃	2,68	1,89
CaO	2,22	2,44	BeO	2,50	1,87
MnO	2,50	1,89	SrO	2,20	2,49
BaO	2,17	2,55	CoO	2,66	1,56
Na ₂ O	1,77	2,51	NiO	2,68	1,53
K ₂ O	1,69	2,62	TiO ₂	2,81	1,90
Al ₂ O ₃	2,71	1,83	SiO ₂	2,93	1,54
Cr ₂ O ₃	2,73	1,78	SnO ₂	2,95	1,48
V ₂ O ₃	2,72	1,81	С р е д н е е	2,52	1,95
Ti ₂ O ₃	2,68	1,90	±Δ	0,36	

тей электроотрицательностей слагающих окисел компонентов $\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B$. В простых окислах значения $\mathcal{E}_{ср. а}$ изменяются в пределах 1,69—2,95 (табл. 12) и сопоставимы с электроотрицательностями компонентов — атомов. Разность электроотрицательностей атомов того же порядка изменяется в пределах от 1,5 до 2,6.

В окислах второго порядка типа $mMeO \cdot nMe_2O_3$ и т. п. средняя атомная электроотрицательность находится на том же уровне, что и в простых окислах, но разности электроотрицательностей компонентов, входящих в состав этих окислов (т. е. окислов первого порядка), снижаются на порядок — от единиц до десятых долей (табл. 13).

Таблица 13

Электроотрицательность окислов второго порядка типа $MeO \cdot Me_2O_2$

Окисел	$\mathcal{E}_{ср. а}$	$\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B$	Окисел	$\mathcal{E}_{ср. а}$	$\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B$
2FeO · TiO ₂	2,71	0,175	CaO · SiO ₂	2,64	0,70
FeO · TiO ₂	2,74	0,175	2MgO · SiO ₂	2,61	0,545
FeO · 2TiO ₂	2,76	0,175	MgO · SiO ₂	2,71	0,545
2MgO · TiO ₂	2,56	0,435	3CaO · Al ₂ O ₃	2,44	0,49
MgO · TiO ₂	2,63	0,435	CaO · Al ₂ O ₃	2,57	0,49
MgO · 2TiO ₂	2,70	0,435	CaO · Cr ₂ O ₃	2,58	0,50
3CaO · TiO ₂	2,42	0,59	MgO · Cr ₂ O ₃	2,63	0,345
CaO · TiO ₂	2,57	0,59	MgO · Al ₂ O ₃	2,61	0,325
2FeO · SiO ₂	2,76	0,28	FeO · Al ₂ O ₃	2,69	0,065
3CaO · SiO ₂	2,46	0,70	С р е д н е е	2,63	0,41
Al ₂ O ₃ · SiO ₂	2,79	0,22	±Δ	0,08	0,15

В соединениях третьего порядка, представленных эвтектиками, разность электроотрицательностей компонентов снижается еще на порядок и составляет преимущественно сотые доли (десятые доли характерны для эвтектик, состоящих из окислов первого и второго порядка, например $7\text{MgO} \cdot 4(2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2)$). Средняя атомная электроотрицательность эвтектик (с учетом стехиометрических коэффициентов) составила 2,66 (табл. 14).

Отмечается отчетливая закономерность в электроотрицательности окислов различных уровней организации. По мере повышения уровня организации (порядка) в окислах средняя атомная электроотрицательность становится более стабильной характеристикой, разность электроотрицательностей компонентов (подсистем) окислов уменьшается от единиц в окислах первого порядка до десятых долей в окислах второго порядка и до сотых долей в соединениях третьего порядка — эвтектиках. Малая разность $\Delta_A - \Delta_B$ в эвтектиках и обусловила малую энергию связи между компонентами, низкую температуру плавления и легкость диспропорционирования на компоненты при охлаждении. Указанная закономерность объясняет общую тенденцию эволюции окисных соединений в процессе их усложнения — постепенный переход от прочных устойчивых соединений к эвтектикам; соединения высших порядков могут быть организованы только по типу эвтектических.

Соотношение компонентов в эвтектиках отвечает общей тенденции нивелирования электроотрицательностей. В эвтектиках бо-

Таблица 14
Электроотрицательность эвтектик в двойных системах окислов

Система	Состав эвтектики	$\Delta_{\text{ср. а}}$	$\Delta_A - \Delta_B$
FeO—TiO ₂	$8\text{FeO} + 2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	2,66	0,08
	$2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + 3(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$	2,73	0,03
	$3(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2) + \text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$	2,75	0,02
MgO—TiO ₂	$5(\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2) + 8\text{TiO}_2$	2,78	0,05
	$7\text{MgO} + 4(2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2)$	2,50	0,18
	$2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2 + 3(\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2)$	2,61	0,07
	$5(\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2) + 2(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)$	2,66	0,07
CaO—SiO ₂	$\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2 + 3\text{TiO}_2$	2,76	0,11
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2,49	0,06
	$4(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2,58	0,07
FeO—SiO ₂	$2\text{FeO} + 3(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$	2,74	0,12
	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2(\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$	2,79	0,05
CaO—Al ₂ O ₃	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3(5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3)$	2,50	0,07
	$3(5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2,52	0,06
	$10(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	2,58	0,06
Al ₂ O ₃ —TiO ₂	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 4(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$	2,74	0,05
Y ₂ O ₃ —SiO ₂	$3(\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) + 4(\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$	2,71	0,06
PbO—P ₂ O ₅	$3\text{PbO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 3(5\text{PbO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5)$	2,83	0,03
	Среднее	2,66	0,07
	$\pm \Delta$	0,08	0,025

лее сложного состава различные элементы, входящие в состав эвтектик, распределяются между ее основными компонентами (фазами распада) в соответствии с тенденцией выравнивания электроотрицательностей. Таким образом, одной из закономерностей изменения состава расплавов различных многокомпонентных систем является выравнивание электроотрицательностей компонентов расплава. Это достигается: выделением из расплава «избыточных» фаз путем кристаллизации; образованием эвтектических композиций, отличающихся минимальной разностью $\Delta_A - \Delta_B$; распределением примесей между компонентами эвтектик.

Совокупность всех данных о составе, структуре и свойствах эвтектик позволяет отнести их к химическим соединениям и включить в общую систематику и иерархию химических соединений. Необходимо лишь сузить понятие эвтектики, ограничив его химическим соединением, образующимся при плавлении или кристаллизации эвтектических составов. Выше T_z располагаются расплавы эвтектического состава, а в результате распада образуется продукт распада эвтектик.

ЭВТЕКТИКИ В СИСТЕМАХ МИНЕРАЛОВ

Во многих системах минералов установлено образование эвтектик, однако данные о их составе часто противоречивы, и не всегда указано, в каких долях (молекулярных или массовых) приведен процентный состав, что затрудняет анализ стехиометрии эвтектик.

В 1951 г. А. С. Гинзберг привел ряд систем минералов с эвтектиками. В системе волластонит—диопсид установлена эвтектика при 60 % $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, что отвечает соединению $\text{Me}_2\text{O}_3 = 5\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2$, содержащему 60 % кислорода. В системе волластонит—анортит $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ эвтектика отвечает содержанию 30 % анортита, а по более поздним данным лежит посередине обеих фаз, что отвечает соединению $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{SiO}_2$ или сводной формуле Me_7O_{11} (61,1 % O).

В системе диопсид—окерманит эвтектика близка содержанию 40 % $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и отвечает соединению $7\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 10\text{SiO}_2$ и сводной формуле $\text{Me}_{11}\text{O}_{16}$ (59,25 % O). В системе диопсид—анортит эвтектика отвечает содержанию 40 % $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ или соединению $5\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$, а также сводной формуле $\text{Me}_{11}\text{O}_{17}$ (60,7 % O).

В системе волластонит—нефелин эвтектика содержит 60 % нефелина, что отвечает соотношению компонентов $2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ или соединению $2\text{CaO} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 8\text{SiO}_2$, а также сводной формуле $\text{Me}_{22}\text{O}_{37}$ (62,7 % O). В системе альбит—фаялит эвтектика содержит около 16 % $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, что близко соотношению компонентов $6(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2) + 2\text{FeO} \times \text{SiO}_2$ или соединению $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{FeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 37\text{SiO}_2$, а также сводной формуле $\text{Me}_{63}\text{O}_{100}$ (61,3 % O). В системе диопсид—форстерит состав эвтектики близок к соотношению компонентов $5(\text{CaO} \times$

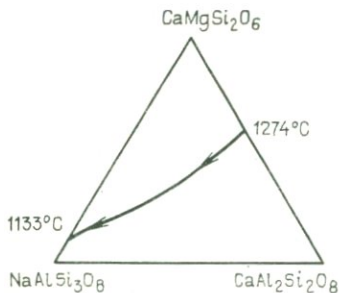


Рис. 13. Диаграмма альбит—анортит—диопсид

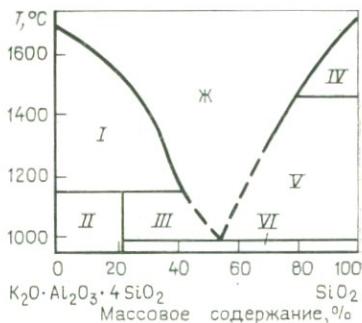


Рис. 14. Диаграмма плавления системы лейцит—кремнезем:

I — лейцит+жидкость; *II* — лейцит+ортоклаз; *III* — ортоклаз+жидкость; *IV* — кристобалит+жидкость; *V* — тридимит+жидкость; *VI* — ортоклаз+тридимит

$\times \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), что отвечает соединению $5\text{CaO} \times 7\text{MgO} \cdot 11\text{SiO}_2$ или сводной формуле $\text{Me}_{23}\text{O}_{34}$ (59,65% O).

Рассмотренные эвтектики в системах минералов довольно однотипны по своей стехиометрии. Они состоят из 3—4 простых окислов, среди стехиометрических коэффициентов преобладают числа 2, 3, 5, 7 или кратные им величины. Очевидно, указанное соотношение простых окислов не отвечает образованию прочных и устойчивых химических соединений, а благоприятствует их распаду при охлаждении на два компонента-минерала, состоящих из двух-трех простых окислов, связанных прочной химической связью. Характерно, что содержание кислорода (т. е. соотношение анионов и катионов) во всех рассмотренных эвтектиках изменяется в узком интервале значений: от 59,25 до 62,7%, т. е. всего на 0,035 атомные доли.

Большой интерес для петрохимии представляет тройная система альбит—анортит—диопсид (рис. 13). В этой системе образуется тройная эвтектика переменного (по соотношению компонентов) состава, положение которой определяется линией, соединяющей эвтектику в системе диопсид—анортит с эвтектикой в системе диопсид—альбит. В рассматриваемой тройной системе две фазы — альбит и анортит обладают неограниченной взаимной растворимостью; они отличаются различным окисным составом, но одинаковым соотношением анионов и катионов, которое отвечает сводной формуле Me_5O_8 .

Система лейцит—кремнезем играет большую роль в изучении гранитов. Диаграмма состояния этой системы характеризуется образованием эвтектики, плавящейся при 990 °C (рис. 14). В то же время ортоклаз плавится при 1150 ± 20 °C инконгруэнтно, а температура плавления кварца равна 1713 ± 5 °C. Из диаграммы видно, что при высоком содержании SiO_2 в магматическом расплаве образуется полевой шпат, но не лейцит. Эвтектика в системе лейцит—

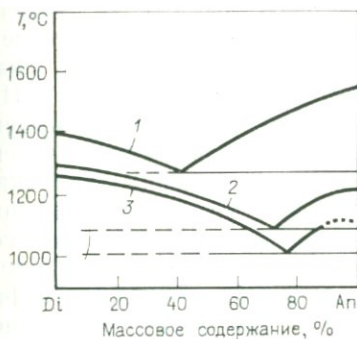


Рис. 15. Зависимость положения эвтектической точки в системе диопсид—анортит—вода от давления H_2O (Па):
1 — $1 \cdot 10^8$, 2 — $5 \cdot 10^8$, 3 — $10 \cdot 10^8$

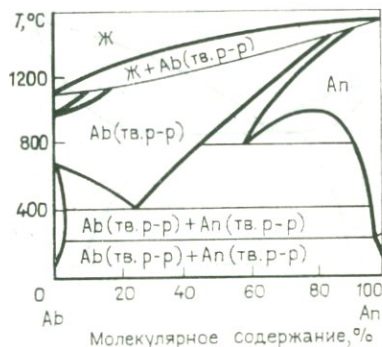


Рис. 16. Гипотетическая фазовая диаграмма состояния системы альбит—анортит [22]

кварц, по А. С. Гинзбергу, отвечает составу пегматитов; содержание в ней SiO_2 близко к 53—54 % (в массовых долях).

Необходимо отметить, что изученные системы относятся к минералам нормативного состава, лишенным различных изоморфных примесей, и прежде всего H_2O . Наличие H_2O в составе минералов значительно изменяет температуры плавления, характер взаимодействия, состав образующихся эвтектик. Кроме того, в условиях формирования магматических расплавов вода (точнее, H_2O) играет исключительно важную роль. В связи с этим большой интерес представляют системы минералов, взаимодействие которых осуществлялось в присутствии H_2O .

Система диопсид—анортит при различном давлении H_2O была изучена Х. Иодлером [30]. Он установил, что положение эвтектической точки на диаграмме состояния системы диопсид—анортит изменяется, приближаясь к анортиту (рис. 15). При этом снижается и температура эвтектики — с 1274 °С при давлении 10^8 Па до 1095 °С при давлении H_2O , равном $10 \cdot 10^8$ Па. Максимальное массовое содержание H_2O при давлении $10 \cdot 10^8$ Па достигало $9,5 \pm 0,5$ % или $58,9 \pm 3$ % в молярных долях. При повышении давления и концентрации H_2O значительно снижаются и температуры плавления диопсида и анортита. Полученные данные показали, что при нагреве под давлением минералов системы, содержащих 1 % H_2O (в массовых долях), образующийся при плавлении расплав будет содержать около 9 % H_2O .

Анортит отличается от диопсида более высоким атомным содержанием кислорода (61,54 и 60 % соответственно). Смещение состава эвтектики при увеличении давления в сторону анортита означает изменение ее состава в сторону повышения содержания кислорода. Увеличение же содержания H_2O при этом смещает содержание кислорода в обратном направлении, в сторону снижения содержания кислорода, т. е. в сторону восстановления. В этом на-

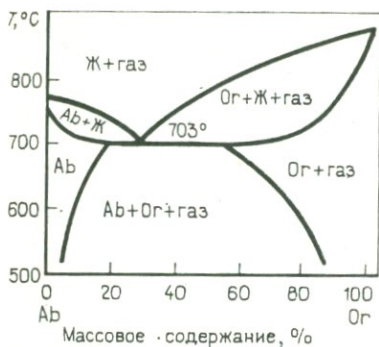


Рис. 17. Диаграмма $Ab-Og-H_2O$ при $5 \cdot 10^8$ Па. Проекция из вершины H_2O на сторону альбит—ортоклаз [21]

ходит свое выражение эффект противодействия, который отчетливо проявляется в металлургических системах (см. гл. III). В результате проявления эффекта противодействия состав эвтектики при изменении давления H_2O в системе в определенной степени стабилизируется по соотношению анионов и катионов. Возможно, что в условиях дефицита H_2O при образовании многокомпонентных магматических расплавов состав эвтектик будет еще более стабильным по соотношению анионов и катионов, мало зависящим или не зависящим от давления.

Как известно, характерной особенностью полевых шпатов является их способность образовывать изоморфные смеси, прежде всего в двойных системах: $Na[AlSi_3O_8]-Ca[Al_2Si_2O_8]$ и др. Этому благоприятствует одинаковое соотношение анионов и катионов во всех полевых шпатах, отвечающих формуле Me_5O_8 . Взаимная растворимость полевых шпатов ограничена, уменьшается при снижении температуры, вследствие чего происходит распад твердых растворов.

Гипотетическая фазовая диаграмма состояния системы альбит—анортит представлена в работе [21]. Система характеризуется образованием при кристаллизации твердых растворов $Ab-An$ с неограниченной взаимной растворимостью (рис. 16). Ниже линии солидус образуется область твердых растворов на основе альбита с эвтектондной точкой при $400^\circ C$ и содержанием 25% анортита и 75% альбита. Указанному составу эвтектонда отвечает соединение $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2) (CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ или $3Na_2O_4 \cdot 4Al_2O_3 \cdot X \cdot 20SiO_2$.

Наличие H_2O в системе может значительно изменить характер взаимодействия фаз. В системе Ab (альбит)— Og (ортоклаз)— H_2O установлено образование двух твердых растворов и эвтектики (рис. 17). Эвтектика кристаллизуется при $703 \pm 2^\circ C$ и распадается при охлаждении на два твердых раствора — на основе альбита и на основе ортоклаза. Растворимость ортоклаза в альбите составляет 20%, а альбита в ортоклазе — около 50% и резко снижается при охлаждении.

Анализ химической природы эвтектик, их стехиометрии, термодинамики, кристаллизации, особенностей структуры дает основание полагать, что при кристаллизации эвтектических расплавов образуются однофазные химические соединения, которые при дальнейшем охлаждении распадаются на 2—3 фазы. Фазы распавшихся эвтектик отличаются нивелированными средними атомными

электроотрицательностями, что и определяет особенности их кристаллизации и распада. В установленной аналогии стехиометрии: простых и сложных окислов, границ гомогенности фаз переменного состава, эвтектик и эвтектоидов проявляется фундаментальная закономерность стехиометрии всех рассмотренных химических соединений, основой которой является господство простых целочисленных соотношений компонентов.

Глава III

СТЕХИОМЕТРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

В соответствии с современными представлениями металлургические шлаковые расплавы являются фазами переменного состава с неограниченной растворимостью компонентов — окислов различных элементов. Содержание отдельных окислов в шлаках различных процессов изменяется в пределах нескольких десятков процентов. Однако шлаки являются также продуктами различных металлургических процессов, происходящих в системах металл—шлак—газ. При этом состав шлаков ограничивается условиями термодинамического и химического равновесия этих систем. В такой интерпретации природы шлака правомерно изучение стехиометрических закономерностей шлаковых расплавов в их связи с металлическими расплавами и термодинамическими параметрами систем металл—шлак—газ.

Во многих отношениях металлургические шлаки подобны магматическим расплавам и изверженным горным породам. Их объединяет близость состава (преобладание окислов SiO_2 , CaO , Al_2O_3 и MgO), условия образования (кристаллизация из расплавов), а также широкая вариация содержания отдельных окислов, что рождает представление о непрерывном изменении состава как различных шлаков, так и изверженных пород. Многие минералы, образующиеся при кристаллизации шлаков, аналогичны минералам изверженных горных пород.

Однако существуют и принципиальные различия этих двух образований. Шлаки являются продуктом взаимодействия в тройной системе металлический расплав—шлаковый расплав—газ, что не находит аналогии в условиях образования горных пород. Кроме того, кристаллизация магматических расплавов (за исключением вулканических извержений) происходит в условиях высоких давлений и медленного теплоотвода, что отражается на структуре, минеральном и химическом составе горных пород.

Поскольку условия образования шлаков изучены достаточно обстоятельно и могут быть без труда воспроизведены, изучение состава шлаков в сопоставлении с составом изверженных горных пород дает возможность расширить представление об условиях формирования горных пород. В качестве основы такого сравнительного изучения принят анализ стехиометрических закономерностей. Так как стехиометрические законы химии всеобщы, изучение их прояв-

лений в шлаковых расплавах должно способствовать нахождению элементов дискретности в химической организации шлаков, установлению связи дискретных характеристик шлаков и металлических расплавов, выявлению закономерностей формирования состава шлаков.

ТИТАНОВЫЕ ШЛАКИ

При восстановительной плавке железотитановых концентратов в руднотермической печи образуется многокомпонентный титановый шлак, основу которого составляют окислы титана. Процесс восстановления титанового шлака сводится к образованию металлического расплава на основе железа и сопровождается обогащением шлакового расплава низшими окислами титана. Одновременно происходит восстановление и других окислов, входящих в состав концентратов. Характерно, что восстановление железа и титана в шлаковом расплаве происходит не последовательно, а одновременно, причем на некоторой стадии процесса устанавливается одинаковая концентрация Fe^{2+} и Ti^{3+} в расплаве. При этом сумма окислов титана (в пересчете на TiO_2) и железа (в виде FeO) в процессе восстановления сохраняется постоянной.

Исходный в исследованиях железотитановый (аризонитовый) концентрат имел следующий состав (%): TiO_2 — 63,6; Fe_2O_3 — 26,6; SiO_2 — 1,54; Al_2O_3 — 2,6; Cr_2O_3 — 1,16; CaO — 0,15; MgO — 0,41; V_2O_5 — 0,21. Концентрат плавил в печи с добавлением углерода. В процессе восстановления содержание FeO в шлаке снижалось с 25 до 2 %, а содержание Ti_2O_3 повысилось до 37 % в конечном шлаке. По мере снижения концентрации FeO в шлаковом расплаве активность железа снижается и скорость его восстановления падает, что отражается, в частности, на затратах электроэнергии. Так, при расходе электроэнергии с 8 до 12 тыс. кВт·ч содержание FeO в шлаке упало с 15,6 до 7,6 %, т. е. на 8 абс. %, а на стадии от 14 до 18 тыс. кВт·ч — только на 2,6 % [6].

Существующая методика химического анализа не позволяет достоверно определить раздельное содержание Ti^{2+} и Ti^{3+} в титановых шлаках, так как в ходе самого анализа соотношение валентностей изменяется по реакции $Ti^{2+} + Ti^{4+} \rightleftharpoons Ti^{3+}$. В связи с этим расчет состава шлаков произведен в двух вариантах: в предположении, что титан находится в шлаке в виде Ti^{4+} и Ti^{3+} и в виде Ti^{4+} и Ti^{2+} . На основании расчетов построили графики зависимости $\Delta Ti^{3+}/\Delta Fe^{2+}$ и $\Delta Ti^{2+}/\Delta Fe^{2+}$ от содержания FeO в шлаке, где ΔTi^{3+} и ΔTi^{2+} — изменения атомной концентрации Ti^{3+} и Ti^{2+} в расплаве при изменении содержания FeO в шлаке по интервалам концентраций через 2 % (от 16 до 14 % и т. д.). Величина ΔFe^{2+} соответствует изменению концентрации ионов в этих интервалах.

В начале восстановления расплава, когда содержание в нем FeO изменяется с 16 до 14 %, при восстановлении двух атомов железа ($Fe^{2+} \rightarrow Fe$) одновременно восстанавливается один атом титана (рис. 18). В интервале 4—2 % FeO одновременно восстанавли-

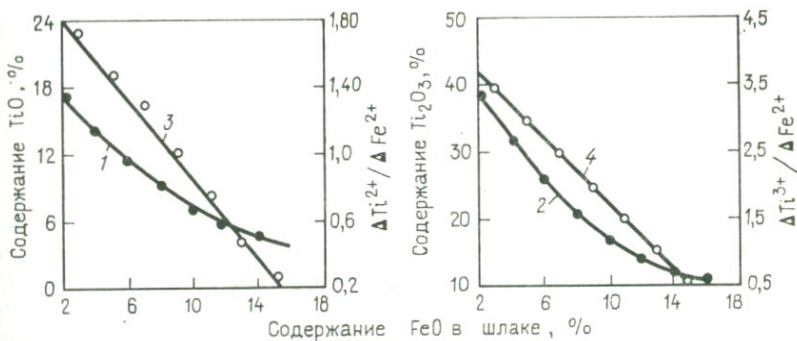


Рис. 18. Изменение содержания TiO (1), Ti_2O_3 (2) и отношений $\Delta Ti^{2+}/\Delta Fe^{2+}$ (3) и $\Delta Ti^{3+}/\Delta Fe^{2+}$ (4) в процессе восстановления шлакового расплава

ваются один атом железа и семь атомов титана. На графике зависимости $\Delta Ti^{2+}/\Delta Fe^{2+}$ от содержания FeO наблюдается аналогичная закономерность, но здесь восстановлению одного атома титана с Ti^{4+} до Ti^{2+} соответствует восстановление двух атомов Ti^{4+} до Ti^{3+} . В интервале от 10 до 8 % FeO при восстановлении одного атома железа восстанавливается один атом титана с Ti^{4+} до Ti^{2+} или два атома титана с Ti^{4+} до Ti^{3+} .

При анализе титановых шлаков, отобранных на различной стадии их восстановления в расплаве, установлено, что атомное содержание кислорода в шлаковом расплаве в широком интервале концентраций FeO (от 14 до 4 %) сохраняется постоянным и равным $63,8 \pm 0,09$ % (рис. 19). Аналогичные расчеты были произведены для титановых шлаков, выплавленных в аналогичных условиях в различное время из разных концентратов. В шлаках аризонитового концентрата содержалось 62,8 % кислорода; в других шлаках содержание кислорода составляло $62,6 \pm 0,4$, 63,1 %. Установленная атомная концентрация кислорода в шлаковом расплаве, остающаяся практически постоянной на различных стадиях восстановления и в конечных шлаках разных плавок, близка к концентрации кислорода в аносовите — твердом растворе на основе оксида Ti_3O_5 , содержащем по расчету 62,5 % кислорода.

Таким образом, в процессе восстановления шлакового расплава в нем сохраняется постоянная концентрация кислорода и, следовательно, постоянное соотношение анионов и катионов, очень близко отвечающее формуле Me_3O_5 , где Me — Ti , Fe , Cr , Ca , Si , V , Mg , Mn . Эксперимен-

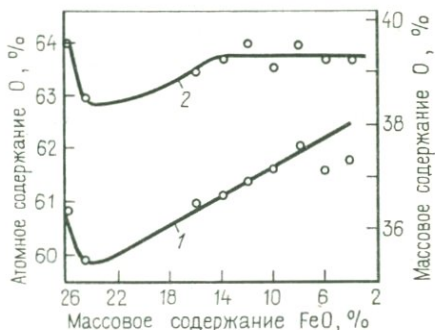


Рис. 19. График изменения массового (1) и атомного (2) содержания кислорода в титановом шлаке в зависимости от содержания FeO

тальные данные свидетельствуют о наличии в шлаковом расплаве ионной и электронной проводимости. Это дает основание считать, что шлаковый расплав диссоциирует на катионы металлов и анионы кислорода и значительная часть электронов переходит из валентной зоны в зону проводимости.

Восстановление шлакового расплава состоит во взаимодействии ионов кислорода с углеродом $O^{2-} + C = CO - 2e$. Освобождающиеся при этом электроны переходят частично в валентную зону, снижая заряд катионов, а частично — в зону проводимости, повышая электропроводность расплава. Удаление кислорода из шлака в процессе его восстановления сопровождается выделением железа и других элементов, их переходом в расплав металла. Благодаря этому в расплаве на всем протяжении его восстановления сохраняется постоянной концентрация кислорода. В шлаковом расплаве произвольно поддерживается постоянное соотношение анионов и катионов, которое отвечает формуле шлака Me_3O_5 .

Снижение восстановимости железа и повышение восстановимости титана в процессе восстановления шлака можно объяснить изменением потенциалов ионизации. При некотором соотношении Ti/Fe в расплаве, близком к содержанию 9 % FeO , потенциалы ионизации железа и титана становятся равными; оба металла восстанавливаются одновременно в равных количествах. Это свидетельствует о равенстве химических потенциалов обоих металлов и их термодинамической неразличимости. Выравнивание потенциалов ионизации может быть осуществлено путем электронных обменов, изменяющих средний статистический заряд обоих катионов.

Состав шлакового расплава формально может рассматриваться как совокупность окислов металлов различной валентности, изоморфных аносовиту $MeO \cdot 2TiO_2$ и $Me_2O_3 \cdot TiO_2$, где Me^{2+} и Me^{3+} — двух- и трехвалентные катионы, или как сложный окисел состава Me_3O_5 , состоящий из катионов нивелированной валентности, равной 3,3. Можно предполагать и некоторое промежуточное состояние шлакового расплава, характеризующееся определенной степенью нивелирования заряда катионов. При повышении температуры степень нивелирования валентных состояний катионов будет возрастать, при снижении температуры — повышается индивидуализация катионов. Последняя интерпретация соответствует представлению о шлаковом расплаве как подвижной квантово-механической системе и объясняет многие отмечаемые выше особенности титановых шлаков.

При кристаллизации титановых шлаков, полученных при плавке железотитановых концентратов, образуется практически одна кристаллическая фаза — минерал аносовит, который сохраняется при охлаждении шлаков и не распадается при нагреве, т. е. является устойчивой мономинеральной фазой. Аносовит титановых шлаков аналогичен аносовиту, который образуется в системе $Fe-TiO_2$, и отвечает формуле Me_3O_5 . Эти примеры, а также ряд других данных свидетельствуют о том, что титановые шлаки яв-

ляются эвтектиками сложного состава, описываемые формулой $(1-x)[(Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, V, Cr)O \cdot 2TiO_2] \cdot x[(Ti, Fe, Mn, Cr, Al)_2O_3 \cdot TiO_2]$, которая может быть представлена в виде Me_3O_5 .

ДОМЕННЫЕ ШЛАКИ

Восстановительные условия доменного процесса обеспечивают восстановление железа и других элементов из окислов руды, образование металлического расплава, обогащенного углеродом и другими элементами. Уже в верхней части шахты в результате восстановления образуются металлическое железо и первичные доменные шлаки. По мере продвижения в нижнюю часть домы шлаки существенно изменяются по содержанию в них окислов, соответственно изменяется и состав металлического расплава — в нем увеличивается содержание углерода и кремния.

Состав шлаков, образовавшихся на различных горизонтах домы, изучался по данным М. А. Стефановича. Состав шлаков пересчитали на молярный, для определения степени изменчивости состава были рассчитаны средние квадратические отклонения σ . В рассмотренных шлаках содержание FeO изменяется в пределах 6—24 %, CaO — от 19 до 36,7 %, MnO — от 2 до 11 % и Al_2O_3 — от 7 до 14,7 %. Средние квадратические отклонения состава изменяются от ± 18 % для SiO_2 до ± 57 % для MnO. Характерно, что σ суммы окислов группы MeO составила $\pm 15,6$, что значительно меньше суммы отдельных отклонений содержаний окислов этой группы (± 39 %). Это свидетельствует о взаимозаменяемости изовалентных окислов этой группы.

Наиболее стабильным показателем состава первичных шлаков с различных горизонтов домы является атомное содержание в них кислорода. Среднее отклонение составило всего ± 1 % для всех рассмотренных шлаков. Среднее содержание кислорода на четырех горизонтах домы — от верха шахты до распара — составляет 57,1; 58,0; 58,8 и 58,4 % соответственно. Как видно, содержание кислорода в доменном процессе повышается по мере продвижения шлака сверху вниз, т. е. в зоны более высокого восстановительного потенциала.

Таким образом, даже при значительном изменении концентрации окислов в шлаках содержание суммы атомов кислорода и серы сохранялось наиболее стабильным. Кислород и сера являются элементами с высокой электроотрицательностью в отличие от остальных элементов шлака (Ca, Mn, Fe, Al и др.). На основании этого можно условно отнести кислород и серу к анионам шлакового расплава, а остальные элементы к катионам и считать концентрации анионов и катионов в шлаках и их отношения наиболее стабильными характеристиками состава шлака.

Характерной особенностью первичных доменных шлаков является повышение содержания в них анионов по мере продвижения в нижние горизонты домы, т. е. по мере восстановления шихты и

повышения восстановительного потенциала домы. Известно, что состав выплавленного железа по мере продвижения шихты в нижние горизонты домы закономерно изменяется — в нем возрастает содержание углерода и кремния и образуется чугуи. Насыщение металлического расплава углеродом и кремнием можно трактовать как процесс окисления железа, так как углерод и кремний обладают более высокой электроотрицательностью в сравнении с углеродом и повышают величину положительного заряда ионов железа, т. е. окисляют его. Увеличение концентрации анионов кислорода в шлаке также вызывает повышение средней атомной валентности катионов, что свидетельствует о повышении окислительного потенциала шлакового расплава.

Таким образом, восстановление железорудной шихты в доменном процессе, конечным итогом которого является удаление кислорода и образование металлического расплава и шлака, сопровождается противодействующим процессом окисления шлакового и металлического расплава. Этот вывод следует также из сравнения системы шлак—металл—газ доменного процесса с системой Fe—FeO_{1-x} . На диаграмме состояния системы Fe—O состав вюстита, равновесного с железом, т. е. FeO_{min} , отвечает формуле $\text{Fe}_{33}\text{O}_{34}$ (50,75 % кислорода). Состав вюстита на стадии его металлизации при восстановлении окислов железа отвечает равновесию фаз в системах газ—металл—окисел, причем состоянию равновесия также отвечает целочисленная стехиометрия вюстита. При восстановлении вюстита углеродом состав фаз определяется условиями равновесия системы $\text{Fe(C)—Fe}_{1-x}\text{O—(CO, CO}_2)$. При восстановлении железных руд, концентратов и т. п. в качестве примесей к окислам железа присутствуют окислы марганца, хрома, ванадия, кремния и др. При восстановлении часть окислов растворится в вюстите, а часть металлов — в железе. В итоге рассматриваемая система будет представлять собой равновесие следующих фаз: твердого раствора в железе (Fe, C, V, Cr и др.); твердого раствора в вюстите (Fe, Mn, Cr, V и др.) $_{1-x}\text{O}$ и газов ($\text{CO, CO}_2, \text{H}_2$ и др.).

Для изучения стехиометрии конечных доменных шлаков использовали среднемесячные (за 1980 г.) отчетные данные различных заводов Украины. Для шлаков завода «Запорожсталь» взяли среднегодовые данные 1979/80 г. по литейным чугунам и средние данные 4 печей за 1978/79 г. для передельных чугунов. Результаты анализа (табл. 15) свидетельствуют о высокой стабильности концентраций анионов (O+S) в шлаках; для всех типов чугунов оно составило 57,2—58,6 %. Особенно стабильным является содержание анионов в шлаках плавки однотипных чугунов. Так, для шлаков литейных чугунов содержание анионов составило $58,5 \pm 0,15$ %, для шлаков передельных чугунов — $58,5 \pm 0,11$ %.

Возникает принципиально важный вопрос о характере изменения концентрации анионов и катионов в шлаковых расплавах: изменяется ли содержание этих основных компонентов расплава не-

Состав доменных шлаков различных заводов УССР

Завод	Содержание, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	S	O+S
<i>Шлаки литейных чугунов</i>								
«Запорожсталь»	37,84	4,23	47,58	6,44	0,37	0,18	3,4	58,63
Коммунарский	36,8	5,04	47,49	6,52	—	—	4,2	58,59
Константиновский	38,10	1,59	50,93	6,20	0,27	0,29	2,6	58,35
Им. Петровского	37,82	4,31	47,91	5,95	0,33	0,35	3,3	58,63
Азовсталь	37,06	4,35	47,25	6,33	0,79	0,62	3,6	58,52
<i>Шлаки передельных чугунов</i>								
«Запорожсталь»	36,34	4,99	49,20	6,35	0,65	0,32	3,2	58,34
Им. Дзержинского	37,19	3,25	49,98	6,89	0,14	0,33	2,2	58,33
Азовсталь	37,56	4,13	47,26	6,37	0,71	0,60	3,4	58,57
Криворожский	36,93	4,48	48,81	5,04	0,65	0,25	3,8	58,52
Ждановский	37,75	3,78	47,39	7,04	0,57	0,42	3,04	58,54
Коммунарский	36,85	4,57	48,23	6,56	—	0,27	3,5	58,50
<i>Шлаки ферромарганца</i>								
Константиновский	29,22	2,97	46,07	8,18	7,70	0,45	5,4	57,08
Краматорский	29,09	4,89	45,59	9,74	5,50	0,64	4,6	57,23
<i>Шлаки зеркального чугуна</i>								
»	33,92	4,71	43,97	6,18	6,06	0,87	4,3	58,00

прерывно (что характерно для растворов) или же дискретно (что характерно для «стехиометрических» химических соединений, в том числе эвтектик)? Полученные данные свидетельствуют в пользу второго предположения, что подтверждается резким, скачкообразным различием в содержании анионов в шлаках плавки чугунов и ферросплавов, а также тенденцией тяготения состава шлаков к четырем значениям, соответствующим содержанию 57,14; 57,19; 58,33; 58,62 % анионов, причем отклонение от этих значений в среднем составляет всего $\pm 0,05$ %. Отмеченным дискретным составам отвечают целочисленные соотношения анионов (O+S) и катионов (Me), что позволяет состав шлаков выразить формулами: $Me_3(O, S)_4$; $Me_8(O, S)_{11}$; $Me_5(O, S)_7$; $Me_{12}(O, S)_{17}$. Вероятностное отклонение расчетных (по формулам) составов от приведен-

ных, определенных из предположения отсутствия дискретности составляет $\pm 0,13\%$, что подтверждает вывод о дискретном составе шлаков. Вывод о дискретном составе шлаков и целочисленной стехиометрии их состава отвечает представлению о шлаках как многокомпонентных эвтектиках.

Для дальнейшего изучения стехиометрии шлаков были использованы химические анализы шлаков 17 различных заводов Советского Союза, приведенные Н. А. Жило. Содержание окислов в 49 учтенных шлаках передельных чугунов изменяется в следующих пределах (%): $31-41,1$ SiO_2 , $21,7-51,4$ CaO , $2,2-34,3$ MgO , $2,9-9,4$ Al_2O_3 . Сумма окислов группы MeO изменяется в пределах $51,6-60,7\%$; содержание анионов ($\text{O}+\text{S}$) — $58,5 \pm 0,6\%$ (с учетом серы в составе CaS). В соответствии с представлениями о дискретном составе шлаков среди них было выделено несколько разновидностей, описываемых формулами $\text{Me}_5(\text{O}, \text{S})_7$; $\text{Me}_7(\text{O}, \text{S})_{10}$; $\text{Me}_8(\text{O}, \text{S})_{11}$; $\text{Me}_9(\text{O}, \text{S})_{13}$; $\text{Me}_{12}(\text{O}, \text{S})_{17}$; $\text{Me}_{13}(\text{O}, \text{S})_{18}$. Средний состав шлаков по формулам очень близок расчетному составу. Среднее отклонение составляет $\pm 0,06\%$. Аналогичные закономерности характерны и для шлаков литейных чугунов 14 домен. Содержание анионов составляет $58,5 \pm 0,75\%$, а составы тяготеют к тем же формулам с целочисленным отношением анионов и катионов.

Стехиометрические закономерности доменных шлаков свидетельствуют о том, что их состав изменяется не только непрерывно (по содержанию отдельных окислов), но и дискретно (по концентрации анионов и катионов), что отражает диалектическое единство непрерывного и дискретного в химической организации шлаковых расплавов. Установленные закономерности не исчерпывают стехиометрии доменных шлаков. Целочисленному соотношению анионов и катионов отвечают целочисленные соотношения в группах изовалентных окислов MeO_2 , MeO , Me_2O_3 . Для доменных шлаков выплавки передельного чугуна завода «Запорожсталь» была рассчитана развернутая формула шлака (по средним данным за 11 лет работы печей), которая имеет вид $14\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$, где по расчетным данным содержится $58,33$, $4,17$ и $37,50\%$ окислов MeO , Al_2O_3 и SiO_2 ; по данным химического анализа — $58,34$, $4,12$ и $37,52\%$. Аналогичная формула получена для шлака плавки литейного чугуна: $13\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$. Расхождение расчетного состава с данными анализа не превышает сотых долей процента.

Развернутые формулы были рассчитаны также и для других доменных шлаков. Так, состав шлаков Орско-Халиловского металлургического комбината (ОХМК) хорошо описывается формулой $3\text{MeO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MeO}$. Магнезиально-глиноземистые доменные шлаки КМК описываются формулами $\text{Me}_7(\text{O}, \text{S})_{10} = 9\text{MeO}_2 \times 2\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{MeO}$ и $\text{Me}_5(\text{O}, \text{S})_7 = 10\text{MeO}_2 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{MeO}$.

Известно, что состав шихты, загружаемой в домну, и условия восстановления в ней не сохраняются строго постоянными даже для одной домны при регламентированном технологическом процессе. Так, для завода «Запорожсталь» средние квадратичные отклонения состава шихты за 1980 г. составили (%): агломерата ± 8 ,

Состав доменных шлаков четырех печей ОХМК

Номер печи	Содержание, %							CaO SiO ₂	O+S, %	Э _{шл}
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	S			
1	37,89	8,09	46,44	7,23	0,24	0,11	2,18	1,23	58,72	2,591
2	37,67	7,06	47,76	7,15	0,17	0,19	2,78	1,27	58,59	2,580
3	38,40	5,98	50,09	5,34	0,12	0,08	2,28	1,30	58,61	2,581
4	38,33	5,43	50,10	5,96	0,10	0,08	2,24	1,42	58,55	2,579
Среднее	38,07	6,6	48,6	6,4	0,16	0,12	2,4	1,30	58,62	2,582
±Δ _{абс} , %	0,29	0,85	1,50	0,77	0,05	0,04	0,2	0,06	0,05	0,004
±Δ _{отв} , %	0,8	13	3,1	12	31	33	8,3	4,2	0,085	0,16

окатышей ± 15 , железной руды ± 20 , известняка ± 13 , доломита ± 40 . Подвержены значительным колебаниям содержания отдельных окислов в шлаках и элементов в чугунах. Однако концентрация катионов и анионов в шлаках остается при этом строго постоянной. Примером этому могут служить шлаки четырех доменных печей ОХМК (табл. 16). Хотя состав шлаков усреднен по данным года, он существенно различается по содержанию окислов в шлаках различных печей; средние квадратические отклонения достигают 1,0—1,6 % абс. (15—30 % отн.). При этом концентрация анионов (O+S) в шлаках сохраняется очень стабильной; средняя величина составила 58,62 % при $\sigma = \pm 0,04$ %, что точно отвечает формуле $Me_{12}(O, S)_{17}$.

Установленная особенность доменных шлаков свидетельствует об их способности к самоорганизации — сохранению дискретного состава (по концентрации анионов и катионов) при значительном изменении состава шихты и условий плавки, а также при значительном непостоянстве содержания отдельных окислов в шлаковом расплаве. Это свойство шлаков в металлургических процессах было впервые установлено при изучении титановых шлаков.

Доменные шлаки являются сложными окисными системами, которые характеризуются различными уровнями химической организации и, в частности, различными порядками стехиометрии. Стехиометрия высшего (первого) порядка выражается в целочисленном соотношении анионов и катионов. Доменные шлаки рассмотренных составов образуют гомологический ряд соединений с общей формулой $Me_{2n}(O, S)_{3n-1}$, где n составляет 3—7 и 9 в изученных шлаках. Теоретически этот гомологический ряд соединений ограничен составами $Me(O, S)$ (при $n=1$) и $Me_2(O, S)_3$ (при $n \rightarrow \infty$) и является рядом окисления, так как при увеличении n содержание анионов возрастает и наблюдается переход к соединениям большей степени окисления.

Отклонения составов доменных шлаков от целочисленной стехиометрии могут быть объяснены различными причинами: неточностью и неполнотой химических анализов; отклонением состава

шлаков от равновесного в системе шлак—металл. Погрешности химического анализа менее существенны при расчете стехиометрии, если используются среднемесячные и среднегодовые данные, и более существенны для отдельных анализируемых проб. Как правило, при анализе состава шлаков не учитывается наличие примесей TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 и других окислов, суммарное содержание которых может достигать десятых долей процента.

Целочисленную стехиометрию в шлаках следует ожидать в том случае, когда система шлак—металл в доменном процессе находится в состоянии близком к равновесному. С позиций термодинамики дискретный состав шлаков, равновесный с чугуном, может быть объяснен тем, что целочисленным соотношением основных компонентов расплава анионов и катионов и других компонентов шлаков соответствуют минимальные значения термодинамических характеристик. Примером такого рода могут служить химические соединения и эвтектики, составу которых, как правило, отвечает целочисленное соотношение компонентов.

Низкая температура плавления шлаков и особенности их кристаллизации дали основание для отнесения шлаков к эвтектикам. Однако многочисленные попытки согласовать состав шлаков с составом эвтектик, образующихся в системах SiO_2 — CaO — Al_2O_3 , SiO_2 — CaO — MgO — Al_2O_3 и других, не увенчались успехом. Известно, что наиболее легкоплавкая ($1170^\circ C$) эвтектика в системе SiO_2 — CaO — Al_2O_3 содержит (%) 25,9 CaO , 9,1 Al_2O_3 и 65,0 SiO_2 и состоит из анортита, волластонита и тридимита. В состав же первичных доменных шлаков, по данным А. В. Рудневой, входят псевдоволластонит, геленит, ранкинит, фаялит.

Указанное противоречие снимается, если учесть основные стехиометрические закономерности шлаков и указанной эвтектики. Рассмотренная наиболее легкоплавкая эвтектика в системе SiO_2 — CaO — Al_2O_3 содержит 62,67 % кислорода и может быть описана формулой Me_3O_5 (62,5 % O). Другие эвтектики в этой системе содержат кислорода 64,1; 60,1; 59,3; 60,0 %. Как показали исследования, содержание кислорода в доменных шлаках составляет $58,5 \pm 0,6$ %, т. е. значительно меньше, чем в рассмотренных эвтектиках.

Есть основания считать, что доменные шлаки также являются эвтектиками, однако не в системе SiO_2 — CaO — Al_2O_3 , а в системе (подсистеме) шлаковый расплав—металлический расплав—газ. Образующаяся в доменном процессе эвтектика-шлак должна удовлетворять условиям равновесия в системе шлак—чугун—газ и обладать соответствующей этой системе стехиометрией, которой отвечает гомологический ряд составов с общей формулой $Me_{2n}(O, S)_{3n-1}$. В зависимости от соотношения окислов и условий доменного процесса в системе шлак—чугун—газ образуется не одна эвтектика, а целый ряд эвтектик с целочисленным соотношением анионов и катионов, однако содержание анионов в них изменяется в сравнительно узких пределах $58,5 \pm 0,6$ %, в чем отражается специфика доменного процесса.

Образование первичных доменных шлаков в верхних горизонтах шахты обусловлено явлением контактного плавления, хорошо известного в литературе. Плавление любых твердых тел различного химического состава всегда начинается в их контакте, где образуется самая легкоплавкая эвтектика. Первичные доменные шлаки образуются на стадии металлизации окислов железа в контакте окислов шихты с металлическим железом. Таким образом, первичные доменные шлаки являются самой легкоплавкой эвтектикой, образующейся в системе газ—окислы—железо. Состав первичных доменных шлаков отвечает равновесию их с железом; содержание в них анионов близко к 57 %, т. е. несколько ниже, чем в конечных доменных шлаках.

В состав первичных доменных шлаков входит большое количество окислов железа и марганца. В процессе восстановления шлака содержание в нем железа и марганца снижается, содержание CaO , SiO_2 повышается и т. д., но при этом соотношение окислов самопроизвольно поддерживается на уровне, обеспечивающем постоянство концентраций анионов и катионов, отвечающее приближению к равновесию системы газ—шлак—металл.

По мере опускания к горну шлака и металлического расплава повышается восстановительный потенциал домы, металл насыщается углеродом, кремнием и другими элементами, соответственно изменяется и состав шлака, приближаясь к составу конечных доменных шлаков.

Изучение стехиометрии доменных шлаков дает основание считать (в некотором приближении) концентрацию анионов в шлаке одним из критериев равновесия систем металл—шлак—газ. Однако при этом химические свойства изовалентных катионов представляются нивелированными; в расчет принималась суммарная средняя атомная валентность катионов и не учитывалось различие в химических свойствах различных катионов.

Для учета химической индивидуальности катионов шлака применили метод расчета средней атомной электроотрицательности элементов шлаковых расплавов $\mathcal{E}_{\text{шл}}$. Анализ шлаков ОХМК (см. табл. 16) показал, что $\mathcal{E}_{\text{шл}}$ является очень стабильной химической характеристикой шлаков; ее величина составила $2,58 \pm 0,004$, т. е. она изменяется в пределах точности исходных характеристик электроотрицательностей элементов (принятых по Л. Полингу). Средняя атомная электроотрицательность катионов шлаков \mathcal{E}_k незначительна, но закономерно изменяется от 1,43 для шлака домны №1 до 1,41 для шлаков домны № 4 (см. табл. 16).

Расчет средней атомной электроотрицательности 49 доменных шлаков, описанных выше, показал, что $\mathcal{E}_{\text{шл}}$ составляет $2,59 \pm 0,02$; для 12 заводов юга страны величина $\mathcal{E}_{\text{шл}} = 2,57 \pm 0,01$. Для шлаков доменной плавки ферросилиция $\mathcal{E}_{\text{лш}} = 2,62 \pm 0,01$.

Таким образом, средняя атомная электроотрицательность шлаков, наряду с их стехиометрическими характеристиками, может служить одним из критериев равновесия металлургических систем металл—шлак—газ.

Установленные стехиометрические закономерности в шлаках системы чугуны—шлак—газ дают основание предполагать наличие подобной закономерности и в доменных чугунах. Известно, что состав доменных чугунов по содержанию в них углерода приближается к составу эвтектики системы железо—углерод, однако в связи с наличием в чугунах различных примесей (кроме углерода) концентрация углерода в них не является постоянной, а варьирует в некоторых пределах.

Известны два варианта диаграммы железо—углерод: 1) равновесная Fe—C с эвтектикой при атомном содержании 16,67 % C, отвечающая составу Fe₅C или Fe₁₀C (аустенит)+C (графит) и 2) метастабильная Fe—Fe₃C с эвтектикой при атомном содержании 17,38 % C, отвечающая формуле Fe₁₉C₁₄ или Fe₁₀C+3Fe₃C.

Для изучения стехиометрии доменных чугунов использовали средние месячные и средние годовые анализы ряда заводов. При изучении чугунов исходили, как и в шлаках, из идеи разделения компонентов чугуна на металлические (Fe, Mn, Cr, V и др.) и неметаллические (C, S, P) составляющие. Затруднение вызвал кремний, который по своим химическим свойствам занимает промежуточное положение в чугунах между металлами и неметаллами.

При отнесении кремния к группе неметаллов содержание их в передельных чугунах составило в среднем 19,14 % (табл. 17). Содержание сумм металлов (Fe+Mn) изменяется в пределах от 79,9 до 81,5 %.

Литейные чугуны отличаются повышенным содержанием кремния и соответственно заниженным содержанием углерода; сумма неметаллов в этих чугунах составила 20,14 %, а металлов—79,7 %. Наблюдается определенная взаимозаменяемость элементов; повышению содержания Si в чугунах отвечает снижение концентраций C; аналогично влияние фосфора. Установлено, что отклонения сумм неметаллов меньше, чем сумма отклонений отдельных элементов.

Устойчивой характеристикой доменных чугунов, как и шлаков, является средняя атомная электроотрицательность $\bar{\epsilon}_{\text{чуг}}$; ее величина составила в среднем $1,957 \pm 0,006$ для передельных чугунов и $1,947 \pm 0,005$ для литейных. Разность электроотрицательностей шлаков и чугунов составляет $0,62 \pm 0,02$.

Вопрос о дискретности состава доменных чугунов является трудноразрешимым в связи с наличием в нем кремния. Дискретность состава химических соединений выражена наиболее отчетливо в том случае, если их компоненты резко различаются по значениям их электроотрицательностей. В противном случае образуются изоморфные смеси и твердые растворы, тяготеющие к непрерывному изменению состава.

Если исходить из представления о непрерывном изменении соотношения в чугунах металлических и неметаллических элементов, состав чугунов может быть описан формулой (Fe, Mn, V, Cr и др.)_m(Si, C, S, P и др.), где *m* изменяется в пределах 3,9—4,4. Если учитывать эвтектическую природу и исходить из дискретного

Состав и электроотрицательность доменных чугунов

Металлургический завод	Содержание, %						Э _{чуг}
	Fe	Si	Mn	C	S	P	
<i>Передельные чугуны</i>							
Магнитогорский	80,5	1,2	0,2	18,0	0,03	0,12	1,961
Череповецкий	79,7	1,0	0,24	18,9	0,03	0,12	1,966
Чусовской (0,19 % V; 0,08 % Cr; 0,2 % Ti)	80,45	1,4	0,6	17,1	0,04	0,11	1,952
Орско-Халиловский	81,0	1,4	0,10	17,3	0,03	0,10	1,957
»	80,8	1,6	0,1	17,3	0,03	0,10	1,964
Чусовской (ванадиевый 0,47 % V; 0,2 % Cr; 0,3 % Ti)	80,3	0,6	0,3	17,8	0,04	0,10	1,946
Им. Дзержинского	80,7	1,5	0,2	17,5	0,04	0,10	1,957
Криворожский	79,8	1,5	1,3	16,2	0,06	1,1	1,949
Краматорский	80,3	1,3	0,4	17,6	0,04	0,2	1,957
Западно-Сибирский	79,6	1,2	0,55	18,3	0,02	0,32	1,963
Среднее	80,3	1,3	0,4	17,6	0,04	0,2	1,957
±σ _{абс.} , %	0,45	0,3	0,3	0,7	—	0,3	0,0064
±σ _{отн.} , %	0,56	23	75	4,0	—	150	0,33
<i>Литейные чугуны</i>							
Косогорский	78,9	4,9	0,6	15,1	0,03	0,5	1,942
Чусовской (0,15 % V; 0,07 % Cr; 0,3 % Ti)	79,1	3,5	0,6	16,2	0,04	0,11	1,946
Череповецкий	79,2	3,9	0,3	16,5	0,03	0,12	1,949
Нижне-Тагильский	78,3	2,7	1,1	17,7	0,06	0,11	1,956
«Запорожсталь»	79,9	4,2	0,6	15,1	0,04	0,11	1,941
Среднее	79,1	3,8	0,6	16,1	0,04	0,2	1,947
±σ _{абс.} , %	0,50	0,7	0,3	1,0	—	0,15	0,005

состава чугунов, они могут быть описаны формулами с целочисленными стехиометрическими коэффициентами $(Fe, Mn)_{16}(Si, C, S, P)_4$; $(Fe, Mn)_{17}(Si, C, S, P)_4$ и $(Fe, Mn)_{18}(Si, C, S, P)_4$; в них содержится 80; 80,95 и 81,82 % металлов и их формулы аналогичны формулам эвтектик в системах Fe—C ($Fe_{19}C_4$ и $Fe_{20}C_4$).

Среднее отклонение расчетных составов чугунов от приведенных составило 0,17 % при среднем вероятностном отклонении 0,22 %. Наблюдаемые отклонения, очевидно, обусловлены прежде всего неопределенностью положения кремния в составе чугунов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что кремний в чугунах распределяется между двумя фазами — аустенитом и цементитом, однако коэффициент распределения не установлен. Следовательно, кремний распределяется в чугунах между металлическими и неметаллическими элементами, что и приводит к нарушению четких стехиометрических закономерностей.

Следует также учесть, что в стабильной системе (Fe—C) состав эвтектики отвечает формуле Fe_5C , а в метастабильной системе (Fe— Fe_3C) — формуле $Fe_{19}C_4$. Состав выплавляемых доменных чугунов по соотношению металлов и неметаллов может варьировать в некоторых пределах в зависимости от степени стабильности расплавов. Есть основания предполагать, что выплавляемые в домне чугуны по своему составу отвечают эвтектикам в приведенной многокомпонентной системе (Fe, Si, Mn и др.) — (C, S, P, Si и др.). Состав этих эвтектик отвечает целочисленному соотношению компонентов, аналогично тому, что имеет место в системе железо—углерод.

ШЛАКИ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ферросплавами называют сплавы некоторых элементов с железом, предназначенные для раскисления или легирования сталей. Присутствие железа в ферросплавах облегчает их производство и применение в процессах сталеварения. По характеру основных процессов ферросплавное производство подобно доменному, но отличается значительно большим разнообразием производимой продукции и условий проведения процесса. Восстановление кремнезема, хромовых и других руд, идущих на производство ферросплавов, требует более высокой температуры, чем восстановление железных руд. Это ограничивает возможности доменного процесса для производства ферросплавов. Основное количество ферросплавов производится в электрических печах.

Для изучения стехиометрии конечных шлаков плавки ферромарганца взяли данные состава шлаков доменного производства и шлаков плавки в электропечах (табл. 18). Шлаки ферромарганца в домне содержали 57,08 % анионов, что близко формуле $Me_3(O, S)_4$ (по расчету 57,14 % анионов). Шлаки доменной плавки зер-

Таблица 18

Состав шлаков плавки ферромарганца в доменных печах и электропечах

Металлургический завод	Содержание, %							O+S
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	S	
Константиновский (доменный ферромарганец)	30,68	5,3	45,14	5,76	9,55	0,6	3,0	57,02
Краматорский (то же)	30,51	8,7	44,62	6,85	6,81	0,8	2,5	57,15
Краматорский (зеркальный чугун)	34,30	9,56	44,90	4,8	3,74	1,0	2,4	57,91
Запорожский (80 % Mn)	35,80	2,75	44,76	5,75	10,7	0,1	1,3	57,89
Запорожский (металлический марганец)	29,15	1,9	47,00	5,56	16,1	0,2	0,3	56,63

Состав шлаков плавки ферромарганца

Сплав	Содержание, %								Формула шлака
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	S	O+S	
80 %-ный	26,9	9,6	41,6	3,6	16,3	2,0	2,7	57,09	Me ₃ (O, S) ₄
»	28,5	9,4	47,7	1,9	11,0	1,5	2,6	57,32	Me ₃ (O, S) ₄
»	31,8	8,8	44,6	1,5	11,9	1,3	2,65	57,83	Me ₈ (O, S) ₁₁
»	29,4	7,2	44,1	1,7	17,0	0,6	2,07	57,25	Me ₃ (O, S) ₄
80 %-ный (с кислым шлаком)	33,8	5,3	42,4	6,7	10,6	1,3	2,11	57,80	Me ₈ (O, S) ₁₁
50 %-ный	27,7	9,0	43,5	4,7	13,1	2,0	2,6	57,18	Me ₃ (O, S) ₄
»	32,2	6,5	43,8	5,6	10,1	1,9	4,15	57,62	Me ₁₁ (O, S) ₁₅
»	34,3	6,3	44,8	2,4	10,3	2,0	3,62	57,96	Me ₈ (O, S) ₁₁
30 %-ный	33,3	8,0	44,1	2,1	10,3	1,7	3,02	57,92	Me ₈ (O, S) ₁₁
Среднее								57,55	

кального чугуна содержат 57,91 % (O+S) и отвечают формуле Me₈(O, S)₁₁ [57,89 % (O+S)]. Такая же концентрация анионов установлена в шлаках плавки ферромарганца в электропечах. Самая низкая (56,63 %) концентрация анионов в шлаках плавки металлического марганца; этой концентрации отвечает формула шлака Me₁₃(O, S)₁₇.

Шлаки плавки ферромарганца с различным содержанием марганца описаны Р. Дурером. Как показали расчеты (табл. 19), содержание отдельных окислов в этих шлаках изменяется значительно (27,0—34,3 % SiO₂, 10—17 % MnO и т. д.), но содержание анионов сохраняется довольно стабильным и изменяется для всех шлаков в пределах 57,1—58,0 %, что составляет в среднем $57,55 \pm 0,45$ %. Наблюдается тенденция к снижению концентрации анионов в шлаках при увеличении содержания в сплавах марганца. Состав шлаков тяготеет к целочисленному соотношению анионов и катионов и описывается следующими формулами: Me₃(O, S)₄, Me₈(O, S)₁₁, Me₁₁(O, S)₁₅. Среднее отклонение состава от расчетного составило 0,07 %.

В сравнении со шлаками передельных чугунов шлаки ферромарганца характеризуются более низким содержанием анионов. Различие стехиометрии шлаков обусловлено прежде всего химическими свойствами железа и марганца сплавов. При замене железа марганцем в металлическом расплаве повышается концентрация свободных электронов, растет уровень Ферми и вследствие этого происходит восстановление шлакового расплава, концентрация анионов в шлаке снижается. Такое изменение состава шлаков отвечает условиям равновесия системы металл—шлак—газ.

Для изучения стехиометрии шлаков ферросилиция использовали данные анализов М. А. Рысса. На различных заводах при

Состав шлаков плавки ферросилиция

Марка сплава	Содержание, %								
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	BaO	SiC	FeO	Me (O, C)	O+C
ФС-18	26,00	21,39	44,45	2,76	3,13	1,60	0,65	29,53	60,92
ФС-18	26,89	18,95	44,77	2,76	3,63	1,90	1,09	28,64	61,00
ФС-25	27,43	15,11	32,22	3,53	2,04	16,6	3,06	40,35	59,48
ФС-45	32,46	16,11	30,57	2,97	—	12,5	5,70	37,27	59,60
ФС-45	22,54	10,57	37,95	1,44	—	24,6	3,10	39,71	59,89
ФС-65	18,07	26,25	41,17	2,47	1,61	15,4	—	45,76	59,66
ФС-65	18,36	26,50	36,87	4,16	3,58	10,0	0,49	44,74	59,46
ФС-75	25,92	32,52	31,32	3,98	—	3,79	2,48	42,77	59,26
ФС-75	26,50	37,33	23,44	3,37	—	7,57	1,82	50,09	58,25
ФС-90	20,36	39,94	29,37	0,68	1,48	7,92	0,07	50,09	58,57
ФС-90	17,57	39,72	32,61	—	1,31	8,44	0,33	49,80	58,80

производстве ферросплавов получены шлаки с содержанием кремния от 18 до 90 %, но отличающиеся значительным разнообразием по содержанию в них отдельных окислов (10,6—40,0 % CaO, 23,4—44,8 % SiO₂, 13,1—27,4 % Al₂O₃). Наиболее стабильной характеристикой состава этих шлаков является содержание в них анионов (O+C) и катионов. Концентрация анионов изменяется в пределах 58,3—60,9 и в среднем составила $59,55 \pm 0,6$ % (табл. 20).

В сравнении со шлаками доменного производства чугунов шлаки ферросилиция отличаются в среднем более высоким содержанием кислорода. В рассмотренных шлаках может быть выделено три стехиометрических типа: 1) близкие по составу формуле $Me_2(O, C)_3$ (60,0 % анионов); 2) с содержанием анионов $60,96 \pm 0,04$ %, что близко формуле $Me_{16}(O, C)_{25}$; 3) с содержанием анионов около 58,62 %, что близко формуле $Me_{12}(O, C)_{17}$.

Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии отчетливой корреляции между составом сплавов и соответствующих им шлаков. Так, при выплавке сплавов с 25 и 65 % кремния шлаки имели одинаковое содержание анионов — 59,5 %. При одинаковом составе сплавов (ФС-75) шлаки содержали 58,3 и 59,3 % анионов. Такое несоответствие может быть объяснено тем, что шлаки были получены на различных заводах в несопоставимых условиях. Аналогичные результаты получены при изучении стехиометрии в 20 шлаках, содержание анионов в которых, по данным Я. Щедровицкого, составило в среднем 59,94 %.

Более представительными являются анализы шлаков, полученных при плавке различных ферросплавов на одном заводе. С этой целью были использованы среднегодовые показатели состава шлаков Запорожского ферросплавного завода (табл. 21). Без учета углерода и серы в составе шлаков проявляется отчетливая закономерность: при увеличении содержания кремния в сплаве с 25

Состав шлаков плавки различных ферросплавов

Марка сплава	Содержание, %									
	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	C	SiC	Cr ₂ O ₃	O	O+C
<i>Шлаки плавки ферросилиция*</i>										
ФС-25	24,8	4,3	38,3	25,05	7,2	8,4	—	—	59,3	58,2
ФС-45	50,9	3,2	14,3	28,00	3,3	24,1	—	—	61,1	57,5
ФС-65	55,7	1,9	20,8	20,68	0,7	38,7	—	—	62,0	54,0
<i>Шлаки плавки ферросиликохрома</i>										
—	51,2	1,8	17,2	21,7	1,3	—	6,52	0,3	—	62,1
—	53,4	1,3	15,6	8,8	3,9	—	16,44	0,4	—	63,5
—	58,3	1,7	8,2	6,4	3,1	—	20,94	1,4	—	64,4
<i>Шлаки плавки ферромolibдена</i>										
—	74,7	6,3	8,1	8,8	2,2	—	—	—	63,85	—
—	71,4	9,5	6,9	6,9	5,3	—	—	—	63,40	—
—	73,3	8,7	7,8	8,2	2,0	—	—	—	63,66	—

* Шлаки содержат 0,13—0,16 % TiO₂ и 0,11—0,14 % MnO.

до 65 % концентрация кислорода возрастает с 59,3 до 62,0 %. С учетом углерода отмечается, что увеличение содержания кремния в сплаве отвечает снижению суммы кислорода и углерода в шлаках. Очевидно, неточностью химических анализов и неоднозначностью определения углерода (в виде SiC) в шлаках и объясняется отсутствие четкой корреляции состава шлаков и соответствующих им сплавов ферросилиция. В связи с этим трудно определить дискретность состава шлаковых расплавов.

Судя по совокупности экспериментальных данных, шлаки плавки ферросилиция отличаются более высоким содержанием кислорода, чем доменные шлаки плавки ферромарганца. В отличие от железа и марганца кремний в большей степени является акцептором электронов. При повышении содержания кремния в сплавах уровень Ферми расплавов снижается, концентрация свободных электронов падает и условия равновесия системы металл—шлак—газ требуют более высокой степени окисления шлаковых расплавов, т. е. большей концентрации в них кислорода или суммы всех неметаллических элементов.

Для изучения стехиометрии шлаков плавки ферросиликомарганца взяли среднегодовые данные нескольких заводов, и прежде всего Запорожского ферросплавного завода. Среднее содержание анионов (O+C) в шлаках товарного силикомарганца составляет 60,97 %, что точно отвечает формуле Me₁₆(O, C)₂₅. Шлаки плавки передельного силикомарганца содержат в среднем 59,86 % анионов, что близко формуле Me₂(O, C)₃.

Сплавы ферросиликохрома отличаются высоким содержанием кремния (около 50 %), хрома (около 30 %) и железа. Шлаки плавки ферросиликохрома имеют низкую основность, высокое содержание Al_2O_3 . В табл. 21 приведены составы трех плавков ферросиликохрома и соответствующих им шлаков. Отношение $(Si, C)/(Fe, Cr)$ в сплавах составляет 1,7; 2,0; 2,11. Концентрация сумм неметаллов $(O+C)$ в соответствующих шлаках составляет 62,12; 63,52 и 64,39 %, что близко формулам $Me_3(O, C)_5$; $Me_4(O, C)_7$; $Me_5(O, C)_9$. При увеличении сумм $(Si+C)$ в сплавах ферросиликохрома возрастает содержание анионов $(O+C)$ в составе шлаков. Без учета в шлаках SiC в трех пробах содержание кислорода также возрастает и составляет 61,8; 63,0 и 63,85 %.

По содержанию анионов и катионов шлаки плавки ферросиликохрома аналогичны титановым шлакам. Все эти шлаки могут быть описаны общей формулой гомологического ряда $Me_n(O, C)_{2n-1}$, в котором реализованы составы с $n=3, 4, 5$.

Аналогичные стехиометрические закономерности были установлены и в шлаках плавки ферромolibдена. Сплавы ферромolibдена содержали 59,5—64,7 % Mo , 33,8—39,65 % Fe (см. табл. 2). Шлаки этих сплавов содержали 63,4; 63,66 и 63,85 % кислорода. Среднее содержание кислорода в этих шлаках составило 63,64 %, что точно отвечает формуле Me_4O_7 . Средний состав шлаков соответствует также формуле $19SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5MeO$ (отклонение состава от расчетного по содержанию отдельных окислов не превышает 0,1 %).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что отношение содержаний анионов и катионов (или неметаллов и металлов) в шлаковых расплавах различных процессов ферросплавного производства является стабильной характеристикой состава шлаков и критерием равновесия систем металл—шлак—газ. Содержание анионов и катионов в конечных шлаковых расплавах сохраняется постоянным для каждого металлургического процесса или изменяется крайне незначительно при весьма значительном изменении содержаний отдельных окислов. При достижении равновесия или близкого к нему состояния соотношение анионов и катионов в шлаковом расплаве системы металл—шлак—газ тяготеет к целочисленному. Это позволяет состав шлаков выражать формулами общего вида Me_mO_n , где m и n — целочисленные стехиометрические коэффициенты.

Большая часть изученных шлаков ферросплавного производства образует гомологический ряд дискретных составов, описываемых общей формулой $Me_{2n}(O, C)_{3n-1}$. Этот гомологический ряд является рядом окисления. Он ограничен составами $Me(O, C)$ (при $n=1$) и $Me_2(O, C)_3$ (при $n \rightarrow \infty$). При увеличении n состав шлаков изменяется в сторону увеличения содержания в них анионов, прежде всего кислорода. Установлено, что по мере восстановления системы металл—шлак—газ, т. е. по мере удаления из нее кислорода, содержание кислорода в шлаковых расплавах повышается и соответственно изменяется состав выплавляемых сплавов — проис-

ходит насыщение их неметаллическими элементами (углеродом и др.).

Шлаки некоторых ферросплавов, описываемых общей формулой Me_nO_{2n-1} , образуют гомологический ряд дискретных образований. Этот ряд также является рядом окисления, его состав при увеличении n изменяется от MeO до MeO_2 . Некоторые изученные шлаки, содержащие более 60 % кислорода, являются членами гомологического ряда $Me_{2n}(O, S)_{3n+1}$, который является рядом восстановления. Вероятно, состав этих шлаков отражает окислительный характер процесса плавки.

Установленные стехиометрические закономерности шлаков систем металл—шлак—газ дают основание предполагать наличие подобной закономерности и в металлических расплавах. Для изучения стехиометрии сплавов взяли данные состава ферромарганца, в котором массовое содержание марганца составило 80, 50 и 30 % (см. табл. 19). Содержание отдельных элементов в этих сплавах изменяется значительно — от нескольких процентов до 70 % отн. Более стабильной является сумма металлов ($Fe+Mn+Si$) и соответственно неметаллов ($C+S+P$), что свидетельствует о химической взаимозаменяемости этих элементов. Средние составы четырех сплавов ферромарганца отличаются высокой стабильностью содержаний металлов и неметаллов и их целочисленным соотношением, что позволяет состав этих сплавов описать формулами с целочисленными стехиометрическими коэффициентами (табл. 22).

Отклонения расчетных составов от приведенных составляют 0,6 % для 80 %-ного сплава и в среднем 0,2 % для остальных.

При изучении ферромарганца, описанного в работе [20], установлено, что среднее содержание элементов в сплавах отвечает формуле $(Fe, Mn, Si)_3(C, S, P)$. Аналогичные результаты были получены при изучении сплавов, описанных в других работах. Состав выплавляемых сплавов ферромарганца тяготеет к целочисленному соотношению металлов и неметаллов. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в составе сплавов ферромарганца имеются группы элементов (металлов и неметаллов, резко различающихся по электроотрицательности), концентрация которых является наи-

Таблица 22

Стехиометрические характеристики сплавов ферромарганца

Сплав	Отношение групп элементов (Fe, Mn, Si):(C, S, P)	Формула сплава
30 %-ный	3,61	$Me_{18}(C, S, P)_5$
50 %-ный	3,61	$Me_{18}(C, S, P)_5$
80 %-ный	2,92	$Me_3(C, S, P)$
80 %-ный (с кислым шлаком)	3,58	$Me_{18}(C, S, P)_5$

более стабильной характеристикой состава и дискретности ферросплавов. Для многих плавов эти характеристики сохраняются постоянными при значительном изменении содержания отдельных элементов в сплаве. Соотношение металлов и неметаллов тяготеет к целочисленному значению, что отвечает аналогичной закономерности в шлаках. Отсюда следует, что стехиометрия ферромарганца тесно связана с его фазовым составом и наличием в сплавах следующих соединений: $(Mn_9Fe)_7C_3$; $(Mn_3Fe)_{24}C$; $(Mn_3Fe)_3P$.

Для представления о стехиометрии ферросилиция произвели расчет состава сплавов, шлаки которых описаны в табл. 21. Эти сплавы описываются формулами с соотношениями неметаллов (Si, C, S, P) и металлов (Fe, Mn, Al, Ni, Cu, Cr), равными 3:5, 11:7 и 15:4. Отклонения расчетных составов от приведенных не превышают сотых долей процента. Аналогичная целочисленная стехиометрия была установлена и в других изученных сплавах ферросилиция.

Установленные закономерности стехиометрии шлаков и соответствующих им ферросплавов подтверждаются и расчетами средней атомной электроотрицательности расплавов. Для шлаков плавки ферромарганца величина $\Delta_{шл}$ составляет 2,49 для 80 %-ного сплава и 2,51 для 50 %-ного, т. е. ниже, чем для доменных шлаков производства чугунов. В связи с высоким содержанием марганца в сплавах их средняя атомная электроотрицательность ниже, чем у чугунов, и составляет 1,60—1,65. У сплавов ферросилиция электроотрицательность выше, чем у доменных чугунов. Так, для сплава ФС-65 она составила 1,89. Средняя атомная электроотрицательность шлаков этих сплавов также несколько выше, чем у доменных шлаков, и при выплавке сплава ФС-65 составила 2,58. При выплавке сплава ФС-65 разность электроотрицательностей составляет $\Delta_{шл} - \Delta_{спл} = 0,69$, что близко для расплавов доменного процесса.

Наиболее высокая электроотрицательность определена в шлаках плавки ферромolibдена. Известно, что молибден отличается высокой электроотрицательностью, равной 2,16, по Л. Полингу. Высокая электроотрицательность сплава молибдена вызвала повышение содержания кислорода в шлаке и высокую электроотрицательность шлакового расплава.

СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫЕ ШЛАКИ

В современной металлургии исходными материалами для производства стали служат передельный чугун и стальной скрап. По химическому составу сталь отличается от чугуна меньшим содержанием углерода, кремния и марганца. Поэтому выплавка стали различными способами сводится к окислению и удалению избытка углерода, кремния и марганца. При выплавке легированных сталей в их состав вводят соответствующие элементы. Основными способами получения стали в СССР являются мартеновский и кислородно-конверторный. Известны различные варианты марте-

новского процесса, однако основные реакции процесса сохраняются неизменными. Окислительный шлак, образовавшийся еще в период плавления, является прослойкой между металлическим расплавом и газовой фазой и служит передаточным звеном в системе газ—шлак—металл. По современным представлениям роль передатчика кислорода в этой системе принадлежит закиси железа. На границе газ—шлак FeO окисляется до F_2O_3 , а на границе шлак—металл Fe_2O_3 восстанавливается до FeO.

В кислородном конверторе вследствие механического воздействия струи кислорода происходит интенсивное перемешивание металлического расплава и шлака. Окисление примесей происходит как непосредственно кислородом газовой фазы, так и шлаком. Здесь также переносчиком кислорода считается закись железа.

Для изучения стехиометрии шлаков мартеновского производства стали взяли пробы шлака завода «Запорожсталь», отобранные по ходу плавки. Содержание отдельных окислов в шлаке изменилось очень сильно (табл. 23), а содержание кислорода, являющееся наиболее стабильной характеристикой состава шлака, закономерно снижается в ходе процесса от 56,41 % в начале плавки до 53,85 % в конце. Соответственно изменяется и средняя атомная валентность катионов ($V_{ср}$) шлакового расплава: с 2,6 в начале до 2,4 в конце процесса.

Для определения окислительно-восстановительной способности шлаков часто пользуются данными по содержаниям FeO, Fe_2O_3 или их отношениям FeO/Fe_2O_3 . Как видно из табл. 23, эти характеристики изменяются без отчетливой закономерности, с резкими отклонениями в значениях величин. В отличие от них содержание кислорода в шлаке изменяется строго закономерно и может служить одной из стабильных и однозначных характеристик окислительно-восстановительной способности шлакового расплава.

В соответствии с изменением соотношения анионов и катионов шлака изменяется и средняя атомная электроотрицательность катионов с 1,51 в начале процесса до 1,34 в конце. Было рассчитано также значение средних атомных потенциалов ионизации катионов U_k шлакового расплава (рассчитывали по полным энергиям ионизации атомов, например, для $Ca^{2+} = 17,98$ эВ, для $Si^{4+} = 57,95$ эВ и т. д.). Установлено, что средний атомный потенциал ионизации катионов шлакового расплава закономерно изменяется в ходе процесса сталеварения, снижаясь в соответствии со снижением концентрации анионов с 20,77 до 16,88 эВ. Аналогичные данные были получены при анализе шлаков, отобранных на разных стадиях плавки и описанных П. В. Умрихиным в 1958 г. Содержание кислорода в шлаковом расплаве также закономерно снижалось от 56,5 до 55,7 %. В 1962 г. К. К. Прохоренко описал шлаки, полученные при выплавке мартеновских сталей с различным содержанием углерода. При снижении содержания углерода в стали концентрация кислорода в шлаке снижается с 56 % при 1,8 % C в чугуне до 54,4 % при 0,08 % в стали.

Состав мартеновских шлаков, отобранных по ходу плавки

Номер пробы	Массовое содержание, %								$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Атомное содержание O, %	$V_{\text{ср}}$	$\xi_{\text{к}}$	$U_{\text{к'эВ}}$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃					
1	24,00	2,15	23,73	4,70	1,23	14,90	24,80	3,86	6,4	56,41	2,59	1,51	20,77
2	22,20	3,45	21,69	5,33	1,50	15,10	24,00	4,75	5,1	56,39	2,59	1,51	20,43
3	22,00	2,35	24,40	5,80	1,68	14,40	24,00	6,18	3,9	56,24	2,57	1,49	20,05
4	21,20	2,95	33,49	8,78	1,42	11,50	16,00	3,07	5,2	55,75	2,52	1,40	19,21
5	19,36	2,50	37,27	8,25	1,32	9,70	14,80	4,98	3,0	55,44	2,49	1,37	18,59
6 (середина доводки)	15,00	2,15	40,47	10,8	0,91	7,10	17,00	6,82	2,5	54,42	2,39	1,34	17,30
7 (конечные)	12,00	2,45	39,30	9,00	0,68	6,60	17,00	12,8	1,3	54,42	2,39	1,34	16,88
8 (с ковша)	11,76	2,25	35,96	10,04	0,80	7,5	24,40	7,2	3,4	53,85	2,33	—	—

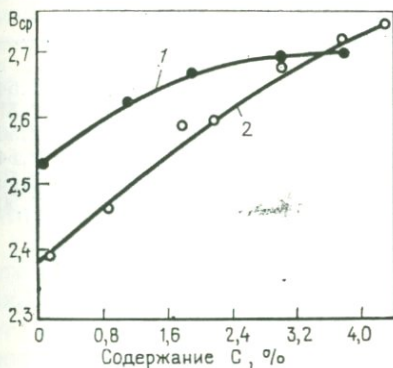


Рис. 20. График зависимости средней атомной валентности $V_{ср}$ катионов шлакового расплава от содержания углерода С в металлическом расплаве:

1 — без разжижающих добавок; 2 — с разжижающими добавками

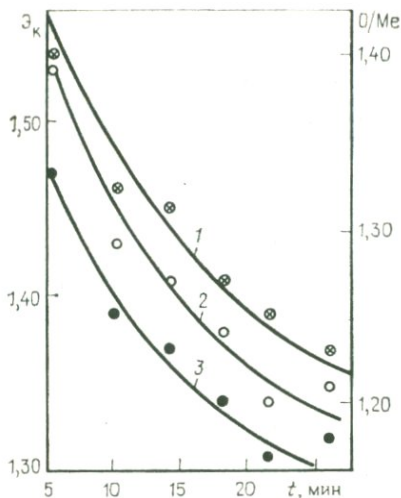


Рис. 21. Изменения в процессе сталеварения отношения O/Me (1) и средней атомной электроотрицательности катионов шлака $\bar{Э}_k$, рассчитанных по данным Л. Полинга (2) и Рохова и Оллреда (3)

При анализе шлаков кислородно-конверторной плавки также наблюдается закономерное снижение концентрации кислорода в шлаке по ходу процесса окисления примесей в чугуне, несмотря на то, что процесс сталеварения здесь протекает очень интенсивно и завершается за 20—30 мин. В 1968 г. С. Т. Зайков и С. И. Лифшиц привели показатели плавки, проведенной без разжижающих добавок. В процессе продувки расплава кислородом содержание SiO_2 снижалось от 28,9 до 17,3 %, а MnO — от 19,7 до 6,8 %; содержание CaO повышалось от 22,3 до 47 %, а углерода снижалось от 3,8 до 0,10 %.

Содержание кислорода+серы закономерно снижалось с 57,36 % после 185с продувки кислородом до 55,8 % после 920с. Состав шлака в конечной стадии процесса близок к формуле $\text{Me}_4(\text{O}, \text{S})_5$. Расхождение расчетного содержания кислорода+серы с фактическим составляет 0,24 %. С учетом этого отклонения конечный шлак сталеварения можно изобразить формулой $\text{Me}_4(\text{O}, \text{S})_{5+x}$, где x , равная 0,14, характеризует избыточную окисленность шлака по отношению к стехиометрическому составу $\text{Me}_4(\text{O}, \text{S})_5$, который, очевидно, и отвечает равновесному состоянию системы металл—шлак. По мере окисления примесей в металлическом расплаве закономерно снижается величина средней атомной валентности катионов шлакового расплава — от 2,69 в начале до 2,52 в конце процесса (рис. 20).

Характеристика состава и свойств шлаков кислородно-конверторной плавки

Длительность продувки, мин	Содержание, %						U _к , эВ	Э _{ш.л}
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	O, %	FeO*	Fe ₂ O ₃ *		
5	38,78	0,29	60,65	58,28	8,15	Следы	35,7	2,64
10	32,78	0,30	66,81	57,17	4,39	"	32,9	2,57
14	29,69	0,70	69,12	56,80	4,88	1,0	32,8	2,56
18	26,43	1,19	71,94	56,24	5,0	2,4	31,7	2,54
22	21,41	2,29	75,83	55,44	5,45	5,0	30,6	2,50
26 (конец продувки)	19,44	2,81	77,25	55,16	7,24	6,4	30,2	2,50

* Массовое содержание.

В 1972 г. Е. В. Третьяков и В. К. Дидковский привели состав шлаков кислородно-конверторной плавки, отобранных после различной длительности продувки кислородом. Расчеты показали, что содержание групп изовалентных окислов закономерно изменяется в процессе окисления металлического расплава (табл. 24). Здесь также наиболее стабильной характеристикой состава является концентрация кислорода, которая закономерно снижается с 58,3 до 55,2 %. Соответственно снижается и средняя атомная валентность катионов. Состав конечного шлака приближается к формуле Me_4O_{5+x} . Здесь также такие показатели, как содержания FeO, Fe₂O₃ и их отношения, неоднозначно характеризуют окислительную способность шлакового расплава. Очевидно, более правомерно характеристикой окислительной способности шлаков считать концентрацию анионов в шлаковом расплаве в сравнении с равновесной концентрацией анионов, отвечающей равновесию системы металл—шлак—газ.

При анализе шлаков последней серии были рассчитаны средняя атомная электроотрицательность и потенциалы ионизации катионов шлака. В процессе сталеварения с изменением отношения O/Me в шлаке изменяется средняя атомная электроотрицательность катионов шлакового расплава (рис. 21). Расчет электроотрицательностей произведен по значениям, предложенным Л. Полингом; для сравнения произведен расчет по данным Рохова и Оллреда. Обе кривые 2 и 3 (см. рис. 21) изменения электроотрицательности катионов шлака оказались идентичными и отличаются только по абсолютной величине на 0,04.

Изменения Э_к в ходе процесса сталеварения рассчитаны двумя методами и имеют близкие значения: 0,19 и 0,16 или 13,5 и 11,7 %. Близкие к ним значения имеют изменения отношения O/Me: 0,17 или 13,1 %. Средняя атомная электроотрицательность шлака, рассчитанная по Л. Полингу, снижается с 2,64 до 2,50, а по Рохову

и Оллреду, с 2,65 до 2,52. Отношение $\frac{\Delta_k}{\frac{O}{Me}}$ практически постоянно на всем протяжении процесса и равно $1,08 \pm 0,01$ и $1,05 \pm 0,005$.

Разность электроотрицательностей анионов и катионов шлака характеризует прочность химической связи в системе $Me-O$ и степень ионности-ковалентности этой связи. По данным значений электроотрицательностей, рассчитанных по Л. Полингу, разность $\Delta_a - \Delta_k$ изменяется от 1,91 до 2,09, а по Рохову и Оллреду — от 2,03 до 2,18, т. е. возрастает от 0,8 до 0,21, что свидетельствует о повышении энергии связи анионов и катионов в системе $Me-O$ и степени ионности этой связи. Установленным разностям электроотрицательностей соответствуют разности в простых окислах: в MnO — 1,9, в MgO — 2,13.

Для рассматриваемой серии шлаков была рассчитана средняя атомная энергия ионизации катионов U_k . Установлено (см. рис. 21), что U_k в процессе сталеварения закономерно снижается от 35,7 в начале до 30,2 эВ в конце процесса. Изменения U_k аналогичны изменениям Δ_k и O/Me шлаковых расплавов и могут рассматриваться в качестве одной из обобщенных характеристик шлаковых расплавов и критериев равновесия металлургических систем металл—шлак—газ.

Таким образом, окисление сталеплавильной системы металл—шлак—газ сопровождается противодействующим процессом восстановления шлакового и металлического расплавов. При этом система металл—шлак—газ изменяется в направлении достижения равновесия, одним из критериев которого являются содержание кислорода в шлаке и углерода (в сумме с кремнием и другими электроотрицательными элементами) в стали.

Изменения электроотрицательностей шлаковых расплавов отражают особенности равновесия системы металл—шлак—газ в процессе ее окисления. Необходимо отметить, что окисление примесей в металлическом расплаве и их удаление сопровождаются снижением средней атомной электроотрицательности металлического расплава (так как углерод и кремний имеют электроотрицательность 2,55 и 1,9, а железо — 1,83). Так, доменные передельные чугуны, поступающие в процессы сталеварения, имеют электроотрицательность, близкую к $1,95 \pm 0,01$. Электроотрицательность сталей близка к 1,83.

Для сравнения характера изменения $\Delta_{шл}$ и $\Delta_{мет}$ использовали данные анализов обоих расплавов сталеплавильной ванны. Как показали расчеты (табл. 25), в процессе окисления примесей значения $\Delta_{шл}$ и $\Delta_{мет}$ изменялись одинаково. Разность значений $\Delta_{шл} - \Delta_{мет}$ стабильна и равна $0,72 \pm 0,02$. При этом необходимо учесть, что процессы кислородно-конверторной плавки совершаются очень быстро и длятся всего 20—25 мин. Тем не менее даже в этих условиях разность электроотрицательностей расплавов остается постоянной. Можно полагать, что при малой скорости процессов сталеварения система металл—шлак—газ будет ближе к равновесию, значение разности $\Delta_{шл} - \Delta_{мет}$ будет еще более стабильным и мо-

Состав и свойства системы металл—шлак

Продолжительность процесса, мин	Шлаковый расплав							Металлический расплав					$\Xi_{\text{шл}} - \Xi_{\text{мет}}$
	Содержание, %					$\Xi_{\text{шл}}$	$\Xi_{\text{к}}$	Содержание, %				$\Xi_{\text{мет}}$	
	SiO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	P ₂ O ₅	O			Fe	C	Mn	Si		
13	35,12	2,7	61,6	0,60	58,04	2,70	1,66	85,0	14,2	0,43	0,46	1,931	0,76
25	22,90	3,5	72,4	0,58	55,96	2,64	1,62	86,2	13,4	0,18	0,28	1,926	0,71
55	20,36	5,5	73,6	0,62	55,76	2,63	1,62	87,2	12,5	0,09	0,22	1,920	0,71
85	19,5	5,1	74,8	0,55	55,54	2,63	1,62	88,7	11,1	0,05	0,18	1,910	0,72
130	19,6	3,6	76,4	0,42	55,26	2,61	1,59	91,0	8,9	0,05	0,09	1,894	0,71
152	24,9	3,1	71,5	0,47	56,22	2,61	1,56	93,1	6,9	0,05	—	1,879	0,73
165	24,4	1,6	73,8	0,28	55,81	2,56	1,45	94,2	5,8	0,05	—	1,871	0,69
Среднее	23,8	3,1	72,0	0,50	56,08	2,63	1,59	89,3	10,4	0,13	0,24	1,90	0,72
±σ	2,9	1,3	4,9	0,01	0,9	0,04	0,06	3,5	3,2	0,45	—	0,21	0,02
±σ _{отп} , %	12,2	4,2	6,8	2	1,6	1,5	3,75	3,9	31	346	—	11	2,8

жет служить одним из основных критериев равновесия этой системы.

Как известно, разность электроотрицательностей в определенной мере характеризует прочность химических связей между взаимодействующими атомами химического соединения. Аналогично в системе металл—шлак разность $\Delta_{\text{шл}} - \Delta_{\text{мет}}$ характеризует энергию химического взаимодействия шлакового и металлического расплава. Условие равновесия системы металл—шлак—газ, очевидно, отвечает минимальная разность электроотрицательностей, которая поддерживается постоянной на протяжении всего процесса сталеварения.

Концентрация кислорода в шлаковом расплаве, а также средняя атомная электроотрицательность шлаков и сплавов могут служить приведенными показателями состава многокомпонентных систем — шлаков и сплавов и химическими характеристиками их расплавов. Кроме этого, содержание кислорода в шлаковом расплаве, а также характеристики $\Delta_{\text{шл}}$ и $\Delta_{\text{к}}$ могут служить показателями окислительно-восстановительного потенциала шлаковых расплавов. Следует, однако, отметить, что эта характеристика является относительной и может рассматриваться только в условиях конкретных металлургических систем металл—шлак—газ.

Изучение конечных шлаков различных металлургических процессов сталеварения показало, что их состав в большинстве случаев отвечает формулам Me_4O_5 , Me_5O_6 , Me_6O_7 . В конце процесса сталеварения состав металлического расплава приближается к чистому железу и система шлак—металл приближается к равновесной, отвечающей постоянной концентрации кислорода в шлаке и целочисленному соотношению анионов и катионов. Окислительный характер газовой фазы может привести к дальнейшему окислению железа в металлическом расплаве, но соотношение анионов и катионов в шлаке будет длительное время сохраняться постоянным. В предельном случае основная часть железа в металлическом расплаве окислится и в виде FeO перейдет в шлак; система шлак—металл приблизится к рассмотренной выше системе $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{Fe}$. Характерно, что разность электроотрицательностей вюстита и железа составляет 0,8, что близко к системам металл—шлак.

СТЕХИОМЕТРИЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛ—ШЛАК—ГАЗ

Изучение стехиометрии шлаковых и металлических расплавов различных металлургических процессов позволило установить некоторые общие закономерности систем металл—шлак—газ, расширить представления о природе шлаковых расплавов. Традиционно шлаки и шлаковые расплавы рассматриваются как совокупность различных компонентов: окислов, минералов, атомов, ионов. Такая интерпретация шлаков отвечает понятию математического множества и отражает механический подход к анализу природы шлаков. Такой подход игнорирует учет условий образования шла-

ков, «органическое» единство всех компонентов шлака, их системный характер.

Шлаки являются продуктом металлургических процессов, протекающих в системах металл—шлак—газ. Их состав и различные химические и термодинамические характеристики отражают условия эволюции металлургических систем и условия их равновесия. Состав шлаков (как и металлических расплавов) в таких системах не может произвольно изменяться, он определен условиями взаимодействия фаз. На основании этого шлаки можно квалифицировать как системы, образующиеся в надсистеме металл—шлак—газ. Любая система — это множество различных компонентов, но принципиально отличающееся от математического множества. В отличие от математического множества система является результатом естественной эволюции некоторой совокупности компонентов, которая осуществляется во взаимодействии со средой. Таким образом, любая система есть множество, но не всякое множество — система.

Состав шлаков как совокупность компонентов практически ничем не ограничен; при достаточно высокой температуре компоненты шлака обладают неограниченной взаимной растворимостью. При этом состав может быть описан содержанием в нем тех или иных компонентов (например, окислов). Состав шлаков как системы строго ограничен составом взаимодействующих с ним металлургическим расплавом и газом и параметрами системы металл—шлак—газ. В этом случае для описания состава и свойств шлака необходимы некоторые обобщенные характеристики; содержание отдельных окислов недостаточно для характеристики шлака как системы.

В результате обменных реакций в системе металл—шлак—газ устанавливается подвижное равновесие. Критериями этого равновесия являются равенство электрохимических потенциалов элементов расплавов, стабильное соотношение основных компонентов расплавов — металлургических (электроположительных) и неметаллических (электроотрицательных) элементов. Условию равновесия соответствует также стабильное значение средних атомных электроотрицательностей расплавов и их разности. Обменные реакции на границе металл—шлак направлены в сторону выравнивания электрохимических потенциалов расплавов, нивелирования их термодинамических характеристик. Условию равновесия отвечает минимально возможная разность химических и термодинамических потенциалов.

На границе шлак—газ условию равновесия отвечает равенство упругости диссоциации шлака P_{O_2} , парциальному давлению кислорода газовой фазы p_{O_2} : $P_{O_2} = p_{O_2}$. Если $P_{O_2} > p_{O_2}$, происходит восстановление шлакового расплава, а в случае, когда $P_{O_2} < p_{O_2}$, — его окисление газовой фазой. Диссоциация шлакового расплава может быть описана уравнением $Me_m O_n \rightleftharpoons (1-x) Me^I_m O_n + \frac{x}{2} O_2 + x \times Me''$. Восстановление шлака сопровождается переходом ча-

сти атомов (молекул) кислорода в газовую фазу и соответственным переходом атомов металлов в металлический расплав. При этом стехиометрия шлака, т. е. стехиометрические коэффициенты m и n в формуле шлака могут оставаться постоянными, но соотношение катионов в шлаке может измениться. Окисление шлакового расплава приведет к поглощению им кислорода с переходом соответствующего количества атомов из металлического расплава в шлак.

Восстановление и окисление шлакового расплава в системе металл—шлак—газ может происходить непрерывно и дискретно. Примером непрерывного изменения состава шлаков может служить сталеплавильный процесс; здесь наблюдается непрерывное изменение всех характеристик состава шлака. Примером второго рода может служить процесс восстановления титановых шлаков, где на всем протяжении процесса соотношение анионов и катионов сохраняется постоянным, отвечающим формуле Me_3O_5 . Последний пример показывает единство непрерывного изменения состава шлака по одним характеристикам (например, по отношению Ti/Fe) и дискретность состава по другим показателям — по соотношению анионов и катионов.

Единство непрерывного и дискретного изменения состава шлака характерно для многих металлургических систем. Так, например, в доменном процессе состав конечных шлаков может существенно изменяться по содержанию отдельных окислов (катионов), но оставаться очень стабильным по концентрации анионов и катионов или по содержанию групп изовалентных окислов. Наглядным примером такого рода может служить опытная плавка феррохрома. Здесь колебания в составе шихты и условий плавки вызвали изменения в окисном составе шлаков: средние квадратичные отклонения составили $\pm 0,12\%$ для SiO_2 , $\pm 1,0$ для CaO , $\pm 0,9$ для Cr_2O_3 и т. д. (табл. 26). Сумма всех отклонений составляет

Таблица 26

Состав шлаков опытных плавок феррохрома

Номер плавки	Содержание, %						O
	CaO	Cr ₂ O ₃	FeO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	54,90	1,43	0,14	13,53	27,01	3,00	56,45
2	53,44	1,83	0,30	14,36	26,96	3,14	56,48
3	52,60	3,30	0,45	14,02	26,92	2,72	56,50
4	52,88	3,77	0,53	13,39	26,75	2,67	56,49
5	55,11	1,62	0,20	13,12	27,10	2,85	56,45
Среднее	53,79	2,39	0,32	13,68	26,95	2,88	56,47
σ	1,0	0,93	0,15	0,69	0,12	0,17	0,02
σ _{отн} , %	1,9	38,9	46,9	5,0	0,44	5,9	0,04

$\pm 3,06$ %. Содержание же кислорода в шлаках различных плавов сохраняется очень стабильным и составляет $56,47 \pm 0,02$ %. Как видно, средние отклонения содержаний кислорода в шлаковых расплавах различных плавов на два порядка меньше отклонений содержания отдельных окислов. Концентрация кислорода в этих шлаках очень близка формуле $Me_{10}O_{13}$ (по расчету $56,52$ % кислорода). Следует отметить, что в приведенных анализах хром указан в виде Cr_2O_3 , фактически он присутствует в виде CrO и Cr_2O_3 . На основании литературных данных в расчетах принято отношение Cr^{2+}/Cr^{3+} равным 2. Если принять это отношение равным 1,35, содержание кислорода в шлаке составит $56,52$ %.

Равновесию металлургических систем металл—шлак—газ отвечает устойчивое соотношение анионов и катионов и минимальная разница в потенциалах сосуществующих фаз. Очевидно, этому условию отвечает эвтектический состав шлакового и металлического расплавов и целочисленное соотношение анионов и катионов. В пределах целочисленного соотношения анионов и катионов шлака содержание отдельных катионов может существенно изменяться при изменении состава шихты и условий плавки.

Сохранение дискретного состава фаз металлического и шлакового расплавов при изменении соотношения различных атомов и параметров системы металл—шлак—газ свидетельствует о проявлении самоорганизации металлургических систем. Самоорганизация в тех или иных формах присуща всем уровням материи — от элементарных частиц до экологических систем. Система металл—шлак—газ является одним из примеров самоорганизации, которая проявляется в способности сохранять дискретность состава в результате разнообразных обменных реакций.

Во многих рассмотренных процессах равновесная система металл—шлак состоит из двух расплавов, близких к эвтектическому составу. Очевидно, эвтектические расплавы образуются в том случае, когда в состав расплавов входит большое число компонентов. Такие расплавы эвтектического состава отличаются устойчивым соотношением сумм анионов и катионов и наименьшей разностью их средних атомных электроотрицательностей.

Характерной особенностью расплавов в равновесных металлургических системах является проявляющаяся тенденция целочисленного соотношения анионов и катионов. При этом в близких по природе металлургических процессах образуются шлаки, которые принадлежат к одному гомологическому ряду дискретных образований. Гомологический ряд шлаков отражает дискретный характер равновесных расплавов в некотором интервале концентраций анионов, выраженный через соотношения наименьших целых чисел. Как любому гомологическому ряду соединений, например, окислов, гомологическому ряду шлаков свойственно единство непрерывного и дискретного, дисперсия и вырождение дискретности. В связи с этим дискретность металлургических расплавов не во всех случаях выражена достаточно отчетливо. Степень дискретности расплавов в рассмотренных системах зависит от разности электро-

отрицательностей компонентов, от степени приближения систем к равновесию и эвтектичности.

Необходимо отметить, что отклонения от дискретных составов и целочисленного соотношения компонентов в шлаках, составляющие обычно не более 0,2 %, находятся в пределах точности определения состава шлаков. Последняя определяется точностью химического анализа содержания оксидов и полнотой химического анализа.

Обычно при анализе шлаков не учитывается наличие в них многих «малых» примесей: Ti, V, Cr, Na и др. Кроме того, при анализе шлаков часто не учитывается различная валентность катионов. Так, обычно содержание железа и марганца в шлаках (при их малых количествах) приводится в виде оксидов FeO и MnO, хотя в действительности эти элементы имеют валентность, промежуточную между Fe^{2+} и Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{3+} , и в составе шлаков необходимо указывать содержание FeO и Fe_2O_3 , MnO и Mn_2O_3 . Наличие «газов» H_2O , CO и CO_2 в шлаках также, как правило, не учитывается, хотя их количество достигает сотые и десятые доли процента.

Необходимо также учитывать, что системы металл—шлак—газ не всегда являются полностью равновесными, т. е. в общем случае в какой-то степени отклонены от состояния равновесия. Если отклонения от равновесия одного знака, это отразится на стехиометрии шлаковых расплавов.

Если система металл—шлак—газ будет колебаться (по закону маятника) около состояния равновесия, отклонения от равновесного состава расплавов будут скомпенсированы при учете большого числа анализов.

Указанные факторы снижают точность определения состава шлаков и вследствие этого затрудняют окончательный вывод о дискретности металлических равновесных расплавов и целочисленном соотношении в них компонентов. Совокупность всех экспериментальных данных позволяет констатировать проявляющуюся тенденцию тяготения состава шлаков к дискретности и целочисленной стехиометрии, что отвечает эвтектической природе шлаков и условиям термодинамического равновесия химических систем.

Эта тенденция наиболее отчетливо проявляется при сравнении шлаков различных металлургических процессов, а также при анализе среднего состава шлаков одного длительного процесса. Многообразие факторов, которые влияют на точность определения состава шлаков, заставляет подчас удивляться наблюдающейся стабильности содержания анионов и катионов и их строгой целочисленной стехиометрии. Очевидно, многочисленные рассмотренные, а также неучтенные факторы, действуя как случайные погрешности эксперимента, взаимно компенсируются и не оказывают существенного влияния на основные характеристики состава шлаков. Это отчетливо проявляется при использовании средних данных сотен и тысяч химических анализов.

СТЕХИОМЕТРИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

ГРУППА ГАББРО—БАЗАЛЬТОВ

Общепризнано, что базальтовая магма зарождается в верхней мантии. Многие исследователи считают, что базальты родственны многим другим изверженным горным породам, которые образовались в результате процессов дифференциации, контаминации и переплавления вещества земной коры. Изверженные породы группы габбро-базальтов встречаются на земной поверхности преимущественно в виде эффузивных образований. По глубине образования выделяют следующие подгруппы пород: 1) глубинные полностью раскристаллизованные; 2) гипабиссальные; 3) эффузивные. К первой группе относятся габбро, анортозиты, нориты и некоторые другие разновидности, отличающиеся минеральным составом и структурой. Ко второй — диабазы (долериты), отличающиеся от габбро условиями залегания и офитовой структурой. По минеральному составу они принципиально не отличаются от раскристаллизованных эффузивных пород габбро-базальтовой магмы. К ним относятся также огромные массы сибирских траппов, которые развиты во многих областях.

Базальты представляют собой эффузивные породы группы габбро-базальтов. По условиям образования и некоторым особенностям состава среди базальтов выделяются океанический (или оливиново-базальтовый) и континентальный (или толентовый) типы магмы. Базальты плато, или континентальные, относятся к числу более богатых кремнеземом базальтов. Океанические базальты, слагающие дно океанов и острова, являются оливиновыми базальтами, недонасыщенными кремнеземом. Некоторые авторы считают эти два типа базальтовых магм независимыми. Существует и другая точка зрения о наличии одной материнской базальтовой магмы, дифференциация которой и взаимодействие с породами земной коры породили образование различных по составу магматических очагов.

Структура пород габбро-базальтовой группы различная в зависимости от условий образования. Для габбро характерны изометричная форма зерен, одинаковый идиоморфизм, что свидетельствует об одновременной кристаллизации минералов. А. Н. Заварицкий считает габбро «анхизвтектической» горной породой (апси — вблизи). Основными пороодообразующими минералами габбро-базальтов являются: плагиоклаз из ряда лабрадор — биотит — анортит, пироксены, оливин, роговая обманка. В качестве второстепенных чаще всего встречаются оливин, биотит, иногда кварц, ортоклаз; в качестве аксессуарных — ильменит, магнетит, апатит, пирротин, хромит и др. Скопления ильменита, магнетита, пирротина, пентландита могут достигать таких размеров, что образуются рудные месторождения.

Содержание отдельных окислов в породах этой группы изменяется в широких пределах. Так, по данным А. Н. Заварицкого [15], в габбро-базальтовых породах массовое содержание составляет (%): SiO_2 43,8—55,5, Al_2O_3 8,3—28,3, CaO 6,8—15,2 и т. д. Столь широкая вариация состава дает основание для вывода о непрерывном изменении состава различных пород этой группы.

Для изучения стехиометрических закономерностей в изверженных породах был произведен расчет молекулярных соотношений отдельных окислов, их изовалентных групп, а также анионов и катионов. Для расчета были использованы данные различных авторов о химическом составе пород — как отдельных образцов, так и усредненные данные многих анализов. Некоторые разновидности габбро описаны в работе [15]. Обращает на себя внимание широкая вариация состава; содержание отдельных окислов изменяется в пределах нескольких десятков процентов (в относительном исчислении) (табл. 27). Содержание SiO_2 изменяется от 45,25 до 55,8 %, что соответствует разнице в 3,5 % по содержанию кислорода в кремнеземе. Несколько стабильнее содержание групп изовалентных окислов. Наиболее стабильной характеристикой состава пород является концентрация в них кислорода, составившая в среднем $59,8 \pm 0,4$ %. Колебания в содержании кислорода (от 59,3 до 60,6 %) не связаны непосредственно с содержанием SiO_2 . При равной концентрации кислорода (например, в породах 1, 2, 6; см. табл. 27) содержание SiO_2 изменяется весьма существенно —

Таблица 27

Химический состав пород группы габбро

Компоненты	Содержание, %								Среднее
	1	2	3	4	5	6	7	8	
SiO_2	49,87	51,13	48,40	52,28	51,90	45,25	48,77	55,83	$50,4 \pm 2,3$
TiO_2	0,75	0,65	0,91	1,65	1,63	—	0,37	0,12	$0,8 \pm 0,5$
Al_2O_3	10,88	10,95	10,87	9,81	12,78	6,39	9,18	18,46	$11,2 \pm 2,1$
Fe_2O_3	1,22	1,09	1,43	0,95	0,85	2,20	0,71	0,44	$1,1 \pm 0,4$
FeO	5,14	5,00	5,37	6,81	5,87	6,66	6,39	1,03	$5,3 \pm 1,2$
MnO	0,11	0,11	0,14	0,14	—	—	0,24	0,05	0,1
MgO	11,57	10,19	13,75	12,94	8,00	20,15	18,96	2,06	$12,2 \pm 4,2$
CaO	12,18	11,78	12,81	10,22	13,55	16,35	11,99	14,78	$13,0 \pm 1,5$
Na_2O	2,55	2,82	2,18	2,62	3,69	1,35	1,24	3,93	$2,5 \pm 0,7$
K_2O	0,58	0,65	0,51	0,52	0,46	0,10	0,12	0,51	$0,4 \pm 0,2$
H_2O	5,00	5,51	3,61	2,73	1,01	1,54	2,03	2,77	$3,0 \pm 1,0$
P_2O_5	0,12	0,12	0,12	0,09	0,26	—	—	0,02	$0,1 \pm 0,06$
MeO_2	50,62	51,78	49,31	53,93	53,53	45,25	49,14	55,94	$51,2 \pm 2,6$
Me_2O_3	12,10	12,04	12,30	10,76	13,63	8,59	9,89	18,90	$12,3 \pm 2,0$
MeO	29,0	27,08	32,07	30,11	27,42	43,16	37,58	17,92	$30,5 \pm 5,4$
Me_2O	8,13	8,98	6,30	5,87	5,16	2,99	3,39	7,21	$6,0 \pm 1,6$
O	59,28	59,29	59,53	59,92	60,54	59,28	59,86	60,58	$59,8 \pm 0,4$

Примечание. 1 — габбро, по Р. А. Дэли, 2 — габбро без оливина, 3 — оливиновое габбро, 4 — норит без оливина, 5 — оссипит, 6 — тилаит, 7 — эвкрит, 8 — анортозит.

от 45,25 до 51,13 %. Более отчетливая зависимость устанавливается между концентрацией кислорода и содержанием в породах воды: породы с низким содержанием воды отличаются более высоким содержанием кислорода.

Следует отметить, что анализируемые горные породы могут содержать как заниженное, так и завышенное количество воды в сравнении с его содержанием в магматическом расплаве и в породах при их кристаллизации из расплава. В рассмотренных породах группы габбро содержится в среднем 59,8 % кислорода при концентрации воды в среднем 3 ± 1 %. Можно предполагать, что состав магмы, из которой образовались рассмотренные породы, отвечал 60 % кислорода и 1,8 % воды. Содержание в породах от 5 до 5,5 % воды явно завышено (очевидно, это вызвано процессами изменения горных пород), а содержание около 1 % (или массовое около 0,3 %) — занижено (см. табл. 27).

Рассмотренные породы группы габбро существенно различаются не только по содержанию отдельных окислов, но и по минеральному составу, что видно уже из их названия. Нормальное габбро состоит главным образом из плагиоклаза, близкого к лабрадору, и моноклинного пироксена. Норит отличается тем, что вместо моноклинного пироксена в нем преобладают ромбический пироксен, гиперстен, бронзит. Тылант отличается порфиридной или криптовой структурой. Наличие крупных кристаллов пироксена, по мнению А. Н. Заварицкого [15], свидетельствует о его избыточном содержании по отношению к эвтектическому. Анортозиты состоят преимущественно из одного основного плагиоклаза, близкого к лабрадору (другое название этих пород — лабрадориты), и образуют огромные массивы; генезис их неясен. Считается, что они являются продуктом неизвестных процессов дифференциации базальтовой магмы, однако некоторые геологи относят их к метаморфическим породам. Эффузивные аналоги анортозитов неизвестны. Габбро, в котором плагиоклаз представлен анортитом, называется эвкритом или анортитовым габбро.

Считая рассмотренные породы в первом приближении дериватами базальтовой магмы, необходимо отметить, что все они характеризуются очень близкими или даже одинаковыми (в пределах точности анализов) содержаниями кислорода, а следовательно, одинаковым содержанием анионов и катионов. К катионам горных пород аналогично металлургическим шлакам условно отнесены все электроположительные (по отношению к кислороду) элементы: Si, Ca, Al, Mg, Mn, Fe, K, Na, H. Очевидно, эта характеристика состава и является показателем генетического единства пород этой серии, их химического родства. Наблюдаемые же отклонения в составе пород этой группы (незначительные по содержанию кислорода и значительные по содержанию различных катионов и минералов) вызваны, очевидно, процессами кристаллизации базальтовых магм в различных геологических условиях, их взаимодействием с вмещающими породами.

В связи с некоторой неопределенностью с содержанием воды и значительными отклонениями концентрации кислорода в некоторых породах правомерна и другая интерпретация наблюдаемой вариантности состава пород габбровой группы по концентрации в них анионов и катионов. Приняв содержание кислорода в исходной магме за 60 %, следует признать наличие двух производных дериватов магмы — изверженных пород с недостатком кислорода, т. е. восстановленных, и пород с избытком кислорода, т. е. окисленных в сравнении с исходной базальтовой магмой. Для выяснения этого вопроса были изучены стехиометрические закономерности в других породах габбро-базальтовой формации.

Для изучения стехиометрии базальтов и диабазов были использованы данные различных авторов, в большинстве усредненные по многим образцам (табл. 28). Представленные диабазы и базальты отличаются довольно устойчивым составом и высоким содержанием воды (в среднем около 6 %). Еще большей стабильностью отличаются группы изовалентных окислов. Содержание кислорода в породах 1—5 изменяется в пределах 58,9—59,6 %. Поскольку данных о содержании воды в породе 6 нет, содержание кислорода в ней указано завышенное (см. табл. 28). Если принять содержание воды в этой породе таким же, как и в других породах этой серии, т. е. 6,8 %, содержание кислорода снизится до 59,6 %. С учетом этого среднее содержание кислорода в породах составит 59,3 %, т. е. значительно ниже, чем в габбро.

Таблица 28

Химический состав диабазов и базальтов

Компоненты	Содержание, %					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	50,93	51,09	51,80	50,04	50,07	52,45
TiO ₂	1,7	1,09	1,22	1,69	0,95	0,76
Al ₂ O ₃	9,29	9,77	8,86	8,44	9,64	10,14
Fe ₂ O ₃	2,10	2,11	1,45	1,38	1,08	0,70
FeO	5,53	5,55	6,94	8,39	7,53	9,00
MnO	0,27	0,25	0,29	0,14	0,11	0,18
MgO	9,55	9,41	10,71	10,24	9,96	11,79
CaO	9,95	10,00	10,79	10,30	11,02	13,01
Na ₂ O	3,13	3,22	2,66	2,57	2,10	1,54
K ₂ O	1,00	1,09	0,64	0,45	0,68	0,33
H ₂ O	6,31	6,14	4,43	6,16	6,81	—
P ₂ O ₅	0,25	0,26	0,21	0,18	0,04	—
MeO ₂	52,63	52,18	53,02	51,73	51,02	53,21
Me ₂ O ₃	11,39	11,88	10,31	9,82	10,72	10,94
MeO	25,30	25,21	28,73	29,07	28,62	34,05
Me ₂ O	10,44	10,45	7,73	9,18	9,59	1,87
O	59,10	59,08	59,60	59,09	58,92	60,80

Примечание. 1 — все базальты, по Р. А. Дэли, 2 — базальты, по данным [15], 3 — долериты [15], 4 — платобазальты [15], 5—6 — сибирский трапп, по А. П. Лебедеву.

Обращает на себя внимание тяготение породы группы диабазов и базальтов к составам с содержанием кислорода около 59,1 %, что соответствует формуле Me_9O_{13} . Вопрос о содержании воды в базальтах и диабазах остается открытым. Если установленное анализами высокое содержание воды отвечает составу магмы, то следует признать существование магмы, образующей гипабиссальные и эффузивные породы и отличающейся высоким содержанием воды и, следовательно, низкой вязкостью. Если же высокое содержание воды вызвано вторичными изменениями в зоне выветривания (что характерно для палеотипных базальтовых порфиритов), то необходимо при расчетах стехиометрии снизить содержание воды в этих породах до уровня габбро. При этом среднее содержание кислорода в рассматриваемых породах составит 60 %.

В связи с этим интересно сравнить все рассмотренные выше породы габбро-базальтовой группы без учета содержания в них воды. Среднее содержание кислорода в габбро (см. табл. 27) без учета воды составляет 60,6 %, а в диабазах и базальтах в среднем 60,8 %. Таким образом, группы пород интрузивных, гипабиссальных и эффузивных оказались одинаковыми по содержанию в них анионов и катионов, если не учитывать присутствие в них воды. Это свидетельствует о наличии единой базальтовой магмы и о генетическом родстве всех пород этой группы.

При расчете стехиометрических соотношений необходимо учитывать наличие воды в магме в момент ее кристаллизации. Если принять, что в базальтовой материнской магме содержалось около 2,6 % воды, ее состав будет отвечать содержанию 60 % кислорода, отношение анионов кислорода к катионам O/Me составит 3/2, что будет отвечать формуле Me_2O_3 .

Для сравнения стехиометрии океанических и континентальных базальтов использовали результаты анализов, приведенные в работе [16]. В качестве формаций океанической базальтовой магмы изучены породы, указанные в табл. 29.

В составе пород, за исключением оливинового толеита, не указано содержание воды. В состав оливинового толеита входит 7,54 % воды. Для сравнения состава всех пород этой серии и расчета среднего содержания компонентов состав оливинового толеита был пересчитан без учета содержания в нем воды.

Описанные океанические базальты характеризуются довольно стабильным содержанием окислов: SiO_2 изменяется от 50,3 до 52,9 % и в среднем составляет $51,5 \pm 0,8$ %. Содержания других окислов варьируют в пределах от $\pm 0,6$ до $\pm 2,3$ %. Примерно в этих пределах изменяется содержание групп изовалентных окислов, причем отклонения их содержаний меньше сумм отклонений содержания отдельных окислов, за исключением группы MeO_2 . Здесь, как и в других породах, окислы SiO_2 и TiO_2 не являются взаимозаменяемыми в химической организации базальтов. Содержание кислорода (без учета воды) в этих породах изменяется в пределах 60,3—61,25 % и в среднем составляет $60,6 \pm 0,30$ %. Таким образом, содержание кислорода и соответственно отношение

Химический состав океанических базальтов

Компоненты	Содержание, %					Среднее
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	52,93	50,31	52,15	51,07	50,98	51,5±0,8
TiO ₂	1,20	2,53	3,13	1,35	7,39	3,1±1,7
Al ₂ O ₃	10,77	9,45	10,80	9,49	7,96	9,7±0,6
Fe ₂ O ₃	0,80	0,91	1,32	1,66	2,18	1,4±0,5
FeO	6,1	7,67	6,80	6,52	8,28	7,1±0,7
MnO	0,15	—	—	0,15	0,20	0,1
MgO	11,50	15,25	8,35	13,75	8,18	11,4±2,3
CaO	13,46	10,05	11,41	13,33	11,48	11,9±1,1
Na ₂ O	2,83	2,76	4,22	2,36	2,98	3,0±0,5
K ₂ O	0,11	1,08	1,82	0,13	0,17	0,7±0,6
P ₂ O ₅	0,10	—	—	0,11	0,19	—
MeO ₂	54,13	52,84	55,28	52,40	58,37	54,6±1,8
Me ₂ O ₃	11,57	10,36	12,12	11,15	10,14	11,1±0,6
MeO	31,26	32,97	26,56	33,75	28,14	30,5±2,6
Me ₂ O	2,94	3,84	6,04	2,50	3,15	3,7±1,0
O	60,78	60,31	60,31	60,60	61,25	60,6±0,3

Примечание. 1 — средний состав десяти океанических толеитов из Атлантического и Тихого океанов, 2 — щелочной оливиновый базальт (среднее из двух анализов пород о-ва Гоф), 3 — щелочной оливиновый базальт (среднее из четырех анализов о-ва Тристан-да-Кунья), 4 — оливиновый толеит (вулкан Тингмули, Исландия), 5 — безоливиновый толеит (вулкан Тингмули, Исландия).

анионов и катионов в океанических базальтах является наиболее стабильной характеристикой состава.

Приведенные составы базальтов не учитывают наличие в них воды. Если принять содержание воды в базальтах равным 2,5 %, содержание в них кислорода составит 60 % и состав пород будет соответствовать формуле Me₂O₃, где Me—Si, Al, Ca, Ti, Mg, Mn, Fe, Na, K, H.

Толеитовый базальт является преобладающей (по данным работы [16]) вулканической породой Срединно-Атлантического хребта. В их минеральном составе преобладают лабрадор, кальциевый авгит и примесь оливина. По химическому составу они очень близки к каменным метеоритам. Некоторые авторы рассматривают океанические толеиты как наиболее примитивный вид базальтов, самый близкий по составу к веществу верхней мантии, материнскому для всех остальных базальтовых пород.

Близкий к толеитам состав имеют лавы действующих вулканов островов Св. Елена, Азорских, Тристан-да-Кунья. Поздние дериваты незначительных объемов в этой провинции представлены сильнощелочными трахитами, фолитами или натровыми риолитами.

Для описанных базальтовых пород океанического типа приведен в работе [16] минеральный состав, который был нами пересчитан в молекулярные соотношения отдельных минералов (табл. 30). Следует отметить, что при расчете пользовались «нор-

Минеральный состав пород группы океанических базальтов

Минерал	Сводовая формула	Содержание, %		
		Оливиновый базальт	Оливиновый толеит	Безоливиновый толеит
Ортоклаз	Me_5O_8	7,6	0,8	1,2
Альбит	Me_5O_8	18,6	14,6	18,6
Анортит	Me_5O_8	19,6	22,8	14,8
Нефелин	Me_3O_4	0,9	—	—
Диопсид	Me_2O_3	17,6	21,6	22,8
Оливин	Me_3O_4	23,8	3,4	—
Магнетит	Me_3O_4	3,1	5,4	6,7
Ильменит	Me_2O_3	8,9	4,4	6,2
Апатит	Me_2O_3	—	0,2	0,3
Гиперстен	Me_2O_3	—	26,9	18,4
Кварц	MeO_2	—	—	10,9
MeO_2	—	—	—	10,9
Me_2O_3	—	26,5	53,1	48,1
Me_3O_4	—	27,8	8,8	6,7
Me_5O_8	—	45,8	38,2	34,6

мативным» составом минералов, т. е. учитывали только основные окислы, входящие в их состав; наличие различных примесей не учитывалось. Состав минералов был пересчитан в соответствии с формулами вида Me_nO_p , и содержание минералов приведено в виде обобщенных формул одного типа, отвечающих одинаковому отношению анионов и катионов. Такой подсчет облегчает анализ стехиометрических закономерностей состава горных пород.

В породообразующих минералах выделены следующие группы, описываемые обобщенными формулами: Me_5O_8 (полевые шпаты), Me_3O_4 (нефелин, оливин, магнетит), Me_2O_3 (диопсид, гиперстен, ильменит, апатит). На основании приведенных расчетов предпринята попытка связать химический и минеральный состав горных пород с целочисленной стехиометрией компонентов.

В оливиновом базальте содержится 60,3 % кислорода. Нормативный минеральный состав этого базальта включает следующие группы минералов: 45,8 % Me_5O_8 (полевые шпаты), 27,8 % Me_3O_4 (магнетит, оливин, нефелин) и 26,5 % Me_2O_3 (ильменит, диопсид). В соответствии с этим минеральным составом в базальте содержится по расчету 60,38 % кислорода, что близко данным химического анализа. Соотношение групп минералов довольно точно соответствует формуле базальта $5Me_5O_8 \cdot 3Me_2O_3 \cdot 3Me_3O_4$ (среднее отклонение составляет 0,3 %). Согласно этой формуле содержание кислорода составит 60,39 %.

Целочисленное соотношение минеральных групп, однотипных по отношению в них анионов и катионов, отвечает представлению об эвтектическом составе магматических расплавов. При кристал-

лизации такой эвтектический расплав распадается на слагающие его компоненты — минералы по схеме:

Me₂O₃ Базальтовая магма		
Me ₅ O ₈	Me ₂ O ₃	Me ₃ O ₄
Ортоклаз	Диопсид	Нефелин
Альбит	Ильменит	Оливин
Анортит		Магнетит

В приведенных расчетах не учитывается наличие воды в базальтах и слагающих его минералах. Вполне вероятно, что при учете воды в минералах их целочисленное соотношение проявится более отчетливо, как это установлено в отношении анионов и катионов горной породы.

Как показано выше (см. гл. II), точность соответствия формул эвтектик их экспериментально определенному составу зависит от величин выбранных стехиометрических коэффициентов. Так, толеит приближенно может быть описан формулой $4\text{Me}_5\text{O}_8 \cdot \text{Me}_3\text{O}_4 \cdot \times 6\text{Me}_2\text{O}_3$ с точностью 0,3—1,8 % или $13\text{Me}_5\text{O}_8 \cdot 3\text{Me}_3\text{O}_4 \cdot 18\text{Me}_2\text{O}_3$ со средней точностью $\pm 0,07$ % по содержанию групп минералов. Доказать правомерность выбора той или иной формулы не представляется возможным из-за отсутствия достаточно точного анализа минерального состава (с учетом наличия малых примесей и воды). При выборе стехиометрических коэффициентов следует руководствоваться основными закономерностями стехиометрии эвтектик, прежде всего наблюдающейся тенденцией к небольшим целым числам соотношения компонентов. Поэтому выбор различных вариантов формульного изображения минерального состава в определенной степени носит приближенный характер, некоторую условность, отвечающую основным стехиометрическим законам химии. Приводимые формулы удобны для сравнения различных пород и отражают одну из сторон химической организации состава горных пород и состава минеральных ассоциаций.

Следует также учесть, что наблюдающиеся в различных горных породах несоответствия их минерального состава простым стехиометрическим соотношениям могут быть вызваны тем, что эти породы не являются строго эвтектическими, а представляют собой до- или заэвтектические образования. Этот вопрос будет детально рассмотрен ниже.

Для изучения стехиометрии базальтов континентального типа использовали результаты химических анализов базальтов северо-запада тихоокеанского побережья США [16]. В этом районе с миоцена непрерывно проявлялась вулканическая деятельность — извергались базальты, андезиты и риолиты. Плато р. Колумбии на 1—2 км заполнено толеитовыми базальтами. Южнее, на плоскогорье шт. Орегона (США), также находятся громадные массивы базальтов, отличающиеся высоким содержанием в них Al_2O_3 . Лавы подобного типа расположены и в других регионах, например в Японии, что дало основание петрографам выделить особый тип родоначальной для них магмы, образующей «высокоглиноземистые

Химический состав континентальных базальтов

Компоненты	Содержание, %				
	1	2	3	4	Среднее
SiO ₂	50,16	52,08	53,05	54,29	52,4 ± 1,8
TiO ₂	0,69	1,21	2,55	0,50	1,2 ± 0,6
Al ₂ O ₃	11,19	11,07	8,44	9,24	10,0 ± 1,1
Fe ₂ O ₃	0,40	1,09	0,75	0,29	0,6 ± 0,3
FeO	7,21	6,38	11,08	7,11	8,0 ± 1,6
MnO	0,14	0,12	0,22	0,12	0,15 ± 0,04
MgO	13,88	10,92	6,96	10,23	10,5 ± 1,9
CaO	12,60	11,25	9,44	12,07	11,3 ± 1,0
Na ₂ O	2,82	2,95	2,98	1,63	2,6 ± 0,5
K ₂ O	0,09	0,48	0,94	0,67	0,5 ± 0,3
H ₂ O	0,76	2,30	3,19	3,82	2,5 ± 1,0
P ₂ O ₅	0,04	0,15	0,40	0,04	0,15 ± 0,1
MeO ₂	50,85	53,29	55,60	54,79	53,6 ± 1,6
Me ₂ O ₃	11,59	12,16	9,19	9,53	10,6 ± 1,3
MeO	33,83	28,76	27,70	29,54	30,0 ± 2,0
Me ₂ O	3,67	5,73	7,11	6,12	5,65 ± 1,0
O	60,17	60,16	60,07	60,06	60,11 ± 0,05

Примечание. 1 — высокоглиноземистый базальт (нагорье Медисин-Лейк), 2 — средний состав высокоглиноземистых базальтов (плоскогорье шт. Орегона), 3 — базальт Якима (среднее из четырех анализов плато р. Колумбии), 4 — диабаз (средний состав краевой фации, о-в Тасмания).

базальты». Базальты сопровождаются подчиненным количеством андезитов и риолитов, которые обычно рассматриваются как дифференциаты базальтовой магмы, однако предполагается и независимое происхождение риолитовой магмы. Породы этого типа приведены в табл. 31.

По химическому составу эти породы близки сибирским траппам (см. табл. 28), особенно по содержанию групп изовалентных окислов и по кислороду.

Содержание SiO₂ изменяется от 50,2 до 54,3 %, что отвечает увеличению содержания кислорода на 1,4 %. При этом общее содержание кислорода во всех породах сохраняется постоянным (наблюдается даже незначительное снижение концентрации кислорода в породах при повышении содержания в них кремнезема). Характерно очень близкое к 60 % содержание кислорода в базальтах и диабазах; отклонение составляет всего 0,1 %, или 1 атом на 600 атомов кислорода. Можно предполагать, что в момент кристаллизации магмы в ней содержалось 60 % кислорода и состав точно соответствовал формуле Me₂O₃, однако в процессе охлаждения базальты и диабазы потеряли часть воды. При добавлении около 0,4 % воды состав пород будет точно соответствовать формуле Me₂O₃. Очевидно, заниженное среднее содержание воды в породах этой серии обусловлено прежде всего аномально низким

содержанием (0,76 %) воды в первой породе. Если содержание воды в этой породе принять равным среднему содержанию воды в остальных базальтах и диабазах (равному 3,1 %), тогда содержание кислорода во всех рассматриваемых породах станет равным 60 %. С учетом добавления к базальтам 0,4 % воды их средний состав описывается формулой $13(5\text{MeO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}_3)7(6\text{MeO} \times \text{Me}_2\text{O})$; отклонение расчетного (по формуле) состава от приведенного в анализах для групп окислов составляет 0,14 %.

В рассмотренных породах базальтовой группы содержание отдельных окислов и, следовательно, катионов изменяется существенно, в пределах нескольких процентов: например, SiO_2 — от 50,2 до 54,3, Al_2O_3 — от 8,4 до 11,2, FeO — от 6,65 до 11,1, MgO — от 7 до 13,9. Однако при этом сохраняется стабильной концентрация сумм всех катионов, в чем проявляется фундаментальная закономерность химической организации магматических расплавов при их кристаллизации. Стабильное соотношение анионов и катионов в магматических породах достигается за счет широко развитой взаимозаменяемости различных окислов (точнее, катионов) и их групп. Это видно при анализе химического состава пород. Средние отклонения содержаний в породах отдельных окислов составляют в большинстве случаев около 1 %. Если бы окислы были независимыми компонентами магматического расплава, сумма их частных отклонений должна быть равна суммарному отклонению содержания сумм этих же окислов в породе или в отдельных группах окислов. Для группы окислов MeO отклонение состава от среднего в последней серии пород составляет ± 2 %, а сумма всех отклонений содержаний окислов этой группы составляет $\pm 4,5$ %, для группы Me_2O ± 1 и $\pm 1,8$ % соответственно. Это свидетельствует о наличии определенной функциональной зависимости содержаний отдельных окислов, подчиненной сохранению стабильной основной характеристики дискретного состава горной породы — концентрации анионов и катионов.

Наиболее стабильными компонентами базальтов и диабазов, после анионов и катионов, являются SiO_2 ($52,4 \pm 0,75$ %) и Al_2O_3 ($10 \pm 1,1$), а также их сумма ($62,4 \pm 1,0$ %). Сравнение величин линейных отклонений (а при большом числе анализов — дисперсий состава) позволяет судить о степени геохимической подвижности различных катионов в магматическом расплаве в процессе его эволюции.

В состав габбро входят следующие породообразующие минералы: полевые шпаты (Me_5O_8), пироксены (Me_2O_3) и оливины (Me_3O_4). Формула габбро Me_2O_3 соответствует следующим соотношениям минералов: 1) Me_2O_3 (габбро) = Me_2O_3 (пироксены), 2) $4\text{Me}_2\text{O}_3$ (габбро) = Me_5O_8 (полевые шпаты) + Me_3O_4 (оливин). Эти соотношения отражают существование двух крайних дискретных разновидностей габбро. Между ними могут существовать непрерывные растворы с изоморфной взаимосвязью: Me_2O_3 (габбро) = Me_5O_8 (полевые шпаты) + Me_2O_3 (пироксены) + с Me_3O_4 (оливины).

Характеристики состава магм

Магма	Содержание, %				
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O
Океаническая	52,5	11,0	29,4	7,3	59,6
	54,1	11,3	30,3	4,3	60,4
Континентальная	53,6	10,6	30,0	5,7	60,0
	54,0	10,7	30,2	5,0	60,3

Примечание. В числителе — с учетом воды, в знаменателе — без учета воды.

Соотношение молекулярных содержаний полевых шпатов и оливинов должно быть равным, а содержание пироксенов может изменяться в широких пределах. Переменное содержание пироксенов в породах группы габбро и дало основание для вывода о непрерывном изменении состава пород этой группы, отсутствии в них элементов дискретности. Фактически же здесь непрерывность и дискретность состава находятся в единстве. Сумма всех минералов (и отдельных окислов) отвечает дискретной формуле Me_2O_3 , суммы групп минералов Me_5O_8 и Me_3O_4 равны, а содержание минералов группы Me_2O_3 может изменяться непрерывно, как непрерывно может изменяться и содержание в породах отдельных катионов.

Сравнение стехиометрических характеристик океанической и континентальной магм показало их полную идентичность (табл. 32).

Прежде всего обращает на себя внимание одинаковое содержание кислорода в магмах обоих типов, составляющее без учета воды 60,3—60,4 %. Очень близкие по значениям и содержания сумм изовалентных окислов, как с учетом, так и без учета воды в них. Незначительная разница в содержании групп изовалентных окислов, по-видимому, вызвана некоторой неопределенностью с содержанием воды в магме, а также специфическими геохимическими условиями формирования магматических очагов.

На основании установленных стехиометрических закономерностей следует рассмотреть вопрос о правомерности выделения двух типов магм — океанической и континентальной и соответственно двух типов пород группы базальтов. На основании равного соотношения анионов и катионов, а также группы изовалентных окислов MeO_2 , Me_2O_3 , MeO в этих двух типах образований можно утверждать о наличии одной базальтовой магмы, описываемой формулой Me_2O_3 . Однако по другим характеристикам состава, прежде всего по высокому содержанию воды, по условиям образования океанические базальты отличаются от континентальных. Таким образом, вопрос сводится к тому, что брать за основу при класси-

фикации магматических расплавов и соответствующих горных пород: содержание минералов, элементов, групп изовалентных окислов или соотношение анионов и катионов. Очевидно, классификация магм и горных пород должна быть многоуровневой, и первым уровнем правомерно считается тот, который определяется соотношением анионов и катионов. Этот вывод подтверждается также сравнением состава пород габбро с базальтами и диабазами. Как показано выше, во всех этих породах содержание кислорода без учета воды близко к 60,5 %, отклонения не превышают десятых долей процента.

Актуальной задачей петрологии является выяснение закономерностей дифференциации базальтовой магмы. Для изучения стехиометрических закономерностей этого процесса был выбран хорошо изученный Скергаардский габброидный комплекс (восточная часть о-ва Гренландия), описанный в работе [21]. Этот комплекс представляет собой дифференцированный плутон. Закаленная краевая зона этого массива, по мнениям исследователей, соответствует составу исходной магмы. Для сравнения приведен химический состав габброидных комплексов (табл. 33). Массивы эти подобны, но несколько отличаются по содержанию кислорода и воды: повышенное содержание кислорода, низкое — воды. В общем породы отличаются несколько завышенным (в сравнении со стехиометриче-

Таблица 33

Химический состав закаленных краевых фаций магмы некоторых габброидных комплексов

Компоненты	Содержание, %		
	1	2	3
SiO ₂	50,21	52,70	53,68
Al ₂ O ₃	11,65	10,80	11,45
Fe ₂ O ₃	0,47	0,10	0,11
FeO	7,58	8,59	7,89
MgO	12,21	11,89	10,64
CaO	11,74	11,67	12,24
Na ₂ O	2,48	1,89	1,85
K ₂ O	0,14	0,13	0,13
H ₂ O	1,78	1,67	1,29
P ₂ O ₅	0,03	0,04	0,04
TiO ₂	1,10	0,35	0,27
MnO	0,09	0,13	0,41
MeO ₂	51,31	53,05	53,95
Me ₂ O ₃	12,12	10,92	11,56
MeO	31,53	32,28	31,18
Me ₂ O	4,40	3,69	3,27
O	60,16	60,43	60,67
O (без H ₂ O)	60,65	60,89	61,03

Примечание. Габброидные комплексы: 1 — Скергаардский, 2 — Стиллиуотерский, 3 — Бушвельдский.

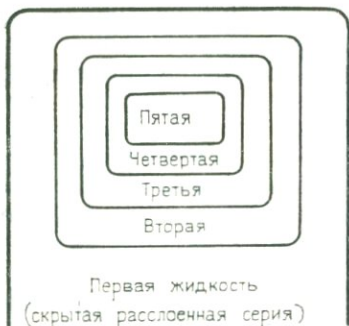


Рис. 22. Концентрическая магматическая структура Скергаардского плутона

аккумуляции кристаллов на подошве камеры. В результате этих процессов образовалась структура, показанная на схеме (рис. 22). В плутоне выделено пять зон, различающихся по минеральному и химическому составу. По минеральному составу выделенные зоны дифференциации различаются значительно, но без отчетливой однозначной закономерности (табл. 34). Оливин содержится только в первой, начальной стадии дифференциации, в 3-й и 5-й зонах образуется кварц. Содержание пироксенов возрастает, затем падает, варьирует содержание других минералов. Парагенезис минералов в каждой зоне определяется закономерностями кристаллизации магмы, которые еще предстоит установить.

Более отчетливые закономерности наблюдаются в химическом составе выделенных пяти последовательных стадий (и соответственно зонах) кристаллизации плутона (табл. 35). Здесь в процессе дифференциации содержание SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O , MnO , возрастает, а Al_2O_3 , MgO , CaO снижается. В группах окислов наблюдается повышение содержания MeO_2 и Me_2O , сохраняется при-

ским) содержанием кислорода, что можно объяснить заниженным содержанием воды в этих породах.

Свидетельством магматической дифференциации в Скергаардском массиве считают систематическое изменение минерального состава по стратиграфическому разрезу плутона. Вариации минерального состава и структурные наблюдения привели к заключению, что отверждение плутона происходило как в результате аккреации на стенках, так и вследствие гравитационной

Таблица 34

Нормативный минеральный состав дифференциатов Скергаардского плутона

Минерал	Массовое содержание (%) в зонах					скрытых пород
	1	2	3	4	5	
Кварц	—	—	2,76	—	5,28	—
Полевой шпат	61,55	56,17	57,82	44,40	53,38	66,72
Диопсид	9,74	9,95	8,47	13,20	7,34	4,70
Гиперстен	11,92	31,82	29,52	29,46	20,25	15,2
Оливин	10,96	—	—	—	—	9,86
Ильменит	2,66	0,91	0,61	3,95	2,43	1,52
Магнетит	1,86	0,46	0,46	4,87	8,35	—
Апатит	—	—	—	3,70	2,02	—

Химический состав дифференциатов и скрытой части Скергаардского плутона

Компоненты	Содержание (%) в зонах дифференциации					скрытых пород
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	51,26	50,83	51,07	52,23	57,50	51,88
Al ₂ O ₃	11,96	9,81	8,36	7,67	9,32	13,30
Fe ₂ O ₃	0,48	1,18	1,42	1,45	2,46	—
FeO	7,79	11,74	17,01	20,19	14,84	5,17
MgO	12,55	9,58	5,83	2,03	1,50	14,29
CaO	12,05	11,54	9,94	10,08	8,13	12,33
Na ₂ O	2,55	2,98	3,42	3,15	3,61	2,32
K ₂ O	0,12	0,20	0,32	0,37	0,80	0,07
TiO ₂	1,09	1,79	1,98	1,79	1,14	0,64
MnO	0,09	0,14	0,21	0,28	0,31	0,04
P ₂ O ₅	0,03	0,20	0,44	0,76	0,38	—
MeO ₂	52,35	52,62	53,05	54,02	58,64	52,52
Me ₂ O ₃	12,44	10,99	9,78	9,12	11,78	13,30
MeO	32,49	33,00	32,99	32,58	24,78	31,83
Me ₂ O	2,67	3,18	3,74	3,52	4,41	2,39
O	60,64	60,53	60,66	60,72	61,18	60,75

мерно на одном уровне содержание окислов группы MeO и несколько снижается сумма окислов Me₂O₃. Из выделенных зон пятая резко отличается от остальных аномальностью состава.

В первых четырех пробах содержание кислорода варьирует в очень узком интервале значений, составляя в среднем $60,64 \pm \pm 0,05$ %, что свидетельствует о высокой стабильности этой характеристики состава в магматическом процессе формирования плутона. В процессе кристаллизации магматического расплава сохраняется строго постоянным соотношение в нем анионов и катионов, что, очевидно, и является основной закономерностью кристаллизации, определяющей химическую и минеральную дифференциацию, а также ассоциацию последовательно кристаллизующихся минералов. Можно предполагать, что постоянство отношения O/Me при кристаллизации магматических расплавов обеспечивает постоянную температуру кристаллизации, что характерно для кристаллизации расплавов в эвтектической точке.

Характерно, что содержание кислорода в зонах дифференциации батолита сохраняется постоянным при значительной вариации содержания SiO₂ (от 50,8 до 52,2 %), которой соответствует изменение содержания кислорода на 0,5 %. Стабильное содержание кислорода достигается за счет компенсационных процессов; так, повышение содержания окислов высокой валентности MeO₂ сопровождается повышением концентрации окислов низкой валентности Me₂O (содержащих меньше кислорода), что и обеспечило сохранение постоянным отношения O/Me в расплаве. Необходимо отметить, что без учета P₂O₅ в составе пород содержание

кислорода оказалось еще более стабильным и равным $60,55 \pm 0,04 \%$.

Что касается пятой зоны дифференциации, то она, по-видимому, представляет собой особый этап эволюции магматического расплава плутона, который характеризуется резким, скачкообразным повышением содержания кислорода, SiO_2 , снижением суммы окислов группы MeO . По содержанию окислов эта зона соответствует формуле Me_7O_{11} (без учета воды). Не исключено, что высокое содержание кислорода в этой зоне вызвано отсутствием в анализе воды, при учете которой соотношение анионов и катионов могло бы значительно измениться.

Необходимо отметить, что все приведенные расчеты химического состава продуктов дифференциации плутона составлены без учета наличия в нем воды, чем, очевидно, и объясняется отклонение его состава от «стехиометрического», отвечающего формуле Me_2O_3 . При добавлении к составу пород плутона около $2,4 \%$ воды их состав будет иметь формулу Me_2O_3 .

Предполагаемая дифференциация базальтовой магмы выражалась в изменении прежде всего минерального состава при сохранении постоянным содержания кислорода и суммы всех катионов в расплаве. Изменения в содержании отдельных окислов и их групп были существенны и выражались прежде всего в обеспечении постоянства отношения O/Me магматического расплава. Если считать наблюдаемое изменение в минеральном и химическом составе пород плутона признаком дифференциации магматического расплава в процессе кристаллизации плутона, то следует признать что эта дифференциация протекала при стабильном соотношении анионов и катионов и, следовательно, при стабильном окислительно-восстановительном потенциале, вплоть до последней стадии, когда произошло скачкообразное изменение всех показателей состава магматического очага. Однако установленные закономерности изменения минерального и химического состава плутона, наличие зональности можно интерпретировать иначе, считая магматический расплав эвтектическим, а образование зональности результатом изменения эвтектики после ее кристаллизации. Более детально этот вопрос рассмотрен ниже.

Для сравнения дифференциатов магмы была рассчитана их средняя атомная электроотрицательность (по Л. Полингу). Расчеты показали, что эта характеристика магматического расплава возрастает в процессе остывания плутона и его дифференциации.

Зоны дифференциации	1	2	3	4	5
Электроотрицательность	2,687	2,693	2,707	2,721	2,739

Следовательно, в процессе химической эволюции магматического плутона сначала кристаллизовались минералы, отличающиеся наиболее низкими значениями электроотрицательностей, такие, как форстерит (2,61), энстатит (2,71), диопсид (2,67), а в последующие фазы кристаллизации — минералы с высокими значения-

ми электроотрицательностей, такие, как фаялит (2,76), железистый гиперстен (2,81), кварц (2,93). Кристаллизация магматического плутона, таким образом, сопровождалась постепенным повышением его средней атомной электроотрицательности.

Для более детального анализа дифференциатов Скергаардского массива произвели расчет концентраций четных и нечетных элементов (по их положению в периодической системе элементов). В различных дифференциатах этого массива соотношение четных и нечетных элементов изменяется очень незначительно, но закономерно (табл. 36). Отмечаемая дифференциация сопровождается снижением концентрации нечетных элементов и соответственным повышением концентрации четных элементов. Исключением является только последний дифференциат, который по минеральному и химическому составу является аномальным по отношению к остальным. Среди элементов массива нечетные составляют всего около 5%. Среди катионов магматического расплава нечетные элементы преобладают над четными, их отношение равно примерно двум. Концентрация катионов с нечетными номерами снижается, а с четными — повышается в процессе дифференциации. Очевидно, здесь проявляются некоторые общие закономерности химической эволюции магматического расплава, отмечаемые в эволюции геосфер Земли (см. гл. V).

В качестве итоговой характеристики состава габбро-базальтов приведены сводные данные, полученные на основании расчетов химических анализов, выполненных различными исследователями в разное время, в том числе описанные выше (табл. 37). Содержание кислорода в породах этой группы составляет в среднем $59,8 \pm \pm 0,3\%$ с учетом содержания воды и $60,6 \pm 0,2\%$ без учета воды. Есть основания предполагать, что состав базальтовой магмы был строго стехиометрическим по соотношению анионов и катионов и соответствовал формуле Me_2O_3 . Наблюдаемое отклонение от этого состава может быть вызвано многими причинами: неточным определением содержания воды (в некоторых случаях воду вообще не

Таблица 36

Атомное содержание (%) четных и нечетных элементов и катионов в дифференциатах Скергаардского массива

Дифференциаты	Элементы		Катионы	
	четные	нечетные	четные	нечетные
Недифференцированные породы	94,15	5,85	33,4	66,6
Дифференциат 1	94,5	5,5	33,9	66,1
Дифференциат 2	95,0	5,0	34,5	65,5
Дифференциат 3	95,3	4,7	34,6	65,4
Дифференциат 4	95,5	4,5	34,8	65,2
Дифференциат 5	93,9	6,1	32,8	67,2

Сводные данные состава габбро-базальтов

Компоненты и показатель	Содержание, %										Сред- нее
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
MeO ₂	51,6	51,2	54,6	54,6	53,6	51,3	52,4	57,6	50,6	52,3	52,9
Me ₂ O ₃	11,37	12,3	9,8	11,1	10,6	12,1	10,7	10,1	12,1	11,8	11,2
MeO	32,1	30,5	29,5	30,5	30,0	31,5	32,9	29,3	29,0	25,4	30,1
Me ₂ O	4,9	6,0	6,0	3,7	5,7	4,4	4,1	3,3	8,1	10,3	5,6
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,03	0,3	0,2	0,1	0,2	0,14
O	60,0	59,8	60,1	—	60,1	60,2	—	—	59,3	59,1	59,8
O (без во- ды)	60,6	60,3	61,0	60,6	60,5	60,7	60,4	61,1	60,6	60,6	60,6
Э _{ср. а}	2,68	2,68	2,70	2,68	2,69	2,67	2,68	2,71	2,69	2,69	2,69

Примечание. 1 — габбро (среднее по 160 образцам [21]), 2 — габбро (среднее [15]), 3 — толентовый базальт (среднее по 137 образцам [21]), 4 — океанические базальты [16], 5 — континентальные базальты [16], 6 — габбро Скергаардского плутона [21], 7 — магма базальтическая [20], 8 — магма толентовая [20], 9 — габбро, по Р. А. Дзэли [29], 10 — базальты, по Р. А. Дзэли [29].

определяли), недостаточно обоснованным усреднением пород, относимых к группе габбро-базальтов, неполнотой и неточностью анализов, а также удалением воды из магмы в процессе ее остывания ниже эвтектической температуры. Последняя причина представляется наиболее вероятной. Следует отметить, что отклонения состава пород этой группы от формулы Me₂O₃ составляют всего несколько атомов кислорода на тысячу.

В связи с некоторой неопределенностью с содержанием воды в магматическом расплаве более представительными являются анализы горных пород группы габбро-базальтов без учета содержания в них воды. В этом случае среднее содержание кислорода в базальтовой магме составляет 60,6 %, что дает основание предполагать концентрацию воды в ней равной 2,3 %.

Для суждения о химических свойствах пород группы габбро-базальтов была рассчитана их средняя атомная электроотрицательность Э_{ср. а}. Она оказалась равной 2,69 ± 0,01. Как видно, эта характеристика является довольно устойчивой для всех описанных пород; отклонения от среднего значения находятся в пределах точности определения исходной электроотрицательности элементов.

Как видно из приведенных данных, содержание в габбро-базальтах различных окислов изменяется значительно, при устойчивом, мало изменяющемся содержании кислорода. Как химический, так и минеральный состав пород может существенно варьировать, в чем отражается взаимодействие магматического очага с вмещающими его породами. Магматический очаг формируется на границе мантии и литосферы, и его взаимодействие с породами земной коры отражается на составе образующихся горных пород. Вместе

с тем магматические очаги формирования базальтов и других пород группы отличаются однообразием состава по содержанию анионов и катионов, в чем проявляется генетическое единство габбро-базальтовых магм, их эвтектическая природа, для которой характерна целочисленная стехиометрия. Возможно, что целочисленная стехиометрия пород габбро-базальтовой группы не ограничивается только соотношением анионов и катионов, а распространяется, как и в металлургических шлаках, и на другие компоненты пород, например на группы изовалентных окислов. Средний состав пород габбро-базальтовой группы очень близко отвечает следующей формуле: $16(14\text{MeO}_2 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3)9(5\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O})$; отклонение расчетного состава от среднего не превышает 0,1—0,2 %.

ГРУППА УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД

Ультраосновные породы отличаются от габбро-базальтов более низким содержанием кремнезема и щелочей, высоким содержанием магния. Породы этой группы встречаются только в виде интрузивов. В сравнении с другими горными породами ультраосновные породы имеют незначительное распространение; их количество, по данным А. Н. Заварицкого, не превышает 0,4 % всех изверженных пород. Характерной особенностью минерального состава этих пород является отсутствие полевых шпатов; основными минералами в них являются пироксены и оливин.

По минеральному составу выделено много разновидностей ультраосновных пород; основными являются пироксениты, перидотиты, оливиниты. Пироксениты состоят обычно из пироксенов и роговой обманки; в виде аксессуарных минералов в них встречаются: оливин, биотит, магнетит, ильменит. Горнблендитами называют пироксениты, подвергнутые амфиболизации. Пироксенит, в котором пироксен обнаруживает свойства диаллага, называют диаллагитом. Если в породе преобладает ромбический пироксен, породу называют бронзитом. Перидотиты отличаются преобладанием в их составе оливина и пироксена. Во многих случаях масса оливина в значительной степени серпентинизирована. Различают следующие разновидности перидотитов: верлиты — с моноклинным пироксеном, авгитом или диаллагитом; гарцбургиты — с ромбическим пироксеном; лерцолиты — с моноклинным и ромбическим пироксеном. В состав оливиновых пород входит преимущественно один минерал — оливин; в виде аксессуарных чаще всего встречается магнетит и хромит. В этой группе выделены дуниты с идиоморфными кристаллами хромита и оливиниты с включениями ксеноморфных кристаллов магнетита. К гипабиссальному типу пород этой группы относятся пикриты и кимберлиты.

Широко развитые вторичные изменения ультраосновных пород затрудняют анализ закономерностей их химического состава, в частности, стехиометрических. Это в первую очередь обусловлено значительными колебаниями содержания воды, количество которой изменяется от долей процента до 9 %.

Химический состав ультраосновных пород

Оксиды	Содержание, %									Среднее
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
SiO ₂	32,03	33,04	40,09	31,41	33,43	32,35	46,02	42,78	37,15	36,5±3
TiO ₂	0,01	0,04	0,43	0,07	0,40	3,54	0,71	1,22	0,55	0,8±0,7
Al ₂ O ₃	0,40	0,82	3,01	0,57	2,41	5,77	3,68	6,21	5,00	3,1±1,8
Fe ₂ O ₃	0,85	1,05	1,14	0,73	1,42	1,64	1,50	2,49	1,79	1,4±0,4
FeO	3,66	28,69	7,06	3,96	5,44	8,87	8,90	7,66	6,66	9±4,4
MnO	0,10	0,33	0,20	0,12	0,04	0,13	0,16	0,20	0,22	0,2
MgO	54,63	31,65	30,34	48,81	37,53	29,06	17,74	18,60	26,75	32,8±9,4
CaO	0,59	2,43	7,13	1,07	6,24	5,46	16,84	12,50	7,72	6,7±3,9
Na ₂ O	0,08	0,19	0,98	0,22	0,46	0,44	0,78	1,83	1,05	0,7±0,4
K ₂ O	0,02	—	0,33	0,07	0,19	2,98	0,31	0,64	0,22	0,5±0,6
H ₂ O	7,60	1,77	9,2	12,95	12,4	9,42	3,31	5,77	12,82	8,4±3,3
P ₂ O ₅	0,02	—	0,06	0,01	0,02	0,33	0,05	0,10	0,08	0,07

Примечание. 1 — дунит, 2 — гортонолитовый дунит, 3 — верлит, 4 — гарцбургит, 5 — перидотит амфиболовый, 6 — перидотит слюдяной, 7 — диаллагит, 8 — горнблендит, 9 — пикрит.

Для анализа состава ультраосновных пород использовали данные А. Н. Заварицкого [15]. Как видно из табл. 38, различные типы ультраосновных пород очень значительно различаются по содержанию большинства окислов, входящих в их состав. Так, содержание (%) SiO₂ изменяется от 31,4 до 46,0; Al₂O₃ — от 0,4 до 6,2; FeO — от 3,7 до 28,7; MgO — от 17,7 до 54,6 и CaO — от 0,6 до 16,8 %. Столь значительная вариация состава нехарактерна для изверженных пород, образовавшихся в результате кристаллизации магматических расплавов эвтектического или близкого к нему состава. Характерно, что при столь отчетливо выраженной изменчивости химического состава ультраосновных пород их минеральный состав довольно однообразен и представлен в основном двумя минералами.

Нестабильным является в рассматриваемых породах и содержание групп изовалентных окислов (табл. 39). Взаимозаменяемость изовалентных окислов в группах выражена очень незначительно, а в группе MeO₂ вообще отсутствует. Содержание кислорода в породах изменяется в пределах 54—59 % и в среднем составляет 56,1±1,2 %. Без учета воды в составе пород содержание кислорода в них составляет 57,4±1,1 %. Таким образом, и в этих породах содержание кислорода является наиболее стабильным показателем состава. Более низкое содержание кислорода в ультраосновных породах в сравнении с габбро-базальтами свидетельствует о том, что образование ультрабазитов происходило в более восстановительных условиях.

Для обобщенной характеристики химических свойств ультраосновных пород рассчитали величину их средней атомной электро-

Характеристики состава и электроотрицательность ультраосновных пород

Порода	Содержание, %						Э _{ср. а}
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	Кислород		
					с H ₂ O	без H ₂ O	
Дунит	32,0	1,3	59,0	7,7	55,25	56,4	2,58
Дунит гортонолитовый	33,1	1,9	63,1	2,0	56,85	57,1	2,65
Верлит	40,5	4,2	44,8	10,5	56,52	58,0	2,63
Гарцбургит	31,5	1,3	54,0	13,2	53,93	56,0	2,59
Перидотит амфиболовый	33,8	3,8	49,3	13,1	54,74	56,7	2,60
Перидотит слюдяной	35,9	7,4	43,5	12,8	55,77	57,3	2,61
Диаллагит	46,7	5,2	43,6	4,4	58,93	60,4	2,65
Горнблендит	44,0	8,7	39,0	8,2	58,03	59,0	2,65
Пикрит	37,7	6,8	41,4	14,1	55,62	57,7	2,63
Среднее	37,2	4,6	48,6	9,5	56,1	57,4	2,62
±Δ	4,4	2,2	6,9	3,4	1,2	1,1	0,02
±Δ _{отн}	12	48	14	36	2,1	1,9	0,8

отрицательности Э_{ср. а}. Она оказалась довольно стабильной и равной в среднем $2,62 \pm 0,02$. Средняя атомная электроотрицательность основных минералов пород, судя по их нормативному составу, изменяется в пределах 2,61—2,76 для оливинов, 2,71—2,81 для пироксенов. Следовательно, некоторые элементы, прежде всего К и Na, снижают среднюю атомную электроотрицательность минералов и всей породы в целом.

Более стабильны по своему составу перидотиты различных типов [19]. Среднее содержание кислорода в них составляет $57,5 \pm 0,7\%$ (табл. 40). В перидотитах Украинского кристаллического щита установлено содержание 59,4%, а в пироксенитах — 59,9% кислорода (без учета содержания воды). Установить какую-либо зависимость минерального состава этих пород от их химического состава не удалось. По данным [26], ультрабазиты содержат больше воды (от 4,1 до 16,5%) и отличаются заниженным содержанием кислорода ($56 \pm 1,3\%$), что, очевидно, объясняется их вторичными изменениями в зоне выветривания.

По химическому составу пироксениты и эклогиты отличаются более высоким содержанием кислорода, что приближает эти породы к группе габбро-базальтов (табл. 41). Соответственно в них повышено содержание SiO₂ и снижено содержание MgO. Как известно, эклогиты, отнесенные по химическому составу к пироксенитам, характеризуются наличием моноклинного пироксена и розового граната. Эклогиты рассматриваются одними исследователями как изверженные горные породы, а другими — как метаморфические.

По содержанию кислорода ультраосновные породы близки к доменным шлакам и шлакам сталеплавильного производства. Фор-

Химический состав перидотитов различных типов

Компоненты	Содержание,							Среднее
	1	2	3	4	5	6	7	
SiO ₂	36,87	43,54	43,04	34,93	41,14	37,69	37,32	39,2±3
TiO ₂	0,01	0,05	0,21	0,06	0,10	—	0,20	0,1
Al ₂ O ₃	1,04	2,21	1,76	0,65	4,76	2,39	2,36	2,2±0,9
Fe ₂ O ₃	0,73	0,44	0,30	0,37	0,53	1,24	0,16	0,5±0,4
FeO	2,93	2,45	0,38	4,10	3,90	3,24	5,31	3,2±1,1
MnO	0,01	—	0,08	0,07	—	0,11	0,10	0,05
MgO	51,89	41,22	38,46	51,73	41,43	50,75	51,03	46,6±5,3
CaO	1,67	3,61	7,66	1,23	7,53	2,99	2,90	3,9±1,8
Na ₂ O	0,19	0,31	0,90	0,24	0,31	0,13	0,27	0,34
K ₂ O	0,08	0,09	0,03	0,07	0,18	0,02	0,06	0,08
H ₂ O	4,42	6,09	7,18	6,54	—	1,44	0,29	3,7±2
MeO ₂	38,88	43,59	43,25	34,99	41,24	43,80	36,52	40,5±2,9
Me ₂ O ₃	1,77	2,65	2,06	1,03	5,29	5,16	2,52	2,9±1,3
MeO	56,50	47,28	46,58	57,13	52,86	47,56	59,34	52,5±4,4
Me ₂ O	4,69	6,49	8,11	6,85	0,49	1,59	0,62	4,1±2,8
O	57,22	57,70	57,22	55,96	—	59,07	—	57,5±0,7
O (без H ₂ O)	58,57	59,57	59,43	57,93	58,94	59,54	58,0	58,9±0,6

Примечание. 1 — гранатые перидотиты (среднее по 97 анализам), 2—4 — гранатые перидотиты, 5, 6 — гранато-шпинелевые перидотиты, 7 — шпинелевые перидотиты.

мально эти изверженные горные породы можно отнести к двум гомологическим рядам с общими формулами $Me_{2n}O_{3n-1}$ и Me_nO_{n+1} . Однако вывод о дискретности состава ультраосновных пород по соотношению в них анионов и катионов весьма затруднен в связи с неточностью определения в них воды, что вызвано прежде всего различной степенью изменчивости пород. Анализ состава ультраосновных пород с учетом и без учета в них воды, бесспорно, свидетельствует о более низком содержании в них кислорода в сравнении с базальтовой магмой, т. е. о более восстановительных условиях образования этих пород. О восстановительных условиях формирования ультраосновных пород свидетельствует наличие в них сульфидов (среднее массовое содержание серы около 0,25 %), а также углерода (иногда в виде алмаза).

Следует остановиться на составе пикрита — жильной ультраосновной породы. Пикриты сложены преимущественно пироксеном и оливином, в подчиненном количестве находится плагиоклаз. Для пикрита характерна равномернoзернистая структура, иногда порфировидная. Степень идиоморфизма минералов близка. Отмечается также пойкилитовая структура пикритов. В составе пикрита (см. табл. 39) содержится 55,62 % кислорода, что близко формуле Me_4O_5 (55,55 % O). Характеристики химического и минерального составов дают основание отнести пикриты к эвтектическим образованиям.

Химический состав пироксенитов и эклогитов

Компоненты	Содержание, %						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	42,63	41,95	47,62	47,29	44,18	40,90	44,1
TiO ₂	0,08	—	0,25	0,14	0,27	0,38	0,2
Al ₂ O ₃	3,63	7,13	4,12	10,41	3,38	8,34	6,2
Fe ₂ O ₃	0,80	0,78	0,54	0,33	1,13	0,05	0,6
FeO	2,61	2,20	5,29	4,09	2,24	8,83	4,2
MnO	—	—	0,08	—	0,10	0,15	—
MgO	39,79	32,19	37,39	25,72	37,75	26,25	33,2
CaO	9,91	7,20	3,87	11,08	5,57	8,71	7,7
Na ₂ O	0,39	0,51	0,78	0,76	0,74	0,92	0,7
K ₂ O	0,15	0,20	0,05	0,20	0,11	0,03	0,1
H ₂ O	—	7,84	—	—	4,54	5,43	—
MeO ₂	42,71	41,95	47,87	47,43	44,45	41,28	44,3
Me ₂ O ₃	4,43	7,91	4,66	10,71	4,51	8,39	6,8
MeO	52,31	41,59	46,63	40,89	45,66	43,94	45,2
Me ₂ O	0,54	8,55	0,83	0,96	5,39	6,38	3,8
O	—	57,53	—	—	58,27	57,94	57,9
O (без H ₂ O)	59,08	59,96	59,85	60,19	59,64	59,51	59,7

Примечание. 1—3 — гранатые пироксениты, 4—6 — эклогиты.

Вопрос о принадлежности других разновидностей ультраосновных пород, прежде всего интрузивных, к эвтектическим соединениям остается открытым. В системе диопсид — форстерит образуется эвтектика, состав которой близок к формуле $5(\text{CaO} \cdot \text{MgO} \times \times 2\text{SiO}_2) \cdot (2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$ и содержанию (%): 47,8 SiO₂, 21,7 CaO и 30,4 MgO, что приближается к составу ультрабазитов. Указанному составу эвтектики отвечает содержание 59,65 % кислорода. Можно предполагать, что наличие в породах воды и других компонентов изменит состав образующейся эвтектики, снизит содержание кислорода. Следует указать, что электроотрицательности диопсида (2,675) и форстерита (2,61) близки, что отвечает условиям образования эвтектик.

Однако в ультраосновных породах содержание основных порообразующих минералов — пироксена и оливина изменяется в широких пределах, вплоть до образования почти мономинеральных пород — пироксенитов и оливинитов. Такие особенности минерального состава не отвечают общепринятым представлениям об эвтектиках. Во многих случаях также отсутствуют структурные признаки эвтектической природы ультраосновных пород. Однако наименьшими для систем температурами плавления характеризуются не только эвтектики, но и некоторые твердые растворы, образующие соединения с широко развитым изоморфизмом, причем с увеличением числа изоморфных примесей температура плавления таких

соединений снижается. На диаграммах состояния таких систем имеются характеристические точки, которые отвечают постоянству соотношения компонентов и минимальной температуре плавления. В таких точках две петли ликвидус — солидус пересекаются аналогично тому, что имеет место в азеотропных растворах. Примером таких систем может служить система Fe_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 , в которой имеется состав с соотношением компонентов 4 : 1 и с наименьшей температурой плавления 1125 °С. В системе $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ соотношению компонентов 11 : 4 отвечает точка с наименьшей температурой плавления 1380 °С. Такие точки на диаграммах состояния систем подобны эвтектическим и могут быть названы квазиэвтектическими. Они отличаются от эвтектик значительно большей устойчивостью и сохраняют гомогенность состава ниже температуры кристаллизации.

Вполне вероятно, что пироксениты и оливиниты представляют собой такие квазиэвтектические образования. Породы эти представлены практически одним минералом с широко развитым изоморфизмом. Очевидно, в тех случаях, когда соотношение анионов и катионов в породах отвечает составу пироксена (Me_2O_3) или оливина (Me_3O_4) и соотношение окислов обеспечивает широко развитый изоморфизм различных уровней, образуются мономинеральные породы — пироксениты или оливиниты. Такие породы могут образоваться как на стадии глубокого метаморфизма, так и в результате кристаллизации магматического расплава.

В вопросе о генезисе ультраосновных пород нет единого мнения. Так, в частности, эклогиты часть геологов относит к метаморфическим породам. В то же время по своему химическому составу эклогиты не отличаются от пироксенитов (см. табл. 41). В пользу метаморфического происхождения ультраосновных пород свидетельствует также отсутствие среди них эффузивных образований. Тем не менее в настоящее время большая часть геологов признает магматическое происхождение ультраосновных пород. В вопросе о природе магматических расплавов также нет единого мнения. Существует представление (Н. Боуэн, П. Ниггли, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг и др.), что ультраосновные породы являются продуктами дифференциации базальтовой магмы. Другие геологи пришли к выводу о существовании особой ультраосновной магмы. Так, П. Н. Кропоткин считает, что ультраосновная магма возникла за счет единого ультраосновного субстрата, составляющего основу мантии Земли.

При оценке изложенных взглядов на генезис ультраосновных пород необходимо учитывать, что близкие по химическому и минеральному составу горные породы (как и минералы) могут быть образованы в результате различных геологических и геохимических процессов. Не исключено, что ультраосновные породы различных регионов различаются по своему генезису и лишь отсутствие достаточно убедительных свидетельств их происхождения затрудняет разделение и классификацию. Между процессами глубокого метаморфизма и магматическими процессами существуют по-

степенные переходы, поэтому установить границу, где метаморфизм переходит в магматизм, не всегда просто. Необходимо отметить, что в условиях высоких температур и большого всестороннего давления горные породы находятся в вязкотекучем состоянии и обладают высокой подвижностью ниже температур их плавления. Вполне возможно, что единственным надежным признаком магматического происхождения пород является наличие в них характеристик квазиэвтектического и эвтектического соединения — структурных, минералогических и стехиометрических.

ГРУППА ГРАНИТА—ГРАНОДИОРИТА

Горные породы этой группы широко распространены, как и породы группы габбро-базальтов, однако в отличие от последних здесь преобладают глубинные, интрузивные породы, а эффузивные встречается значительно реже. Среди этих пород А. Н. Заварицкий выделяет две подгруппы: 1) граниты и гранодиориты; 2) плагиограниты и кварцевые диориты. Граниты состоят преимущественно из кварца и в основном щелочного полевого шпата. Гранодиориты отличаются преобладанием известково-натрового полевого шпата. К плагиогранитам отнесены породы, лишённые ортоклаза. Кварцевые диориты отличаются меньшим количеством кварца, плагиоклаз их более основного характера, в них больше цветных минералов.

Цветными минералами гранитов являются: биотит, реже мусковит, роговая обманка, иногда пироксены. К аксессуарным минералам относятся: магнетит, апатит, циркон, ильменит, гематит. В нормальных или известково-щелочных гранитах полевые шпаты представлены ортоклазом, микроклином, реже анортоклазом; часто встречаются пертитовые сростания (ортоклаз-микрпертит и микроклин-микрпертит). В зависимости от содержания цветных минералов различают следующие разновидности нормальных гранитов: аляскиты (без темноцветных минералов), двуслюдяные граниты, биотитовые, роговообманковые и пироксеновые.

Характерной особенностью гранитов является закономерное сростание различных полевых шпатов — плагиоклаза и ортоклаза или микроклина, называемые пертитами или микрпертитами. Обычно такие структуры обусловлены включениями альбита или кислого плагиоклаза по плоскостям спайности калиевого полевого шпата. А. Н. Заварицкий описывает три типа пертитов: 1) микрпертиты, образовавшиеся при раздельной и одновременной кристаллизации калиевого и натриевого полевого шпата. Их относят к эвтектикам, содержащим около 60 % альбита и 40 % ортоклаза. Линзовидные альбитовые вроски равномерно располагаются в калиевом полевоом шпате; 2) пертиты распада в твердом состоянии. Известно, что К-Na-е полевые шпаты при высоких температурах обладают неограниченной взаимной растворимостью, а при снижении температуры распадаются; 3) вторичные пертиты замещения.

Так как кали-натриевые полевые шпаты обладают взаимной растворимостью в твердом состоянии, образование здесь эвтектики представляется мало вероятным. Об отсутствии эвтектики в системе альбит—ортоклаз свидетельствует и диаграмма состояния. Скорее, речь может идти о наличии упорядоченности в этой системе при отношении минералов 3/2, что отвечает составу $3\text{Na}_2\text{O} \times \text{X}2\text{K}_2\text{O} \cdot 5(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2)$. Распад этого соединения аналогично распаду эвтектоидных образований приведет к образованию пертитной структуры.

Таким образом, между двумя описанными видами пертитной структуры нет различия в генезисе; оба вида образовались в результате распада в твердом состоянии и представляют собой продукты этого распада. Разница лишь в соотношениях компонентов и, возможно, в температурном интервале распада.

Не следует забывать, что твердые растворы также являются химическими соединениями переменного состава (бертолидами) и распад твердых растворов представляет собой распад химических соединений на составляющие их компоненты. Частным случаем твердых растворов являются эвтектоиды, которые отличаются постоянством расположения эвтектоидной точки, целочисленным соотношением компонентов в этой точке и полным распадом на компоненты при охлаждении.

Химический состав гранитов отличается устойчивым содержанием отдельных элементов. Так, по данным работы [26], содержание основных элементов в гранитах различных типов составляет (%): Si $24,4 \pm 0,5$, Al $5,6 \pm 0,4$, Na $2,2 \pm 0,2$, K $2 \pm 0,2$ (табл. 42). Стабильной является и концентрация в гранитах кислорода; она

Таблица 42

Химический состав гранитоидов СССР

Элементы	Содержание, %							Среднее
	1	2	3	4	5	6	7	
Si	24,40	23,87	25,11	25,24	25,20	23,19	23,91	$24,4 \pm 0,6$
Ti	0,06	0,08	0,10	0,03	0,03	0,18	0,12	0,09
Al	5,75	5,90	4,97	5,52	5,51	5,73	5,98	$5,6 \pm 0,4$
Fe ³⁺	0,20	0,35	0,47	0,19	0,19	0,40	0,47	$0,3 \pm 0,1$
Fe ²⁺	0,40	0,56	0,43	0,18	0,20	1,01	0,53	$0,5 \pm 0,2$
Mn	—	0,01	—	—	—	—	—	—
Mg	0,20	0,39	0,21	0,20	0,20	0,19	0,56	$0,3 \pm 0,1$
Ca	0,60	0,70	0,27	0,45	0,43	0,91	1,01	$0,6 \pm 0,2$
Na	2,05	2,29	2,56	2,26	2,36	2,23	1,90	$2,2 \pm 0,2$
K	1,84	1,95	2,23	1,84	1,76	2,31	1,87	$2,0 \pm 0,2$
P	0,04	0,02	0,02	0,03	0,01	0,05	0,06	0,03
H	1,64	1,82	1,03	1,41	1,41	1,85	1,23	$1,5 \pm 0,3$
O	62,82	62,06	62,60	62,65	62,70	61,95	62,36	$62,5 \pm 0,3$

Примечание. 1 — гранит слюдяной, 2 — гранит роговообманковый, 3 — гранит эгиринно-арфведсонитовый, 4 — гранит лейкократовый, 5 — аляскит, 6 — рапакиви, 7 — чарнокит.

Средний химический состав гранитоидов различных типов

Компоненты	Содержание, %				Компоненты	Содержание, %			
	1	2	3	4		1	2	3	4
SiO ₂	79,56	79,69	77,57	77,67	K ₂ O	3,52	3,22	2,93	3,76
TiO ₂	0,16	0,13	0,33	0,30	H ₂ O	1,69	2,36	1,42	1,90
Al ₂ O ₃	8,72	7,92	7,24	8,80	P ₂ O ₅	0,06	0,03	0,03	0,08
Fe ₂ O ₃	0,31	0,52	1,76	0,35	MeO ₂	79,79	79,82	77,92	77,97
FeO	1,02	0,91	2,00	1,50	Me ₂ O ₃	9,03	8,47	9,00	9,15
MnO	0,05	0,04	0,10	0,05	MeO	2,31	1,82	3,49	3,92
MgO	0,41	0,17	0,41	0,84	Me ₂ O	8,87	9,86	9,56	8,88
CaO	0,83	0,70	0,98	1,53	O	62,69	62,45	62,31	62,46
Na ₂ O	3,66	4,28	5,21	3,22					

Примечание. 1 — щелочной гранит, 2 — щелочной риолит, 3 — субщелочной гранит, 4 — известково-щелочной гранит.

составляет $62,5 \pm 0,3$ %. Характерно, что содержание SiO₂ в этих гранитах изменяется в пределах от 69,6 до 75,6 %, т. е. 4 % по кислороду. Суммарное же содержание кислорода в этих гранитах изменяется в пределах от 62,0 до 62,8 %, т. е. изменяется всего на 0,8 %. В этом отчетливо проявляется эффект стабилизации состава гранитов по содержанию в них кислорода путем соответствующего сочетания различных катионов.

Аналогичные закономерности состава обнаруживают граниты различных стран, состав которых приведен в работе [21]. Содержание кислорода в этих гранитах в среднем составляет 62,5 %, что точно отвечает формуле Me₃O₅ (табл. 43). Здесь также выделяются различия с недостатком и избытком кислорода относительно эвтектического, отвечающего формуле Me₃O₅, что дает основание по этому показателю разделить все граниты на три типа: 1) эвтектические (62,5 % O); 2) доэвтектические (<62,5 % O); 3) заэвтектические (>62,5 % O). Соответственно этому показателю, а также соотношению в гранитах щелочей, окислов групп MeO и Me₂O образуются различные минеральные разновидности гранитов.

Соотношение ионов Fe²⁺/Fe³⁺ во всех рассмотренных гранитах изменяется в пределах 0,55—2,15 и в среднем составляет 1,3, что значительно ниже, чем в основных породах, где отношение Fe²⁺/Fe³⁺ близко к двум, и характеризует более окислительные условия образования гранитных расплавов в сравнении с базальтовой магмой. Однако для различных гранитов отношение Fe²⁺/Fe³⁺ изменяется вне зависимости от содержания в них кислорода и степени эвтектичности.

Особенно устойчивым составом характеризуются граниты одного региона. Так, граниты Восточного Саяна, описанные в работе [21], содержат (%): SiO₂ $75,8 \pm 0,02$, Me₂O₃ $13,8 \pm 0,2$, окислов

группы Me_2O $7,5 \pm 0,3$; содержание кислорода в них составляет $62,6 \pm 0,1$ %. Анализы охватывают самые разнообразные по минеральному составу граниты (лейкократовые, порфириовидные, гнейсовидные и др.), однако соотношение анионов и катионов в них сохраняется стабильным и близким формуле Me_3O_5 , которую и можно считать формулой гранитов.

Для гранитов характерна равномернозернистая, гипидноморфная структура, значительно реже встречается порфириовидная; в последнем случае порфириовидными выделениями являются полевые шпаты. Относительный идиоморфизм кварца и полевых шпатов может варьировать. В гранитах с нормальной структурой, т. е. наиболее распространенных, кварц ксеноморфен по отношению к полевому шпату. Встречаются граниты с пегматитовой структурой, характеризующейся одновременным образованием и тесным срастанием кварца и полевых шпатов. Иногда кварц в гранитах более идиоморфен, чем полевые шпаты.

Наибольшей степенью идиоморфизма отличаются акцессорные минералы — апатит, циркон, магнетит. На основании различной степени идиоморфизма минералов установлен приблизительно следующий порядок их выделения в гранитах: акцессорные, цветные, плагиоклазы, ортоклаз и кварц [15]. Однако степень идиоморфизма не является достаточно надежным критерием определения порядка выделения минералов при образовании гранитов. Очевидно, необходимо рассматривать порядок выделения минералов в пределах одной генерации минералов. Порядок кристаллизации будет зависеть прежде всего от характера и степени отклонения состава магматического расплава от эвтектического. В доэвтектических гранитах, отличающихся недостатком кислорода, в первую очередь будут выделяться минералы, отличающиеся заниженным содержанием кислорода, тем самым приближая расплав к эвтектическому. К ним относятся: циркон (50 % O), апатит (60 % O), магнетит (57,14 % O), а также полевые шпаты (61,5 % O). При избытке кислорода в расплаве из него будут в первую очередь выделяться кристаллы кварца, снижая тем самым концентрацию кислорода до эвтектической.

Гипабиссальные и жильные породы гранитовой группы представлены гранитовыми порфирами, аплитами и пегматитами. Гранитовые порфиры отличаются от гранитов только структурой; в микрогранитовой массе чаще встречаются порфириовые выделения полевых шпатов и кварца. Основная масса этих пород характеризуется микропегматитовой структурой — тесным взаимным срастанием кварца и полевого шпата, что характерно для структур распада эвтектоидов и эвтектик.

Для гранитовых порфиров характерна также микропойкилитовая структура основной минеральной массы. Как известно, пойкилитовая структура характеризуется наличием в сравнительно крупных кристаллах одного минерала мелких зерен другого минерала без каких-либо закономерностей в их распределении. В гранитовых порфирах микропойкилитовая структура обусловлена на-

личием мелких включений кварца в кристаллах полевых шпатов или, наоборот, полевых шпатов в кварце.

Пойкилитовая структура встречается и в рудах, например в форме выделений цинкениита в сфалерите, ильменита в титаномагнетите. В последнем случае структура обусловлена распадом твердого раствора ильменита в магнетите. Продуктом такого распада могут быть и ориентированные выделения ильменита в магнетите; их природа сомнений не вызывает. Однако кварц и полевые шпаты не образуют твердых растворов, поэтому для гранитовых порфиров механизм образования микропойкилитовой структуры путем распада твердых растворов не подходит. В то же время сходство рассмотренных структур свидетельствует в пользу вывода об образовании микропойкилитовой структуры в результате кристаллизации либо кварца, либо полевого шпата из твердой фазы.

Примером одной из разновидностей гранитовых порфиров может служить грорудит. Основная масса полнокристаллическая с микропойкилитовой структурой. В порфировых выделениях встречаются полевые шпаты, реже эгирин и роговая обманка. Средний состав грорудита [15] характеризуется высоким содержанием SiO_2 (78 %) и Al_2O_3 (7,45 %), сумма окислов группы Me_2O достигает 9,6 % (табл. 44). Грорудит содержит 62,36 % кислорода, что на 0,14 % ниже эвтектического состава, отвечающего формуле Me_3O_5 (62,5 %). Некоторая недостача кислорода и соответственно SiO_2 в грорудите вызвала образование порфировых выделений цветных минералов и полевых шпатов — избыточных относительно эвтектики. Состав грорудита можно считать околоэвтектическим.

Аплитами называют мелкозернистые граниты, состоящие исключительно из светлоокрашенных минералов — кварца и щелочных полевых шпатов (реже плагиоклазов). В качестве цветных минералов в очень незначительном количестве встречаются слюды, магнетит, иногда пироксены, амфиболы, роговая обманка. Структура этих пород явно выраженная панидиоморфнозернистая (ап-

Таблица 44

Химический состав гранитоидных жильных пород

Компоненты	Содержание, %			Компоненты	Содержание, %		
	Грорудит	Аплит	Пэзанит		Грорудит	Аплит	Пэзанит
SiO_2	77,96	79,69	78,81	Na_2O	5,79	3,65	4,90
TiO_2	0,40	0,24	0,16	K_2O	2,86	3,26	3,23
Al_2O_3	7,45	8,22	7,82	H_2O	0,92	2,52	2,08
Fe_2O_3	1,89	0,23	0,72	MeO_2	78,36	79,93	78,97
FeO	1,73	0,36	1,49	Me_2O_3	9,34	8,45	8,54
MnO	0,36	0,06	0,07	MeO	2,73	2,17	2,26
MgO	0,18	0,47	0,22	Me_2O	9,57	9,43	10,21
CaO	0,46	1,28	0,48	O	62,36	62,54	62,28

литовая). Зерна кварца и полевого шпата изометрические, равной степени идиоморфизма. Считается, что по своему химическому и минеральному составу аплиты отвечают пегматитам. Обычно аплиты образуют небольшие по мощности жилы, генетически связанные с глубинными породами, иногда выходят за пределы массивов, заполняя трещины во вмещающих породах. Для расчета стехиометрии был взят анализ аплита, приведенный А. Н. Заварицким [15]. Содержание кислорода в этой породе составляет 62,54 % (см. табл. 44), что точно отвечает формуле Me_3O_5 .

К числу жильных пород относится и пэзанит, отличающийся от аплита наличием фенокристаллов полевого шпата, включениями рибекита. По химическому составу пэзанит близок грорудиту (см. табл. 44); содержание кислорода в нем 62,3 % — на 0,2 % ниже, чем в эвтектике состава Me_3O_5 . Очевидно, недостатком кислорода и объясняется выделение фенокристаллов полевых шпатов и рибекита, отличающихся заниженным содержанием кислорода (61,5 и 58,5 % соответственно).

Пегматиты, так же как и аплиты, могут быть отнесены к жильным породам гранитовой магмы, хотя вопрос о их генезисе не решается однозначно. Пегматиты содержат те же основные породообразующие элементы и минералы, что и аплиты, но отличаются по структуре и частыми включениями минералов (мусковит, турмалин, лепидолит, топаз и др.), содержащих летучие компоненты (бор, фтор, воду и др.). В отличие от мелкозернистой структуры аплитов в пегматитах размеры кристаллов огромны, иногда достигают нескольких метров, а их масса — нескольких тонн. Для части пегматитов характерны своеобразные сростания микроклина с кварцем, носящие название письменного гранита. Ихтиоглипты кварца ориентированы по определенным кристаллографическим направлениям микроклина, образуя закономерные сростания.

По составу полевого шпата пегматиты делятся на калиевые, натровые и известково-натровые. Калиевый полевой шпат представлен обычно микроклином, реже ортоклазом. Характерным образованием являются микроклин-пертиты, в которых в качестве продукта распада находятся выделения альбита, реже примесь плагиоклаза. В качестве цветных минералов в пегматитах обычно присутствуют мусковит и биотит.

Крупнозернистая структура, зональность тел пегматитов затрудняют их химический анализ. Детальное изучение одного из крупных массивов литиевых пегматитов Нью-Мексико дало следующий состав, выраженный в массовых долях (%): SiO_2 74,5, Al_2O_3 14,8, CaO 0,2, Na_2O 3,3, K_2O 5,4, Li_2O 0,7 и F 0,9. С учетом в составе пегматита 2,0 % воды его молекулярный состав будет (%): SiO_2 79,81, Al_2O_3 9,34, CaO 0,24, Na_2O 3,42, K_2O 3,68, Li_2O 1,5, H_2O 2,0. Этот состав содержит 62,4 % кислорода и фтора и имеет формулу $Me_3(O, F)_5$.

Эффузивные разновидности гранитов представлены несколькими породами неовулканического и палеовулканического происхождения. Общим для всех этих пород является наличие основной

афанитовой, скрытокристаллической или стекловидной массы минералов, состоящей преимущественно из щелочного полевого шпата и кварца. Такая масса целиком слагает эффузивные породы или содержит фенокристаллы полевых шпатов, кварца, а также цветных минералов — биотита, роговой обманки, щелочных пироксенов и амфиболов.

Риолитами называют неовулканические эффузивы, отвечающие по своему химическому и минеральному составу нормальным гранитам. Риолитовые порфиры относятся к палеовулканическим эффузивам. Различают кварцевые порфиры, в которых фенокристаллы представлены кварцем. От них отличаются по отсутствию известково-натрового плагиоклаза кварцевые кератофиры. В качестве фенокристаллов в последних встречаются полевые шпаты, реже кварц, а также цветные минералы.

Структура основной минеральной массы в эффузивах отличается разнообразием, обусловленным прежде всего различной степенью раскристаллизации. Различают микрогранитовую, микропойкилитовую, сферолитовую, микрофельзитовую, стекловатую и другие структуры. Как известно, пойкилитовая структура характеризуется наличием включений зерен одного минерала в основной массе другого минерала, причем эти включения не имеют заметной ориентировки. В риолитах зерна кварца содержат многочисленные микролиты полевого шпата, ориентированные без видимой закономерности.

Генезис пойкилитовой и, в частности, микропойкилитовой структуры риолитов не ясен. В случае ориентированных включений одного минерала в зернах другого образующаяся структура однозначно трактуется как результат распада твердых растворов. При отсутствии заметной ориентировки включений их не рассматривают как продукт распада твердых растворов, хотя между двумя типами структур возможны и переходные разности. А. Н. Заварицкий [15] считает пойкилитовую структуру результатом перекристаллизации породы и собирательной кристаллизации, превращающей отдельные мелкие зерна, ранее расположенные между хадакристаллами, в один крупный ойкокристалл, в котором хадакристаллы оказываются включенными. Описанный механизм подтверждает образование пойкилитовой структуры путем перекристаллизации в твердой фазе.

Для некоторых риолитов характерно сферолитовое строение. Сферолиты сложены сростками полевых шпатов и кварца. В некоторых сферолитах встречаются мелкие микролиты альбита, подобные включениям микропойкилитовой структуры. Отдельные сферолиты встречаются также в вулканическом стекле—обсидиане.

Для анализа химического состава эффузивов были взяты данные Р. А. Дэли. Рассмотренные эффузивные породы одинаковы по химическому составу, но несколько различаются по содержанию кремнезема и кислорода (табл. 45). Риолитовые порфиры по содержанию кислорода близки к эвтектическому составу, отвечающему формуле Me_3O_5 (62,5 % O). При этом кварцевый кератофир

Химический состав кислых эффузивных изверженных пород

Компоненты	Содержание, %			
	Риолит	Кварцевый порфир	Комендит	Кварцевый кератофир
SiO ₂	76,45	76,92	78,31	79,57
TiO ₂	0,26	0,26	0,23	0,13
Al ₂ O ₃	8,34	8,87	7,18	8,14
Fe ₂ O ₃	0,57	0,64	1,19	0,45
FeO	0,77	0,90	0,96	0,58
MnO	0,07	0,08	0,03	0,26
MgO	0,59	0,82	0,26	0,55
CaO	1,34	1,57	0,32	0,94
Na ₂ O	3,44	2,94	4,80	6,01
K ₂ O	2,98	3,09	3,08	0,85
H ₂ O	5,15	3,87	3,63	2,43
P ₂ O ₅	0,03	0,04	0,02	0,08
MeO ₂	76,71	77,18	78,54	79,70
Me ₂ O ₃	8,91	9,51	8,37	8,59
MeO	2,77	3,37	1,57	2,33
Me ₂ O	11,57	9,90	11,51	9,29
O	61,76	62,37	61,97	62,56

отличается некоторым избытком кислорода относительно эвтектического состава, а кварцевый порфир — некоторым недостатком. Очевидно, эта характеристика состава и определяет состав фенокристаллов: при избытке кислорода в виде фенокристаллов выделяется кварц, а при его недостатке — полевые шпаты и цветные минералы. Две другие эффузивные породы — риолиты и комендиты отличаются несколько заниженным содержанием кислорода. Их состав тяготеет к формуле Me_8O_{13} (61,9 % O). Однако заниженное содержание кислорода можно объяснить отклонением состава от эвтектического, отвечающего формуле Me_3O_5 , которое сопровождается образованием многочисленных фенокристаллов минералов, содержащих мало кислорода — полевых шпатов и цветных минералов.

Анализ состава жильных и эффузивных пород гранитовой группы, а также их структурных особенностей свидетельствует о тяготении состава этих пород к эвтектическому, отвечающему формуле Me_3O_5 . Образование фенокристаллов в породах можно объяснить отклонениями состава пород от эвтектического; недостаток кислорода относительно его содержания в эвтектике компенсировался выпадением кристаллов тех минералов, которые содержат меньше кислорода, а избыток кислорода — выпадением кварца.

Однако в рассмотренной интерпретации состава необходимо разграничить понятие об эвтектическом составе применительно к горной породе и к породившей ее магме. Состав горной породы-эвтектики будет отличаться от состава эвтектического магматиче-

ского расплава. Магматический расплав формируется в условиях высокого давления, и состав образующейся эвтектики отличается от состава эвтектики, образующейся в рассматриваемой окисной системе при обычном атмосферном давлении. Поэтому магматический расплав эвтектического состава при выходе на поверхность (или при внедрении в более высокие горизонты земной коры) теряет свою эвтектичность; он превращается в анхивтектический, содержащий избыток того или иного компонента. Вследствие этого отклонение состава горной породы от эвтектического (выраженное в наличии фенокристаллов избыточного компонента) не означает, что состав магматического расплава также отклонялся от эвтектического.

Изменение эвтектичности магматического расплава в процессе его превращения в горную породу может быть обусловлено не только изменением давления, но и связанным с ним удалением части легколетучих компонентов, прежде всего H_2O . Совокупность обоих факторов, а также закономерностей кинетики усложняет процесс формирования горных пород и порождает все разнообразие их минерального состава и структур.

Есть основания предполагать, что состав гранитной магмы, давшей начало образованию гипабиссальных, жильных и эффузивных пород (т. е. пород явно магматического происхождения), был, как правило, эвтектическим, т. е. наиболее легкоплавким, и лишь последующие изменения условий существования расплава привели к видимому нарушению его эвтектичности.

Об эвтектическом (или близком к нему) составе гранитов свидетельствуют их структура и стехиометрия, характеризующаяся устойчивым соотношением анионов и катионов и отвечающим формуле Me_3O_5 . Отклонения состава гранитов различных минеральных типов, эффузивов и жильных разновидностей, образовавшихся в самых различных местах планеты в различные эпохи, не превышают нескольких атомов на тысячу, что свидетельствует об удивительной стабильности состава гранитной эвтектики.

В вопросе о генезисе гранитов сосуществуют различные точки зрения, отражающие реально существующие в природе различные способы образования этих пород. Наличие в природе пород различной стадии метаморфизма — от осадочных до гнейсов, гранитогнейсов и гранитов — отражает механизм образования гранитов посредством глубинного метаморфизма осадочных пород. Глубинный метаморфизм сопровождается активным метасоматозом, результатом которого является образование гранитов.

Предполагается также возможность образования гранитных интрузий из очагов особой гранитовой магмы, а также образования кислых пород при дифференциации базальтовой магмы. Если генезис различных гранитных массивов интрузивного типа может являться спорным — являются ли они магматическими или метаморфическими породами, — то в отношении жильных и эффузивных пород такие сомнения не возникают. Приведенные выше факты свидетельствуют об эвтектической природе гранитных эффузи-

вов, аплитов и порфиров. Однако гранитные интрузивные породы по своей стехиометрии не отличаются от своих эффузивных и гипабиссальных аналогов. Следовательно, эвтектический состав характерен для всех пород группы гранитов. Все они могут быть описаны одной формулой Me_3O_5 .

Эта формула отражает целочисленное соотношение анионов и катионов в эвтектике. Экспериментально установлено, что эвтектики в системе кварц—альбит и кварц—ортоклаз близки к 50 % кварца. Это позволяет состав эвтектики изобразить в виде $SiO_2 \times Me_5O_8$, где Me_5O_8 — общая формула полевых шпатов. Молекулярное соотношение кварца и полевых шпатов в эвтектике, равное 1 : 1, точно отвечает ее общей формуле: $2Me_3O_5 = SiO_2 + Me_5O_8$.

В развернутом виде состав этой эвтектики отвечает следующей формуле (с учетом нормативного состава K-Na полевых шпатов): $SiO_2[(K, Na)AlSi_3O_8]$, а с учетом анортитовой молекулы: $SiO_2 \times [(1-x)(K, Na)AlSi_3O_8 \cdot x(CaAl_2Si_2O_8)]$.

Реальный состав эвтектики гранитов должен включать другие окислы, входящие в их состав, и прежде всего H_2O , входящую в состав изовалентной группы окислов Me_2O , а также слюды.

Таким образом, гранитовая магма вблизи эвтектической температуры представляет собой расплав состава Me_3O_5 . Ниже эвтектической температуры этот расплав кристаллизуется с образованием однофазного твердого соединения состава Me_3O_5 . Образовавшееся соединение неустойчиво и при дальнейшем охлаждении распадается на основные компоненты — полевые шпаты и кварц: $Me_2O_5 = Me_5O_8 + SiO_2$. Дальнейшее охлаждение сопровождается снижением растворимости компонентов в полевых шпатах, и они распадаются с выделением анортита и альбита и образованием характерных пертитов и микропертитов.

Описанный в общих чертах механизм образования гранитов отражает отмеченные выше (см. гл. II) особенности кристаллизации эвтектик и хорошо объясняет особенности состава и структуры различных пород группы гранитов. Не впадая в противоречия с основными законами физикохимии, невозможно объяснить одновременную при постоянной температуре кристаллизацию кварца и полевого шпата, а тем более более позднюю кристаллизацию кварца, наблюдаемую в пегматитах. Кварц резко отличается от полевых шпатов по температуре плавления, энергии решетки, содержанию кислорода, электроотрицательности.

В том случае, когда кварц образуется при распаде эвтектического соединения Me_3O_5 , его одновременная кристаллизация с полевыми шпатами легко объяснима механизмом распада химических соединений, в том числе твердых растворов. Объяснимы и наблюдаемые ориентированные сростания кварца с полевыми шпатами. Зерна с микропойкилитовой структурой выделений полевых шпатов или кварца в эффузивных гранитовых породах являются зернами кристаллизации эвтектического соединения (такие зерна металлографы называют эвтектическими колониями). Результа-

том кристаллизации эвтектического соединения являются также сферолиты, часто образующиеся в эффузивах гранитовой магмы. В результате охлаждения и распада эвтектики сферолиты превращаются в агрегаты сросшихся кристаллов кварца и полевого шпата различной структуры. Очевидно, степень идиоморфизма кварца в гранитах, в частности в пегматитах, будет зависеть от температуры распада эвтектики. Если температура распада эвтектического соединения близка к эвтектической, степень идиоморфизма кварца и полевых шпатов близка, что создает иллюзию одновременной кристаллизации обоих минералов из расплава. При более низкой температуре распада выделения кварца располагаются в соответствии с кристаллографическими направлениями кристаллов полевых шпатов; структура породы приближается к структуре распада твердых растворов.

Судя по особенностям структуры гранитоидных пород (письменной, микропйкилитовой), можно предполагать, что она является результатом распада твердых растворов. Однако кварц и полевой шпат не образуют взаимных твердых растворов, их состав строго стехиометричный. Только твердофазный распад эвтектического соединения состава Me_2O_5 позволяет объяснить всю совокупность данных о составе и структуре гранитов.

Можно предполагать, что высокое содержание летучих в пегматитах стабилизирует образующуюся при кристаллизации эвтектику и задерживает ее распад на компоненты при охлаждении. Вследствие этого распад происходит при более низких температурах и сопровождается образованием графической структуры пегматита. В обычных гранитах эвтектика распадается при более высоких температурах и сопровождается образованием равномерно-зернистой структуры с одинаковой степенью идиоморфизма кварца и полевых шпатов.

Рассмотренный выше механизм образования гранитов учитывает наличие в их составе только двух фаз — полевых шпатов и кварца (при охлаждении полевые шпаты затем распадаются с образованием двух или трех фаз). Вследствие наличия в составе эвтектики различных элементов, не растворимых или очень ограниченно растворимых в кварце и полевых шпатах, распад эвтектического соединения сопровождается и образованием темноцветных минералов — слюд, роговой обманки, пироксенов. Однако эти же минералы могут кристаллизоваться из расплава выше эвтектической температуры как избыточные, если состав расплава отклоняется от эвтектического или изменяется в процессе остывания в результате удаления летучих, окисления и т. п.

Необходимо отметить, что состав гранита-эвтектики строго постоянный по соотношению анионов и катионов, может существенно изменяться как по содержанию различных катионов, так и по соотношению альбит : анортит : ортоклаз. В этом проявляется своеобразие эвтектик сложного состава, отмеченное выше при описании металлургических шлаков, — сочетание постоянства по одним

характеристикам состава и изменчивости — по другим, т. е. единство непрерывного и дискретного в химической организации окисных систем.

ГРУППА ДИОРИТА—АНДЕЗИТА

Породы этой группы занимают промежуточное положение между габбро-базальтами и гранитами. Они имеют значительное распространение, несколько уступая габбро-базальтам. Основу пород составляют средний плагиоклаз и цветные минералы: чаще всего роговая обманка, реже пироксен или биотит. Содержание кварца в диоритах незначительное, при содержании его выше 6—10 % породу называют кварцевым диоритом. К последней разновидности близко располагаются гранодиориты и плагиограниты. Структура диоритов близка к гипидноморфнозернистой, от гранитов отличается большим идиоморфизмом полевых шпатов.

В полевых условиях часто наблюдаются постепенные переходы между диоритами и гранитами через гранодиориты. Наблюдается также тесная связь диоритов с габбро. Как указывал А. Н. Заварицкий [15], во многих случаях диориты возникают как гибридные породы в результате воздействия габбро или других основных пород на гранитную магму или взаимодействия между габбровой и гранитной магмами. Известны также случаи образования диоритов при воздействии гранитной магмы на известковистые осадочные породы. Кроме механизма гибридизации считается возможным образование диоритов и непосредственно из магматического очага соответствующего состава.

Среди жильных пород этой группы выделяют микродиориты и диоритовые порфиры, отличающиеся от диоритов только структурой. К числу жильных диоритовых пород относятся мелкозернистые малахиты, состоящие из плагиоклаза и роговой обманки. Сюда же относятся роговообманковые лампрофиры диоритового состава — спессартиты и более основные по составу одиниты.

Для характеристики химического состава диоритов пересчитали данные, приведенные в работе [15]. От габбро диориты отличаются более высоким содержанием SiO_2 и щелочей, заниженным примерно в 1,5 раза содержанием окислов группы MeO (табл. 46). Содержание (%) SiO_2 колеблется в пределах от 55,4 до 65,1, т. е. изменяется на 6,5 % в пересчете на кислород в кремнеземе. В то же время содержание кислорода в диоритах отличается значительно большей стабильностью, оно изменяется в пределах 60,1—61,0 % и составляет в среднем $60,5 \pm 0,25$ %. Таким образом, содержание кислорода в диоритах изменяется в 7 раз меньше, чем содержание кислорода в кремнеземе этих диоритов. В этом наглядно проявляется эффект стабилизации состава диоритов по концентрации в них сумм катионов и анионов за счет вариации в соотношениях различных катионов.

Среднее содержание кислорода в диоритах незначительно отличается от среднего содержания кислорода в габбро-базальтах,

Химический состав диоритов

Компоненты и показатель	Содержание, %					Среднее
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	59,05	55,44	60,00	59,80	65,13	59,9±1,4
TiO ₂	0,75	—	0,55	0,66	0,53	0,5±0,1
Al ₂ O ₃	10,61	11,27	11,04	10,34	10,10	10,7±0,5
Fe ₂ O ₃	1,09	1,64	0,50	1,25	1,01	1,1±0,3
FeO	4,27	5,64	3,16	3,87	3,34	4,1±0,7
MnO	0,12	0,39	0,07	0,11	0,09	0,16
MgO	7,05	7,99	6,29	6,55	4,42	6,5±0,7
CaO	8,36	9,86	9,87	7,61	6,09	8,4±0,8
Na ₂ O	3,74	3,08	3,35	3,46	3,46	3,4±0,2
K ₂ O	1,64	1,09	1,77	1,42	1,42	1,5±0,2
H ₂ O	3,16	3,45	3,20	4,79	4,31	3,8±0,6
P ₂ O ₅	0,15	0,14	0,22	0,11	0,12	0,15
MeO ₂	59,80	55,44	60,55	60,46	65,68	60,4±1,4
Me ₂ O ₃	11,70	12,91	11,54	11,59	11,11	11,8±0,5
MeO	19,80	23,88	19,39	18,14	13,94	19,0±3,8
Me ₂ O	8,54	7,62	8,32	9,67	9,19	8,7±0,6
O	60,41	60,09	60,56	60,26	61,00	60,46±0,25
Э _{ср.а}	2,72	2,71	2,72	2,73	2,75	2,73±0,01

Примечание. 1 — диорит (среднее по 14 анализам), 2 — авгитовый диорит, 3 — роговообманковослюдяной диорит, 4 — бескварцевый диорит, 5 — кварцевый диорит.

близкого к 60,0 %. Августовый диорит по содержанию в нем кислорода может быть отнесен к группе габбро-базальтов. Завышенным содержанием кислорода отличается кварцевый диорит.

Анализ величин отклонений состава от средних значений свидетельствует об отсутствии или слабо выраженной взаимозаменяемости элементов в группах изовалентных окислов. Средняя атомная электроотрицательность диоритов изменяется в пределах 2,71—2,75 и в среднем составляет $2,73\pm 0,01$. Стехиометрия диоритов не отличается стабильностью; это свидетельствует о том, что эвтектическая кристаллизация не играла здесь решающей роли. Можно предполагать, что состав диоритов существенно отклоняется в большинстве случаев от эвтектического.

Еще большим разнообразием стехиометрических характеристик отличаются жильные породы, относимые к группе диоритов. Расчет состава некоторых жильных пород, приведенных в работе [15], показал резкие колебания как в содержании отдельных окислов, так и в содержании кислорода (табл. 47). Так, содержание SiO₂ изменяется в пределах от 47,9 до 60,3 % (или на 8,3 % по кислороду в кремнеземе), а содержание кислорода от 56 до 60,7 % (или на 4,1 %). Эффект стабилизации состава пород по кислороду здесь выражен слабо.

Из рассмотренных жильных пород только малхит по содержанию в нем кислорода является химическим аналогом диоритов.

Химический состав жильных диоритовых пород

Компоненты	Содержание, %			
	Керсантит	Малхит	Спессартит	Одинит
SiO ₂	47,88	60,32	55,01	48,31
TiO ₂	0,73	0,96	0,96	0,71
Al ₂ O ₃	8,47	11,11	8,82	10,74
Fe ₂ O ₃	1,17	1,12	1,36	1,09
FeO	4,37	4,53	4,55	5,00
MnO	0,06	—	0,33	0,26
MgO	8,90	6,33	10,12	10,41
CaO	5,79	7,44	7,75	10,33
Na ₂ O	2,85	3,83	3,46	4,92
K ₂ O	1,68	0,91	1,49	0,98
H ₂ O	17,97	3,40	6,00	6,80
P ₂ O ₅	0,14	0,05	0,15	0,43
MeO ₂	48,61	61,28	55,97	49,02
Me ₂ O ₃	9,64	12,23	10,18	11,83
MeO	19,12	18,30	22,75	26,00
Mf ₂ O	22,50	8,14	10,95	12,70
O	56,01	60,69	59,33	58,23
O (без H ₂ O)	66,55	61,65	60,99	60,05

Остальные породы по соотношению в них анионов и катионов с большим основанием могут быть отнесены к группе основных или даже ультраосновных пород. Следует указать на очень высокое (18 %) содержание H₂O в керсантите; возможно, что оно вызвано вторичными изменениями породы в зоне гипергенеза.

К эффузивным аналогам диоритов относятся широко распространенные андезиты и андезитовые порфиры. Они характеризуются скрытокристаллической основной массой, состоящей из плагиоклаза и цветных минералов — пироксенов, роговой обманки, реже биотита. В качестве аксессуарных минералов встречаются: магнетит, циркон, апатит. Включения кварца редки, его крупные выделения, очевидно, являются ксенолитами. В виде порфировых выделений встречается чаще всего плагиоклаз, реже цветные минералы.

Основная масса андезитов имеет гялопилитовую структуру, характеризующуюся многочисленными микролитами (войлок микролитов), сцементированными стекловидной массой. Наблюдаются также пилотаксическая, интерсертальная и витрофирная структуры. Последняя характеризуется преобладанием стекла и ничтожным содержанием микролитов. Андезиты и андезитовые порфириты по минеральному составу делят на следующие разновидности: 1) авгитовые; 2) гиперстеновые; 3) роговообманковые; 4) слюдяные. Первые две разновидности являются наиболее распространенными.

Химический состав андезитов

Компоненты	Содержание, %					Среднее
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	63,57	60,59	63,77	64,64	66,30	63,8
TiO ₂	0,61	0,63	0,39	0,34	1,32	0,66
Al ₂ O ₃	10,88	10,88	10,98	10,99	10,10	10,77
Fe ₂ O ₃	1,33	1,50	1,19	1,15	1,45	1,32
FeO	2,79	3,19	3,29	2,12	1,96	2,67
MnO	0,16	0,20	0,14	0,13	0,19	0,18
MgO	4,39	4,50	5,24	3,84	3,23	4,24
CaO	6,63	6,58	7,60	6,57	4,62	6,40
Na ₂ O	3,65	3,60	3,54	3,93	3,67	3,68
K ₂ O	1,39	1,59	1,12	1,16	1,66	1,38
H ₂ O	4,49	6,61	2,65	5,05	5,33	4,83
P ₂ O ₅	0,12	0,13	0,09	0,07	0,19	0,12
MeO ₂	64,18	61,22	64,16	64,98	67,62	64,40
Me ₂ O ₃	12,21	12,38	12,17	12,14	11,55	12,1
MeO	13,97	14,47	16,27	12,66	10,00	13,5
Me ₂ O	9,53	11,8	7,31	10,14	10,66	9,9
O	60,80	60,00	61,23	60,77	60,99	60,8±0,3
O (без H ₂ O)	62,09	61,89	61,99	62,23	62,55	62,15±0,2

Примечание. 1 — андезиты вообще, 2 — авгитовые андезиты, 3 — гиперстеновые андезиты, 4 — роговообманковые андезиты, 5 — слюдяные андезиты.

Для анализа стехиометрии взяли химические анализы андезитов, приведенные А. Н. Заварицким [15]. Представленные андезиты отличаются однотипным составом (табл. 48). В сравнении с диоритами (см. табл. 46) в их составе несколько завышено содержание SiO₂. Андезиты отличаются очень стабильной характеристикой средней атомной электроотрицательности, составляющей $2,75 \pm 0,006$. Характерно, что эта величина у андезитов выше, чем у рассмотренных диоритов.

Среди андезитов выделяется авгитовый, содержащий 60,0 % кислорода. Такое содержание кислорода характерно для габбро-базальтов. Вопрос о месте авгитовых андезитов в систематике горных пород является спорным. Часть петрографов относит эту породу к базальтам на основании содержания в ней SiO₂ и особенностей минерального состава. Соотношение анионов и катионов в авгитовом андезите также дает основание отнести эту породу к группе базальтов или, что представляется более правильным, считать эту породу граничной, примыкающей по одним показателям состава к габбро-базальтам, а по другим — к диорито-андезитам. В отличие от авгитового андезита в гиперстеновом андезите установлено наиболее высокое содержание кислорода — 61,23 %.

Аналогичные стехиометрические характеристики получены и при анализе других пород группы диорита — андезита. Так, в породах СССР, описанных в работе [15] и представленных несколь-

кими разновидностями, содержание SiO_2 изменяется в пределах 55,9—65,8 %, а кислорода — 60—61,5 % (в среднем $60,7 \pm 0,4$ %).

Магматическое происхождение андезитов (в отличие от диоритов) не вызывает сомнений. Их структура не противоречит закономерностям эвтектической кристаллизации. Наличие в андезитах фенокристаллов, как уже отмечалось выше, может быть объяснено изменением состава эвтектики в процессе подъема магмы в верхние горизонты земной коры. Поэтому наличие фенокристаллов может служить свидетельством отклонения от эвтектического состава горной породы, но не исходного магматического расплава.

По составу рассмотренные андезиты можно разделить на три группы с содержанием 60, $60,85 \pm 0,09$ и $61,23$ % кислорода, что отвечает формулам Me_2O_3 , Me_9O_{14} (60,87 %) и $\text{Me}_{12}\text{O}_{19}$ (61,29 % O).

Для определения эвтектического состава андезитов и диоритов можно воспользоваться диаграммой состояния системы диопсид—альбит—анортит. Формуле андезита Me_9O_{14} отвечает следующий нормативный состав: Me_9O_{14} (андезит) = Me_5O_8 (полевой шпат) + $+2\text{Me}_2\text{O}_3$ (пироксен). С учетом альбита и анортита в составе полевых шпатов и нормативного состава минералов андезит эвтектического состава отвечает следующему соединению: $(1-x) \times \times (\text{NaAlSi}_3\text{O}_8) x (\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8) 2(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$.

Роговообманковый андезит или габбро эвтектического состава при том же соотношении анионов и катионов отвечает соединению: полевой шпат + роговая обманка с соотношением этих компонентов 3 : 1, т. е. $2\text{Me}_9\text{O}_{14}$ (андезит) = $3\text{Me}_5\text{O}_8$ (полевой шпат) + Me_3O_4 (роговая обманка). Остальные минералы, входящие в состав пород этой группы, в том числе акцессорные, очевидно, кристаллизовались на стадии изменения эвтектических соотношений в магматическом расплаве.

Очевидно, андезиты по своим стехиометрическим характеристикам в наибольшей степени представляют группу магматических диоритовых пород. По концентрации анионов и катионов эти породы располагаются между габбро-базальтами (примыкая к ним авгитовыми андезитами, некоторыми диоритами и жильными дериватами) и гранитами. Узкая «химико-экологическая ниша» ограничивает разнообразие и степень дискретности состава диорито-андезитов.

Вопрос о разграничении базальтов и андезитов является давним и трудным для разрешения в систематике горных пород. Многими петрографами отмечаются факты непрерывных переходов между этими двумя наиболее распространенными группами эффузивных пород. Наличие постепенных переходов дало основание называть некоторые породы «андезито-базальтами», причем границы этой породы остаются неопределенными. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг предлагал различать андезиты и базальты по чисто химическому признаку, взяв за основу введенные им коэффициенты кислотности. А. Н. Заварицкий предлагал для разделения этих пород использовать диаграмму состояния системы диопсид—анортит—альбит. Наиболее распространенные составы горных пород распола-

гаются вдоль эвтектической линии ε_1 — ε_2 [15]. Автор предлагает полосу, идущую вдоль линии ε_1 — ε_2 , делить на части линиями, идущими поперек нее, для обозначения границ между породами различных типов. Одна из таких линий может служить границей между габбро-базальтами и диорито-андезитами.

Д. Иддингс, Г. С. Вашингтон определяющим признаком развития этих пород считают количество фемических минералов. Характер плагиоклаза считается вторым по важности признаком систематики этих пород.

Представляется правомерным за определяющий критерий различия базальтов и андезитов взять содержание в них кислорода или соотношение анионов и катионов в породах — их основную стехиометрическую характеристику. Этот признак различия горных пород необходимо дополнить данными о содержании групп изовалентных окислов и данными о минеральном составе, так как одному и тому же соотношению анионов и катионов в породе может отвечать существенно различный минеральный состав. По этому признаку к диорито-базальтам следует отнести породы, содержащие более 60 % кислорода, но менее 61,5 %. Составы этих пород описываются формулами гомологического ряда $Me_{2n}O_{3n+1}$ ($Me_{12}O_{19}$, Me_7O_{11} , $Me_{16}S_{25}$, Me_9O_{14} и при $n \rightarrow \infty$ — Me_2O_3). Крайний член этого ряда Me_2O_3 представлен авгитовым диоритом. Состав диорито-андезитов отражает их промежуточное положение между базальтами и гранитами, их генезис, обусловленный взаимодействием основных пород (основных магм) и кислых пород (гранитных магм). Дискретность состава более отчетливо выражена в эффузивных породах и значительно меньше в интрузивных диоритах, где далеко не всегда реализуются условия эвтектической кристаллизации.

ГРУППА СИЕНИТА—ТРАХИТА

Породы этой группы имеют незначительное распространение в земной коре, занимая по площади менее процента от всех изверженных пород. Отличительная их особенность — преобладание полевых шпатов, преимущественно щелочных, отсутствие кварца. От гранитов они также отличаются более высоким содержанием цветных минералов — биотита, роговых обманок или пироксена. По наличию или отсутствию плагиоклаза сиениты делят на щелочные (без известкового плагиоклаза) и известково-щелочные, содержащие плагиоклаз. Сиениты делятся также по характеру цветного минерала.

По характеристикам состава и условиям нахождения сиениты, с одной стороны, тяготеют к гранитам, с другой — примыкают к габбро. Генетически сиениты связывают с гранитами. Структура сиенитов аналогична гранитам, встречается гранито-порфировая. Для семи разновидностей сиенитов [1] содержание SiO_2 составляет в среднем $68,9 \pm 0,9$ % (табл. 49). Характерно низкое содержание двухвалентных окислов группы MeO , равное $5,6 \pm 2,4$ % и

Химический состав сиенитов

Компонент и показатель	Содержание, %							Среднее
	1	2	3	4	5	6	7	
SiO ₂	69,89	69,76	67,10	68,62	68,27	70,23	68,31	68,88±0,9
TiO ₂	0,16	0,19	0,39	0,20	0,41	0,09	1,27	0,39
Al ₂ O ₃	12,82	12,81	10,13	12,57	11,55	11,81	8,86	11,5±1,1
Fe ₂ O ₃	0,29	0,37	1,04	0,56	0,62	0,08	2,03	0,7±0,4
FeO	1,60	1,76	3,45	1,28	2,03	1,95	0,92	1,9±0,6
MnO	0,01	0,02	0,02	0,01	—	0,02	—	0,01
MgO	0,88	1,13	2,65	1,36	1,63	2,48	2,88	1,9±0,8
CaO	0,44	0,20	4,99	0,33	3,48	0,65	3,12	1,9±1,5
Na ₂ O	5,18	4,58	6,13	4,64	5,35	0,35	6,17	4,6±1,3
K ₂ O	5,68	5,96	1,01	6,29	3,48	9,85	3,33	4,4±2,3
H ₂ O	3,0	3,2	3,07	4,10	3,17	2,48	3,11	3,2±0,3
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,03	0,03	—	0,02	—	0,03
Me ₂ O	70,05	69,95	67,49	68,83	68,68	70,32	69,58	69,3±0,8
Me ₂ O ₃	13,11	13,18	11,17	13,13	12,17	11,89	10,89	12,2±0,6
MeO	2,93	3,11	11,11	2,98	7,14	5,1	6,92	5,6±2,4
Me ₂ O	13,86	13,74	10,21	15,03	12,00	12,68	12,61	12,9±1,1
O	60,73	60,75	61,00	60,36	60,84	60,84	60,78	60,8±0,1
Эср.а	2,74	2,75	2,75	2,74	2,74	2,74	2,74	2,74±0,003

Примечание. 1 — сиенит кварцевый, 2 — сиенит роговообманковый, 3 — сиенит катаклазированный, 4 — сиенит кварцевый эпидотизированный, 5 — сиенит, 6 — сиенит биотитовый, 7 — сиенит эгириновый.

высокое содержание щелочей. Содержание группы изовалентных оксидов Me₂O, равное в среднем $12,9\pm 1,1\%$, близко содержанию группы Me₂O₃, равное $12,2\pm 0,8\%$. Сиениты характеризуются стабильным содержанием кислорода, равным в среднем $60,76\pm 0,1\%$. Еще более стабильной характеристикой сиенитов является средняя атомная электроотрицательность, равная $2,74\pm 0,003$. Судя по величинам средних арифметических отклонений, содержание кислорода в сиенитах на порядок стабильнее, чем содержание различных оксидов, входящих в состав пород. По содержанию кислорода состав сиенитов соответствует формуле Me₁₁O₁₇ ($60,71\%$ O). Аналогичные характеристики среднего состава сиенитов установлены Ф. Левинсон-Лессингом (табл. 50). Однако составы некоторых сиенитов значительно отличаются от описанных выше. Так, в двух типах сиенитов (известково-щелочных) установлено близкое к 60% содержание кислорода.

К асхистовым жильным породам группы сиенита относятся сиенитовые порфиры. Структура основной минеральной массы этих пород микрогранитовая, порфириовидная, трахитовидная. Жильными аналогами щелочных сиенитов являются сельвсбергиты, состоящие из щелочного полевого шпата и цветного минерала — эгирина, роговой обманки, слюды. Сиенит-аплит представляет собой почти мономинеральную породу, состоящую из полевых

Стехиометрические характеристики средних составов различных сиенитов

Компоненты и показатели	Содержание, %				
	1	2	3	4	5
MeO ₂	65,11	67,71	66,01	61,67	62,90
Me ₂ O ₃	11,39	11,75	11,73	10,28	11,69
MeO	12,00	7,21	11,14	14,82	12,77
Me ₂ O	11,36	13,20	10,93	13,08	12,51
P ₂ O ₅	0,13	0,12	0,14	0,13	0,14
O	60,52	60,51	60,73	59,67	60,03
Э _{ср. а}	2,74	2,73	2,73	2,73	2,71

Примечание. 1 — средний состав 50 сиенитов, по Р. А. Дэли, 2 — средний состав 18 сиенитов, по Г. Розенбушу, 3 — средний состав роговообманкового сиенита, 4 — слюдяной сиенит известково-щелочной, 5 — сиенит известково-щелочной.

шпатов микропертитовой структуры. Близкий к нему по составу бостонит, образующий тонкие таблитчатые зерна щелочных полевых шпатов с трахитоидной структурой.

Химический состав бостонита и сельвсбергита, по данным работы [15], аналогичен составу сиенитов (табл. 51). Эти породы содержат 60,3—60,4 % кислорода (или 61,4—61,5 % без учета воды); содержание окислов группы MeO в них несколько занижено в сравнении с типичными сиенитами. Две другие жильные породы — гаутеит и минетта резко отличаются по своим стехиометрическим характеристикам: содержание кислорода в них 57,45—57,7 %, завышено содержание окислов группы Me₂O в гаутеите (в основном за счет содержания 12,6 % воды) и окислов группы MeO в минетте. Отличаются эти породы и по величинам Э_{ср. а}. Известно, что гаутеит является разновидностью бостонитов, отличаясь от них только высоким содержанием плагиоклаза. Ми-

Таблица 51

Стехиометрические характеристики состава жильных пород сиенитовой группы

Компоненты и показатель	Содержание, %			
	1	2	3	4
MeO ₂	67,93	68,42	55,24	50,36
Me ₂ O ₃	13,80	12,62	12,36	9,76
MeO	3,94	3,91	11,02	23,80
Me ₂ O	14,34	15,03	21,22	15,55
P ₂ O ₅	—	0,02	0,18	0,48
O	60,41	60,29	57,45	57,71
Э _{ср. а}	2,75	2,73	2,69	2,68

Примечание. 1 — бостонит, 2 — сельвсбергит, 3 — гаутеит, 4 — минетта.

Стехиометрические характеристики трахитов и трахитовых порфиров

Компоненты и показатель	Содержание, %					
	1	2	3	4	5	6
MeO ₂	66,34	69,59	69,73	64,30	62,50	62,55
Me ₂ O ₃	12,45	11,43	12,36	12,30	14,24	11,44
MeO	7,86	7,12	4,78	6,09	6,97	15,46
Me ₂ O	13,23	11,85	13,11	17,29	16,09	10,37
P ₂ O ₅	0,11	0,03	0,04	0,04	0,22	0,17
O	60,37	60,96	60,79	59,32	59,50	60,40
Эср.а	2,74	2,76	2,73	2,74	2,70	2,72

Примечание. 1 — трахит вообще, 2 — трахит известково-щелочной, 3 — щелочной трахит, 4 — кератофир, 5 — ромбен-порфир, 6 — латит (трахиандезит).

нету относят к лампрофировой породе группы сиенитов, однако по основным стехиометрическим характеристикам она сильно отличается от типичных сиенитов.

Среди эффузивных пород группы сиенита различаются два типа: 1) трахиты, содержащие около 60,7 % кислорода, и 2) эффузивы с резко заниженным содержанием кислорода (табл. 52). Трахиты по своему составу ничем не отличаются от типичных сиенитов. Их состав тяготеет к формуле Me₁₁O₁₇, содержания окислов Me₂O₃ и Me₂O примерно равны. Основная масса трахитов обычно раскристаллизована и представлена зернами полевого шпата с включениями цветных минералов ортофировой или трахитовой структуры. Последняя характеризуется субпараллельно расположенными микролитами полевого шпата. Флюидальное расположение микролитов отвечает представлению о течении почти затвердевшей магмы.

В трахитовых порфирах фенокристаллы представлены полевыми шпатами. Встречаются трахитовые порфиры со сферолитовой структурой основной массы. Сферолиты сложены калиевым полевым шпатом. Кератофиры отличаются наличием фенокристаллов альбита, реже анортклаза; цветные минералы, представленные диопсидом и биотитом, обычно разложены и превращены в хлорит. Очевидно, разложением кератофира объясняется высокое содержание в нем воды (8,5 %) и вследствие этого заниженное содержание кислорода (59,3 %). Без учета H₂O содержание кислорода в нем составляет 61,7 %, т. е. столько же, сколько и в сиенитах обычного состава (без учета воды). Несколько заниженным содержанием кислорода отличаются ромбен-порфиры (59,5 % O). Латит относят к трахиандезитам — переходной разности между сиенитами и габбро [15]. Однако по приведенным стехиометрическим характеристикам он существенно не отличается от типичных сиенитов.

Ассоциации горных пород, включающих трахиты, широко развиты на островах Тихого, Индийского и Атлантического океанов.

Состав трахитовых лав и трахитов

Породы и лавы	Содержание, %				
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O (без H ₂ O)
Трахитовая лава	64,6	13,00	13,9	8,6	61,06
Трахиты	70,00	13,30	4,8	11,9	61,10

Встречаются они в ассоциации с базальтами и обычно рассматриваются как продукт дифференциации базальтовой магмы. В работе [16] приведен состав пород Срединно-Атлантической провинции. Среди этих пород преобладают базальты. Состав трахитовых лав и трахитовых горных пород приведен в табл. 53.

В приведенных составах трахитов и лав не учитывается наличие воды, вследствие чего содержание кислорода в них завышено; оно на 0,6 % выше, чем в базальтах этой провинции (содержат 60,5 % без учета H₂O). Нормативный минеральный состав пород трахитовой лавы включает 72,8 % полевых шпатов (Me₅O₈), 11,6 % нефелина, магнетита и оливина (Me₃O₄), 15,7 % диоксида и ильменита (Me₂O₃). Этому соотношению минералов отвечает содержание 61,1 % кислорода. Минеральный состав пород трахитовой лавы описывается следующей формулой (без учета воды): 19Me₅O₈·3Me₃O₄·4Me₂O₃, которая соответствует общей формуле породы Me₇O₁₁.

По основной стехиометрической характеристике — соотношению анионов и катионов — породы группы сиенита — трахита располагаются между породами группы габбро и гранитами. По содержанию кислорода и величине средней атомной электроотрицательности породы этой группы идентичны диоритам — андезитам (табл. 54). Различие между ними наблюдается в соотношениях групп изовалентных окислов и вследствие этого в минеральном составе.

Таблица 54

Состав различных пород

Породы	Содержание, %					Э _{ср.} а
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O	
Сиениты	69,3	12,2	5,6	12,9	60,8	2,74
Диориты	60,4	11,8	19,0	8,7	60,5	2,74
Андезиты	64,4	12,1	13,5	9,9	60,8	2,75

По соотношению групп изовалентных окислов средний состав сиенитов близок формуле $12\text{MeO}_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO} \cdot 2\text{Me}_2\text{O}$. Соотношению $6\text{MeO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ отвечает формула K-Na полевого шпата: $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.

Как показано выше (см. гл. II), в системе альбит—ортоклаз—вода образуется эвтектика, состав которой при $5 \cdot 10^8$ Па отвечает отношению $Ab : Or = 5 : 2$ или формуле соединения $(\text{Na}_5\text{K}_2) \times 7(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$. Температура кристаллизации этой эвтектики 703 ± 2 °С. Ниже этой температуры эвтектика распадается на два твердых раствора: альбита в ортоклазе и ортоклаза в альбите с образованием характерных структур взаимных прорастаний. Очевидно, эта эвтектика и является основой химической организации сиенитов — трахитов. В состав эвтектики сиенитов — трахитов входит значительное количество окислов группы MeO — от 3 до 15 %. Окись кальция входит в состав анортита и растворяется в альбите, образуя плагиоклазы. Остальные окислы этой группы входят в состав темноцветных минералов.

Эвтектика сиенит—трахитов характеризуется содержанием кислорода, близким к 60,7 %; после охлаждения ниже эвтектической температуры происходит распад эвтектического соединения с образованием полевых шпатов (на основе альбита, анортита и ортоклаза) и темноцветных минералов (биотита, роговой обманки и пироксенов). Формула сиенитовой эвтектики $\text{Me}_{11}\text{O}_{17}$ отвечает содержанию 60,7 % кислорода, что значительно ниже, чем в полевых шпатах (61,54 % кислорода по формуле Me_5O_8). Недостаток кислорода объясняется образованием минералов, отличающихся пониженным содержанием кислорода (биотита 54,5 %, роговой обманки 57,1 % и пироксенов 60 %).

Характерным примером эвтектического состава являются сиенитовые породы мономинерального состава, сложенные в основном полевыми шпатами, например бостонит, сиенит-аплит. Эти породы образовались при кристаллизации эвтектического расплава, который по отношению в нем анионов и катионов отвечает формуле полевых шпатов Me_5O_8 (без учета H_2O). Таким образом, кристаллизующаяся эвтектика этих пород представляет собой кристаллическое соединение состава Me_5O_8 . Однако это химическое соединение является неустойчивым при низких температурах, и в процессе охлаждения происходит его распад с образованием двух или трех минералов: твердых растворов на основе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 и $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Именно распад эвтектического соединения Me_5O_8 на три фазы и дал основание считать его твердым раствором этих фаз — продуктов распада.

Строго говоря, сиенитовые аплиты, бостониты и аналогичные им породы не являются мономинеральными; только на стадии кристаллизации и в узком температурном интервале после кристаллизации они являлись однофазным кристаллическим образованием, эвтектическим по своей природе; при дальнейшем охлаждении происходит распад этого соединения и образование двух или трех минералов.

Состав большинства сиенитовых пород отличается от состава Me_5O_8 более низким содержанием кислорода, высокой концентрацией окислов группы MeO и высоким содержанием H_2O . Магматические расплавы, давшие начало сиенитам и трахитам, близки по отношению анионов и катионов формулам $Me_{11}O_{17}$, Me_9O_{14} и отражают условия равновесия формирующегося магматического очага. Распад эвтектики после ее кристаллизации сопровождается образованием не только полевых шпатов, но и темноцветных минералов. Нормативный $K-Na$ полевой шпат содержит 75 % SiO_2 , 12,5 % $(K, Na)_2O$ и 12,5 % Al_2O_3 . Состав сиенитов отражает эту же закономерность соотношения групп окислов. Однако содержание SiO_2 в сиенитах ниже 75 %, что в сочетании с окислами группы MeO дает начало образованию более бедных SiO_2 темноцветных минералов.

Сиенит-трахитовые породы, содержащие около $60,7 \pm 0,2$ % O , равное количество Me_2O_3 и Me_2O и 3—5 % окислов MeO , являются наиболее характерными представителями этой группы пород. Относимые к группе разновидности щелочных пород, содержащие <60 % O , большое количество окислов группы MeO , являются нетипичными, аномальными, вероятно, гибридными породами и их место в группе сиенит-трахитов может оспариваться.

ГРУППА НЕФЕЛИНОВОГО СИЕНИТА—ФОНОЛИТА

К этой группе относятся породы с наиболее высоким содержанием щелочей и соответственно более низким содержанием кремнезема. В их состав входит щелочной полевой шпат и нефелин, реже другие фельдшпатаиды, а также цветные минералы: биотит, щелочные пироксены или амфиболы. Среди пород этой группы выделяются лейкократовые разности и меланкратовые с высоким содержанием цветных минералов. В качестве аксессуарных минералов встречаются магнетит, ильменит, апатит, циркон, титанит, кальцит и содалит.

Структура нефелиновых сиенитов близка к структуре гранитов, здесь также встречаются сростки полевых шпата с нефелином, подобные сросткам в пегматоидном граните. Встречаются также пойкилитовые прорастания нефелина и полевого шпата. Структурные особенности нефелиновых сиенитов объясняются их эвтектической природой: нефелин и полевые шпаты образуют эвтектику.

Представление о химическом составе нефелиновых сиенитов дают приведенные анализы нескольких разновидностей этих пород, взятые из книги А. Н. Заварицкого [15] и пересчитанные на молярные отношения компонентов (табл. 55). Среди рассмотренных разновидностей выделяется несколько типов. К первому относятся наиболее типичные представители нефелиновых сиенитов: хибинит, миаскит, луяврит и фойяит (названия даны по месту нахождения пород), в которых содержится в среднем $58 \pm 0,2$ % кислорода, $19,5 \pm 0,5$ % Me_2O , $5,1 \pm 0,8$ % MeO , $14,8 \pm 0,8$ % Me_2O_3 и $60,5 \pm 0,85$ % MeO_2 . Их средний состав близок к соотношению

Химический состав нефелиновых сиенитов

Компоненты и показатель	Содержание, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	60,07	59,07	58,62	61,66	61,48	50,86	53,32	46,42
TiO ₂	0,74	0,84	0,84	0,37	1,11	1,29	—	0,11
Al ₂ O ₃	14,66	10,57	14,83	13,81	13,32	13,95	19,12	21,06
Fe ₂ O ₃	1,22	2,86	0,48	0,77	1,18	1,67	1,61	0,20
FeO	1,22	2,77	1,54	1,35	2,44	4,54	0,49	2,14
MnO	0,26	0,51	0,39	0,05	0,17	—	0,15	0,03
MgO	1,21	1,02	1,12	0,90	2,90	4,49	0,33	1,05
CaO	1,64	2,00	2,53	2,03	3,59	9,91	2,16	7,20
Na ₂ O	10,73	11,12	9,21	9,03	9,07	6,69	18,41	15,00
K ₂ O	4,31	2,65	3,71	4,53	3,60	1,90	2,77	2,89
H ₂ O	3,94	6,60	6,73	5,50	0,83	4,57	1,64	3,90
P ₂ O ₅	—	0,01	—	—	0,31	0,13	—	—
MeO ₂	60,81	59,91	59,46	62,03	62,59	52,15	53,32	46,53
Me ₂ O ₃	15,88	13,43	15,31	14,58	14,50	15,62	20,73	21,26
MeO	4,33	6,30	5,58	4,33	9,10	18,94	3,13	10,42
Me ₂ O	18,98	20,37	19,65	19,06	13,50	13,16	22,82	21,79
O	58,81	58,26	58,48	58,86	60,03	58,78	57,57	56,92
Эср.а	2,67	2,68	2,69	2,69	2,69	2,67	2,61	2,59

Примечание. 1 — хибинит, 2 — луаврит, 3 — мясцит, 4 — фойяит, 5 — лардалит, 6 — нефелиновый мондонит, 7 — уртит, 8 — монмутит.

групп окислов, описываемому формулой $12\text{MeO}_2 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO} \times 4\text{Me}_2\text{O}$.

Лардалит из окрестностей г. Осло в Норвегии отличается наиболее высоким содержанием кислорода — 60,0 %. Эта порода отличается грубозернистой структурой, в ее составе полевой шпат, нефелин, лепидомелан и пироксены.

Нефелиновый мондонит отличается высоким содержанием окислов группы MeO (18,9 %), низким содержанием SiO₂ (50,9 %), что отразилось на его минеральном составе — повышении количества цветных минералов и появлении плагиоклаза. Уртит и монмутит выделены А. Н. Заварицким в отдельную подгруппу щелочных пород. В них отсутствуют полевые шпаты, но преобладают нефелины. В типичном уртите содержится около 80 % нефелина. По химическому составу эти породы отличаются высоким содержанием окислов группы Me₂O (21,8—22,8 %) и резко заниженным содержанием кремнезема: 46,4 в монмутите и 53,3 % в уртите. Эти породы отличаются резко заниженным содержанием кислорода, равным 57,6 и 56,9 %.

Отличительной особенностью всех рассмотренных пород группы нефелинового сиенита является содержание в них кислорода, которое почти все всех разновидностях пород ниже 60 %. Лардалит и монмутит являются как бы крайними представителями пород этой группы, ограничивающих их состав содержанием 56,9 и 60 % кислорода. Следует отметить, что содержание кислорода в этих

Стехиометрические характеристики жильных пород
группы нефелиновых сиенитов

Компоненты и показатель	Содержание, %					
	1	2	3	4	5	6
MeO ₂	62,45	58,88	60,63	62,68	52,08	49,44
Me ₂ O ₃	14,40	14,03	15,22	14,49	18,48	16,33
MeO	3,05	4,65	5,81	7,78	8,21	9,05
Me ₂ O	20,10	22,41	18,23	15,06	21,24	25,18
O	58,71	57,82	58,88	59,65	57,50	56,27
Эср.а	2,68	2,68	2,68	2,70	2,62	2,67

Примечание. 1 — нефелиновый аплит, 2 — тингуаит, 3 — лейцитовый тингуаит, 4 — нефелиновый ромбен-порфир, 5 — суссексит, 6 — берешит.

породах изменяется на 3,1 %, а SiO₂ — от 46,4 до 61,7 %, или на 15,3 % (по кислороду — на 10,2 %). Здесь также проявляется эффект стабилизации содержания кислорода в породах; отношение различных окислов, изменяющееся в сумме отклонений на десятки процентов, обеспечивает содержание кислорода в более узком интервале $58,5 \pm 0,65$ %.

Довольно показательной характеристикой нефелиновых сиенитов является их средняя атомная электроотрицательность. Для наиболее типичных разновидностей этой группы пород она составляет $2,68 \pm 0,006$; для уррита и монмутита — $2,60 \pm 0,01$.

Аналогичные характеристики состава установлены и для жильных пород группы сиенитов (табл. 56). Среди них выделяются породы, содержащие $58,8 \pm 0,07$ % кислорода при Эср. а = 2,68. Ряд жильных пород отличается либо более высоким содержанием кислорода, например 59,65 % для нефелинового ромбен-порфира, либо пониженным (56,3 и 57,5 %). Суссексит считается аналогом уррита, что подтверждается и одинаковым содержанием кислорода в этих породах.

Многие жильные разновидности нефелиновых сиенитов считают аналогами гранитных пегматитов и аплитов. Однако аналогия эта ограничивается лишь структурой и, возможно, общностью условий образования. По содержанию кислорода, эти две группы пород резко различны.

Вулканические аналоги нефелиновых сиенитов, называемые фонолитами, имеют тот же состав, что и вышеописанные нефелины (табл. 57).

В вопросе о генезисе нефелиновых сиенитов сосуществуют различные взгляды. Отмечается приуроченность этих пород к областям развития гранитов и возможность образования их как производных кислой магмы. В Приазовском районе УССР нефелиновые сиениты связаны с пироксенитами и перидотитами и рассматриваются как продукты дифференциации ультраосновной магмы.

Стехиометрические характеристики фенолитов и лейцитовирифов

Компоненты и показатель	Содержание, %			
	1	2	3	4
MeO ₂	62,39	59,81	54,55	61,47
Me ₂ O ₃	14,07	14,90	13,41	14,80
MeO	3,26	5,14	12,91	6,07
Me ₂ O	20,22	20,16	18,78	17,11
P ₂ O ₅	0,06	—	0,36	0,55
O	58,67	58,40	57,95	59,24
Эср.а	2,70	2,70	2,67	2,69

Примечание. 1 — фенолит, среднее содержание, по Р. А. Дэли, 2 — лейцитовый фенолит, среднее содержание, по Р. А. Дэли, 3 — лейцитовирифов, среднее содержание, по Р. А. Дэли, 4 — эпидейцитовый порфир.

Магматическое происхождение фенолитов, трахитов и жильных аналогов сиенитов и нефелиновых сиенитов не вызывает сомнений. Магматическая природа приписывается и большей части интрузий сиенитовых пород. Однако имеются случаи образования нефелиновых сиенитов в результате метасоматических процессов. Так, в районе Халибертон—Банкрофт (юго-восточная часть провинции) наблюдаются постепенные переходы между нефелиновыми и метаморфическими породами. Метасоматическое замещение, приведшее к образованию нефелиновых сиенитов, известно и в Иорк-Ривер. Метасоматические процессы в этих районах характеризуются следующими рядами замещений: 1) известняк→кальцит+биотит+плагиоклаз→биотит+плагиоклаз+нефелин→биотит+нефелин+2) известняк→гастингсит+плагиоклаз+кальцит→гастингсит+плагиоклаз+нефелин→гастингсит+пироксен+нефелин. Наличие во многих районах распространения нефелиновых сиенитов видимой связи с известняками послужило основанием для создания гипотезы об образовании этих пород в результате ассимиляции известняков магмой. Существующие взгляды о генезисе нефелиновых сиенитов, опирающиеся на различные факты, свидетельствуют о различных возможных способах их образования. По основной характеристике — состава — содержанию анионов и катионов — нефелиновые сиениты значительно более близки к основным и ультраосновным породам, чем к кислым. Нефелиновые породы обладают более низким окислительным потенциалом, чем габбро. Это подтверждается и величиной средней атомной электроотрицательности этих пород.

Нефелиновые сиениты и их аналоги по содержанию кислорода могут рассматриваться как соединения, образующие гомологический ряд с общей формулой $Me_{2n}O_{3n-1}$. Рассмотренные разновидности пород описываются следующими формулами этого ряда: Me_7O_{10} (58,82 % O), $Me_{12}O_{17}$ (58,62 % O), Me_5O_7 (58,3 % O), Me_8O_{11} (57,9 % O), Me_3O_4 (57,1 % O) и формулой Me_2O_3 как пре-

дельной этого ряда. Отклонения состава пород от приведенных формул составляют 0,01—0,33 %. Основная часть типичных нефелиновых сиенитов тяготеет к содержанию 58,8 % кислорода, что отвечает формуле Me_7O_{10} . Здесь отклонение составляет всего $\pm 0,06$ %. Эта формула нефелинового сиенита симметрична формуле гранита Me_3O_5 относительно предельного состава, отвечающего формуле Me_2O_3 ($Me_7O_{10} + Me_3O_5 = 5Me_2O_3$). Нефелиновые сиениты являются как бы стехиометрическим антиподом гранитов, что позволяет связывать эти породы и генетически скорее с ультраосновными, чем с кислыми породами.

Очевидно, стабильное содержание анионов и катионов в породах, соответствующее их целочисленному соотношению, отвечает представлению об эвтектической природе пород. Можно предполагать, что гомологический ряд горных пород с общей формулой $Me_{2n}O_{3n-1}$ (где n изменяется от 3 до ∞) есть ряд эвтектических дискретных составов. Отклонение же от целочисленной стехиометрии является следствием отклонения состава пород от эвтектического. При этом необходимо учитывать (о чем указано выше), что отклонение от эвтектического состава горной породы (выраженного, в частности, в наличии фенокристаллов) не является бесспорным доказательством неэвтектического состава магматического расплава при его кристаллизации.

Гомологический ряд пород группы нефелиновых сиенитов может быть представлен в следующем виде (в порядке возрастания содержания кислорода): Me_3O_4 (монмутит) \rightarrow Me_8O_{11} (уртит, тингуант, суссексит) \rightarrow Me_5O_7 (луяврит, лейцитовый фонолит) \rightarrow $Me_{12}O_{17}$ (фонолит) \rightarrow Me_7O_{10} \rightarrow (хибинит, миаскит, фойяит, нефелиновый монзонит) \rightarrow Me_2O_3 (лордалит, ромбен-порфир).

Приведенный ряд носит несколько условный характер, так как принадлежность той или иной породы к приведенным формулам ряда должна решаться в каждом конкретном случае на основании анализа состава (прежде всего, содержания кислорода) и структуры горной породы.

ОБЩАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Считая изверженные горные породы производными магматических расплавов, рассмотрение стехиометрии целесообразно начать с последних. Магматические шлаковые расплавы являются многокомпонентными системами окислов с неограниченной растворимостью компонентов. При таком подходе к расплавам рассмотрение стехиометрических закономерностей в них лишается основания, так как компоненты расплавов могут находиться в разнообразных сочетаниях. Однако приведенная трактовка природы расплавов не является единственной и полной.

Подобно шлаковым расплавам, которые являются не только многокомпонентными системами окислов, но и продуктами конкретных металлургических процессов, происходящих в системах металл—шлак—газ, магматические расплавы являются природны-

ми образованиями, продуктами геохимических и геологических процессов, происходящих в земной коре. Так же, как состав шлаков подчиняется условиям термодинамического и химического равновесия систем металл—шлак—газ, состав магматических расплавов определяется геохимическими условиями равновесия геологических систем. Эти условия образования магматических расплавов определяют в конечном итоге их химический состав, ограничивая разнообразие соотношений атомов строгими рамками закономерностей формирования и эволюции магматических очагов. При такой интерпретации природы магматических расплавов возникает возможность и необходимость изучения стехиометрических закономерностей.

Представление о магматических (и шлаковых) расплавах как системах окислов является только одной из моделей этих сложных систем. В соответствии с существующими понятиями о природе окисных расплавов их можно рассматривать как совокупности анионов и катионов, химических соединений различной сложности, учитывая при этом образование комплексных ионов, кластеров, электронов проводимости и дырок, различных микрогетерогенных группировок и т. д. Сосуществование различных взглядов на природу шлаковых и магматических расплавов отражает сложную, многоуровневую структуру этих образований, а также сосуществование различных форм химической организации расплавов, находящихся в динамическом равновесии.

Генезис магматических расплавов как продуктов геохимических и геологических процессов, их многоуровневая организация, взаимосвязанность компонентов отвечают представлению о расплавах как системах в современном понимании [31]. Это определяет возможность системного подхода к изучению магматических расплавов и горных пород. Системный подход рассмотрения объектов исходит из многоуровневой внутренней организации систем, иерархия подсистем, применения моделей для их описания.

Первый (низший) уровень организации магматических пород базируется на представлении о них как системах, состоящих из электроотрицательных анионов (преимущественно кислорода) и электроположительных катионов. Такая модель игнорирует различия в химических свойствах катионов; их роль определяется лишь требованием соблюдения электрической нейтральности системы — равенства положительных и отрицательных зарядов. Чем выше температура и давление, тем более правомерна эта модель. Известно, что повышение температуры и давления расплавов ведет к нивелированию химических свойств и валентности катионов.

Содержание кислорода в изверженных горных породах изменяется в довольно узких границах — от 57,5 % для перидотитов до 62,5 % для гранитов, что отвечает среднему значению $60,0 \pm 2,5$ % (или $\pm 4,2$ % отн.). Горные породы, состав которых выходит за эти концентрации кислорода, встречаются очень редко. Таким образом, вся совокупность разнообразных изверженных пород укладывается в основном в этот узкий интервал изменения concentra-

ций анионов и катионов, равны $\pm 0,025$ атомных долей. Незначительно варьирует и значение электроотрицательности различных изверженных пород; ее величина составляет по средним данным $2,70 \pm 0,10$.

Очевидно, соотношение анионов и катионов в изверженных породах, как и в шлаках, является наиболее стабильной характеристикой их состава, которой подчинены все другие характеристики. Если содержание отдельных окислов (и соответственно катионов) в различных горных породах изменяется в пределах десятков процентов (например, содержание MgO изменяется от десятых долей процента в гранитах до 50 % в ультрабазитах), то содержание кислорода только в пределах $\pm 2,5$ %. Еще более стабильно содержание кислорода в породах одного типа; например, в гранитах оно составляет $62,5 \pm 0,3$ %.

Характерно, что при повышении содержания SiO_2 содержание кислорода повышается незначительно, т. е. происходит определенная стабилизация состава по содержанию анионов и катионов. По мере возрастания содержания SiO_2 обычно увеличивается и содержание окислов с низким содержанием кислорода — MeO и Me_2O , что приводит к замедлению роста концентрации кислорода в магмах и горных породах. Кроме того, в ряде случаев содержание кислорода в породах может сохраняться постоянным при значительном изменении SiO_2 .

Соотношение анионов и катионов характеризует не только состав, но и прочность связи анионов и катионов, величину электроотрицательности и окислительно-восстановительный потенциал магматических расплавов и соответствующих горных пород. Низкое содержание кислорода (и отношение O/Me) отвечает низкому окислительному потенциалу, и, наоборот, высокое содержание кислорода в магматическом расплаве отвечает высокому окислительному и низкому восстановительному потенциалу расплавов. Значения окислительно-восстановительных потенциалов горных пород определяют и характер их взаимодействия. Более точно это взаимодействие определяется величиной средней атомной электроотрицательности пород, их термодинамическими потенциалами.

По содержанию кислорода (или отношению O/Me) все изверженные породы можно разделить на три группы: 1) содержащие около 60 % кислорода; 2) менее 60 %; 3) более 60 %. К первой группе относятся основные породы — габбро-базальты и их аналоги. Они занимают центральное место в систематике горных пород и этим как бы подтверждают свое особое положение среди всех изверженных пород; предполагается, что базальтовая магма является исходной всех остальных изверженных пород.

Породы второй группы характеризуются пониженным содержанием кислорода и, следовательно, пониженным окислительным потенциалом, а также низкой электроотрицательностью (табл. 58). К ним относятся ультраосновные породы, нефелиновые сиениты и другие. Все эти породы по отношению в них анионов и катионов могут быть отнесены к гомологическому ряду соединений с об-

Содержание кислорода и электроотрицательность изверженных горных пород

Изверженные породы	Содержание кислорода, %	Средняя атомная электроотрицательность	
		пород	катионов
Ультраосновные:			
дунит	56,4	2,58	—
верлит	58,0	2,63	—
гарибургит	56,0	2,69	—
Габбро-базальты (средний состав)	59,8	2,69	—
Сиениты	60,7	2,74	1,66
Трахиты	60,7	2,75	1,68
Граниты СССР	62,5	2,80	1,73
Аплиты	62,5	2,80	1,73
Диориты	60,5	2,73	1,64
Андезиты	60,8	2,75	1,68
Нефелиновые сиениты:	58,8	2,67	1,57
уртит	57,6	2,61	1,48
монмутит	56,9	2,59	1,47
суссексит	57,5	2,62	1,51
берешит	56,3	2,67	1,68
лардалит	60,0	2,69	1,57

щей формулой $Me_{2n}O_{3n-1}$. Этот гомологический ряд ограничен соединениями MeO (при $n=1$) и Me_2O_3 (при $n \rightarrow \infty$). В геологических условиях реализуются составы изверженных пород, описываемые формулами от Me_3O_4 до Me_2O_3 .

Породы третьей группы отличаются повышенным содержанием кислорода, высоким окислительным потенциалом и высокой среднеатомной электроотрицательностью. К породам этой группы относятся граниты, диориты и их аналоги. По соотношению анионов и катионов эти породы составляют гомологический ряд химических образований с общей формулой $Me_{2n}O_{3n+1}$, который ограничен составами MeO_2 (при $n=1$) и Me_2O_3 (при $n \rightarrow \infty$). Породы этой группы могут быть описаны формулами ряда от Me_3O_5 (граниты) до $Me_{11}O_{17}$ (сиениты, диориты).

Как всякому гомологическому ряду химических соединений, гомологическому ряду изверженных пород присущи следующие характеристики: степень дискретности состава различных пород — членов ряда, дисперсия дискретности и вырождение дискретности. Дискретность состава наиболее отчетливо выражена в крайних членах ряда, например в гранитах (Me_3O_5), нефелиновых сиенитах (Me_7O_{10}). По мере приближения состава пород к предельному соединению ряда степень дискретности снижается, возрастает тенденция непрерывного изменения состава пород. Гомологические ряды изверженных пород можно интерпретировать как ряды дискретных образований и одновременно как области непрерывно-

го изменения состава в пределах некоторых границ, определяемых содержанием кислорода.

Первый уровень организации изверженных пород проявляется в их расплавах и выражается в постоянстве и целочисленном соотношении анионов и катионов, обусловленном закономерностями образования эвтектических расплавов и их кристаллизации. Стабильное соотношение анионов и катионов (при значительной вариации содержания отдельных катионов) в магматических расплавах эвтектического состава и соответствующих им горных породах обеспечивается механизмом самоорганизации систем.

В генезисе изверженных горных пород самоорганизация проявляется, в частности, в сохранении стабильного и целочисленного соотношения анионов и катионов при непрерывном изменении соотношения различных элементов, их групп и минералов в составе горных пород. Самоорганизация геологических систем — горных пород проявляется также в ограничении числа минералов, в закономерностях минеральных ассоциаций. Базисом самоорганизации систем является инертность равновесного состояния, определяемого наличием термодинамической «потенциальной ямы», минимальными значениями термодинамических потенциалов систем, целочисленным соотношением компонентов. Средствами реализации самоорганизации изверженных пород являются обменные химические реакции, широко развитый изоморфизм.

Атомный изоморфизм обусловлен близостью размеров и химических свойств атомов (например, Fe, Mn, Mg, Ca или Na, K). Повышение температуры усиливает электронные обмены между атомами (ионами) магматических расплавов и пород, что приводит к нивелированию свойств атомов и способствует их изоморфизму. Гетеровалентный, или групповой, изоморфизм широко развит не только в магматических расплавах, но и в минералах горных пород. Так, составы анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) и альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) различаются по количеству и валентности катионов, но одинаковы по валовому составу, описываемому формулой Me_5O_8 , что и обеспечивает изоморфизм этих соединений при высоких температурах. Совокупность различных видов изоморфизма в горных породах обеспечивает их самоорганизацию в процессе образования — кристаллизации магматических расплавов. Сохранение постоянства отношения анионов и катионов в горных породах при вариации содержаний отдельных окислов, их групп и минералов можно рассматривать как проявление изоморфизма высшего порядка.

Первый уровень организации магматических пород и расплавов отвечает наличию двух компонентов — анионов и катионов, что дает основание рассматривать породы как двухкомпонентные системы. В таких системах приобретает физический смысл понятие о средней атомной валентности катионов; оно выражает средние статистические вероятностные значения характеристик заряда и валентности взаимодействующих атомов. Эти величины заряда и валентности отдельных катионов непрерывно изменяются во вре-

мени и могут принимать любые нецелочисленные значения (в пределах дискретных границ). Примером этого могут служить титановые шлаки. Для приведенной двухкомпонентной системы приобретает также физический смысл понятие о средней атомной электроотрицательности катионов и расплавов, средней атомной степени окисления.

По мере снижения температуры снижаются интенсивность электронных обменов, степень нивелированности зарядов и химических свойств атомов, повышаются степень термодинамической различимости атомов (ионов) и степень упорядоченности их ассоциаций. Снижается также степень изоморфных замещений. Это приводит, в частности, к распаду твердых растворов. Рассматриваемые системы все более приближаются к модели, описываемой взаимодействием компонентов системы: $\text{MeO}_3 - \text{Me}_2\text{O}_3 - \text{MeO} - \text{Me}_2\text{O}$. Эта модель характеризует второй уровень организации рассматриваемых систем — изверженных пород и магм.

На втором уровне организации магм и горных пород постоянно отношения O/Me , т. е. самоорганизация, обеспечивается следующими реакциями гетеровалентного замещения: $3\text{Me}_2\text{O}_3 = \text{Me}_2\text{O} + 4\text{MeO}_2$; $\text{Me}_2\text{O}_3 = \text{MeO} + \text{MeO}_2$; $4\text{MeO} = \text{Me}_2\text{O} + \text{Me}_2\text{O}_3$. В результате этого состав расплавов, описываемых, например, формулой Me_2O_3 , может изменяться в широких пределах по отношению групп изовалентных окислов MeO_2 , Me_2O_3 , MeO , Me_2O при сохранении постоянным отношения O/Me , равного 1,5. Соотношения компонентов в таких породах находятся в следующей стехиометрической зависимости: Me_2O_3 (порода) = $m\text{Me}_2\text{O}_3 + n(\text{Me}_2\text{O} + 4\text{MeO}_2) + p(\text{MeO} + \text{MeO}_2)$, где $m+n+p=1$ и $n=p$.

В соответствии со вторым уровнем организации состав горных пород можно описывать развернутыми формулами, учитывающими соотношения групп изовалентных окислов: $m\text{MeO}_2 \cdot n\text{Me}_2\text{O}_3 \times \times p\text{MeO} \cdot r\text{Me}_2\text{O}$. Так, например, средний состав габбро-базальтовой магмы близок к следующему соотношению компонентов: $54\text{MeO}_2 \times \times 10\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{MeO} \cdot 6\text{Me}_2\text{O}$, которое отвечает общей формуле базальтов Me_2O_3 . Развернутые формулы габбро-базальтовой магмы можно изобразить в следующем виде: $27\text{MeO}_2 \cdot 5\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{MeO} \times \times 3\text{Me}_2\text{O}$ или $3(9\text{MeO}_2 \cdot \text{Me}_2\text{O}) \cdot 5(\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MeO})$, или $2(27\text{MeO}_2 \times \times 5\text{Me}_2\text{O}_3) \cdot 6(5\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O})$ и т. д. Простые целочисленные соотношения компонентов в этих формулах, их соответствие суммарной формуле Me_2O_3 отражают эвтектический состав базальтовых магм.

По коэффициентам вариации содержания отдельных групп окислов можно судить об их геохимической подвижности в процессах образования горных пород различных типов. В базальтах группы окислов располагаются в порядке возрастания подвижности (в скобках указаны значения средних отклонений): MeO_2 ($\pm 4,3\%$), MeO ($\pm 10\%$), Me_2O_3 ($\pm 14\%$), Me_2O ($\pm 23\%$).

По соотношению сумм средних квадратичных или средних арифметических отклонений содержаний отдельных окислов в группах и суммарного отклонения всех изовалентных окислов группы можно судить о степени взаимозаменяемости окислов в изо-

валентных группах. Как показал анализ, хорошая взаимозаменяемость обнаружена в группах окислов MeO и Me_2O ; взаимозаменяемость окислов SiO_2 и TiO_2 не проявляется или проявляется очень слабо. Не удивительно, что при кристаллизации даже небольшая часть TiO_2 обособляется в виде самостоятельных минералов FeTiO_3 , TiO_2 и др. Соединение H_2O изоморфно с окислами Na_2O и K_2O и участвует в процессе самоорганизации дискретного состава горных пород.

Соответственно второму уровню организации изверженные горные породы можно разделить на различные подгруппы или разновидности, например, щелочные породы, глиноземистые. Так, некоторые породы из группы нефелиновых сиенитов содержат столько же кислорода, что и базальты, но отличаются по соотношению групп изовалентных окислов. Другие породы этой группы по отношению O/Me не отличаются от ультраосновных пород, но резко отличаются от них по содержанию групп окислов MeO и Me_2O .

Третий уровень организации магматических расплавов и изверженных горных пород может быть охарактеризован 12-компонентной системой окислов: SiO_2 — TiO_2 — Al_2O_3 — Fe_2O_3 — FeO и т. д. Такая модель магматических (и шлаковых) расплавов является традиционной, она достаточно часто встречается в литературе. В расплавах указанные окислы присутствуют как в качестве химических соединений кислорода с различными элементами, так и в виде продуктов диссоциации более сложных химических соединений, отражая подвижный характер рассматриваемых систем, единство реакций ассоциации и диссоциации соединений. В горных породах свободные окислы редко образуют самостоятельные минералы; примером их могут служить кварц, рутил, магнетит. Более характерно образование из простых окислов более сложных соединений, являющихся, в частности, породообразующими минералами; наличие их характеризует четвертый уровень организации горных пород. Подробно минеральный состав изверженных пород рассмотрен ниже.

Различия в минеральном составе, соотношения минералов дают основание для минералогической классификации горных пород, выделения их минеральных разновидностей. Разнообразие минерального состава горных пород является следствием не только различия их химического состава, но и условий формирования. Минералогическая классификация горных пород достаточно широко освещена в литературе. Следует лишь указать на целесообразность строго последовательной систематики горных пород, основанной на иерархии их химической организации. Первый уровень организации отражает соотношение анионов и катионов, второй — соотношение групп изовалентных окислов, третий — соотношение отдельных окислов, четвертый — соотношение различных минералов. На этом принципе может быть построена разветвленная система классификации изверженных горных пород (рис. 23). Эта схема может быть дополнена и еще одним уровнем, основанным на

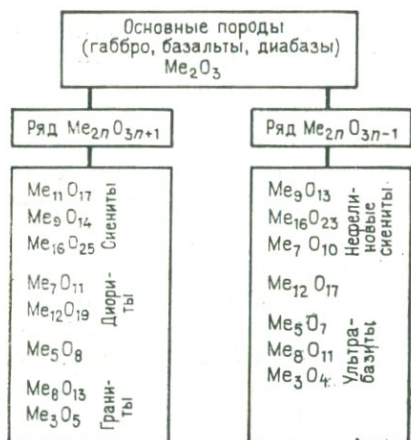


Рис. 23. Схема стехиометрической классификации изверженных горных пород

структурно-текстурных особенностях горных пород, учете окраски, физических свойств, степени и характера вторичных изменений. Рассмотренные модели и уровни химической организации магматических расплавов и горных пород не исчерпывают все известные особенности конституции этих сложных природных образований. Их необходимо дополнить структурой силикатов и алюмосиликатов (подробно описанной в литературе), кластерной моделью силикатных расплавов и т. д. Соответственно этим моделям трансформируется и представление о компонентах магматических расплавов и горных пород.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Для изверженных горных пород характерно небольшое число минералов, входящих в их состав. Из известных примерно 2000 минералов земной коры в изверженных горных породах встречается всего несколько десятков, причем, основными порообразующими минералами являются: кварц, полевые шпаты, нефелин и лейцит, слюды, роговые обманки, пироксены, оливин. Остальные минералы встречаются в резко подчиненном количестве. Еще меньшее число минералов встречается в каждой отдельной породе. При изучении минерального состава изверженных пород основное внимание уделено рассмотрению следующих вопросов: 1) число минералов в горных породах; 2) состав минералов и их ассоциаций; 3) порядок образования минералов.

Число минералов. Еще в 1911 г. В. Гольдшмидт предложил «минералогическое правило фаз»: число одновременно образовавшихся минералов, присутствующих в породе, не должно превышать числа компонентов. Если число компонентов равно двум, то максимальное число находящихся в равновесии минералов горной породы будет равно двум. Так, в двухкомпонентной системе $NaAlSiO_4-SiO_2$ образуется 4 минерала: нефелин, жадеит, альбит и кварц. В породах же присутствуют только два минерала из четырех возможных. Трудность применения этого правила заключается в определении числа компонентов. Обычно горные породы состоят из 10—11 окислов, и определение числа независимых компонентов не является простой задачей.

Для определения числа фаз термодинамических равновесных гетерогенных систем пользуются правилом фаз Гиббса. Во всех

фазах таких систем температура и давление одинаковы, и химические потенциалы каждого из компонентов во всех фазах равны. Состав фаз равновесной системы определяется числом независимых составляющих веществ или независимых компонентов системы, т. е. такими компонентами, которые не вступают между собой в реакции с образованием изоморфных смесей или химических соединений. Поэтому число компонентов равняется числу составляющих систему веществ минус число уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе. Так как характер взаимодействия веществ зависит от условий, в которых находится система, прежде всего от температуры, число независимых компонентов также будет переменным. В общем случае число компонентов является наименьшим, достаточным для определения фазового состава системы.

Правило фазы Гиббса связывает число фаз системы Φ с числом компонентов K следующим уравнением: $\Phi = K - f + 2$, где f — число термодинамических степеней свободы. Число 2 означает число независимых переменных — обычно температуры и давления дополнительно к числу концентраций. В случае постоянного давления уравнение примет вид: $\Phi = K - f + 1$.

Число степеней свободы определяет вариантность системы. Системы с одной степенью свободы называют моновариантными, с двумя — бивариантными. Если число степеней свободы равно нулю, система невариантна; изменение любого из параметров системы — концентрации, температуры или давления — вызовет изменение фазового состава.

Рассмотрим правило фаз Гиббса применительно к диаграмме состояния двухкомпонентной системы. В точке кристаллизации химического соединения постоянного состава система невариантна. Кристаллизация протекает при постоянной температуре ($T \text{ const}$) и давлении ($P \text{ const}$). Для точки кристаллизации уравнение Гиббса примет вид: $f = K - \Phi + 1$, а так как $f = 0$, $K + 1 = \Phi$, т. е. число фаз равно числу компонентов плюс единица. В точке кристаллизации растущий кристалл (одна фаза) находится в равновесии с расплавом постоянного состава (вторая фаза), и любое произвольное изменение состава или температуры вызовет изменение числа фаз.

Кристаллизация эвтектик в двухкомпонентных системах также характеризуется постоянством состава фаз, температуры и давления. В соответствии с уравнением Гиббса $f = K - \Phi + 1$ (для $P \text{ const}$), а с учетом невариантности системы $\Phi = K + 1$, т. е. число фаз в эвтектической точке отвечает числу компонентов. Такому фазовому составу отвечает кристаллизация в эвтектической точке одного химического соединения постоянного состава A_xB_y , равновесного с эвтектическим расплавом того же состава (рис. 24).

Ниже эвтектической точки C образовавшееся эвтектическое соединение эвтектического типа вследствие своей неустойчивости распадается на компоненты A и B . Такой распад начинается в некоторой точке C' и сопровождается образованием двух новых кристаллических фаз A и B . Уравнение Гиббса для точки C' при-

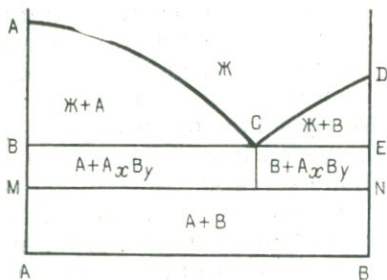


Рис. 24. Диаграмма состояния системы с эвтектической кристаллизацией

В том предельном случае эвтектическое соединение распадается сразу после его кристаллизации из расплава, что внешне отвечает представлению об одновременной кристаллизации двух фаз эвтектики в эвтектической точке С.

В том случае, когда кристаллизация эвтектики происходит при переменном давлении, температура кристаллизации также становится переменной величиной. В этом случае равновесный состав в эвтектической точке описывается уравнением $\Phi = K - f + 2$. Система моновариантна; произвольное изменение давления сопровождается определенным изменением температуры кристаллизации. При том же числе компонентов, равном 2, число фаз составляет $\Phi = 2 - 1 + 2 = 3$, т. е. возрастает на единицу. Это говорит о том, что в условиях переменного давления одновременно с кристаллизацией эвтектики может кристаллизоваться одна из «избыточных» фаз системы.

В состав горных пород обычно входит 11 окислов. Однако число независимых компонентов, необходимое для однозначного определения числа фаз в горных породах, должно быть уменьшено на число уравнений, связывающих окислы, т. е. учитывающих их взаимодействие. Это приводит к вырождению рассматриваемой термодинамической системы. При реализации всех изоморфных замещений в группах изовалентных окислов система из 11 окислов преобразуется в систему из четырех (без учета R_2O_5) независимых компонентов: $MeO_2 - Me_2O_3 - MeO - Me_2O$. Предельным случаем термодинамического вырождения системы является двухкомпонентная система $Me - O$, где Me — все связанные взаимодействием атомы электроположительных элементов магматического расплава или породы. На подобное «химическое вырождение» указывает в своих работах П. Н. Капустинский. По его представлениям, в недрах Земли магматический расплав находится при высоких температурах и давлениях, что приводит к коллективизации электронов катионов, потери их индивидуальности, к «химическому вырождению элементов».

мет вид (при \bar{P} const) $f = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, т. е. система неинвариантна.

Температурный интервал устойчивости эвтектического соединения (С — С') будет различным для различных эвтектик и определяется прежде всего прочностью химической связи соединения A_xB_y . В предельном случае эвтектическое соединение может быть устойчивым вплоть до комнатных температур и сохранять свой однофазный состав и кристаллическую структуру. Во вто-

Таким образом, число независимых компонентов в системах, отвечающих магматическим расплавам и изверженным породам, значительно меньше числа веществ — окислов, входящих в их состав. Поэтому и число фаз — минералов, входящих в состав изверженных горных пород, сравнительно невелико и не превышает числа компонентов плюс 1 (при $P \text{ const}$) или $K+2$. Однако это число может быть значительно меньшим установленного предела и определяться уже другими закономерностями — закономерностями кристаллизации эвтектик.

Если принять постоянными давление и температуру и исключить эти характеристики из числа независимых переменных, невариантная система будет описываться уравнением $\Phi=K$, что отвечает выражению В. Гольдшмидта. В интерпретации Ф. Тернера и Д. Ферхугена при метаморфизме вариантность систем равна двум и правило фаз принимает вид: $\Phi=K$ (число фаз не превышает числа компонентов). Д. С. Коржинский, изучая метаморфические породы, в качестве факторов равновесия систем выделяет инертные компоненты (отделяя их от подвижных компонентов). Понимая, что метаморфизм протекает в условиях переменного давления и температуры (т. е. принимая двувариантность системы), число фаз можно определить по уравнению $\Phi=C$, где C — число инертных компонентов. Таким образом, число фаз, существующих в равновесии в двухвариантной системе, равно количеству инертных компонентов и не зависит от подвижных компонентов.

Основная трудность применения правила фаз в петрологии обусловлена некоторой неопределенностью числа независимых компонентов (или неподвижных компонентов) горных пород, а также часто и неопределенностью состояния изучаемых систем, отнесения их к открытым или закрытым, равновесным или неравновесным. Очень часто по числу фаз — минералов горных пород и определяют число независимых компонентов, реже решают обратную задачу.

В состав распавшихся эвтектик горных пород обычно входит 2—3 минерала. При большем числе минералов их взаимодействие, приводящее к образованию эвтектического соединения, становится маловероятным. Обычно 2—3 минерала и составляют основную массу различных изверженных пород. Однако при охлаждении ниже температуры кристаллизации некоторые минералы распадаются, увеличивая тем самым число фаз горной породы. Так, полевые шпаты при охлаждении распадаются с выделением ортоклаза, олигоклаза и т. д. Титаномагнетиты в результате распада твердого раствора образуют прорастания ильменита в магнетите.

Снижение температуры приводит к уменьшению взаимодействия между окислами, увеличению числа независимых компонентов систем и увеличению числа фаз. Поэтому по мере снижения температуры горных пород возрастает разнообразие их минерального состава.

Если к системе окислов, составляющих магматический расплав, добавить еще какой-нибудь окисел, число независимых компонен-

тов может не измениться и соответственно не изменится число фаз при кристаллизации расплава. Это произойдет в том случае, когда добавляемый окисел образует с другим изовалентным окислом изоморфное соединение. Если изоморфизм окислов выражен слабо или отсутствует, добавляемый окисел явится новым независимым компонентом и даст начало образованию новой фазы при кристаллизации.

Другими словами, число независимых компонентов системы окислов будет определяться степенью термодинамической неразличимости катионов. Термодинамически различимые (в данных условиях) катионы и являются независимыми компонентами системы. Такими катионами являются часто Ti, Zr, P, которые даже в небольших концентрациях в изверженных породах образуют самостоятельные минералы: ильменит, рутил, циркон, фосфаты и др.

Наименьшее число минералов в изверженных породах будет в случае их образования из эвтектических расплавов. Если состав магматических расплавов не отвечает эвтектическому, при его охлаждении произойдет кристаллизация «избыточных» компонентов. Очевидно, таким путем образуется основная масса фенокристаллов в порфириновых породах. Причиной отклонения состава расплавов от эвтектических могут быть различные факторы, в том числе изменения давления при перемещении магмы в верхние горизонты земной коры. Как известно, при изменении давления состав эвтектик изменяется прежде всего за счет изменения содержания H_2O . Это может привести к кристаллизации избыточных компонентов. Есть основание предполагать, что образование различных акцессорных минералов также является реакцией на изменение эвтектического состава магматических расплавов.

Принимая во внимание только основные породообразующие минералы, Ф. Ю. Левинсон-Лессинг по числу минералов выделил четыре типа изверженных пород. 1. Мономинеральные, содержащие только полевые шпаты, пироксен или амфибол, оливин, магнетит или титано-магнетит, кальцит, сульфиды, кварц, нефелин, лейцит. 2. Породы, содержащие два минерала из разных семейств: а) полевые шпаты и кварц; б) слюды и кварц; в) полевые шпаты и оливин; г) полевые шпаты и пироксен (или амфиболы, слюды); д) фельдшпатыды и пироксены (или амфиболы, слюды); е) пироксен (или амфиболы, слюды) и оливин, ж) пироксены и рудные минералы; з) оливин и рудные минералы. 3. Породы, содержащие три минерала из разных семейств: а) полевые шпаты, пироксены (или амфиболы, слюды) и кварц; б) полевые шпаты, пироксены (или амфиболы, слюды) и оливин; в) фельдшпатыды, пироксены (или амфиболы, слюды) и оливин; г) полевые шпаты, фельдшпатыды, пироксены (или амфиболы, слюды). 4. Породы, содержащие четыре минерала из разных семейств: а) полевые шпаты, фельдшпатыды, пироксены (или амфиболы, слюды) и оливин; б) полевые шпаты, пироксены (или амфиболы, слюды), оливин и титано-магнетит.

Приведенное разделение минералов на семейства требует уточнения и обоснования. Следует также отметить, что часть пород, из перечисленных выше, можно отнести к рудам, а полевошпатовая порода условно может считаться мономинеральной, так как при ее охлаждении полевые шпаты распадаются, образуя два или три минерала.

Число минералов в изверженных горных породах в общем отвечает числу фаз, на которые распадаются многокомпонентные эвтектики при охлаждении, и может быть определено по общему правилу: число минералов $n = 3 \pm 1$. Отмеченные особенности стехиометрии изверженных пород отвечают их эвтектической природе. Увеличение числа минералов выше четырех можно объяснить отклонениями состава горных пород от эвтектического и распадом тех или иных соединений вследствие изменения устойчивости, растворимости компонентов.

Ассоциации минералов. Входящие в состав изверженных горных пород минералы находятся в ассоциациях, определяемых химическим составом и условиями образования пород. Многочисленные наблюдения позволили установить ряд эмпирических закономерностей сочетания минералов в горных породах. Так, кварц отсутствует в породах, бедных кремнеземом и богатых щелочами, он не встречается совместно с нефелином и лейцитом. Не встречаются также совместно гиперстен с нефелином и лейцитом, лейцит и альбит, калиевая слюда с пироксеном или роговой обманкой и т. д. Закономерности образования установленных минеральных ассоциаций следует искать в особенностях состава минералов и условий кристаллизации магматических расплавов, прежде всего в особенностях эвтектической кристаллизации.

Рассмотрим некоторые характеристики нормативного состава основных породообразующих минералов (табл. 59). По сводному химическому составу, определяемому соотношением анионов и катионов, породообразующие минералы образуют всего несколько групп, описываемых формулами Me_2O_3 , Me_3O_4 , Me_5O_6 , Me_5O_8 , $Me_{17}O_{24}$ (приблизительно Me_2O_3) и SiO_2 (кварц). Содержание кислорода в них изменяется (без учета кварца) в пределах от 54,5 в слюдах до 61,5 % в полевых шпатах и в среднем составляет $58 \pm 3,5$ %.

Характерная особенность всех породообразующих минералов — это очень близкие значения их средних атомных электроотрицательностей. Для рассмотренных минералов (без кварца) $\bar{E}_{ср. а}$ изменяется от 2,60 у нефелина до 2,81 у железистого гиперстена и в среднем составляет $2,70 \pm 0,1$. В пределах отдельных групп минералов электроотрицательность еще более стабильная и составляет для пироксенов $2,72 \pm 0,03$, для полевых шпатов $2,74 \pm 0,01$, для амфиболов $2,72 \pm 0,03$.

Средняя атомная электроотрицательность катионов минералов $\bar{E}_к$ в определенной степени характеризует химическую связь анионов и катионов и ее прочность. В породообразующих минералах $\bar{E}_к$ изменяется от 1,48 у нефелина до 1,87 у гиперстена, т. е. варьи-

**Характеристика нормативного состава и электроотрицательности
основных породообразующих минералов изверженных пород**

Минерал	Формула минерала	Сводная формула	О. %	Э _{ср. а}	Э _к
<i>Группа оливина</i>					
Фаялит	2FeO · SiO ₂	Me ₃ O ₄	57,1	2,76	1,85
Форстерит	2MgO · SiO ₂	Me ₃ O ₄	57,1	2,61	1,51
<i>Группа пироксена</i>					
Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	Me ₂ O ₃	60	2,67	1,53
Геденбергит	CaFeSi ₂ O ₆	Me ₂ O ₃	60	2,73	1,66
Авгит (Mg)	CaMgAl ₂ Si ₂ O ₉	Me ₂ O ₃	60	2,68	1,56
Авгит (Fe)	CaFeAl ₂ Si ₂ O ₉	Me ₂ O ₃	60	2,72	1,64
Жадент	NaAlSi ₂ O ₆	Me ₂ O ₃	60	2,70	1,59
Эгирин	NaFeSi ₂ O ₆	Me ₂ O ₃	60	2,72	1,64
Энстатит	MgSiO ₃	Me ₂ O ₃	60	2,71	1,61
Гиперстен (Fe)	FeSiO ₃	Me ₂ O ₃	60	2,81	1,87
<i>Группа слюд</i>					
Флогопит	KMg ₃ [Si ₃ AlO ₁₀][F, OH] ₂	Me ₅ O ₆	54,5	2,63	1,65
Биотит (Mg)	—	Me ₅ O ₆	54,5	2,63	1,65
Биотит (Fe)	—	Me ₅ O ₆	54,5	2,70	1,80
Мусковит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀][OH] ₂	Me ₃ O ₄	57,1	2,72	1,58
<i>Группа амфиболов</i>					
Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ [Si ₄ O ₁₁] ₂ [OH] ₂	Me ₁₇ O ₂₄	58,5	2,70	1,66
Актинолит (Mg)	—	Me ₁₇ O ₂₄	58,5	2,70	1,66
Актинолит (Fe)	—	Me ₁₇ O ₂₄	58,5	2,76	1,80
Роговая обманка	—	Me ₃ O ₄	57,1	2,69	1,69
Антофиллит	—	Me ₁₇ O ₂₄	58,5	2,76	1,80
<i>Группа лейцита-нефелина</i>					
Лейцит	K[AlSi ₂ O ₆]	Me ₂ O ₃	60	2,69	1,56
Анальцим	Na[AlSi ₂ O ₆]	Me ₂ O ₃	60	2,70	1,56
Нефелин	Na[AlSiO ₄]	Me ₃ O ₄	57,1	2,60	1,48
<i>Полевые шпаты</i>					
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	Me ₅ O ₈	61,5	2,75	1,65
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Me ₅ O ₈	61,5	2,73	1,60
Сандин	KAlSi ₃ O ₈	Me ₅ O ₈	61,5	2,74	1,63
Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	Me ₅ O ₈	61,5	2,74	1,63
<i>Прочие минералы</i>					
Кварц	SiO ₂	—	66,7	2,93	1,90
Магнетит	Fe ₃ O ₄	—	57,1	2,75	1,83
Гематит	Fe ₂ O ₃	—	60	2,80	1,83
Ильменит	FeO · TiO ₂	Me ₂ O ₃	60	2,74	1,69
Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃	Me ₂ O ₃	60	2,64	1,45
Гранат	—	Me ₂ O ₃	60	2,74	1,70
Циркон	ZrSiO ₄	MeO ₂	66,7	2,83	1,62
Сфен	CaTiSiO ₅	Me ₃ O ₅	62,5	2,71	1,48
Шпинель	MgAl ₂ O ₄	Me ₃ O ₄	57,1	2,61	1,51

рует несколько больше, чем $\mathcal{E}_{\text{ср. а}}$. Соответственно изменяется и разность электроотрицательностей анионов и катионов $\mathcal{E}_{\text{а}} - \mathcal{E}_{\text{к}}$: от 1,96 до 1,57 у тех же минералов.

От основных породообразующих минералов по составу и $\mathcal{E}_{\text{ср. а}}$ значительно отличаются аксессуарные минералы и кварц. Содержание кислорода в них варьирует от 57,1 до 66,7 %, электроотрицательность — от 2,64 до 2,93, разность $\mathcal{E}_{\text{а}} - \mathcal{E}_{\text{к}}$ — от 1,54 до 2,0.

Установленные закономерности состава и близкие значения электроотрицательности породообразующих минералов отражают особенности их образования. Кристаллизация магматических (и металлургических) расплавов сопровождается образованием эвтектик. При распаде эвтектик образуются минералы, близкие по значениям химических потенциалов и электроотрицательностей, чем и объясняется низкая температура плавления и кристаллизации эвтектик.

В рассмотренных породообразующих минералах учитывали их нормативный состав, отвечающий целочисленному соотношению нескольких простых окислов. Наличие различных изоморфных примесей, а также вариации содержания основных компонентов минералов не учитывались. Для суждения о реальном составе породообразующих минералов использовали данные работы [23]. В составе оливинов (табл. 60) содержание отдельных окислов (%) изменяется очень сильно; так, MgO — от 3,1 до 61,3, FeO — от 4,9 до 57,7, CaO — от 0,02 до 2,4 и т. д. Наиболее устойчиво содержание SiO_2 ($33,3 \pm 0,3$ %) и кислорода ($57,2 \pm 0,1$ %). По отношению к нормативному составу (Me_3O_4) в исследуемых оливи-

Таблица 60

Химический состав оливинов

Компонентный показатель	Содержание, %						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	33,32	32,96	33,08	33,97	33,23	32,83	33,82
TiO_2	0,01	0,09	0,09	0,01	0,01	0,12	0,43
Al_2O_3	0,03	0,03	0,12	0,15	0,10	0,45	1,51
Fe_2O_3	—	—	—	0,77	—	0,50	1,02
FeO	5,95	5,43	7,04	4,88	5,34	44,72	57,69
MgO	60,52	61,29	59,50	60,10	61,04	19,50	3,06
MnO	0,10	0,08	0,06	0,10	0,16	1,04	0,04
CaO	0,06	0,05	0,06	0,02	0,13	0,66	2,43
Na_2O	0,01	0,05	0,03	0,01	0,01	0,12	0,01
K_2O	—	0,02	0,01	0,02	—	0,02	0,01
MeO_2	33,33	33,05	33,17	33,98	33,24	32,95	34,25
Me_2O_3	0,03	0,03	0,12	0,92	0,10	0,95	2,53
MeO	66,63	66,85	66,66	65,10	66,67	65,92	63,22
Me_2O	0,01	0,07	0,04	0,03	0,01	0,14	0,02
O	57,14	57,08	57,12	57,36	57,14	57,14	57,60
$\mathcal{E}_{\text{ср. а}}$	2,57	2,57	2,58	2,58	2,57	2,67	2,72

Примечание. 1—7 — оливины различных ультраосновных пород.

Состав щелочных полевых шпатов

Компоненты	Среднее содержание, %	Компоненты	Среднее содержание, %
SiO ₂	72,4±0,7	Na ₂ O	4,8±1,9
TiO ₂	0,01	K ₂ O	7,4±2,0
Al ₂ O ₃	13,2±0,5	MeO ₂	72,5±0,7
Fe ₂ O ₃	0,3±0,2	Me ₂ O ₃	13,4±0,5
FeO	0,2±0,1	MeO	1,8±1,0
MgO	0,2±0,1	Me ₂ O	12,2±0,2
MnO	0,08±0,07	O	61,33±0,3
CaO	1,5±1,2	Эср.а	2,74±0,01

нах содержание кислорода на 0,0—0,46 % отличается от расчетного (57,14 %); среднее отклонение состава от стехиометрического составляет +0,1 %. Средняя атомная электроотрицательность изменяется от 2,57 у форстеритов до 2,72 у фаялитов; ее значение занижено в сравнении с нормативным составом (2,61 и 2,75 соответственно).

Значительная вариантность состава характерна и для щелочных полевых шпатов (табл. 61). Среднее отклонение состава по семи образцам изменяется от 0,1 до ±2,0 % для окислов, а для групп изовалентных окислов от ±0,2 до ±1,0 %. Во всех группах окислов проявляется эффект взаимозаменяемости компонентов, особенно отчетливо в группе Me₂O. Наиболее стабильно в полевых шпатах содержание кислорода, оно составляет 61,33±0,3 %. Отклонения приведенных составов (по кислороду) полевых шпатов от расчетных, отвечающих формуле Me₅O₈, изменяются в пределах от 0,0 до ±1,6 % и в среднем составляют ±0,2 %. Наиболее стабильной характеристикой полевых шпатов является средняя атомная электроотрицательность; ее величина составляет 2,74±0,01.

Интересно сравнение приведенных характеристик состава полевых шпатов с аналогичными характеристиками состава гранитов (см. табл. 42). Сравнение показывает полную аналогию вариантности содержания окислов в гранитах и полевых шпатах. Особенно характерны одинаковые отклонения в содержании кремнезема (±0,6 и ±0,7 %) и кислорода (±0,3 %). Показательно, что содержание ряда окислов в гранитах (прежде всего Na₂O и K₂O) значительно более стабильно, чем в полевых шпатах. По степени дисперсии дискретности состава (выраженной отношением O/Me) граниты и полевые шпаты совершенно одинаковы.

Аналогичные закономерности состава установлены и в других породообразующих минералах. Весьма показателен состав сосуществующих минералов из нефелиновых сиенитов [23]. Сосуществующие минералы характеризуются значительной вариантностью состава (табл. 62). Относительные отклонения содержаний отдельных окислов составляют десятки процентов. Характерно, что со-

Состав сосуществующих минералов из нефелиновых сиенитов (%)

Компоненты и показатель	1		2		3		4		5	
	Пи	Би	Пи	Би	Ам	Би	Би	Гр	Не	Пш
SiO ₂	47,80	38,54	50,51	38,78	40,75	36,12	37,56	60,24	49,76	74,31
TiO ₂	0,44	2,96	0,54	1,14	1,28	1,60	1,72	4,19	—	—
Al ₂ O ₃	2,48	12,12	1,94	8,45	8,87	9,17	9,82	7,04	21,99	12,86
Fe ₂ O ₃	0,87	0,80	2,51	2,70	3,90	2,91	1,98	13,73	0,19	0,07
FeO	6,23	15,44	4,74	13,58	11,95	13,53	18,74	3,43	—	—
MgO	17,63	17,58	15,36	20,30	10,12	13,36	11,26	0,81	0,14	—
MnO	0,76	0,81	0,21	0,37	0,86	0,78	0,91	1,27	0,02	0,02
CaO	22,97	3,97	21,53	—	11,16	1,02	0,45	5,99	0,42	0,29
Na ₂ O	0,66	0,71	1,95	0,38	2,03	8,31	0,52	0,70	16,61	6,21
K ₂ O	0,16	5,26	0,71	6,32	1,81	0,58	6,26	0,26	4,17	5,71
H ₂ O	—	1,80	—	7,95	7,27	12,62	10,77	2,35	6,70	0,53
MeO ₂	48,24	41,50	51,05	39,93	42,03	37,72	39,28	64,43	49,76	74,31
Me ₂ O ₃	3,35	12,92	4,45	11,15	12,77	12,08	11,80	20,77	22,18	12,93
MeO	47,59	37,80	41,84	34,25	34,09	28,69	31,36	11,49	0,58	0,31
Me ₂ O	0,82	7,77	2,66	14,65	11,11	21,51	17,55	3,31	27,49	12,45
O	59,8	58,10	59,89	56,33	55,60	54,79	55,74	62,41	56,46	61,49
Эс.р.а	2,63	2,64	2,63	2,64	2,66	2,63	2,66	2,81	2,61	2,75

Примечание. 1—5 — номера образцов нефелиновых сиенитов. Пи — пироксен, Би — биотит, Ам — амфибол, Гр — гранат, Не — нефелин, Пш — полевые шпаты.

держание кислорода в минералах значительно отличается от нормативного, соответствующего целочисленному соотношению анионов и катионов и формулам минералов. Так, в пироксенах это отклонение составляет (%) 0,1—0,2, в биотитах 0,2—2,6 (в среднем $\pm 1,1$ %), в амфиболе $\pm 1,5$, в гранатах 1,5—2,4.

В качестве примера приведен расчет среднего состава и средних отклонений состава четырех биотитов из нефелиновых сиенитов (табл. 63). Относительные отклонения для отдельных окислов составляют десятки процентов, а для их групп от 3 до 27 %. По характеристикам состава биотиты менее стабильны, чем различные типы горных пород, описанные выше.

Отклонения от целочисленной стехиометрии в ряде минералов настолько велики, что правомерно подвергнуть ревизии представление о минералах как «стехиометрических» соединениях, отвечающих приведенным формулам нормативного состава. Этот вопрос требует специального рассмотрения. Возможно, что условию равновесия сосуществующих минералов горных пород отвечает значительное отклонение от целочисленного отношения компонентов. Традиционно представление о минералах как кристаллических соединениях с целочисленным отношением компонентов (с учетом всех изоморфных замещений), и сомнения в «стехиометрическом» составе минералов не возникают даже тогда, когда отклонения от формульного состава достигают десятые доли процента и больше.

Средняя атомная электроотрицательность сосуществующих ми-

Средние характеристики состава биотита из нефелиновых сиенитов

Компоненты и показатель	Содержание компонентов, %	Отклонение, $\pm \Delta$, %		Компоненты и показатель	Содержание компонентов, %	Отклонение, $\pm \Delta$, %	
		абсолютное	относительное			абсолютное	относительное
SiO ₂	37,75	0,7	1,9	K ₂ O	4,6	2,0	43,5
Al ₂ O ₃	9,9	1,1	11,1	H ₂ O	8,3	3,4	41
Fe ₂ O ₃	2,1	0,7	33,3	MeO ₂	39,6	1,1	2,8
FeO	15,3	1,4	9,2	Me ₂ O ₃	12,0	0,5	4,2
MgO	15,6	3,1	20	MeO	33,0	3,0	9,1
MnO	0,7	0,2	27,8	Me ₂ O	15,4	4,2	27,3
CaO	1,4	1,1	78,6	O	56,2	1,0	1,8
Na ₂ O	2,5	2,9	116	Э _{ср.а}	2,64	0,01	0,4

нералов изменяется в пределах 2,61—2,81 и в среднем составляет $2,67 \pm 0,05$. Очень близки значения Э_{ср.а} в пироксене и биотите, в амфиболе и биотите. Разница в значениях Э_{ср.а} сосуществующих минералов составляет 0,01—0,03, что близко к точности определения этой характеристики. У одного из образцов пироксена Э_{ср.а} составляет 2,647, а у сосуществующих с ним амфибола — 2,654. В то же время электроотрицательность биотита нормативного состава равна 2,63, а пироксенов 2,67—2,81. По электроотрицательности резко отличается от других сосуществующих минералов гранат, у которого Э_{ср.а} равна 2,81. Однако гранат не является характерным минералом нефелиновых сиенитов. Возможно, что он постмагматического образования.

Таким образом, характерной особенностью сосуществующих минералов является их близкая, возможно, равная, средняя атомная электроотрицательность, что свидетельствует о нивелировании химических свойств сосуществующих минералов изверженных пород. Причину этой закономерности следует искать в условиях термодинамического и химического равновесия окисных систем и особенностях эвтектической кристаллизации магматических расплавов. Расплавы эвтектического состава вблизи температуры кристаллизации характеризуются микрогетерогенной структурой. Они состоят из нескольких различных по составу микрообластей, рассматриваемых как зародыши фаз, кластеры, области с упорядоченностью ближнего порядка и т. п. Между этими относительно стабильными областями расплава располагаются более подвижные его компоненты. Постоянный обмен химических элементов между этими микрогруппировками приводит к нивелированию их химических потенциалов и препятствует кристаллизации из расплава какого-либо химического соединения. Распределение различных элементов расплава подчинено основному принципу — нивелированию потенциалов сосуществующих образований расплава.

Таким образом, формируется расплав эвтектического состава. Добавление любого вещества к такому расплаву приводит к его перераспределению между микрообластями расплава и повышает степень их нивелирования, что приводит к снижению температуры кристаллизации расплава. Следствием этого является известная закономерность: чем больше компонентов входит в состав эвтектического расплава, тем ниже температура его кристаллизации. Снижение температуры расплава приводит к упорядочению микрообластей, их взаимодействию и в конечном итоге — к образованию неустойчивого химического соединения эвтектического типа.

Ниже температуры кристаллизации это соединение распадается на 2—3 фазы. Состав образующихся фаз — минералов отвечает тому же принципу — нивелированию термодинамических потенциалов минералов. Отражением этого является незначительная разница в содержаниях кислорода и равенство (в пределах точности определения) значений электроотрицательностей образующихся при распаде эвтектик минералов. Распределение различных элементов между минералами эвтектик подчиняется тому же принципу нивелирования потенциалов. Очевидно, распределение элементов между минералами эвтектик (прежде всего малых примесей) подчиняется правилу весов или рычага: чем больше разность электроотрицательностей элемента и минерала, тем больше этого элемента растворяется в данном минерале. В результате такого распределения элементов химические потенциалы сосуществующих минералов выравниваются.

Аналогичные процессы протекают при нагреве и плавлении различных смесей минералов осадочных пород. В результате нагрева усиливаются обменные химические реакции между минералами и образуются ассоциации новых минералов, которые характеризуются нивелированными (в той или иной степени) термодинамическими потенциалами. В результате взаимодействия этих минералов и образуется соединение более высокого порядка с низкой температурой плавления — эвтектика.

При анализе ассоциаций минералов горных пород необходимо учитывать наличие различных генераций минералов. Основная ассоциация минералов отвечает эвтектической кристаллизации. Н. Боуэн считал нормальным парагенезис минералов, которые выделяются одновременно, что и отвечает эвтектической кристаллизации. Кроме этого, следует различать генерации минералов доэвтектической кристаллизации, генерации минералов, образовавшихся в результате распада твердых растворов, постмагматические.

Подводя итоги, можно отметить следующие особенности основной (эвтектической) ассоциации порообразующих минералов изверженных пород.

1. Порообразующие минералы изверженных пород составляют несколько групп, описываемых простыми сводными формулами: Me_2O_3 , Me_3O_4 , Me_5O_6 , Me_5O_8 , $Me_{17}O_{24}$.

2. Сосуществующие минералы изверженных пород являются соединениями постоянного состава по соотношению анионов и катионов (если не учитывать дисперсии дискретности) и переменного состава по содержанию отдельных элементов.

3. Сосуществующие порообразующие минералы характеризуются широко развитым изоморфизмом различных типов. По вариатности атомного состава эти минералы аналогичны горным породам.

4. Сосуществующие минералы характеризуются близкими (практически равными) значениями средних атомных электроотрицательностей.

5. Распределение различных элементов между сосуществующими минералами эвтектик горных пород отвечает нивелированию их термодинамических потенциалов и, в частности, электроотрицательностей.

Акцессорные минералы отличаются от порообразующих простым составом, часто аномальным (в сравнении с породой) содержанием кислорода. Так, магнетит, содержащий 57,1 % O, встречается в гранитах, содержащих около 62,5 % O. Циркон, содержащий 66,7 % O, встречается в некоторых базальтах, содержащих около 60 % O. Не исключено, что некоторые акцессорные минералы являются реликтовыми. Возможно, что образование акцессорных минералов вызвано изменением окислительно-восстановительного потенциала магмы или горной породы вследствие подъема в более высокие горизонты земной коры, удаления части H_2O . Снижение содержания H_2O в магматическом расплаве или горной породе приводит к повышению концентрации кислорода, т. е. к окислению, в результате чего образуются минералы с высоким содержанием кислорода. Снижение окислительного потенциала магмы будет сопровождаться обратным эффектом.

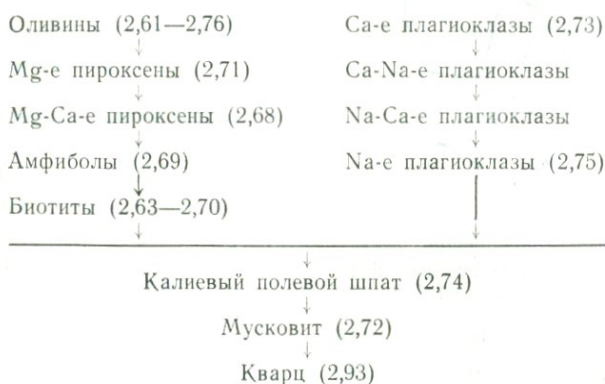
Последовательность образования минералов обычно определяют по степени их идиоморфизма; считается, что ранее выделившиеся минералы обладают более высокой степенью идиоморфизма кристаллов. Пользуясь этим методом, Г. Розенбуш установил эмпирическое правило, определяющее порядок образования минералов в изверженных породах. Наиболее ранними образованиями являются второстепенные и акцессорные минералы — фосфаты, окислы железа, шпинели, циркон, титанит, перовскит и т. д. Далее выделяются Mg-Fe-е силикаты, затем Mg-Ca-е и Fe-Ca-е силикаты — оливин, биотит, амфиболы и пироксены. Затем — известковые, известково-щелочные алюмосиликаты и щелочные ферросиликаты в порядке убывающей основности — анортит, известково-натровые полевые шпаты, щелочные полевые шпаты, нефелин, лейцит и в конце образуется кварц.

Из правила Г. Розенбуша имеются многочисленные исключения, прежде всего в породах диабазовой или офитовой структуры, в которых плагноклаз идиоморфен по отношению к авгиту. Очевидно, порядок кристаллизации необходимо рассматривать в пределах одной генерации минералов, а затем последовательно в раз-

личных генерациях. Прежде всего необходимо выделить минералы, которые являются избыточными по отношению к эвтектическому составу магматического расплава и кристаллизуются раньше, чем начинается кристаллизация эвтектики. Затем рассматривать порядок выделения минералов из расплава эвтектического состава.

Наблюдения показывают, что очень часто в процессе кристаллизации происходит непрерывное изменение химического состава образующихся минералов или образуются реакционные зоны — одни минералы в процессе кристаллизации сменяются другими.

Обобщив эмпирические и экспериментальные данные, Н. Боуэн вывел ряд реакционных серий (в скобках указана средняя атомная электроотрицательность минералов нормативного состава):



Образующийся в твердых растворах непрерывно изменяющийся ряд минералов Н. Боуэн назвал непрерывной серией в отличие от серии, где минералы переходят друг в друга скачкообразно, названной им прерывистой. Непрерывный ряд минералов представлен плагиоклазами. Ряды сначала независимы, а затем сливаются. Каждый вышестоящий минерал в рядах Н. Боуэна выделяется из расплава раньше нижестоящего, который может образоваться при взаимодействии первого с оставшимся расплавом. Эвтектические соотношения между минералами допускаются по горизонтальным рядам, однако компоненты эвтектик испытывают превращения в соответствии с расположением минералов в вертикальных рядах. А. Н. Заварицкий приводит следующее схематическое изображение соотношений главнейших изверженных пород и образуемых ими эвтектик (рис. 25).

Основанием для построения реакционных рядов Н. Боуэна послужила идея фракционной кристаллизации магматического расплава, следствием которой является обогащение остаточного расплава кремнеземом. В результате этого должно происходить возрастание концентрации кислорода в минералах реакционных рядов. Однако после пироксенов и амфиболов, содержащих 60 % кислорода, согласно правилу ряда кристаллизуется слюда, содержащая 54,5 % кислорода; мусковит (57,4 % О) кристаллизуется



Рис. 25. Схема соотношений главнейших минералов в магматическом расплаве. По А. Н. Заварицкому

после полевых шпатов (61,5% О). Кроме того, все полевые шпаты равны по содержанию кислорода, поэтому последовательность их кристаллизации можно объяснить только разницей в составе катионов.

Многочисленные факты свидетельствуют о том, что принцип Н. Боуэна не является универсальным, во многих случаях наблюдается иная последовательность кристаллизации минералов. Предпринимались попытки объяснить последовательность кристаллизации минералов из магм изменением величин энергий кристаллических решеток или энергетических коэффициентов Ферсмана (ЭК). Так, для основных катионов в силикатах А. А. Сауков установил в 1961 г. следующий ряд:

Катионы	Mg	Fe	Ca	Na	K
ЭК	2,10	2,12	1,75	0,45	0,36
ϵ , нм	0,078	0,083	0,106	0,098	0,136

Как видно, выпадение катионов из расплава идет в направлении снижения энергетических коэффициентов, однако и здесь наблюдаются отклонения от общей закономерности (например, для Mg и Fe).

Энергия кристаллических решеток, рассчитанная по методу А. Ферсмана, составила $20,43 \cdot 10^3$ Дж/моль для фаялита и $20,39 \times 10^3$ Дж/моль для форстерита. Однако в магматическом процессе в оливинах сначала выпадает Mg, а затем Fe.

Некоторые новые закономерности последовательного образования минералов были установлены при изучении дифференциатов Скергаардского плутона. Содержание кислорода в дифференциатах габброидной магмы сохраняется постоянным и равно $60,64 \pm 0,05$ %. Средняя атомная электроотрицательность дифференциатов закономерно повышается с 2,69 до 2,74, что свидетельствует о выпадении из расплава в первую очередь тех минералов, у которых низкие значения электроотрицательностей (если принять за основу последовательную кристаллизацию минералов из расплава). В изученных дифференциатах магматического плутона наблюдается последовательная смена форстерита ($\epsilon_{\text{ср. а}} = 2,61$) фаялитом ($\epsilon_{\text{ср. а}} = 2,76$), а диопсида ($\epsilon_{\text{ср. а}} = 2,67$) железистым гиперстеном ($\epsilon_{\text{ср. а}} = 2,81$).

Установленной последовательности образования минералов отвечает закономерное повышение величины электроотрицательности катионов, входящих в состав минералов. В группе пироксенов сначала кристаллизуется Са ($\Theta=1,0$), затем Mg ($\Theta=1,31$) и железо ($\Theta=1,83$). В состав оливинов сначала входит магний, затем железо. В группе слюд образуется сначала Mg-биотит ($\Theta_{\text{ср. а}}=2,63$), затем Fe-биотит ($\Theta_{\text{ср. а}}=2,70$), позже мусковит ($\Theta_{\text{ср. а}}=2,72$).

Полевые шпаты очень незначительно различаются по значению их средней атомной электроотрицательности. Она равна для нормативных составов для анортита 2,73, для альбита 2,75, для ортоклаза 2,74. Однако и здесь анортит, у которого $\Theta_{\text{ср. а}}=2,73$, кристаллизуется ранее альбита, у которого $\Theta_{\text{ср. а}}=2,75$. При распаде твердых растворов альбит образует включения в калиевом полевопшпате, что свидетельствует о его более позднем образовании.

По Г. Розенбушу, нефелин всегда образуется раньше лейцита. У нефелина средняя атомная электроотрицательность катионов равна 1,320, а у лейцита — 1,565. Соответственно разность электроотрицательностей анионов и катионов у нефелина составляет 2,12, а у лейцита 1,88. Следовательно, в первую очередь кристаллизуется минерал, у которого ниже электроотрицательность катионов и вследствие этого выше степень ионности химической связи, большая энергия связи анионов и катионов. Очевидно, эта закономерность является определяющей последовательности образования основных породообразующих минералов изверженных горных пород. В первую очередь кристаллизуются те минералы, у которых наибольшая разность электроотрицательностей анионов и катионов. Соответственно состав минерала в процессе кристаллизации изменяется в направлении смены элементов с низкими значениями электроотрицательности элементами с более высокой электроотрицательностью.

В общих чертах реакционные ряды Н. Боуэна отвечают последовательности выделения минералов в соответствии со значениями их средней атомной электроотрицательности. Так, оливины и пироксены имеют меньшую электроотрицательность в сравнении с полевыми шпатами и кварцем. Однако в схеме Н. Боуэна не учитывается существование значительного различия в составе образующихся оливинов, пироксенов и амфиболов. Кроме того, рассчитанные значения электроотрицательности минералов относятся к нормативным, а не к реальным составам минералов изверженных горных пород.

При определении последовательности образования минералов изверженных пород нельзя не учитывать закономерностей эвтектической кристаллизации. Если исходить из представления об одновременной кристаллизации из расплава минералов эвтектики, нет оснований для рассмотрения последовательности их кристаллизации; неодновременность кристаллизации минералов эвтектики противоречит общепринятому представлению об эвтектиках. Темпера-

тура и состав эвтектического расплава сохраняются постоянными на всем протяжении кристаллизации, и нет оснований для смены одних кристаллизующихся минералов другими. Система в эвтектической точке невариантна. Изменение состава кристаллизующихся минералов возможно при изменении одного из параметров системы, например давления. Изменение давления нарушит равновесие, приведет к изменению состава эвтектики и кристаллизации новых минералов.

Если эвтектический расплав кристаллизуется с образованием однофазного химического соединения, последующий распад этого соединения может осуществляться в значительном температурном интервале, лимитироваться скоростью диффузии атомов в твердом теле и сопровождаться изменением состава образующихся минералов и их числа. Изменение давления вызовет дополнительное смещение равновесия и приведет к изменению состава образующихся минералов. Кроме этого, снижение давления приведет к удалению из пород H_2O и других легколетучих компонентов. Совокупность этих переменных факторов вызовет образование разнообразных минеральных ассоциаций и последовательное замещение минералов.

В этих условиях минералы кристаллизуются далеко не всегда одновременно; очень часто один из минералов растет в объеме другого, наблюдаются различные формы прорастаний минералов, их распада и т. п.

В работе [22] показано, что для различных минералов температура плавления с увеличением давления H_2O изменяется неодинаково. По величине этого эффекта, выраженного производной dT/dP_{H_2O} , минералы образуют ряд: пироксен → оливин → кварц → калиевый полевоый шпат → плагиоклаз → лейцит → нефелин. При повышении давления H_2O эвтектические расплавы изменяют свой состав — минералы, находящиеся в начале ряда, вытесняются минералами, находящимися в конце ряда. При повышении давления H_2O (и, значит, ее содержания в магме и породе) происходит восстановление системы, содержание кислорода снижается и минералы с низким содержанием кислорода, например нефелин (57,1 % O), будут замещаться минералами с более высоким содержанием кислорода.

ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Осадочные породы отличаются от изверженных условиями образования, минеральным и химическим составом. Они характеризуются значительно большим разнообразием состава, спектр его удивительно широк — от песков и глинистых пород до известняков, солей, углей и нефти. Средний химический состав осадочных пород несколько отличается от среднего состава изверженных пород более высоким содержанием H_2O , CO_2 , C, заниженным содержанием SiO_2 , Na_2O (табл. 64). Следует отметить, что данные различных авторов о среднем составе осадочных пород существенно раз-

Средний химический состав осадочных пород по данным различных авторов

Компоненты	Содержание, %					Среднее
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	51,78	55,08	56,16	55,02	55,40	54,7
TiO ₂	0,48	0,45	0,50	0,40	0,42	0,45
Al ₂ O ₃	7,92	12,05	11,84	7,24	7,55	9,3
Fe ₂ O ₃	2,4	3,27	3,22	1,19	1,25	2,3
FeO	—	—	—	1,57	1,67	1,6
MnO	0,10	0,02	—	—	—	—
MgO	4,07	2,34	2,30	3,52	3,78	3,2
CaO	4,68	3,6	3,57	5,48	6,52	4,8
Na ₂ O	1,09	1,00	0,98	1,00	1,05	1,0
K ₂ O	1,71	1,68	1,65	1,68	1,73	1,7
H ₂ O	17,21	13,23	15,49	13,43	10,32	13,9
P ₂ O ₅	0,07	0,14	—	0,06	0,06	0,07
CO ₂	4,90	7,04	4,29	6,34	7,03	5,9
S	0,56	0,12	—	0,32	0,33	0,3
C	3,03	2,20	2,76	3,06	3,21	2,9
O	57,23	58,56	57,72	59,00	59,70	58,4

Примечание. 1 — по К. Корренсу [29], 2 — по Ф. Кларку и Г. Вашингтону, 3 — по Б. А. Габрусевичу [28], 4 — по Ф. Кларку [21], 5 — по Г. Лейсу и Н. Миду [21].

личаются, особенно в отношении содержания H₂O, CO₂, SiO₂, Al₂O₃ и кислорода. При пересчете данных анализов Ф. Кларка, Г. Вашингтона и Б. А. Габрусевича содержание углерода было условно рассчитано по разности суммы всех компонентов и 100 %, так как весь углерод в первоисточниках был приведен в виде CO₂. Содержание кислорода в осадочных породах, по данным различных авторов, изменяется в пределах 57,2—59,7 % (и в среднем составляет 58,4 %), что значительно ниже, чем в изверженных горных породах.

Это парадоксальное на первый взгляд явление объясняется высоким содержанием воды в осадочных горных породах, составляющим в среднем около 14 %, что в 3,5 раза выше, чем в изверженных горных породах. Без учета воды осадочные породы содержат (%): 62,4 кислорода, 63,3 SiO₂; изверженные — 61,8 кислорода, 65,4 SiO₂. Следовательно, более высокое содержание кислорода в осадочных породах компенсируется повышенным содержанием в них H₂O.

Более высокое содержание железа в виде Fe₂O₃ в осадочных породах объясняется его окислением атмосферой Земли. По данным одних авторов, все железо в осадочных породах представлено в виде Fe₂O₃, а по другим — значительная его часть находится в виде FeO. Низкое содержание Na₂O в осадочных породах, очевидно, обусловлено его значительной аккумуляцией водами Мирового океана.

Минеральный состав (%) магматических и осадочных пород [28]

Минерал	Порода		Минерал	Порода	
	магматическая	осадочная		магматическая	осадочная
Оливин	2,65	—	Глинистые минералы	—	14,51
Биотит	3,86	—	Железистые осадочные минералы	—	4,00
Роговая обманка	1,60	—	Доломит и сидерит	—	9,07
Авгит	12,90	—	Кальцит	—	4,25
Анортит	9,80	—	Гипс и ангидрит	—	0,97
Магнетит	3,15	0,07	Фосфатные минералы	—	0,35
Титан и ильменит	1,45	0,02	Органическое вещество	—	0,73
Альбит	25,60	4,55			
Ортоклаз	14,85	11,02			
Кварц	20,40	34,80			
Мусковит, серицит и гидрослюда	3,85	15,11			

По минеральному составу осадочные породы более резко отличаются от изверженных. Данные о среднем минеральном составе обоих типов пород представлены в табл. 65. Сравнивая минеральный состав изверженных и осадочных пород, можно выделить три основные группы минералов: 1) минералы, встречающиеся только в изверженных породах; 2) минералы, которые встречаются в обоих типах горных пород, но в различных количествах; 3) минералы, которые встречаются только в осадочных породах.

В табл. 65 приведены только основные, наиболее часто встречающиеся минералы осадочных пород. Общее количество их значительно больше. Известно, что в коре выветривания и осадочных породах сосредоточена основная часть различных минералов земной коры.

Обломочные осадочные породы состоят преимущественно из кварца с примесью неразложившихся полевых шпатов, а также акцессорных минералов — магнетита, циркона, рутила, апатита, турмалина, ильменита и др. Глины и глинистые сланцы сложены из каолинита, бейделлита, монтмориллонита и других глинистых минералов. В качестве примесей здесь встречаются кварц, гидрокислы железа, карбонаты и углистые вещества.

Карбонатные породы сложены преимущественно кальцитом и доломитом, в качестве примесных минералов в них присутствуют глины, кварц, гипс, фосфориты и др. Соляные отложения содержат хлориды (галит, сильвин, карналлит, бишофит и др.), сульфаты (мирабилит, тенардит, астраханит, эпсомит, гипс, ангидрит и др.). Характерным парагенезисом отличаются осадочные месторождения железных и марганцевых руд, бокситов и фосфоритов.

Условия формирования осадочных пород значительно более разнообразны, чем изверженных пород. Этим объясняется и боль-

Химический состав песчаных пород

Компоненты	Содержание, %						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	84,39	75,97	82,25	76,32	77,32	87,34	80,6±4,1
TiO ₂	0,30	0,18	0,31	1,64	0,39	—	0,5
Al ₂ O ₃	3,49	2,72	5,61	4,55	9,08	3,94	4,9
Fe ₂ O ₃	0,52	0,39	0,71	0,85	1,31	0,91	0,8
FeO	0,70	0,24	0,15	—	1,55	0,96	0,6
MnO	—	—	0,04	—	0,50	—	—
CaO	1,12	5,71	3,13	3,78	4,76	1,90	3,4
MgO	0,77	1,68	1,06	1,12	3,85	1,09	1,6
K ₂ O	0,74	0,81	0,76	0,82	1,11	1,20	0,9
Na ₂ O	0,74	0,27	3,28	0,42	—	0,81	0,9
CO ₂	1,37	6,65	2,18	5,17	—	1,57	2,8
SO ₃	0,07	0,05	—	0,08	0,10	—	0,05
P ₂ O ₅	0,02	0,03	—	0,07	0,02	0,27	0,06
H ₂ O	5,78	5,29	0,52	5,24	—	—	4,2
MeO ₂	86,13	82,85	84,74	83,13	77,71	88,91	83,9±2,7
Me ₂ O ₃	4,01	3,11	6,32	5,4	10,39	4,85	5,7±1,8
MeO	2,59	7,63	4,38	4,9	10,66	3,95	5,7±2,3
Me ₂ O	7,26	6,37	4,56	6,5	1,11	2,01	4,6±2,1
O	63,6	63,3	64,0	63,4	64,0	65,1	63,9±0,5

Примечание. 1 — средний состав 371 строительного песчаника, по Ф. Кларку, 2 — средний состав 253 песчаных пород, по Ф. Кларку, 3 — полимиктовый песчаник, 4 — аркозовый песчаник, 5 — песчаники, 6 — средний состав кварцитов Финляндии.

шее разнообразие образующихся минералов и осадочных пород.

Для суждения о стехиометрии осадочных пород были изучены стехиометрические закономерности некоторых основных типов осадочных пород. Приведенные различные песчаники отличаются сравнительно устойчивыми характеристиками состава (табл. 66). Содержание кремнезема изменяется в них в пределах 80,6±4,1 %, а окислов группы MeO₂(SiO₂+TiO₂+CO₂)—83,9±2,7 %. Наиболее устойчиво содержание кислорода, оно изменяется в пределах 63,3—65,1 % и в среднем составляет 63,9±0,5 %, в то время как содержание SiO₂ изменяется в пределах 76—87,3 %, т. е. на 8,2 % по кислороду в кремнеземе. В песчаниках с низким содержанием SiO₂ отмечается повышенное содержание карбонатов. Очевидно, близкие составы песчаников отражают идентичные геохимические условия их образования. Отражением этого явилось стабильное содержание кислорода в песчаниках.

Более высоким содержанием кремнезема характеризуются кварцевые стекольные пески, состоящие почти полностью (до 99,4 %) из кварца, например пески Часовъярского (УССР) и Люберецкого (Московская обл.) месторождений. Непостоянством состава (75,3—85,6 % SiO₂) отличаются глинистые формовочные пески четвертичного возраста [28]. Очевидно, процесс образования песчаников из

Химический состав глинистых пород

Компоненты и показатель	Содержание, %							Среднее
	1	2	3	4	5	6	7	
SiO ₂	56,75	54,03	45,70	62,79	58,60	61,64	61,89	57,3±5,7
TiO ₂	0,48	1,89	—	0,90	0,88	1,15	—	0,8±0,4
Al ₂ O ₃	8,86	23,78	3,82	13,09	15,20	14,94	9,70	12,8±4,5
Fe ₂ O ₃	1,47	0,39	1,13	2,54	3,16	5,67	2,39	2,4±1,2
FeO	2,00	—	0,36	0,89	—	—	—	0,5±0,6
CaO	3,26	0,84	16,04	0,58	1,66	1,64	2,22	3,7±3,5
MgO	3,55	0,03	1,40	3,74	3,77	2,65	12,89	4,0±2,5
Na ₂ O	1,23	0,10	0,83	0,21	0,07	0,07	0,54	0,4±0,4
K ₂ O	2,02	0,12	0,72	4,86	2,72	2,65	1,32	2,1±1,2
CO ₂	3,51	—	15,95	0,20	1,59	0,79	—	3,1±3,3
H ₂ O	16,31	18,78	13,17	10,24	12,40	8,80	9,06	12,7±2,9
P ₂ O ₅	0,07	—	0,04	—	—	—	—	—
SO ₃	0,47	0,07	0,63	—	—	0,02	—	—
MeO ₂	61,30	55,99	62,25	63,89	61,07	63,58	61,89	61,3±1,7
Me ₂ O ₃	10,33	24,17	4,95	15,63	18,36	20,61	12,09	15,2±5,2
MeO	8,81	0,87	17,8	5,21	5,43	4,29	15,11	8,2±4,9
Me ₂ O	19,56	19,00	14,72	15,28	15,19	11,52	10,92	15,2±1,8
O	58,4	58,8	59,0	59,85	59,7	60,78	60,21	59,5±0,7
Эср.а	2,77	2,80	2,76	2,77	2,78	2,80	2,76	2,78±0,01

Примечание. 1 — средний состав глинистых пород, по Ф. Кларку. 2 — огнеупорная глина [28], 3 — мергелистая глина [28], 3 — мергелистая глина [28], 4 — девонская каолиновая глина, 5 — глина с каолином, серицитом и монтмориллонитом, 6 — каолиновая глина, 7 — монтмориллонитовая глина.

рыхлых песчано-глинистых отложений сопровождался определенной стабилизацией химического состава.

Глинистые породы отличаются более низким содержанием кремнезема, повышенной концентрацией Al₂O₃, H₂O окислов группы MeO. Присутствие в этих породах различных глинистых минералов придает им специфические свойства. Данные о химическом составе различных глинистых пород приведены в табл. 67 [28]. Содержание различных окислов в глинах изменяется значительно, например, SiO₂ — от 45,7 до 61,9 %, Al₂O₃ — от 3,8 до 15,2 %, CaO — от 0,6 до 16,0 % и т. д. Более устойчиво содержание групп изовалентных окислов; средние отклонения их содержаний ниже, чем суммы отклонений соответствующих окислов.

В глинах содержание кислорода наиболее стабильно и составляет 59,5±0,7 %, что близко к среднему содержанию кислорода в изверженных горных породах. Следует учесть, что глинистые породы являются наиболее распространенными среди осадочных пород и составляют около 50 % их массы.

Очень высокой стабильностью отличаются глины по средней атомной электроотрицательности, которая для рассмотренных пород составляет 2,78±0,01. Постоянные содержания кислорода в глинах и их средняя атомная электроотрицательность отражают специфические условия формирования глинистых пород. Характер-

но, что содержание отдельных элементов изменяется очень значительно (особенно CaO, MgO, CO₂), в широких пределах варьирует и минеральный состав глинистых пород, но общее содержание кислорода и химические характеристики сохраняются постоянными. В этом отношении глинистые породы подобны изверженным породам, хотя механизм их образования совершенно разный. Отмеченные закономерности состава глин подтверждают их химическое происхождение. Формирование различных глин происходило в близкой геохимической обстановке и сопровождалось образованием совокупности минералов, отвечающей стабильному соотношению в породе анионов и катионов.

Формально состав глинистых и песчаных пород можно выразить формулами с целочисленным соотношением анионов и катионов. Однако расчеты показали, что средняя величина отклонений состава пород от дискретных значений равна среднему вероятностному отклонению, полученному из предположения об отсутствии дискретности. Таким образом, в отличие от изверженных пород наиболее распространенные осадочные породы — песчаники и глины — характеризуются отсутствием дискретного состава. Состав песчаников и глин изменяется непрерывно в некотором интервале, определяемом условиями образования этих пород; между ними возможны постепенные переходы.

По химическому составу глинистые минералы различаются значительно, в частности содержание кислорода в них варьирует в пределах 47,4—60 % (табл. 68). При расчете состава монтмориллонита и бейделлита не учитывалась адсорбированная вода, которая находится между слоями кремнекислородных тетраэдров, увеличивая расстояние между ними от 0,96 до 2,84 нм. Наличие воды в структуре глинистых минералов способствует снижению содержания кислорода и средней атомной электроотрицательности. Поэтому возможно ожидать, что присутствие в составе минералов группы монтмориллонита воды приведет к снижению средней атомной электроотрицательности, в результате чего ее значение приблизится к 2,72 — величине, характерной для остальных глинистых минералов. Этому процессу благоприятствует широко разви-

Таблица 68

Содержание кислорода и электроотрицательность глинистых минералов

Минерал	Формула минерала	O, %	Э _{ср.} а
Каолинит	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	52,9	2,75
Галлуазит	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·4H ₂ O	47,8	2,71
Монтмориллонит	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O	60,0	2,84
Иллит	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	57,1	2,71
Гарниерит	2NiO·2SiO ₂ ·3H ₂ O	47,4	2,72
Бейделлит	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·2H ₂ O	56,5	2,80

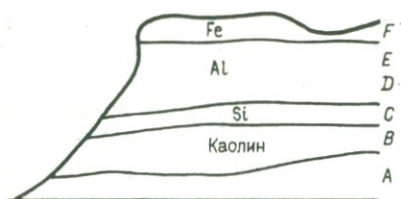


Рис. 26. Схема латеритного профиля.
По Фоксу

пород будет соотношение в них анионов и катионов, атомарное содержание кислорода.

Вероятно, имеется некоторая еще не изученная связь между окислительным потенциалом среды осадконакопления, pH растворов и содержанием кислорода в осадочных породах и их средней атомной электроотрицательностью. В некоторых рудах осадочного происхождения [28] при расчете установлено, что концентрации их кислородных атомов резко отличаются. Так, боксит месторождения Красная Шапочка содержит 59,6 % кислорода, марганцевая чиатурская руда — 55,7 %, а оолитовый бурый железняк — 49,2 % кислорода. Известно, что гидроокись алюминия становится нерастворимой и выпадает в осадок при pH от 4 до 9; Fe^{2+} нерастворимо при pH более 7—8, а Fe^{3+} выпадает в осадок уже при pH более 3—4 [28]. Как указывал А. Ферсман, «величина pH есть показатель выпадения в осадок определенного комплекса химических элементов в виде окислов, гидроокисей или основных и кислых солей». Вероятно, указанному комплексу химических элементов отвечает определенное отношение анионов и катионов, соответствующее pH и Eh среды осадконакопления.

Среди осадочных образований отчетливо выраженной дискретностью состава отличаются карбонатные породы и соли. Так, химически чистым карбонатом кальция являются коралловые известняки. Известны отложения солей: галита, гипса, карналлита, бишофита, отличающиеся удивительной чистотой. Пласты бишофита Волгоградского месторождения сложены мощными пластами химически чистого минерала.

Интересно проследить распределение суммы катионов и кислорода по латеритовому профилю коры выветривания (рис. 26) [28]. Выветривание кристаллической породы (зона A) сопровождается образованием зоны каолинизации (B), затем зоны кавернозного латерита с высоким содержанием железа (D), выше по профилю располагается зона (E), обогащенная алюминием, и венчает профиль железомарганцовистая шляпа (F). Зона (C) — чешуйчатый прослой, состоящий из каолинита, обогащенного кремнеземом. При подъеме от кристаллической породы к поверхности латеритового профиля довольно закономерно снижается содержание кислорода в зонах профиля с 57 % в кристаллической породе до 44,2 % в зоне обогащения алюминием (табл. 69). Следовательно,

тый изоморфизм в глинистых минералах, их способность к катионному обмену.

Очевидно, и в процессе образования осадочных пород имеет место некоторое «саморегулирование» состава, отвечающее геохимическим условиям осадконакопления. При этом показательной, наиболее стабильной характеристикой состава осадочных

Химический состав различных зон латеритового профиля.

По Фоксу

Компоненты	Содержание (%) по зонам				
	A	B	D	E	F
SiO ₂	44,41	34,60	1,91	2,93	3,81
TiO ₂	1,20	2,29	1,07	2,92	2,14
Al ₂ O ₃	9,24	15,05	22,23	23,03	7,28
Fe ₂ O ₃	1,44	5,98	7,19	0,87	31,24
FeO	8,45	—	—	—	—
CaO	10,67	—	—	—	—
MgO	9,20	1,04	1,45	0,44	—
H ₂ O	15,47	41,04	66,15	69,81	55,53
O	56,95	52,5	45,2	44,2	48,5

за счет образования гидроокислов зона выветривания изверженных пород обогащается H₂O, что приводит к снижению содержания кислорода в образованиях коры выветривания.

Основную массу осадочных пород составляют сланцы, песчаники и известняки, по среднему составу которых обычно рассчитывают средний состав осадочных пород. Однако, по данным различных авторов, средний состав осадочных пород существенно различается. Об этом можно судить, в частности, по содержанию кислорода в этих породах, рассчитанному по данным работы [20] (табл. 70). Разница по среднему содержанию кислорода по отдельным породам дает нам разницу по осадочным породам в 1 %.

В процессе превращения осадочных пород в метаморфические повышаются давление и температура, снижается содержание воды и возрастает кислородный потенциал. По содержанию кислорода метаморфические породы (табл. 71) приближаются к магматиче-

Таблица 70

Атомное содержание кислорода (%) в основных типах осадочных пород [20]

Порода	По Я. Мияки	По В. Вернальскому
Ортокварцит	66,0	—
Граувак	61,3	—
Песчаник	63,1	62,9
Кремнистый сланец	60,4	—
Сланец	58,1	57,6
Известняк	—	59,8
Средний состав (82 % сланцев, 12 % песчаников, 6 % известняков)	59,4	58,4

Содержание кислорода в метаморфических породах
(рассчитано по данным [20])

Порода	О, %	Порода	О, %
Кварцит	65,2	Амфиболит	59,5
Кремнистый сланец	62,4	Эклогит	58,9
Биотитовый гнейс	61,2	Зеленый сланец	57,6
Норит-гранулит	60,7	Хлоритовый филлит	56,5
Эссексит-роговик	60,3	Глаукофановый сланец	55,7
Диабаз	60,2	Среднее	59,9
Эпидотовый амфиболит	60,0		

ским. За исключением кварцитов, содержащих в среднем 65,2 % кислорода, остальные породы содержат от 55,7 до 62,4 % кислорода, т. е. в том же интервале значений, что и магматические породы. Содержание кислорода в метаморфических породах изменяется непрерывно в процессе их метаморфизма. Дискретность в отношении О/Ме здесь не наблюдается — средние отклонения состава от дискретных значений (отвечающих формулам вида Me_mO_n) равны средним вероятностным, рассчитанным из условия отсутствия дискретности.

При взаимодействии магмы с вмещающими породами образуется ассимиляционный ряд пород, отличающихся разнообразием минерального и элементарного состава. Характерным примером такого ряда может служить Сусингенский массив, описанный в 1954 г. Х. М. Абдуллаевым. На контакте гранитной магмы с известняками (с подчиненными прослоями песчаников и эффузивов) массив сложен породами ассимиляционного происхождения. Анализ пород в интрузиве показал четкую картину изменения их состава по мере приближения к контакту с вмещающими породами. В породах этой серии закономерно изменяется содержание групп

Таблица 72

Состав пород на контакте гранитной магмы с известняками

Порода	Содержание, %					
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O	Эср. а
Гранит биотитовый	81,73	8,91	2,82	6,50	63,37	2,82
Гранит роговообманково-биотитовый	78,15	9,21	5,16	7,45	62,76	2,80
Адамелит	72,61	10,6	9,21	7,56	62,14	2,78
Гранодиорит	70,58	11,6	10,1	7,61	61,93	2,77
Тоналит	62,22	13,7	17,6	6,34	61,27	2,74

изовалентных окислов и отчетливо проявляется закономерное снижение концентрации кислорода — от 63,4 в граните до 61,3 % в тоналите (табл. 72).

Чистый известняк содержит 60 % кислорода; его взаимодействие с гранитной магмой сопровождается нивелированием концентраций анионов и катионов в образующихся породах. Соответственно изменяется и средняя атомная электроотрицательность пород.

О ГЕНЕЗИСЕ ГОРНЫХ ПОРОД

В вопросе о генезисе магматических расплавов и горных пород существуют различные гипотезы, теории и мнения. Одни исследователи пришли к выводу о первичной природе базальтовой магмы, унаследованной от ранних этапов формирования Земли. Другие объясняют ее происхождение частичным плавлением полевошпатового перидотита мантии. Базальтовая магма характеризуется чрезвычайно широким распространением, сравнительным постоянством химического состава. Расходятся мнения также относительно генезиса других горных пород. Такое положение отражает сложность и многообразие процессов образования различных горных пород магматического типа, что диктует необходимость разработки надсистемного подхода. Характерно, что для многих изверженных горных пород существуют довольно убедительные доказательства двух способов их происхождения: метаморфически-метасоматического и собственно магматического. Особенно это проявляется в генезисе гранитов. Существуют гипотеза о первичной природе гранитной магмы и многочисленные данные, свидетельствующие о переплавлении ранее сформировавшихся пород, метасоматозе и образовании в результате этого гранитов. Признавая магматическое происхождение большинства ультраосновных пород, геологи расходятся во мнениях о природе ультраосновной магмы. Некоторые исследователи считают, что ультраосновная магма является продуктом дифференциации базальтовой магмы. По другим данным, она образуется за счет единого ультраосновного субстрата, составляющего мантию.

В глобальном масштабе образование магматических расплавов и соответствующих пород является одним из этапов кругооборота вещества Земли, этапа взаимодействия пород земной коры с веществом мантии. Кругооборот вещества Земли включает в себя следующие основные этапы: образование осадочных пород, их диагенез, прогрессирующий с глубиной погружения пород, метаморфизм и метасоматоз, плавление в месте контакта пород земной коры с мантией, образование магматического очага, интрузия магматического расплава в вышележащие горизонты с образованием батолитов, жильных тел, эффузивных излияний, разрушение горных пород на поверхности Земли, дающее начало образованию осадочных пород.

Глубинный метаморфизм горных пород, сопровождающийся активным метасоматическим замещением, может привести к образованию пород, не отличающихся по своему химическому и минеральному составу от магматических. Критерием различия обоих типов пород может служить лишь наличие или отсутствие стадии плавления. К собственно магматическим породам относятся те породы, которые прошли стадию кристаллизации из расплава. Формированию изверженных горных пород предшествовало образование очагов магматических расплавов.

Источниками тепла для возникновения магматических очагов, по мнению исследователей, являются радиоактивный распад, тектонические напряжения и некоторый избыток энергии в осадочных породах, приобретенный в результате разрушения изверженных пород и аккумуляции солнечной энергии. Последний источник энергии представляется наиболее важным, так как он связан с геологическими процессами, кругооборотом вещества и реализуется в контакте осадочных пород с веществом мантии. Очевидно, в результате взаимодействия вещества мантии с опускающимися на большие глубины осадочными (а также другими) породами и образуется при наличии источника тепла магматический расплав.

Образование магматического расплава целесообразнее рассматривать на основе закономерностей контактного плавления. При нагревании нескольких минералов в их контакте образуется либо твердый раствор, либо дискретное химическое соединение, либо эвтектика. Для многокомпонентных систем, какими являются горные породы, реально образование при контактном взаимодействии только эвтектики. Образующаяся при контактном плавлении минералов и соответственно мантии (или глубинных магматических пород) и осадочных пород эвтектика является наиболее легкоплавкой из всех возможных в данной системе. Известно, что ряд компонентов, прежде всего H_2O , K_2O , Na_2O и хлориды, резко снижает температуру плавления эвтектики. Следовательно, начальное контактное плавление будет сопровождаться концентрацией в магматическом расплаве этих компонентов.

Такой механизм образования первичных магматических расплавов подтверждается идеями Д. С. Коржинского о магматическом замещении под воздействием восходящих трансмагматических растворов, о полной подвижности H_2O , K_2O и Na_2O при формировании гранитных магм, сопровождающемся избирательным плавлением пород.

Известно также, что увеличение числа компонентов в эвтектике снижает температуру ее плавления. Следовательно, образующийся первичный очаг магматического расплава будет обогащаться разнообразными элементами, в том числе легколетучими и редкими.

По современным представлениям, температура магматических расплавов находится в интервале 700—1100 °С (ниже для кислых и выше для основных пород), что близко к температурам плавления соответствующих эвтектик. Нет основания предполагать, что

магматические расплавы нагревались до температур, значительно превышающих эвтектические. Об этом свидетельствуют, в частности, и температуры изливающихся лав современных вулканов. Таким образом, возникший в результате контактного плавления магматический очаг имеет эвтектический состав. Аналогично тому как в контакте двух минералов (например, кварца и полевого шпата) при нагревании образуется самая легкоплавкая эвтектика, так и в контакте мантии и пород земной коры при наличии локальной зоны нагрева — эвтектический расплав, дающий начало формированию магматических горных пород.

Описанный механизм образования различных магматических очагов и магматических горных пород согласуется со многими известными фактами: разнообразием горных пород; наличием различных магматических очагов (к чему склоняется все больше исследований); сочетанием химического и минерального разнообразия и стабильности состава по соотношению анионов и катионов; эвтектической природой многих изверженных пород; ролью воды в магматизме и т. д.

Разность химических и термодинамических потенциалов горных пород является причиной их контактного взаимодействия, способствующего выравниванию, нивелированию этих потенциалов путем обменных реакций и образования новой химической ассоциации, новой породы — легкоплавкого эвтектического соединения. Состав очага магматического расплава определяется условиями равновесия надсистемы мантия — магма — породы земной коры в данном локальном участке Земли и останется постоянным до полного расплавления пород (известно, что состав эвтектики при плавлении, как и температура, сохраняется постоянным).

Состав эвтектик, образующихся при контактном плавлении пород, характеризует также окислительно-восстановительный потенциал среды формирования магматического очага. Это находит свое отражение в отношении O/Me , в средней атомной электроотрицательности и т. п. При перемещении магмы в более высокие горизонты земной коры окислительно-восстановительный потенциал среды будет изменяться, магма станет неравновесной и ее состав будет также изменяться, например, путем кристаллизации из расплава различных минералов.

Образование легкоплавкой эвтектики возможно и при контактном, избирательном плавлении одной какой-либо породы, например метаморфических сланцев. Опытами установлено [10], что в присутствии воды глинистые сланцы при давлении $2 \cdot 10^8$ Па плавятся с образованием магмы уже при температуре $570-580$ °С. Плавление началось на контакте различных минералов и привело к образованию легкоплавкой эвтектики. Однако без привноса вещества извне такой процесс не приведет к образованию магматического расплава, дающего начало формированию магматических пород. По мнению П. Эскола, для превращения любых пород в гранит необходим неограниченный привнос многих веществ. С. Хольм считает, что формирование гранитов обусловлено про-

титыванием исходных пород ихором — веществом, являющимся носителем многих компонентов, необходимых для гранитизации пород. Источником привносимых в очаг формирования магматического расплава различных веществ и являются прямо или косвенно контактирующие породы или вещество мантии.

На основании описанного процесса образования магматических расплавов следует ожидать, что образующиеся магматические породы представляют собой эвтектики. Свидетельством эвтектического состава являются характерная структура эвтектик (равномернозернистая, пегматитовая и др.), постоянство концентраций компонентов и их целочисленное соотношение. Однако многие изверженные породы имеют порфиристую структуру; наличие в породе идиоморфных фенокристаллов свидетельствует об отклонении состава пород от эвтектического.

В сложных геологических условиях формирования изверженных пород из магматического расплава эвтектического состава может образоваться горная порода неэвтектического состава. Известно, что вследствие слабой химической связи между компонентами в эвтектиках их состав существенно изменяется при изменении давления. В процессе движения магмы эвтектического состава в верхние горизонты земной коры давление снижается и состав эвтектики изменяется (особенно заметное воздействие на состав оказывает давление в тех эвтектиках, которые содержат воду). Изменение состава эвтектик при изменении давления вызовет кристаллизацию избыточного компонента, что и приведет к образованию крупных фенокристаллов доэвтектической кристаллизации. Таким образом, магматический расплав эвтектического состава может образовывать горные породы неэвтектического состава. Особенно отчетливо это проявляется в эффузивных породах.

Зависимость состава эвтектик от давления затрудняет изучение их стехиометрии. Наблюдаемые отклонения состава эвтектик от целочисленного соотношения компонентов, очевидно, обусловлены прежде всего влиянием давления. Следует отметить, что влияние давления на состав эвтектик в различных системах (в том числе в магматических расплавах) изучено слабо. Остается открытым вопрос о влиянии давления на отношение O/Me в эвтектиках типа магматических или шлаковых расплавов. Возможно, что давление значительно изменяет соотношение кристаллизующихся фаз эвтектики, но несущественно сказывается на основной характеристике состава — соотношении анионов и катионов. Подтверждением стабильности этой характеристики может служить состав разных гранитов, в которых концентрация анионов и суммы катионов варьирует в пределах нескольких атомов на тысячу.

Для объяснения разнообразия магматических пород были предложены различные механизмы, основная часть которых перечислена ниже. 1. Магматическая дифференциация, основанная на разделении магмы в жидком состоянии на несмешивающиеся жидкости, т. е. на явлении ликвации. Механизм этот недостаточно изучен теоретически и экспериментально, и его роль в образовании

пород не ясна. Уместно отметить, что магматические процессы протекают в условиях очень высокого всестороннего давления на протяжении миллионов лет и их моделирование практически невозможно. 2. Кристаллизационная дифференциация заключается в перераспределении минералов в жидкой магме по их плотности. Это явление носит также название гравитационной дифференциации. Существенная роль гравитационной дифференциации в образовании разнообразных пород маловероятна, так как кристаллизующиеся расплавы находятся под высоким давлением, вязкость их большая, разница между плотностью расплава и образующихся кристаллов незначительна. Кроме этого, кристаллизация эвтектических расплавов исключает первоначальную преимущественную кристаллизацию одного из минералов. Наблюдающиеся случаи обогащения нижних или верхних горизонтов интрузива каким-либо минералом могут быть вызваны неоднородностью самого магматического расплава. О ничтожной роли гравитационной дифференциации свидетельствуют также факты поразительно однообразной структуры и минерального состава громадных интрузивов различных изверженных пород. 3. Частичное или избирательное плавление вещества мантии. Началом этого процесса является контактное плавление, описанное выше. 4. Ассимиляция магмой вмещающих пород. 5. Выделение некоторых составных частей в виде паров или перенос элементов газами. 6. Неравномерное охлаждение магматического расплава в контакте с вмещающими породами, сопровождающееся перераспределением элементов. Многие из перечисленных процессов прямо или косвенно связаны с контактным взаимодействием осадочных (и других) пород с веществом мантии.

Рассмотренные механизмы образования изверженных пород не исчерпывают всех возможных. Одни и те же породы могут быть получены в результате различных природных процессов. Возможно, что в условиях большого всестороннего давления сильно метаморфизованные породы приобрели высокопластичное вязкотекучее состояние и под воздействием тектонических сил перемещались в верхние горизонты земной коры. В процессе этого перемещения вязкость уменьшалась, температура плавления снижалась и происходило переплавление горной массы, а затем ее кристаллизация.

При рассмотрении различных путей образования разнообразных магматических пород недостаточно учитываются особенности эвтектической кристаллизации, хотя определяющая роль эвтектик в генезисе горных пород очевидна. Закономерности эвтектической кристаллизации магматических расплавов чрезвычайно ограничивают возможности их дифференциации. Эвтектическая кристаллизация характеризуется образованием одного химического соединения и его последующим распадом на основные порообразующие минералы горной породы. Поэтому образование магматических расплавов, их дифференциацию необходимо отнести к периоду до стадии кристаллизации и отдать предпочтение процессам ассимиляции, ликвации и контактного взаимодействия.

Очевидно, первые изверженные породы образовались на ранних стадиях формирования поверхностного слоя мантии. В этот период атмосфера Земли была восстановительная. По современным представлениям, атмосфера Земли на ранних стадиях ее эволюции состояла преимущественно из аргона и CO_2 с небольшой примесью азота и воды. Можно предполагать, что атмосфера была равновесна с магматическими горными породами земной коры. В связи с этим магматические породы мало изменялись на поверхности, отсутствовали условия для формирования осадочных пород. Лишь после возникновения крупных водоемов и биосферы атмосфера Земли стала окислительной и неравновесной по отношению к изверженным горным породам, образовавшимся из базальтовой магмы.

Наличие неравновесной окислительной атмосферы, гидросферы и биосферы привело к интенсивному изменению магматических пород и образованию комплекса осадочных пород. Эти породы явились продуктом взаимодействия магматических (а затем и метаморфических) пород с атмосферой, гидросферой и биосферой планеты. Наличие окислительной атмосферы вызвало интенсивное окисление железа и других элементов магматических пород. Весь кислород атмосферы был бы очень скоро израсходован на окисление магматических пород, если бы не происходило возобновление его запасов за счет фотосинтеза растений — разложения CO_2 .

В процессе глубинного метаморфизма осадочные породы опускались в область высоких температур и давлений и при взаимодействии с веществом мантии давали начало образованию новых изверженных пород. Земная кора в целом в результате воздействия на нее атмосферы, гидросферы и биосферы оказалась неравновесной по отношению к веществу мантии, что и обусловило их активное взаимодействие, результатом которого явилась активная магматическая деятельность планеты (в частности, интенсивный вулканизм), образование различных изверженных пород. Можно предположить, что одной из первопричин геологической активности земной коры явилось преобразующее воздействие биосферы на планету, которое привело в конечном счете к неравновесию системы мантия — кора — атмосфера. В определенной степени биосфера явилась творцом геологической эволюции Земли.

Как указывает Г. В. Войткевич [10], химическая эволюция земной коры протекала как процесс векового геохимического кругооборота, связанного с формированием осадочных, метаморфических и магматических горных пород как физико-химических систем с их непрерывными и прерывистыми переходами. Ход эволюции свидетельствует о последовательном возрастании разнообразия образующихся горных пород, как магматических так и осадочных. Образование магматических пород при взаимодействии земной коры с мантией (в отдельных локальных участках) является проявлением своеобразного скрещивания пород: две контактирующие породы рождают третью новую породу, тем самым уве-

личивая разнообразие горных пород. В результате такого скрещивания снижается разница в химическом и минеральном составе горных пород земной коры, проявляется тенденция к их нивелированию. Фактором дискретности состава горных пород является эвтектическая кристаллизация, ограничивающая разнообразие жесткими рамками дискретности, закономерностями минеральных ассоциаций.

В ходе эволюции земной коры появились осадочные породы, затем метаморфические, что значительно разнообразило типы горных пород земной коры. Характерно, что большему разнообразию осадочных пород (в сравнении с магматическими) соответствует и большее число минералов в осадочных породах: вместо нескольких десятков минералов магматических пород появились сотни минералов осадочных и метаморфических пород. Еще большим разнообразием отличаются природные образования биосферы — различные растительные и животные организмы. Эволюция земной коры совершается в направлении возрастания разнообразия различных природных объектов и повышения сложности их химической организации, что отвечает изменению системы при снижении ее энтропии. Одним из проявлений химической эволюции вещества Земли является образование природных эвтектик — химических соединений высшего порядка.

Ассоциации изверженных пород земной коры во многом аналогичны ассоциациям минералов в каждой отдельно взятой горной породе, а сами горные породы аналогичны минералам. По своей химической природе как минералы, так и магматические горные породы являются сложными химическими соединениями, в которых дискретность химического состава сочетается с его непрерывным изменением. Наиболее стабильной характеристикой состава и дискретности обоих типов образований является соотношение анионов и катионов. Состав минералов и горных пород описывается формулами вида Me_mO_n . Дисперсия дискретности в горных породах того же порядка, что и в породообразующих минералах. Характерен широко развитый изоморфизм как в горных породах, так и в породообразующих минералах.

Содержание кислорода в основных породообразующих минералах магматических пород изменяется преимущественно в пределах 54,5—61,5 % (без учета кварца), что составляет в среднем $58 \pm 3,5$ %; в горных породах — от 55,7 % в ультраосновных до 62,5 % в гранитах, что составляет $59,1 \pm 3,4$ %. Среди минералов исключение составляет кварц (содержащий 66,7 % O); среди изверженных горных пород — кварцевые жилы и некоторые другие редкие образования. Средняя атомная электроотрицательность магматических пород варьирует в пределах $2,70 \pm 0,10$, породообразующих — $2,70 \pm 0,10$.

В состав породообразующих минералов входит 3 ± 1 простых окислов, а в состав горных пород 3 ± 1 минералов. Количество основных породообразующих минералов магматических пород составляет около 30. Близко к этому числу и количество основных

**Содержание кислорода и электроотрицательность пород
Южно-Калифорнийского батолита**

Порода	O, %	Эср. а
Троктолит	59,7	2,67
Известково-роговообманковое габбро	60,5	2,69
Роговообманковый норит	60,4	2,70
То же	59,4	2,68
Норит	60,9	2,70
Габбро Сан-Маркос (средний состав)	60,5	2,70
Тоналит	60,8	2,73
Гранодиорит	62,9	2,80
Гранит	62,9	2,80
Среднее	60,9±0,9	2,72±0,04

химико-минеральных типов магматических пород (число их разновидностей значительно больше, как больше и число разновидностей минералов).

Ассоциации минералов в горных породах магматического типа отличаются нивелированными характеристиками состава (по содержанию кислорода) и электроотрицательности. Аналогичная закономерность характерна и для ассоциации горных пород одной магматической провинции. В качестве примера можно привести Южно-Калифорнийский батолит, состоящий из 7 % габбро, 68 % тоналита, 28 % гранодиорита и 2 % гранита. Установлено, что контакты между отдельными интрузиями довольно резкие, а внедренные их происходило в следующей последовательности: габбро — тоналит — гранодиорит — гранит. Наиболее ранний член этой серии — габбро Сан-Маркос. Плутон этот считается примером кристаллизационной дифференциации базальтовой магмы, гомогенной в расплаве и гетерогенной при кристаллизации.

Расчеты показали (табл. 73), что содержание кислорода в породах Южно-Калифорнийского батолита изменяется в пределах от 59,7 % в норите до 62,9 % в граните и в среднем составляет $60,9 \pm 0,9$ %. Еще более стабильна средняя атомная электроотрицательность пород; она составляет $2,72 \pm 0,04$ (изменения в пределах 2,67—2,80). Приведенные характеристики ассоциации пород батолита близки к подобным характеристикам порообразующих минералов.

Совокупность приведенных данных дает основание квалифицировать магматические горные породы как химические соединения высшего порядка в иерархии химических соединений, как природные образования эвтектического типа, являющиеся результатом естественной эволюции вещества Земли. При охлаждении магматические горные породы в соответствии с закономерностями эвтектической кристаллизации превращаются в природную ассоциацию минералов.

Магматические породы являются системами, так как они: 1) представляют собой продукт геолого-геохимических процессов, 2) образуются в изолированных условиях (взаимодействием с вмещающими породами в первом приближении, как и в случае металлургических шлаков, можно пренебречь), 3) представляют собой не только совокупность окислов с неограниченной взаимной растворимостью, но и систему с функциональной зависимостью компонентов, отношения которых ограничены условиями термодинамического и химического равновесия, закономерностями химической организации (самоорганизации).

Глава V

СТЕХИОМЕТРИЯ ЗЕМЛИ

Основные данные о внутреннем строении Земли получены при изучении особенностей распространения сейсмических волн, возникающих при землетрясениях. Общеизвестно, что Земля состоит из трех основных частей (геосфер): земной коры, оболочки, или мантии, и ядра, резко различающихся по физическим свойствам. С позиций геохимии целесообразно выделить в строении Земли следующие геосферы: ядро, мантию, литосферу, гидросферу, атмосферу и биосферу. Образование геосфер является первичным актом глобальной дифференциации вещества Земли. Геосферы резко различаются по своему химическому составу, разделяются межфазовыми границами и могут быть квалифицированы как гиперфазы первичной дифференциации, обладающие дискретностью.

Сейсмические исследования свидетельствуют о физической неоднородности мантии; в ней выделены зоны *B*, *C*, *D*. Вопрос о составе этих зон мантии остается открытым. Наблюдаемая разница в физических свойствах зон может быть вызвана как чисто физическими факторами (полиморфными превращениями, изменением электропроводности, типа химической связи и др.), так и изменением химического состава. В ядре Земли также выделены три зоны: внешнее ядро (*E*), переходная зона (*F*), внутреннее ядро (*G*). Общеизвестно, что вещество ядра находится в металлическом состоянии, его основой является железо.

Существуют две гипотезы формирования геосфер Земли. В соответствии с первой (классической) Земля на ранних стадиях своего образования была гомогенной и в процессе длительной эволюции в результате дифференциации произошло образование геосфер. По гипотезе Э. В. Соботовича, выдвинутой им в 1967 г., образование основных геосфер — ядра, мантии и протокоры — произошло в результате гетерогенной аккреции в процессе формирования Земли как планеты. Длительное время многие исследователи отождествляли средний состав Земли с составом метеоритов (хондритов), однако последующие исследования показали их существенное различие в содержании даже основных элементов.

Масса (г) Земли и геосферы

Земля и геосферы	Содержание, %		
	По А. П. Виноградову	По А. А. Сауркову	По Л. Полдвертару
Земля	$5,975 \cdot 10^{27}$	—	—
Мантия	$\sim 4 \cdot 10^{27}$	—	—
Ядро	$\sim 2 \cdot 10^{27}$	—	—
Литосфера	$2,85 \cdot 10^{25}$	$1,9 \cdot 10^{25}$	$2,35 \cdot 10^{25}$
Гидросфера	$1,5 \cdot 10^{24}$	$1,4 \cdot 10^{24}$	$1,64 \cdot 10^{24}$
Атмосфера	$5 \cdot 10^{21}$	$5 \cdot 10^{21}$	$5,1 \cdot 10^{21}$
Осадочные породы	$2 \cdot 10^{24}$	—	—

Данные о массе Земли и геосфер приведены в табл. 74. Как видно из табл. 74, эти данные несколько различаются. Масса гидросферы составляет 5—7% от массы литосферы, осадочные породы — всего 7%; остальная масса ее представлена изверженными породами.

Данные о составе литосферы, приводимые разными исследователями (табл. 75), существенно различаются (например, по содер-

Таблица 75

Химический состав литосферы

Компоненты и показатели	Содержание, %					Среднее по 3—5	Среднее по 1—5 (с учетом 5% H ₂ O)
	1	2	3	4	5		
SiO ₂	56,46	60,66	59,74	64,22	67,05	63,67	59,7
TiO ₂	0,66	0,78	1,30	0,74	0,60	0,88	0,8
Al ₂ O ₃	8,76	15,81	9,72	10,15	15,85	11,91	11,7
Fe ₂ O ₃	0,93	0,61	1,01	1,02	0,68	0,90	0,8
FeO	5,01	3,26	5,23	4,07	3,75	4,35	4,1
MnO	0,13	—	0,18	0,09	0,08	0,12	0,1
MgO	8,19	3,60	8,36	6,46	3,28	6,02	5,8
CaO	8,89	3,69	10,17	8,36	2,76	7,10	6,6
Na ₂ O	2,42	3,54	3,03	3,15	3,47	3,22	3,0
K ₂ O	1,05	2,05	1,31	1,66	2,04	1,67	1,6
H ₂ O	4,98	4,63	—	—	—	—	5,0
P ₂ O ₅	0,07	—	0,14	0,09	0,22	0,15	0,1
CO ₂	2,01	0,51	—	—	—	—	—
MeO ₂	59,47	61,95	60,84	64,96	67,65	64,55	60,5
Me ₂ O ₃	9,73	16,42	10,73	11,17	16,53	12,76	12,5
MeO	22,31	10,55	23,94	18,98	9,87	17,59	16,6
Me ₂ O	8,48	10,22	4,34	4,81	5,51	4,65	9,6
O	60,2	60,6	61,35	61,78	62,2	—	60,4
Эср. а	2,72	—	2,72	2,74	2,77	—	2,72

Примечание. По данным: 1—А. В. Ронова и А. А. Ярошевского, 2—А. П. Виноградова, 3—А. Полдвертару, 4—А. В. Ронова, 5—К. А. Власова.

жанию CaO и SiO_2). Кроме того, они неравноценны по полноте анализа (отсутствуют данные о содержании CO_2 , SO_3). Для анализов 3—5, в которых содержится H_2O (см. табл. 75), было вычислено среднее значение и откорректировано на содержание 5 % H_2O в литосфере. Затем было рассчитано среднее содержание компонентов литосферы с учетом равноценности приведенных составов.

По содержанию кислорода литосфера близка к базальтам, но отличается от них более высоким содержанием SiO_2 , Na_2O и K_2O , заниженным содержанием окислов группы MeO . Это подтверждает гипотезу о базальтовом составе верхней мантии, давшей начало образованию пород литосферы. Однако процессы образования магматических пород не являлись просто механическим перемещением вещества верхней мантии в земную кору, а сопровождались существенным перераспределением элементов в очагах образования магматических расплавов. Состав литосферы близок и к среднему составу всех изверженных пород, содержащих, по данным Ф. Кларка и Г. Вашингтона (%), 60,55 кислорода, 63,8 MeO_2 , 10,8 Me_2O_3 , 24,5 MeO и 10,1 Me_2O .

В строении земной коры кроме литосферы участвует гидросфера, поэтому воды в земной коре содержится (%): по данным Ф. Кларка и Г. Вашингтона — 23,50, А. Ферсмана — 26,15. Если учесть в составе земной коры 5 % H_2O , т. е. исключить из нее гидросферу, содержание кислорода составит 60,6—61,1 %, т. е. близкое к тому, что определено в составе литосферы.

При определении состава мантии исходят из различных моделей строения и образования Земли, опираясь на состав изверженных пород, метеоритов, вещества Луны, космогонических представлений. В табл. 76 приведены данные о составе мантии [18, 25], рассчитанные различными исследователями на основании разных моделей. Составы мантии были представлены в виде содержаний элементов, пересчитаны на молекулярные доли окислов, содержание кислорода определено по соотношению атомов кислорода и электроположительных элементов в сумме всех окислов, входящих в состав мантии.

Данные анализов 1—6 (см. табл. 76) о составе мантии близки, что дает основание рассчитать среднее значение, так как нет оснований предпочесть одни модели состава мантии другим. Среднему составу мантии отвечает содержание 59,8 % кислорода, причем среднее отклонение составляет всего $\pm 0,16$ %, что свидетельствует о стабильности этой характеристики, рассчитанной на основании различных моделей. Средняя атомная электроотрицательность вещества мантии составляет 2,63.

Существенно отличается по составу пиролитовая мантия А. Рингвуда (пиролитом названо гипотетическое вещество, соответствующее трем частям перидотита и одной части базальта и состоящее главным образом из пироксена и оливина). Она отличается заниженным содержанием SiO_2 и повышенным — MgO . Со-

Химический состав мантии по данным различных авторов [18, 25]

Компоненты	Содержание, %							Среднее по 1-6
	1	2	3	4	5	6	7	
SiO ₂	45,87	47,04	47,43	47,88	45,57	48,63	39,34	47,07
TiO ₂	0,24	0,33	0,48	0,48	0,15	0,06	0,47	0,29
Al ₂ O ₃	2,48	2,00	3,90	5,25	3,25	5,15	1,82	3,67
FeO	5,42	5,60	4,54	4,46	4,50	7,72	6,00	5,37
MnO	0,12	0,12	0,12	0,12	0,08	0,06	0,10	0,10
MgO	42,92	40,42	40,60	38,20	39,94	37,70	48,68	39,96
CaO	1,66	2,20	1,56	2,24	1,86	3,04	2,87	2,09
Na ₂ O	0,51	0,72	0,41	0,51	0,51	0,32	0,48	0,50
K ₂ O	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,01	0,07	0,05
CrO	—	—	—	—	0,24	0,12	0,14	—
NiO	—	—	—	—	0,14	0,40	—	—
CoO	—	—	—	—	0,08	0,02	—	—
MeO ₂	46,11	47,37	47,91	48,36	45,72	48,69	39,81	47,36
Me ₂ O ₃	2,48	2,00	3,90	5,25	3,25	5,15	2,11	3,67
MeO	50,12	48,34	46,80	45,02	46,84	49,06	57,51	47,52
Me ₂ O	0,57	0,78	0,47	0,57	0,56	0,33	0,55	0,55
O	59,53	59,67	59,94	60,04	59,73	59,88	58,39	59,80

Примечание. 1—расчетный состав мантии в пропорции 10 гарцбургитов+1 лент, 2—то же, в пропорции 5+1, 3—то же, в пропорции 10 гарцбургитов Индоокеанского хребта+1 высокоглиноземистый базальт Индоокеанского хребта, 4—то же, в пропорции 5+1, 5—мантия под континентами, 6—состав мантии, по данным работы [18], 7—пиролитовая мантия А. Рингвуда, по данным работы [25].

держание кислорода составляет здесь 58,4 %, а средняя атомная электроотрицательность — 2,60.

Р. Хатчиссон [25] рассчитал приблизительно состав верхней мантии на основании изучения около 200 шпинель-лерцолитовых ксенолитов в базальтах. Методом вычитания рассчитали состав нижней мантии. Их химический состав, пересчитанный в атомных и молекулярных долях, свидетельствует о равном содержании кислорода в обеих зонах мантии, составляющем около 59,9 % (табл. 77). Рассчитанное соотношение состава верхней и нижней мантии затрудняет моделирование условий образования этих геосфер. Не ясно, какие причины могли вызвать перераспределение катионов в стабильной кислородной матрице вещества мантии.

Рассмотренные составы мантии (за исключением пиролитовой) близки по своим основным характеристикам, и прежде всего по содержанию кислорода. Содержание кислорода в мантии по приведенным расчетам очень близко к 60 % (необходимо добавить к расчетным данным еще 0,1 % кислорода на образование Fe₂O₃). Это дает основание описать состав мантии общей формулой Me₂O₃, где Me—все электроположительные элементы (Fe, Mg, Ca, Si и др.). При более точном выражении эта формула должна включать кроме кислорода и другие электроотрицательные элементы и иметь вид Me₂(O, S, Cl, F....)₃. Как показано выше (см. гл. III),

Состав (%) мантии и ядра Земли

Оксиды и элементы	Мантия		Ядро		Оксиды и элементы	Мантия		Ядро	
	верхняя	нижняя	внеш- нее	внут- реннее		верхняя	нижняя	внеш- нее	внут- реннее
SiO ₂	47,34	46,62	—	—	NiO	0,14	0,54	—	—
TiO ₂	0,07	0,06	—	—	O	59,84	59,86	—	—
Al ₂ O ₃	3,62	5,83	—	—	Fe	—	—	84,88	90,34
FeO	4,70	9,22	—	—	Ni	—	—	4,33	8,63
CrO	0,23	0,04	—	—	S	—	—	7,98	0,02
MnO	0,06	0,06	—	—	Cr	—	—	1,27	—
MgO	40,66	34,00	—	—	P	—	—	0,95	0,34
CaO	2,44	3,26	—	—	Co	—	—	0,20	0,51
Na ₂ O	0,29	0,31	—	—	C	—	—	0,38	0,06
K ₂ O	0,02	0,06	—	—	Cu	—	—	0,01	0,10

подобное соотношение анионов и катионов имеют и некоторые металлургические шлаки ферросплавного производства.

О составе ядра Земли судят по сейсмическим данным, а также по составу железных метеоритов. Общепринято представление о том, что вещество ядра находится в металлическом состоянии и состоит преимущественно из железа. Так как плотность ядра Земли меньше плотности железа, предполагается, что в состав ядра кроме S или Si входят также Ni, Cr, Co, P, C, Cu. По А. Рингвуду, в состав ядра входят (%): 75,32 Fe, 4,60 Ni, 20,08 Si [13]. Согласно модели А. Рингвуда, Земля образовалась из первичной пыли окислов. За счет восстановления окислов железа образовалось металлическое ядро. В. Мерси и Х. Холл [13] выдвинули модель образования Земли из 40 % углистых хондритов, 50 % обыкновенных хондритов и 10 % железных метеоритов. Все железо сконцентрировано в ядре благодаря образованию легкоплавкой эвтектики Fe—Fe₃C. При увеличении давления состав эвтектики смещается в сторону обогащения железом.

В. Гольдшмидт выдвинул гипотезу образования железоникелевого ядра в результате гравитационной дифференциации, подобной процессу разделения на металл и шлак в доменной печи. Э. В. Соболевич попытался обосновать образование металлического ядра Земли гетерогенной аккрецией. Предполагается, что ядро должно по составу отвечать железным метеоритам. А. П. Виноградов обратил внимание на характерную для метеоритного железа концентрацию элементов Ni, Co, Au, Mo и других, в тысячи раз превосходящую их концентрацию в силикатной части метеоритов. Эта особенность состава объясняется А. П. Виноградовым зависимостью окисления элементов от парциального давления кислорода в протопланетном облаке. Это свидетельствует в пользу того, что Fe-Ni-й сплав конденсировался непосредственно из протопланетного облака, растворяя различные элементы.

По данным работы [25], внешнее (30,6 % массы) и внутреннее ядро (1,8 % массы) Земли имеют различный состав, прежде всего по содержанию серы (см. табл. 77). Состав внутреннего ядра Земли рассчитан на основании данных о распространенности элементов в железных метеоритах. По данным о составе Земли, внутреннего ядра и земной коры вычислен состав мантии и внешнего ядра.

По принятой авторами модели [25] первоначально сформировавшаяся силикатная оболочка планеты не имела четкой границы с металлическим ядром; последующий нагрев привел к дифференциации вещества Земли и образованию мантии и ядра современного состава.

Для расчета атомного содержания элементов Земли использовали данные различных исследователей (табл. 78). По основным элементам эти данные различаются не очень значительно, в основном в пределах $\pm 1,0$ %; значительные расхождения в оценках содержания (%) титана от 0,01 до 0,30, серы от 0,6 до 2,7, калия от 0,01 до 0,20, углерода от 0,07 до 0,25. При расчете состава Земли использовали несколько моделей (прежде всего по составу ядра), различные методики расчета и результаты химических анализов и исходили из различных гипотез о распределении элементов. Все предложенные варианты расчета являются равноценными и равноправными, поэтому правомерно произвести расчет среднего зна-

Таблица 78

Химический состав Земли

Элементы	Атомное содержание, %						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
O	48,66	47,78	49,20	49,75	49,32	47,84	48,76
Fe	20,00	18,96	17,80	18,45	16,60	17,25	18,18
Si	14,54	14,11	14,10	14,25	14,48	13,71	14,20
Mg	10,04	11,91	7,44	10,55	14,00	14,60	11,42
Al	1,86	1,08	2,98	1,50	1,08	1,76	1,71
Ca	1,77	0,88	2,01	1,35	0,75	1,29	1,34
Ni	1,51	1,32	1,35	1,40	1,09	0,93	1,27
Na	0,48	0,57	1,05	0,60	0,66	0,19	0,59
S	0,56	2,70	0,62	1,30	1,61	1,54	1,39
Ti	0,01	0,08	0,30	0,05	0,03	0,06	0,09
K	0,10	0,12	0,20	0,15	0,05	0,01	0,11
Co	0,11	0,09	0,08	0,10	0,06	0,04	0,08
P	0,10	0,08	0,13	0,15	0,09	0,19	0,12
Mn	0,04	0,07	0,07	0,08	0,11	0,03	0,07
Cr	0,11	0,18	0,07	0,10	0,13	0,25	0,14
C	0,09	0,07	0,13	0,25	—	0,08	0,12
O+S	49,22	50,48	49,82	51,05	50,93	49,38	50,15 \pm $\pm 0,7$

Примечание. По данным: 1 — Г. Вашингтона, 2 — И. Заславского, 3 — П. Ниггли, 4 — А. Ферсмана, 5 — Б. Мейсона, 6 — Э. В. Собоновича.

чения состава и считать его наиболее близким действительному составу Земли.

Расчитанному среднему значению состава Земли отвечает содержание 50,15 % анионов — кислорода + серы. Отклонения этой величины от данных различных авторов составляют в среднем всего $\pm 0,7$ %. Следует отметить, что в приведенных составах, как правило, не учитывается содержание водорода. При наличии в составе Земли 0,3 % водорода содержание в ней суммы анионов (O+S) составит точно 50 %. По данным Э. В. Собоновича [25], в составе Земли находится 0,2 % водорода (или массовое содержание — 0,0078 %), что близко к указанному расчетному значению 0,3 %.

Атомное соотношение элементов Земли дает возможность выразить ее состав простой химической формулой, отражающей равное содержание анионов и катионов, — $Me(O, S)$, где Me — Fe, Si, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, H, Cr, Co, Ti. Эта формула отражает содержание основных элементов. Для полного учета всех элементов в Земле в указанную формулу необходимо ввести все другие элементы, отнеся их к группе электроотрицательных (O, S, Cl и др.) или электроположительных (Fe, Mn, Na и др.) элементов Земли.

Установленное равенство содержаний анионов и катионов в составе Земли, описываемое простой химической формулой, едва ли является просто случайным совпадением. Более вероятно, что оно отражает некоторую закономерность химической организации вещества в космическом масштабе и является результатом его космохимической эволюции. Состав Земли характеризует устойчивое соотношение элементов, выраженное в равенстве числа анионов и катионов, средней атомной валентности катионов, равной Me^{2+} (по отношению к кислороду). В масштабах Космоса Земля является столь же мелким образованием, как отдельный минерал в масштабе Земли. Известно, что простые целочисленные соотношения компонентов систем определяют их устойчивость. Очевидно, это правило применимо и к Земле, являющейся надсистемой высшего порядка в рассматриваемом вопросе.

Так как масса литосферы и гидросферы невелика и составляет всего около 5 % от массы Земли, можно считать Землю, состоящей из мантии и ядра: Земля = ядро + мантия. Это соотношение можно отобразить стехиометрическим химическим уравнением, учитывающим установленный химический состав и соответствующие формулы Земли, ядра и мантии: $3Me(O, S)$ (Земля) = Me (ядро) + $Me_2(O, S)_3$ (мантия).

Здесь ядро представлено в виде металлического расплава, в котором растворены Si, Ni и другие элементы. Состав ядра можно рассчитать по среднему значению состава Земли, учитывая, что основная часть Ni, S, Co и Cr входит в состав ядра. Так, по данным А. П. Виноградова, в состав земной коры входит всего 0,008 % Cr и 0,0015 % Co. Исходя из этих предпосылок в состав ядра по расчету входит (%): 82,95 Fe, 8,30 S, 7,5 Ni, 0,45 Co и

0,80 Сг. Средняя атомная масса вещества ядра составляет по расчету 54,06, средняя атомная электроотрицательность — 1,90.

В соответствии с приведенным уравнением состава Земли ядро занимает 16,67 %, а мантия — 83,33 %. На основании этих соотношений можно рассчитать относительные массы мантии и ядра. Для этого определили среднюю атомную массу элементов Земли (по приведенному среднему составу). Она оказалась равной 27,32. Отсюда рассчитали среднюю атомную массу мантии, которая составила 21,97 единицы. В соответствии с расчетами масса мантии составляет 67,0 %, а масса ядра — 33,0 % от массы Земли; их соотношение составляет 2,03, что отвечает современным геофизическим данным о массах мантии и ядра.

Приведенные расчеты подтверждают установленные стехиометрические закономерности состава Земли и ее основных составляющих — ядра и мантии. Если не является случайностью равенство анионов и катионов в составе вещества Земли, то не является случайностью и установленное целочисленное соотношение основных компонентов Земли: $3\text{Me}(\text{O}, \text{S}) = \text{Me} + \text{Me}_2(\text{O}, \text{S})_3$. Соотношение числа атомов в составе мантии и ядра, равное пяти, также не является случайностью. Очевидно, оно отражает закономерность химической организации Земли как надсистемы высшего порядка, образовавшейся в результате космохимической эволюции вещества.

Эта надсистема образовалась на ранних стадиях эволюции вещества Земли в результате взаимодействия трех гиперфаз: металлического расплава, магмы и газа (атмосферы). Не исключено, что протопланетное вещество Земли было определенным образом «упорядочено» (по соотношению элементов) неизвестными нам процессами доземной эволюции космического вещества. Этому предположению импонирует идея А. Н. Заварицкого и других о существовании в доземный период огромной протопланеты, разрушение которой дало материал для образования Земли и, возможно, других планет. Взаимодействие гиперсфер Земли подчинялось условиям химического и термодинамического равновесия. Очевидно, оно сопровождалось активным энергетическим и материальным обменом с космосом и привело к образованию надсистемы ядро — мантия с целочисленным атомным соотношением компонентов. Образовавшаяся на ранних стадиях эволюции Земли надсистема ядро — мантия — атмосфера аналогична металлургическим системам металл — шлак — газ, рассмотренным выше.

Формула состава Земли аналогична формулам простых химических соединений, прежде всего окислов типа MgO , CaO , FeO , MnO . Как известно, простым химическим соединениям свойственна высокая симметрия кристаллической структуры. Так, указанные окислы имеют кубическую решетку гексаоктаэдрического класса. Можно предполагать, что и Земля как химическое соединение «стехиометрического состава» тяготеет к соответствующим формам симметрии.

Еще ученые древности Пифагор, Платон и Аристотель представляли Землю в виде геокристалла. Французский геолог де Бемон и математик Пуанкаре считали Землю деформированной в форме додекаэдра. По гипотезе С. И. Кислицина, около 400—500 млн. лет назад геосфера додекаэдрической формы превратилась в геонкосаэдр. Переход из одной кристаллической формы в другую был неполным; геододекаэдр оказался вписанным в структуру икосаэдра. Узлы этой гигантской кристаллической сетки оказались перспективными для поисков ряда полезных ископаемых.

Средняя атомная электроотрицательность вещества мантии равна по расчету 2,63, а вещества ядра — 1,90. Разность электроотрицательностей составляет 0,73. Как показано выше (см. гл. III), близкие значения электроотрицательностей установлены при плавке ферросплавов. Так, доменные шлаки имеют электроотрицательность $2,59 \pm 0,02$, а соответствующие им чугуны — $1,95 \pm 0,01$. При плавке ферромарганца некоторых марок электроотрицательность сплава составляет 1,90, а шлаков плавки 50 %-ного сплава — 2,51. При плавке ферросилиция марки ФС-65 образуется сплав с $\Delta_{мет} = 1,89$ и шлак с $\Delta_{шл} = 2,58$. Разность электроотрицательностей в рассмотренных примерах составляет 0,61—0,69, т. е. ниже, чем в системе ядро — мантия, где она составляет 0,73.

Причиной существующего или кажущегося несоответствия электроотрицательностей системы мантия — ядро могут быть различные факторы: 1) неравновесность системы; 2) более высокое содержание электроотрицательных элементов (S, Si, Ni, C) в ядре в сравнении с расчетным; 3) различный состав мантии в контакте с земной корой и в контакте с ядром; 4) изменение химических характеристик атомов различных элементов в условиях высоких давлений и температур.

В связи с неясностью многих вопросов, связанных с составом Земли и условиями ее формирования, моделирование параметров системы ядро — мантия — атмосфера очень затруднено. Высокое содержание серы в ядре планеты и очень низкое в изверженных горных породах и мантии свидетельствует о том, что вещество мантии было окислительным по отношению к ядру, а следовательно, несколько окислительной (по отношению к условиям равновесия системы) была и атмосфера Земли. Только в этих условиях могло иметь место наблюдаемое распределение серы между мантией и ядром. В условиях восстановительных металлургических процессов, когда шлаки являются восстановительными по отношению к металлу, основная часть серы сосредоточивается в шлаковом расплаве (например, в доменном процессе). Можно предполагать, что содержание СО в атмосфере Земли не превышало нескольких процентов. В пользу этого предположения свидетельствует и состав вулканических газов. Так, К. Шеферд для газов установил следующий состав (%): 18—90 H₂O, 0,9—38 N₂, 1,5—33,5 CO₂, 0,4—3,9 CO, 0,2—4,2 H₂, 0,2—30 SO₂, 0,2—8,6 S₂, 0,05—1,3 Cl₂ и 0,04—0,5 Ar.

Судя по значениям электроотрицательностей вещества мантии и ядра, а также по отношению O/Me мантии, следует предполагать, что по составу газов атмосфера Земли в ранний период ее формирования была слабовосстановительная, менее восстановительная, чем, например, в доменном процессе, где шлаки содержат в среднем $58,5 \pm 0,6$ % кислорода, а содержание CO достигает 22—30 %.

Распределение элементов в Земле крайне неравномерное по их положению в периодической системе. Наиболее распространенные элементы расположены к началу периодической системы, дальше от начала содержание элементов становится в общем более низким, но снижение кларков происходит не монотонно, а более сложно, подчиняясь некоторой периодике. Общая тенденция «чем сложнее элемент, тем менее вероятно его образование» осложняется другими малонзученными факторами. Первые 26 элементов составляют около 98 % всей массы Земли.

Установлено, что элементы с четными порядковыми номерами встречаются чаще, чем элементы с нечетными номерами. Расчеты показали, что содержание четных и нечетных элементов в составе геосфер подчинено строгой закономерности (табл. 79). В ядре сконцентрированы почти только четные элементы — Fe, S, Ni, Cr; в качестве возможных элементов ядра следует отметить также четные Si и C. В мантии четные элементы составляют около 97 %, а нечетные — около 3 %. В литосфере содержание нечетных элементов возрастает до 10 %, в гидросфере — до 66,75 % и в атмосфере — до 78,5 %.

Очевидно, соотношение четных и нечетных элементов в геосферах в некоторой степени характеризует их геохимическую подвижность. От ядра, которое содержит практически только четные элементы, подвижность геосфер закономерно возрастает до атмосферы. Это проявляется, в частности, в скорости кругооборота веществ — наименьшей в литосфере и наибольшей в атмосфере (без учета ядра и мантии). Особенно характерно увеличение концентрации нечетных элементов при переходе от мантии к литосфере (с 3 до 10 %). Такое увеличение концентрации нечетных элементов обусловлено резким возрастанием содержания в

Таблица 79
Содержание четных и нечетных элементов в геосферах Земли

Элементы	Содержание, %				
	Ядро	Мантия	Литосфера	Гидросфера	Атмосфера*
Четные	100	97	99	33,3	22
Нечетные	—	3	10	66,7	78

* С учетом содержания в атмосфере 1,5 % паров воды.

литосфере наиболее подвижных компонентов — H_2O , Na_2O , K_2O . Можно предполагать, что при образовании очага магматического расплава на границе пород литосферы и мантии в образующейся легкоплавкой эвтектике концентрировались подвижные компоненты (Н, К, Na, Cl и др.), так как они резко снижают температуру плавления. Эти компоненты и являются элементами с нечетными номерами. В зоне образования магматического расплава происходило своеобразное «потение» вещества мантии, сопровождающееся выносом из нее H_2O , Na_2O , K_2O и других легкоплавких компонентов. Этими компонентами обогащались образующиеся горные породы, а в более высоких горизонтах земной коры они частично выделялись из горных пород и входили в состав гидросферы и атмосферы. Эволюция вещества мантии, таким образом, совершалась в направлении обогащения образующихся геосфер нечетными элементами. Существенная роль в этом глобальном процессе принадлежит и биосфере, в корне изменившей состав атмосферы. В результате на поверхности Земли образовались геосферы, отличающиеся высокой геохимической подвижностью.

Закономерное изменение соотношений четных и нечетных элементов наблюдается также и в различных типах изверженных пород (табл. 80). Содержание нечетных элементов возрастает от ультраосновных к основным и кислым породам — от 3,1 % в дуните до 11,3 % в граните. Наиболее высоким содержанием нечетных элементов отличаются щелочные породы — снениты и нефелиновые снениты. Осадочные породы отличаются от изверженных в среднем более высоким содержанием нечетных элементов, составляющим около 18 %. В различных типах осадочных пород соотношение четных и нечетных элементов изменяется очень сильно.

Интересно отметить, что в породах одного из батолитов (Южно-Калифорнийского) при значительном разнообразии извержен-

Таблица 80

Содержание четных и нечетных элементов в магматических породах

Горные породы	Содержание, %			
	Четные	Нечетные	Кислород	SiO_2
Дунит	96,9	3,1	56,4	32,0
Ультраосновные породы	94,65	5,35	57,4	36,5
Континентальные базальты	93,7	6,3	60,11	54,2
Габбро	92,6	7,4	59,8	50,4
Диориты	90,5	9,5	60,5	59,9
Аплит	90,3	9,7	62,5	79,7
Риолит	88,9	11,1	61,8	76,4
Граниты	88,7	11,3	62,5	73,2
Снениты	86,9	13,1	60,8	68,9
Нефелиновые снениты	81,7	18,3	58,5	56,4

Содержание четных и нечетных элементов и катионов (%)
в породах Южно-Калифорнийского батолита

Порода	Элементы		Катионы	
	Четные	Нечетные	Четные	Нечетные
Троктолит	92,55	7,45	32,8	67,2
Известково-роговообман- ковое габбро	95,47	4,53	34,9	65,1
Роговообманковый норит	93,0	7,0	32,6	67,4
»	91,5	8,5	32,1	67,9
Норит	93,4	6,6	32,5	67,5
Средний состав габбро	92,7	7,3	32,2	67,8
Тоналит	91,6	8,4	31,1	68,9
Граноднорит	91,8	8,2	29,0	71,0
Гранит	91,2	8,8	28,3	71,7
Среднее	92,6±0,8	7,4	31,7	68,3

ных пород — от габбро до гранитов — содержание четных и соответственно нечетных элементов изменяется незначительно, без видимой отчетливой закономерности и в среднем составляет $92,6 \pm 0,8$ % четных и 7,4 % нечетных элементов (табл. 81). В составе катионов четные элементы составляют приблизительно треть и очень незначительно варьируют в различных породах батолита. Очевидно, соотношение четных и нечетных элементов является одной из стабильных геохимических характеристик батолита, и различные процессы, приведшие к образованию разнообразных пород батолита, незначительно отразились на соотношении четных и нечетных элементов.

Следует отметить, что Вселенная отличается подавляющим преобладанием нечетного элемента — водорода (табл. 82). По

Таблица 82

Химический состав Вселенной.
По Я. Мияки

Элементы	Содержание, %		Элементы	Содержание, %	
	с водородом*	без водорода		с водородом*	без водорода
H	$3,5 \cdot 10^7$	—	P	13	0,05
O	22 000	84,78	K	6,9	0,03
Na	46	0,18	Ca	6,7	0,26
Mg	887	3,42	Ti	2,6	0,01
Al	88	0,34	Mn	7,7	0,03
Si	1000	3,85	Fe	1830	7,05

* Содержание элементов рассчитано относительно содержания кремния.

данным [20], содержание водорода достигает 99,926 %, а сумма всех четных элементов составляет около 0,07 %. Образование Земли явилось актом концентрации преимущественно четных элементов Космоса, но ее последующая эволюция сопровождалась образованием геосфер с высокой концентрацией нечетных элементов. Очевидно, в этих процессах проявляется диалектическое единство двух противоположных тенденций в космической эволюции вещества.

Существующие модели формирования Земли и геосфер базируются на гипотезе О. Ю. Шмидта, К. Вейцекера и Г. Юри об образовании планет земной группы путем аккумуляции твердого вещества. Из этой гипотезы следует, что Земля первоначально была холодной и лишь затем разогревалась за счет радиоактивной или другой энергии. Разогревание недр Земли и ее поверхности привело к расплавлению вещества планеты, перераспределению элементов и образованию современных геосфер.

Можно предполагать, что эволюция Земли сопровождалась контактным плавлением вещества и образованием эвтектических расплавов — окисного и металлического, взаимодействие которых и привело к образованию ядра и мантии современного химического состава. Возможно, что закономерности эвтектической организации и привели к целочисленной стехиометрии вещества Земли и мантии. Выяснение роли эвтектического плавления в истории Земли затруднено в связи с отсутствием достоверных данных о составе ядра. Производить расчет состава ядра только по среднему составу железных метеоритов едва ли правомерно, так как процессы образования метеоритов отличны от условий образования ядра Земли и в процессе эволюции планеты состав метеоритного вещества мог существенно измениться.

Совокупность приведенных данных свидетельствует о проявлении целочисленной стехиометрии не только в горных породах, но и в геосферах и Земли в целом. Существующие теории химической эволюции Земли необходимо дополнить установленными стехиометрическими закономерностями состава геосфер и самой планеты.

Глава VI

СТЕХИОМЕТРИЯ ПОРОД ЛУНЫ

Горные породы Луны менее разнообразны в сравнении с земными. Около 95 % всех доставленных с Луны образцов представляют собой породы базальтовой магмы, среди которых выделены, по аналогии с породами Земли, морские и континентальные базальты. Кроме этого, встречены породы, состоящие в основном из плагноклаза и названные анортозитами. Поверхность Луны покрыта обломочным материалом различной крупности, называемым реголитом.

Лунная кора, сложенная базальтами, анортозитами и подстилающими их анортозитовыми габбро, имеет толщину около 65 км. На основании сейсмических данных предполагается наличие на больших глубинах ультраосновных пород. Среди базальтов Луны выделены КРЕЕР-базальты, обогащенные U, Th и Al. На Луне не установлено наличие осадочных или метаморфических пород, а также воды — свободной или входящей в состав минералов.

Базальты Луны. Для анализа состава базальтов использованы данные, приведенные в работе Д. А. Вуда [17]. Описанные породы представляют собой различные минеральные типы морских базальтов. Состав их был пересчитан на молекулярный, определено атомное содержание кислорода, концентрация элементов с четными и нечетными номерами в периодической системе, подсчитана средняя атомная электроотрицательность пород (табл. 83).

Описанные разновидности базальтов характеризуются довольно стабильным содержанием компонентов — окислов; отклонения состава того же порядка, что и в океанических базальтах Земли. Сравнение средних содержаний окислов (%) в рассмотренных морских базальтах Земли (см. гл. IV) и Луны свидетельствует о некотором различии состава этих пород:

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Базальты Луны .	44,8	5,3	6,0	14,1	0,2	17,3	11,8	0,4	0,05
Базальты Земли .	50,7	3,1	9,6	11,2	0,1	8,3	11,7	3,0	0,7

Базальты Луны содержат значительно больше (примерно в 2 раза) железа и на порядок меньше Na₂O + K₂O.

Содержание в базальтах групп изовалентных окислов MeO₂ и MeO значительно стабильнее, чем отдельных окислов (табл. 84). Так, среднее квадратичное отклонение σ содержания MeO₂ составляет $\pm 1,4\%$ (2,8% отн.), а сумма отклонений SiO₂ и TiO₂ $\pm 5\%$ ($\pm 30\%$ отн.), для окислов группы MeO эти величины составляют $\pm 2,7$ и $\pm 6,6\%$ абс. ($\pm 6,2$ и $\pm 57,5\%$ отн.) соответственно. Здесь отчетливо проявляется взаимозаменяемость окислов в изовалентных группах. Характерно, что этот эффект отчетливо проявляется и в сумме окислов (SiO₂ + TiO₂), что не наблюдалось в породах Земли.

Наиболее стабильной характеристикой состава базальтов Луны, как и базальтов Земли, является содержание в них кислорода, т. е. соотношение анионов и катионов. Среднее содержание кислорода в базальтах Луны составляет 60,4% при среднем квадратичном отклонении $\pm 0,3\%$ (или $\pm 0,2\%$ при среднем арифметическом). Удивительно, что по содержанию кислорода базальты Луны точно соответствуют базальтам Земли (разница составляет сотые доли процента). Это свидетельствует об идентичности процессов образования базальтов Луны и Земли.

Довольно стабильно также содержание четных и нечетных элементов в составе базальтов Луны (см. табл. 84). Так, содержание нечетных элементов (Al, Na, K, Mn, P) составляет $2,8 \pm 0,6\%$. Характерно, что эта величина значительно ниже, чем в земных ба-

Химический состав морских базальтов Луны.
По Д. Вуду

Компо- ненты	Молекулярное содержание, %											±σ _{отн} , %
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Среднее	
SiO ₂	46,11	44,59	49,65	49,74	45,23	42,94	40,42	40,51	42,52	48,22	44,82	8,3
Al ₂ O ₃	5,18	5,49	7,94	5,43	5,04	6,06	5,56	5,46	4,84	8,71	5,97	22
TiO ₂	2,23	4,00	2,51	1,38	1,74	8,09	10,5	10,2	9,76	3,22	5,31	74
MgO	17,61	6,05	10,69	13,97	17,73	12,13	12,70	14,81	12,71	9,40	14,07	27
FeO	18,00	18,50	15,34	17,38	19,60	16,67	17,80	16,52	17,49	15,75	17,33	7,5
MnO	0,24	0,22	0,21	0,24	0,25	0,24	0,23	0,23	0,19	0,23	0,22	10
CaO	10,33	10,57	12,87	11,50	10,06	13,42	12,30	11,80	11,64	13,58	11,75	13
Na ₂ O	0,23	0,46	0,65	0,28	0,31	0,37	0,39	0,44	0,53	0,64	0,43	35
K ₂ O	0,04	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,19	0,14	0,05	100
P ₂ O ₅	0,04	0,07	0,09	0,04	0,03	0,04	0,06	0,02	0,10	0,08	0,06	45

Примечание. 1 — оливин-пиклозитовый базальт, 2 — ильменитовый базальт, 3 — полевошпатовый базальт, 4 — пироксеновый базальт, 5 — оливиновый базальт, 6 — офитовый ильменитовый базальт, 7 — оливиновый базальт, 8 — оливиновый ферробазальт, 9 — интерсертальный ильменитовый базальт, 10 — офитовый базальт.

Сводные данные состава морских базальтов Луны

Базальт	Содержание, %							Э _{ср.а}
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	P ₂ O ₅	Четные элемен- ты	Кисло- род	
Оливин-пиконитовый	48,34	5,18	46,18	0,27	0,04	2,7	60,09	2,68
Ильменитовый	48,59	5,49	45,34	0,50	0,07	2,65	60,11	2,69
Полевощпатовый	52,16	7,94	39,11	0,69	0,09	3,75	60,76	2,70
Пироксеновый	51,12	5,43	43,09	0,30	0,04	2,40	60,54	2,70
Оливиновый	46,97	5,04	47,64	0,34	0,03	2,40	59,86	2,68
Офитовый ильменитовый	51,03	6,06	42,46	0,40	0,04	2,8	60,52	2,69
Оливиновый	51,01	5,56	43,03	0,43	0,06	2,5	60,48	2,69
Оливиновый ферробазальт	50,69	5,46	43,36	0,47	0,02	2,6	60,41	2,68
Интерсертальный ильменитовый	52,28	4,84	42,03	0,72	0,10	2,5	60,57	2,69
Офитовый	51,44	8,71	38,96	0,78	0,08	4,1	60,69	2,70
Среднее	50,36	5,97	43,12	0,48	0,06	2,8	60,4	2,69
±σ, %	1,4	1,3	2,7	0,2	0,03	0,6	0,3	0,008
±σ _{отн.} , %	2,8	22	6,2	38	45	21	0,5	0,3

зальтах. Содержание нечетных элементов в континентальных базальтах Земли составляет 7,9%. Низкая концентрация нечетных элементов в базальтах Луны свидетельствует о слабой химической дифференциации вещества Луны, что согласуется с малой длительностью активной тектонико-магматической «жизни» Луны.

Величина средней атомной электроотрицательности рассмотренных базальтов сохраняется очень стабильной для всех разновидностей; ее средняя величина составляет $2,69 \pm 0,008$.

Аналогичные стехиометрические закономерности установлены в морских базальтах Луны, состав которых приведен А. П. Виноградовым [17] (табл. 85). Разница в содержании отдельных окислов в базальтах обеих групп анализов находится в пределах $\pm 1-2\%$. Исключение составляет только окисел TiO₂; в последних образцах его содержание изменялось в пределах от 2,0 до 10,6%. Характерно, что сумма (SiO₂+TiO₂) значительно стабильнее, чем содержание этих окислов в отдельности.

Среднее содержание кислорода в этой группе базальтов составляет $60,6 \pm 0,3\%$, т. е. столько же, как в описанных выше морских базальтах Луны и в базальтах Земли. Содержание нечетных элементов в рассматриваемых базальтах составляет 2,5%, а средняя атомная электроотрицательность — 2,69.

Так как приведенные образцы базальтов и их анализы равноценные, можно рассчитать средний состав морских базальтов Луны. Ему отвечает следующее содержание компонентов (%):

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	O
44,9	6,0	6,1	17,4	0,2	13,5	11,6	0,4	0,06	0,05	60,5

Химический состав морских базальтов Луны.

По А. П. Виноградову

Компоненты	Содержание, %						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	43,98	47,44	46,30	46,96	39,88	46,00	45,09
TiO ₂	8,86	8,75	2,29	1,99	10,59	4,43	6,15
Al ₂ O ₃	4,83	7,75	5,91	5,47	5,49	8,75	6,37
FeO	16,48	15,90	16,95	19,38	17,59	18,06	17,39
MnO	0,18	0,19	0,23	0,26	0,25	0,19	0,22
MgO	11,34	10,69	16,72	14,13	13,62	9,66	12,68
CaO	13,31	8,71	10,99	11,48	11,98	12,39	11,48
Na ₂ O	0,42	0,51	0,33	0,28	0,33	0,24	0,35
K ₂ O	0,15	0,07	0,03	0,02	0,03	0,11	0,07
P ₂ O ₅	—	—	0,05	0,03	0,05	0,08	0,04
Cr ₂ O ₃	—	—	0,20	—	0,17	0,10	0,08
MeO ₂	52,84	56,19	48,59	48,95	50,47	50,43	51,25 ± ± 2,2
Me ₂ O ₃	4,83	7,73	6,11	5,47	5,66	8,85	6,44 ± 1,2
MeO	41,31	35,49	44,89	45,25	43,44	40,30	41,78 ± ± 2,3
Me ₂ O	0,57	0,58	0,36	0,30	0,36	0,35	0,42 ± 0,1
O	60,69	61,31	60,18	60,20	60,43	60,75	60,60 ± ± 0,3

Как уже указывалось выше, по содержанию кислорода морские базальты Луны ничем не отличаются от базальтов Земли, если не учитывать содержание в последних воды. С учетом H₂O базальты Земли содержат около 60 % кислорода и их состав описывается формулой Me₂O₃, отражающей эвтектическую природу базальтовой магмы и образующихся из нее магматических пород.

Активная вулканическая деятельность Луны прекратилась или значительно снизилась около 3 млрд. лет назад. В процессе активной вулканической деятельности, сопровождающейся извержениями базальтовой магмы, происходила интенсивная дегазация магматических расплавов и горных пород, вследствие чего Луна (во всяком случае ее кора) лишилась полностью воды. Можно предполагать, что в процессе зарождения очагов базальтовой магмы в ее составе содержалась вода, которую необходимо учитывать при анализе стехиометрии базальтовой магмы и базальтов.

На основании полной аналогии основной стехиометрической характеристики базальтов Луны и Земли — содержания в них анионов и катионов — можно предполагать, что состав базальтовой магмы Луны также был аналогичен составу базальтовой магмы Земли. Отсюда следует, что базальтовая магма Луны содержала воду и ее состав отвечал концентрации 60 % кислорода и 40 % катионов (Si, Al, Ti, Mn, Mg, Fe, Ca, K, Na, H и др.), т. е. соответствовал формуле Me₂O₃. Приняв среднее содержание кислорода в базальтах Луны равным 60,5 %, можно рассчитать, что в со-

Сводные данные химического состава морских базальтов из реголита [17]

Содержание, %						Эср. а
MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O	Нечетные элементы	
<i>Базальты</i>						
45,55	6,27	47,37	0,80	59,62	3,1	2,68
46,66	6,23	46,37	0,75	59,79	3,1	2,69
56,18	5,48	37,56	0,78	61,13	2,8	2,74
52,35	6,18	40,75	0,73	60,64	3,0	2,71
50,48	7,58	41,39	0,51	60,51	3,5	2,70
50,53	7,81	41,14	0,51	60,54	3,6	2,70
55,10	7,13	37,38	0,39	61,17	3,2	2,72
53,35	6,22	39,77	0,67	60,80	3,0	2,71
<i>Глиноземистые базальты</i>						
53,64	8,33	37,54	0,47	61,02	3,7	2,70
45,65	11,95	41,98	0,43	60,14	5,1	2,66
Среднее	7,3	41,2	0,6	60,5	3,4	2,70

составе базальтовой магмы формулы Me_2O_3 содержалось около 2 % H_2O . Близкое к этому (2,5 %) среднее содержание воды характерно и для континентальных базальтов Земли.

Изучение реголита из области распространения морских базальтов, отобранного «Луной-16», показало его полную идентичность составу коренных базальтов. Пересчет данных анализа этих реголитов, приведенный в работе [17], показал, что они не отличаются от состава описанных морских базальтов (табл. 86). Среднее содержание кислорода в реголитах составляет $60,5 \pm 0,4$ %, содержание нечетных элементов 3,4 %, средняя атомная электроотрицательность пород равна 2,70. Необходимо отметить, что отобранные для анализа образцы реголита имели незначительную массу (десятки миллиграммов), тем не менее они оказались довольно однообразны по химическому составу.

Среди материковых базальтов и базальтов KREEP, описанных А. В. Виноградовым [17], выделяются две разновидности пород: 1) породы, содержащие $60,75 \pm 0,08$ % кислорода; 2) породы, содержащие $61,2 \pm 0,05$ % кислорода (табл. 87). Оба типа пород отличаются более высоким в сравнении с морскими базальтами содержанием Al_2O_3 (в среднем 12,3 %) и более низким — FeO , TiO_2 . Очевидно, эти породы являются продуктами некоторой дифференциации базальтовой магмы, выразившейся в перераспределении элементов и образовании дериватов, более богатых кислородом. Однако не исключено, что вариации состава обусловлены различным содержанием H_2O в первичной базальтовой магме, давшей начало образованию описанных базальтовых пород.

Химический состав базальтов Луны (материковых и KREEP)

Компоненты	Содержание, %					Среднее
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	53,21	49,39	49,99	50,08	50,96	50,7±1,1
TiO ₂	1,04	0,82	1,18	0,26	0,74	0,8±0,2
Al ₂ O ₃	12,54	12,32	7,36	18,60	10,65	12,3±2,5
FeO	6,85	6,92	13,93	3,92	10,01	8,3±2,9
MnO	0,12	0,10	0,26	0,05	—	0,10
MgO	12,70	16,14	13,04	7,20	14,00	12,7±2,1
CaO	12,54	13,49	13,39	19,37	13,06	14,4±2,1
Na ₂ O	0,65	0,44	0,58	0,44	0,40	0,5±0,1
K ₂ O	0,36	0,21	0,09	0,04	0,17	0,2±0,1
P ₂ O ₅	—	0,16	—	0,04	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	0,17	—	—	—
O	61,26	60,80	60,57	61,17	60,87	60,9±0,2

Примечание. 1—5 — номера образцов базальтов Луны.

Аналогичные данные о составе пород базальтовой магмы Луны были получены и в других работах. Так, по данным Д. А. Вуда [17], габбро, нориты и троктолит Луны содержат в среднем 60,5±±0,3 % кислорода, 9,3 % Al₂O₃, 15,6 % MgO и 5,3 % FeO.

Анортозиты Луны составляют, по-видимому, основу материковых районов Луны. Происхождение лунных анортозитов, как и земных, остается неясным. Многие исследователи не считают анортозиты собственно магматическими породами. Для анализа состава анортозитов Луны были использованы данные Д. А. Вуда [17]. Лунные анортозиты отличаются меньшей стабильностью состава в сравнении с базальтами, они обогащены Al₂O₃, но содержат значительно меньше TiO₂ и FeO (табл. 88). Содержание отдельных окислов в анортозитах варьирует очень значительно — в пределах двух порядков, например, FeO — от 0,2 до 6,0 %, MgO — от 0,2 до 24,0 %, TiO₂ — от 0,01 до 0,25 %.

Более стабильно содержание в анортозитах кислорода, оно изменяется в пределах 60,1—61,6 % и в среднем составляет 61,0±±0,4 %, т. е. несколько завышено в сравнении с базальтами. Характерно, что содержание SiO₂ в анортозитах изменяется от 44,3 до 51,0 %, т. е. на 6,7 % или на 4,5 % по кислороду, а содержание кислорода — в пределах 61,1—61,5 %, или на 1,5 %, т. е. в три раза меньше. В этом проявляется эффект «самоорганизации» магматических расплавов, отвечающий, в частности, закономерностям эвтектической кристаллизации, отмеченной при описании магматических пород Земли. Стабильной характеристикой состава анортозитов является содержание в них нечетных элементов, составляющее 8,3±2,0 %. Среднее значение электроотрицательности анортозитов составляет 2,68±0,02.

Химический состав анортозитов Луны

Компоненты	Содержание, %							Среднее
	1	2	3	4	5	6	7	
SiO ₂	48,51	44,27	50,22	50,95	50,77	48,04	45,72	48,22±2
TiO ₂	0,23	0,15	0,01	0,01	—	0,01	0,25	0,11±0,1
Al ₂ O ₃	16,96	13,96	24,49	24,46	24,44	23,75	11,64	19,67±4,7
FeO	5,46	3,88	0,27	0,35	0,19	1,86	5,97	2,69±2,2
MnO	0,09	0,05	0,58	—	—	—	0,11	0,11±0,1
MgO	12,42	24,00	0,15	0,43	0,18	4,21	20,62	9,37±8,3
CaO	15,93	13,37	24,02	23,53	24,32	21,71	14,74	19,4±4,3
Na ₂ O	0,30	0,28	0,25	0,25	—	0,39	0,48	0,3±0,1
K ₂ O	—	0,04	—	—	0,07	0,01	0,31	0,06±0,05
P ₂ O ₅	—	0,01	—	—	0,01	0,02	0,09	0,03
Cr ₂ O ₃	0,08	—	—	—	—	—	0,07	—
MeO ₂	48,74	44,42	50,23	50,96	50,77	48,05	45,97	48,45±2,0
Me ₂ O ₃	17,04	13,96	24,49	24,46	24,24	23,75	11,71	19,95±4,9
MeO	33,90	41,30	25,02	24,31	24,69	27,78	41,44	31,20±6,6
Me ₂ O	0,30	0,32	0,25	0,25	0,07	0,40	0,79	0,34±0,15
O	60,91	60,13	61,50	61,58	61,59	61,17	60,12	61,00±0,5

Примечание. 1—7 — номера образцов анортозитов Луны.

Анортозиты из образцов, доставленных «Луной-20», были изучены в работе [17]. Состав анортозитов довольно устойчив по содержанию групп изовалентных окислов (табл. 89), несмотря на малую массу отобранных образцов (0,1—4,8 мг).

Судя по приведенным характеристикам состава, анортозиты являются продуктом некоторой дифференциации базальтовой магмы, механизм которой не выяснен. Анортозиты заметно отличаются по содержанию некоторых элементов и являются породами с более высокой концентрацией кислорода (приблизительно на 1 %, без учета возможного содержания воды). Они как бы отражают начальные стадии образования на Луне более окисленных пород,

Таблица 89

Сводные данные химического состава анортозитов [17]

Номер пробы	Содержание, %						Э _{ср.} а
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O	Нечетные элементы	
1	50,03	21,29	28,22	0,46	61,3	8,8	2,69
2	39,07	28,70	31,58	0,64	60,3	11,9	2,64
3	46,06	24,10	29,53	0,31	60,95	9,8	2,67
4	54,15	20,55	25,02	0,30	61,8	8,4	2,70
5	48,88	23,81	26,84	0,47	61,25	9,8	2,69
Среднее	47,6	23,7	28,2	0,40	61,1±0,4	9,7	2,68

не получившие здесь, в отличие от условий Земли, дальнейшего развития.

Рассмотренные магматические породы Луны характеризуются незначительной вариантностью по соотношению в них анионов и катионов. Содержание кислорода во всех описанных выше образцах изменяется в пределах 59,6—61,8 % и в среднем составляет $60,7 \pm 1,1$ %. Все эти породы по соотношению анионов и катионов могут быть отнесены к породам базальтовой магмы, слабо дифференцированной в процессах магматизма.

Состав Луны. В соответствии с современными представлениями Луна состоит из следующих основных сфер: ядра, мантии и коры. Кроме этого, исследователи выделяют в составе мантии нижний и верхний слой, несколько отличающиеся по химическому составу. В связи с малой изученностью Луны данные о составе ее геосфер еще более гипотетичны, чем данные о составе геосфер Земли. По данным Е. Л. Рускола, нижняя мантия Луны отличается от верхней более высоким содержанием FeO, заниженным содержанием CaO и Al₂O₃ (табл. 90). Характерно, что по содержанию групп изовалентных окислов MeO₂, Me₂O₃ и MeO приводимый состав нижней мантии Луны такой же, как и мантии Земли (см. табл. 76). Исключением является только более низкое содержание в недрах Луны Na₂O и K₂O. По содержанию кислорода нижняя мантия Луны ничем не отличается от мантии Земли; содержание кислорода составляет 59,9 % для Луны и 59,8 % для Земли. Верхняя мантия Луны отличается несколько более высоким содержанием кислорода, равным 60,5 %. Приводимый гипотетический состав континентальной коры представляется малове-

Таблица 90

Химический состав мантии и коры Луны и мантии Земли

Компоненты	Содержание, %			
	Нижняя мантия	Верхняя мантия	Континентальная кора	Мантия Земли
SiO ₂	47,37	48,18	44,12	47,1
TiO ₂	0,32	0,60	0,92	0,3
Al ₂ O ₃	3,41	9,46	24,64	3,7
FeO	14,52	7,56	7,32	5,4
Cr ₂ O ₃	0,19	—	0,12	0,1
MgO	28,20	20,95	7,65	40,0
CaO	5,48	12,91	14,78	2,1
Na ₂ O	0,09	—	0,28	0,5
K ₂ O	—	—	0,09	0,05
MnO	0,41	0,34	0,09	0,1
MeO ₂	47,69	48,78	45,04	47,4
Me ₂ O ₃	3,60	9,46	24,76	3,8
MeO	48,61	41,76	29,83	47,6
Me ₂ O	0,09	—	0,37	0,55
O	59,9	60,5	60,85	59,8

роятным. Он не отвечает ни составу лунных базальтов, ни лунных анортозитов.

Сходство основных стехиометрических характеристик мантий Луны и Земли свидетельствует о единстве первичного вещества обеих планет и процессов их формирования на стадии образования мантий. Аналогично Земле состав мантии Луны может быть описан формулой Me_2O_3 , где $Me—Si, Al, Ti, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K$ и другие элементы, образующие окислы.

Продолжая аналогию, можно предположить, что состав Луны соответствует формуле $Me(O, S)$, аналогичной формуле вещества Земли. Однако такому выводу противоречит малая масса металлического ядра Луны. Кроме того, ряд исследователей вообще отрицает возможность существования металлического ядра Луны, ссылаясь, в частности, на низкую среднюю плотность вещества Луны, составляющую $3,34 \text{ г/см}^3$, в то время как железокремниевые метеориты, содержащие до 12 % металлических включений, имеют плотность $3,58—3,60 \text{ г/см}^3$. По расчету, окисно-силикатная часть таких метеоритов имеет плотность $3,00 \text{ г/см}^3$ и при содержании в них 8 % железа их плотность будет равна плотности вещества Луны. Очевидно, если на Луне имеется металлическое (или обогащенное металлами) ядро, содержание в нем железа значительно ниже, чем в ядре Земли.

В заключение остановимся на некоторых итогах изучения состава и строения Луны, касающихся наличия элементов ее сходства и различия с Землей. Многие особенности состава и строения Луны, а также генезиса горных пород и общей эволюции сходны с земными. 1. Луна не отличается от Земли по качественному элементарному составу, а также по изотопному. Содержание многих элементов в составе лунной коры такое же, как и в составе земной коры. Отсутствие ряда легколетучих элементов в составе Луны объясняется потерей этих элементов при вакуумной дегазации изверженных пород на ранней стадии эволюции Луны. 2. Возраст Луны оценивается в $4,5—4,6$ млрд. лет, т. е. таким же, как и возраст Земли. 3. Как и Земля, Луна состоит из трех сфер — ядра, мантии, коры. 4. Магматические породы Луны, прежде всего базальты, подобны базальтам Земли как по химическому и минеральному составу, так и по соотношению в них анионов и катионов. 5. Породообразующие минералы Луны подобны минералам соответствующих земных пород. 6. Состав мантии Луны очень близок составу мантии Земли (следует учесть, что степень изученности Луны не идет ни в какое сравнение со степенью изученности Земли).

Очевидно, в основе образования Луны и Земли лежат одни космохимические процессы, прежде всего аккумуляция газовых и твердых частиц протопланетного облака и дальнейшая эволюция протопланет. Вместе с тем Луна существенно отличается от Земли.

1. В составе горных пород Луны и мантии в целом содержится значительно больше железа (в 2—3 раза), но меньше магния.

Кроме того, для Луны характерно отсутствие (или резко сниженная концентрация) легколетучих элементов H, S, Cl, Na, K, C.

Можно предположить, что высокое содержание железа в горных породах и мантии Луны обусловлено незначительной интенсивностью восстановительных процессов на ранних стадиях эволюции планеты. Вследствие этого мало железа восстановилось из его окислов и перешло в состав металлического ядра Луны. Предполагается, что масса ядра Луны значительно меньше массы ядра Земли (относительно общих масс каждой из планет). Кроме этого, как указывает А. П. Виноградов, Луна содержит пониженные количества сидерофильных элементов (Ga, Ge, Co и др.) и повышенное количество литофильных тугоплавких элементов (Ti, Zr, Ta, Nb, Hf, Ba и др.).

2. История развития Луны значительно менее богата событиями в сравнении с Землей. Ее активная «геологическая» деятельность прекратилась более 3 млрд. лет назад.

3. Дифференциация вещества Луны не пошла так далеко, как на Земле, и не привела к образованию атмосферы, гидросферы и, что самое главное, биосферы. Это и явилось первопричиной ограниченности геохимических процессов на Луне и резко выраженного однообразия ее состава и строения.

4. Луна отличается значительно меньшим разнообразием горных пород. На ее поверхности отсутствуют осадочные и метаморфические породы, а количество разновидностей магматических пород примерно на порядок меньше, чем на Земле (на современном уровне изучения Луны).

5. Вариантность состава горных пород Луны по соотношению анионов и катионов значительно меньше, чем в изверженных породах Земли (не говоря уже об осадочных). Так, в изверженных породах Земли содержание кислорода изменяется от 55,7 до 62,5 % (в среднем для групп пород), а в лунных породах преимущественно в пределах 59,6—61,8 %.

6. Луна характеризуется меньшим разнообразием минералов; их число (менее 100) на порядок меньше числа минералов Земли.

7. На Луне не установлено наличие жильных горных пород типа аплитов, пегматитов и др., отсутствуют кварцевые жилы, жильные месторождения полезных ископаемых. Наличие значительных месторождений полезных ископаемых на Луне вообще сомнительно.

8. Луна отличается не только низкой степенью дифференциации вещества в масштабе планеты, но и слабой дифференциацией базальтовой магмы. Кроме уже отмеченных фактов, об этом свидетельствует и низкая концентрация нечетных элементов в базальтовой магне и ее дифференциатах.

Пример Луны подтверждает вывод о том, что основной причиной разнообразия изверженных горных пород Земли является взаимодействие вещества мантии с различными осадочными породами. Потеря Луной воды и других летучих компонентов (являющихся одновременно нечетными элементами периодической систе-

мы) катастрофически отразилась на всей последующей истории Луны. Исчезли предпосылки образования атмосферы, гидросферы и жизни на Луне. Возможно, что потеря воды (и протонной проводимости в ее недрах) явилась причиной исчезновения магнитного поля Луны, которое существовало в ранний период образования изверженных горных пород.

В свете полученных данных о составе лунных пород интересно рассмотреть состав грунта Марса, который в 1975 г. был изучен методом рентгеновского флуоресцентного анализа космическими аппаратами «Викинг-1» и «Викинг-2» в двух точках, отстоящих на расстоянии 6500 км. Содержание элементов (%) грунта Марса в точке 1 (точка 2) следующее: Mg 5,0(—); Al 3,0(—); Si 20,9 (20,0); S 3,1 (2,6); Cl 0,7 (0,6); K 0,25 (0,25); Ca 4,0 (3,6); Ti 0,5 (0,6); Fe 12,7 (14,2). Результаты анализа грунта в обеих точках поверхности Марса очень близки. Характерной особенностью состава грунта является аномально высокое (в сравнение с корой Земли и Луны) содержание серы, а также железа. Сумма всех анализируемых элементов близка к 50 %.

Изучение стехиометрии горных пород Луны позволило расширить представления о закономерностях ее химической эволюции и на этой основе установить наличие элементов сходства и различия ее пород с аналогичными породами Земли. Одинаковое соотношение анионов и катионов в базальтах Луны и Земли, при существенном различии в содержаниях отдельных элементов, является свидетельством идентичности процессов образования базальтов Луны и Земли; основой этих процессов является эвтектическая кристаллизация магматических расплавов.

Глава VII

СТЕХИОМЕТРИЯ МЕТЕОРИТОВ

Изучение метеоритов, их вещественного состава дало богатый материал для реконструкции условий образований и ранних стадий эволюции Земли и суждения о ее составе, особенно о составе ядра планеты, недоступного для непосредственных исследований. Среди метеоритов в настоящее время выделено три большие группы: 1) железные, состоящие из сплава железа с Ni, Co, S и другими элементами; 2) каменные, аналогичные по составу изверженным породам Земли; 3) железокремниевые.

Обычно о составе ядра Земли, ее мантии и планеты в целом судят по составу метеоритов. В основе такого расчета лежит представление о том, что Земля образовалась из метеоритов или Земля и метеориты образовались из единого протопланетного газопылевого облака материи. Однако если по составу метеоритов правомерно судить о составе Земли, то правомерна и обратная задача — по составу Земли, и прежде всего по соотношению в ней масс ядра и мантии, судить о среднем составе метеоритов, в частности, о соотношении каменных и железных метеоритов.

Первоначально предполагали, что железные метеориты преобладают как каменными. О. Фаррингтон в 1911 г. оценил их соотношение как 257:100. Позднее стали считать, что каменные метеориты преобладают над железными. Отношения каменных, железокаменных и железных метеоритов, по П. Н. Чирвинскому, равны соответственно 88,16:5,51:6,31, а по А. Е. Ферсману, 100:20 (неясно, указано ли соотношение метеоритов по массе или по числу атомов). Исходя из стехиометрических соотношений геосфер Земли можно предполагать, что соотношение каменных (силикатных) и железных (металлических) метеоритов равно 2:1 по массе или 5:1 по атомным долям.

Средний химический состав метеоритов, рассчитанный различными исследователями (пересчитанный в атомных долях), близок к составу Земли (табл. 91). Исключением являются лишь данные О. Фаррингтона, полученные на основании явно завышенной доли железных метеоритов. Наиболее близки к составу Земли данные А. Е. Ферсмана. Очевидно, расчет им был выполнен на основании соотношения каменных и железных метеоритов, равного 2:1 по массе или 100:20 по атомному соотношению, что отвечает стехиометрии Земли. Средний химический состав метеоритов, рассчитанный А. Е. Ферсманом, удивительно близок среднему химическому составу Земли, рассчитанному нами по данным различных исследователей (см. табл. 78). Отклонения в содержаниях отдельных элементов составляет десятые — сотые доли процента. Сумма

Таблица 91

Средний химический состав метеоритной смеси по данным различных исследователей

Элементы	Содержание (%)					Среднее по 2-4	Земля
	по О. Фаррингтону	по П. Н. Чирвинскому	по А. Е. Ферсману	по В. Гольдшмиду			
O	52,86	52,12	49,00	52,48	51,20	48,76	
Fe	25,86	13,81	18,21	13,41	15,14	18,18	
Ni	4,54	0,78	1,38	0,69	0,95	1,27	
Co	0,31	0,05	0,03	0,05	0,04	0,08	
Si	7,58	15,23	14,14	15,09	14,82	14,20	
Mn	0,02	0,09	0,09	0,10	0,09	0,07	
Ca	0,47	0,91	0,94	0,86	0,90	1,34	
S	0,63	1,31	1,24	1,72	1,42	1,39	
Al	0,59	1,24	1,24	1,33	1,27	1,71	
Na	0,30	0,69	0,62	0,68	0,66	0,59	
K	0,04	0,16	0,10	0,10	0,12	0,11	
P	0,18	0,09	0,11	0,09	0,10	0,12	
Cr	0,07	0,14	0,14	0,17	0,15	0,14	
C	0,14	0,02	0,30	—	0,11	0,12	
Mg	6,41	3,25	12,46	13,16	9,62	11,42	
Нечетные	1,44	2,32	2,19	2,35	2,29	2,68	
O+S	26,59	53,43	50,24	54,20	52,60	50,15	

анионов (O+S) в метеоритах составляет 50,24 %, а сумма анионов в Земле — 50,15 %. С учетом водорода (или воды) сумма анионов будет еще ближе к 50 %, что, очевидно, и отвечает соотношению основных компонентов метеоритов — электроотрицательных (анионов) и электроположительных (катионов) элементов.

Близость состава Земли и среднего состава метеоритов свидетельствует также и об их генетической близости. Образование Земли из метеоритов или Земли и метеоритов из одного протопланетного облака является логическим выводом из равенства химического состава этих двух объектов Природы.

В составе железных метеоритов преобладает железо, содержание которого, по данным различных исследователей, близко к 90 % (табл. 92). Средний химический состав металлической части каменных и железокатенных метеоритов также различается незначительно. Так, по данным Е. Л. Кринова, в палласитах, мезосидеритах и каменных метеоритах массовое содержание (%) составляет: железной части Fe 88,2; 89,5 и 89,0, Ni 10,35; 8,5 и 9,5. Однако отдельные метеориты могут значительно различаться по соотношению железа, никеля и других элементов в их металлической части. Так, наиболее богатые никелем атакситы содержат до 25—30 и даже 60 % никеля. Очень значительно изменяется содержание серы в составе железных метеоритов — от следов до нескольких процентов, иногда десятков процентов.

В составе железных (точнее, металлических) метеоритов преобладает никелистое железо, которое присутствует в виде двух соединений: камасита — на основе α -Fe и тэнита — на основе γ -Fe. Массовое содержание никеля в тэните колеблется значительно — от 13 до 48 %, что соответствует различным дискретным составам, описываемым формулам от FeNi до Fe₇Ni. Отношение Fe/Ni в камасите равно примерно 1:0,06. В метеорите Ричардсон (США,

Таблица 92

Средний состав железных метеоритов

Элементы	Содержание (%)				Среднее
	по Г. В. Войткевичу и Н. Е. Федоровой	по А. П. Виноградову	по Г. В. Войткевичу	по А. К. Лаврухиной	
Fe	89,72	91,56	90,39	90,45	90,53
Ni	8,66	8,06	8,05	8,27	8,3
Co	0,59	0,57	0,57	0,53	0,6
Cu	0,03	—	0,02	0,01	0,02
P	0,32	0,31	0,31	0,36	0,33
S	0,14	0,17	0,47	—	0,3
C	0,06	0,17	0,14	0,37	0,2
Mg	—	0,07	0,07	—	0,07
Нечетные	0,94	0,93	0,91	0,90	0,92

Средний состав каменных метеоритов

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
SiO ₂	50,75	CoO	0,06
TiO ₂	0,15	CrO	0,34
Al ₂ O ₃	3,27	S	1,30
FeO	12,56	C	0,30
MnO	0,13	O+S	60,30
MgO	26,62	MeO ₂	50,90
CaO	2,04	Me ₂ O ₃	3,27
Na ₂ O	1,18	MeO	42,59
K ₂ O	0,06	Me ₂ O	1,24
NiO	0,84	Нечетные	2,22

шт. Сев. Дакота), например, камасит имеет состав Fe₄₀Ni₃, а тэ-нит — Fe₁₃Ni₇. Кроме никелистого железа в состав метеоритов этой группы входят шрейберзит (Fe, Ni, Co)₃P, троилит FeS, добреслит FeCr₃S₄, когенит Fe₃C и некоторые другие минералы. Около 80 % железных метеоритов относится к октаэдритам, отличающимся образованием характерных фигур травления (видеманштеттовых фигур). Характерно, что изученная металловедцами система Fe—Ni характеризуется отсутствием химических соединений, образованием твердого раствора Fe—Ni с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. В условиях же космической эволюции вещества в системе на основе железа и никеля (с присутствием и других элементов) железо образует с никелем дискретные химические образования с целочисленным соотношением компонентов. Изучение физико-химических условий равновесия в системе Fe—Ni показало, как отмечает Г. В. Войткевич, что наблюдаемые структуры и фазовый состав железных метеоритов могли возникнуть при очень медленном охлаждении расплавов от высоких температур до 300 °С и давлении 10 ГПа. Это свидетельствует в пользу гипотезы о формировании вещества железных метеоритов в недрах космического тела планетарных размеров.

Данные А. П. Виноградова, П. Н. Чирвинского и Г. В. Войткевича о составе каменных метеоритов практически совпадает (с точностью до сотых долей процента), что дало основание рассчитать средний молекулярный состав (табл. 93). По многим характеристикам состав каменных метеоритов близок составу мантии Земли (см. табл. 76), например, по содержанию Al₂O₃ (3,3 и 3,7 %), CaO (2,0 и 2,1 %), K₂O (0,06 и 0,05 %). Существенное различие отмечается в содержаниях окислов FeO (12,6 % для метеоритов и 5,35 % для мантии), MgO (26,6 и 40,0 %). Содержание кислорода в метеоритах, составляющее 59,0 %, близко к содержанию кислорода в мантии Земли (59,8 %). Еще ближе к содержанию анионов мантии Земли сумма (O+S) в каменных метеоритах, равная 60,3 %. Значительно выше в метеоритах содержание

легковосстановимых окислов NiO, CoO и CrO. Содержание нечетных элементов в каменных метеоритах (2,2 %) ниже, чем в мантии (3 %).

Сравнение состава метеоритов и гипотетического состава мантии Земли дает основания считать, что условия формирования метеоритов были менее восстановительные, чем вещества Земли. Следствием этого и явилось, по-видимому, завышенное содержание в каменных метеоритах легковосстановимых окислов переходных металлов — FeO, NiO, CoO, CrO.

Каменные метеориты составляют около 93 % всех выпавших метеоритов; 1,5 % приходится на железокаменные, остальное — на железные метеориты (по Дж. Вуду). Среди каменных метеоритов выделены две большие группы: хондриты и ахондриты. Первая группа метеоритов отличается наличием хондр — сферических образований разного размера — от сотых долей до нескольких миллиметров. Хондры сложены из силикатного материала, иногда содержат стекло полевошпатового состава. Основными минералами хондритов являются: оливин, пироксены, плагиоклазы.

По данным Е. Л. Кринова, хондриты (без учета металлических включений) содержат следующие группы окислов (%): 39,54 MeO₂, 1,93 Me₂O₃, 53,25 MeO и 1,0 Me₂O, чему отвечает содержание 58,5 % кислорода. По данным Г. Юри и Г. Крейга [20], в состав хондритов входят (%): 42,76 MeO₂, 1,81 Me₂O₃, 54,15 MeO, 1,18 Me₂O и 58,7 кислорода. Они же разделили все хондриты на две группы: L-хондриты и H-хондриты, отличающиеся по содержанию железа. Пересчет состава (%) этих групп показал, что по основным показателям они различаются незначительно.

	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O
L-хондриты . . .	42,1	1,8	54,8	1,2	58,6
H-хондриты . . .	43,7	1,8	53,3	1,2	58,9

По данным Я. Мияки [20], хондриты содержат в среднем (%): 42,8 MeO₂, 1,8 Me₂O₃, 54,1 MeO, 1,2 Me₂O и 58,7 кислорода.

Для рассмотрения особенностей химического состава хондритов пересчитали в молекулярные соотношения анализы метеоритов СССР. Состав этих хондритов довольно стабильный, вариации содержаний отдельных окислов того же порядка, что и в отдельных типах изверженных горных пород Земли (табл. 94). По содержанию кислорода 58,9 % хондриты подобны ультраосновным породам Земли, ближе всего перидотитам (см. табл. 40). Существенное отличие отмечается только в содержании H₂O. Характерно, что содержание SiO₂ в хондритах изменяется в пределах 41,6—46,2 %, т. е. варьирует по кислороду на 3 %. Суммарное же содержание кислорода в хондритах изменяется всего лишь на 0,9 %. Среднее отклонение состава по кислороду в рассмотренных хондритах составляет всего ±0,2 %, а для SiO₂ ±1,0 %, FeO ±3,1 %, MgO ±2,1 %. Суммарное отклонение содержаний окислов группы MeO равно ±0,9 %, а сумма отдельных отклонений содержаний окислов этой группы составляет ±5,5 %. Очевидно,

Химический состав различных метеоритов (хондритов) СССР.

По М. И. Дьяконовой и др.

Компоненты	Содержание, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Среднее
SiO ₂	46,20	41,58	43,93	44,19	43,62	44,05	43,56	41,79	45,00	43,8±1
TiO ₂	He обн.	0,08	0,10	0,09	0,09	0,10	0,10	0,08	0,14	0,09
Al ₂ O ₃	»	1,62	1,90	1,55	1,72	He обн.	1,43	1,37	2,16	1,3±0,6
Cr ₂ O ₃	»	0,22	He обн.	He обн.	0,27	0,28	0,26	0,21	0,35	0,2
FeO	6,55	12,35	14,14	8,28	8,61	9,75	10,72	13,84	He обн.	9,4±3,1
MnO	He обн.	0,29	He обн.	He обн.	0,29	0,31	0,28	He обн.	0,33	0,2±0,15
MgO	44,55	40,49	37,17	42,02	41,53	41,64	40,26	39,32	47,84	41,6±2,1
CaO	2,49	2,11	2,07	2,10	2,33	2,39	2,25	2,25	3,23	2,4±0,2
Na ₂ O	He обн.	0,96	0,65	1,10	1,05	0,92	1,06	0,99	0,73	0,8±0,3
K ₂ O	»	0,06	0,06	0,09	0,09	0,06	He обн.	0,06	0,05	0,06
H ₂ O	»	0,08	He обн.	0,46	0,19	0,33	0,09	He обн.	He обн.	0,1
P ₂ O ₅	0,21	0,15	»	0,12	0,19	0,18	He обн.	0,08	0,16	0,1
MeO ₂	46,20	41,66	44,03	44,28	43,71	44,15	43,66	41,87	45,14	43,9±1,0
Me ₂ O ₃	—	1,84	1,90	1,55	1,99	0,28	1,69	1,58	2,51	1,5±0,6
MeO	53,59	55,24	53,38	52,40	52,76	54,09	53,51	55,41	51,40	53,5±0,9
Me ₂ O	—	1,10	0,71	1,65	1,32	1,31	1,15	1,05	0,78	1,0±0,3
O	59,5	58,6	59,0	58,9	59,0	58,8	58,8	58,6	59,3	58,9±0,2

197 Примечание. Метеориты: 1 — Александровский хутор, 2 — Бахмут, 3 — Бердянск, 4 — Бородино, 5 — Горловка, 6 — Доронинск, 7 — Заборница, 8 — Жигайловка, 9 — Комисаз.

в химической организации метеоритов, как и в магматических породах Земли, проявляется эффект саморегулирования состава, взаимозаменяемость отдельных окислов и их групп при стабильном соотношении анионов и катионов.

В отличие от ультраосновных пород Земли хондриты содержат значительно меньше нечетных элементов — всего 1,3 % в сравнении с 5,35 % в ультрабазитах. Это различие обусловлено, прежде всего, заниженным содержанием H_2O в хондритах. Без учета H_2O в составе перидотитов среднее содержание в них нечетных элементов составляет 1,2 % (см. табл. 40). Очевидно, в процессе образования или за длительную историю своего существования метеориты потеряли значительную часть H_2O , присутствовавшей в ранние этапы образования метеоритов.

Среди хондритов выделяются разновидности, отличающиеся по минеральному составу. Эти разновидности хондритов значительно разделяются и по содержанию в них отдельных окислов (табл. 95). По содержанию кислорода, изменяющемуся в пределах 57,6—59,5 %, и по содержанию окислов эти хондриты аналогичны различным породам группы ультрабазитов. Приведенные разновидности хондритов отличаются сравнительно высоким (для метеоритов) содержанием H_2O — от 0,40 до 1,70 %.

Таблица 95

Химический состав хондритов.
По Б. Мейсону

Компоненты	Содержание, %				
	1	2	3	4	5
SiO_2	51,06	42,42	41,97	36,38	20,84
TiO_2	0,12	0,13	0,11	0,12	0,05
Al_2O_3	1,39	1,30	1,15	1,34	0,95
MnO	0,02	0,31	0,29	0,18	0,14
FeO	0,25	9,91	13,57	21,20	17,14
MgO	42,80	40,61	38,73	36,72	21,74
CaO	1,47	3,00	1,91	2,43	1,33
Na_2O	0,82	0,88	0,75	0,70	0,46
K_2O	0,14	0,15	0,09	0,15	0,02
P_2O_5	Сл.	0,15	0,14	0,09	0,10
H_2O	1,70	0,91	1,07	0,40	36,20
Cr_2O_3	0,11	0,23	0,21	0,23	0,10
NiO	0,12	—	—	—	—
MeO_2	51,18	42,55	42,08	36,50	20,89
Me_2O_3	1,50	1,53	1,36	1,57	1,05
MeO	44,66	53,83	54,50	60,60	41,27
Me_2O	2,66	1,94	1,91	1,25	36,68
O	59,68	58,52	58,43	57,63	47,24

Примечание. 1 — энстатитовый хондрит, 2 — оливин-бронзитовый хондрит, 3 — оливин-гиперстеновый хондрит, 4 — оливин-пижонитовый хондрит, 5 — углистый хондрит (без учета 2,48 % С).

Химический состав ахондритов

Компоненты	Содержание, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	50,29	36,65	50,60	49,62	33,99	48,69	40,76	50,42
TiO ₂	0,62	0,05	0,58	0,05	0,06	0,21	—	0,55
Al ₂ O ₃	6,66	0,50	7,03	0,80	0,71	5,01	0,98	8,18
Cr ₂ O ₃	0,23	0,22	0,04	0,02	0,33	0,17	—	0,08
FeO	14,64	13,58	12,90	0,03	20,16	12,88	15,35	16,14
MnO	0,51	0,21	0,48	0,12	0,56	0,27	0,66	0,55
MgO	17,25	47,49	15,66	47,84	43,54	25,14	38,51	10,75
CaO	9,51	1,18	12,16	0,75	0,51	7,30	1,97	12,71
Na ₂ O	0,24	0,04	0,42	0,14	0,10	0,26	1,59	0,52
K ₂ O	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,17	0,08
P ₂ O ₅	He обн.	0,05	0,12	He обн.	0,03	0,06	—	—
H ₂ O	"	He обн.	He обн.	0,62	He обн.	He обн.	—	—
MeO ₂	50,91	36,70	51,18	49,67	34,05	48,90	40,76	50,97
Me ₂ O ₃	6,89	0,72	7,07	0,83	1,04	5,18	0,98	8,26
MeO	41,91	62,46	41,20	48,73	64,77	45,59	56,49	40,15
Me ₂ O	0,30	0,06	0,44	0,77	0,11	0,27	1,76	0,60
O	60,57	57,89	60,64	59,83	57,39	60,19	58,15	60,61

Примечание. Метеориты: 1 — Бриент, 2 — Новый Урей, 3 — Помоздино, 4 — Старое Песьяное, 5 — Чесидни, 6 — Ереван, 7 — Вавилонка (говардит), 8 — Червоный Кут (эвкрит).

Ахондриты представляют собой массивные каменные образования, лишенные хондр; по своей структуре и составу они еще более сходны с изверженными породами Земли. Состав ахондритов, хранящихся в СССР, очень близок к составу ультраосновных и основных пород (табл. 96). Среди рассмотренных метеоритов можно выделить две группы: а) содержащие в среднем 58,3% кислорода и отвечающие ультрабазитам Земли; б) содержащие в среднем $60,5 \pm 0,1$ % кислорода и аналогичные габбро-базальтам Земли. Сходство многих ахондритов с базальтами дало основание выделить особый тип метеоритов — базальтовые ахондриты. Приведенный в [17] средний состав 12 базальтовых ахондритов характеризуется содержанием (%) 51,05 MeO₂, 7,45 Me₂O₃, 41,0 MeO, 0,43 Me₂O; содержание кислорода составляет 60,63%. Характерно, что без учета H₂O габбро-базальты Земли содержат точно столько же кислорода (60,6%), сколько и выделенные ахондриты. Едва ли отмеченное равенство основной характеристики состава и дискретности этих двух различных образований является случайным совпадением. Более вероятно, что как метеориты, так и изверженные породы Земли образовались в результате близких по природе процессов космической эволюции вещества, очевидно, на стадии планетарного развития.

В особую группу выделены полевошпатовые метеориты, названные эвкритами и говардитами. П. Н. Чирвинский определил

Состав эвкритов и говардитов СССР

Метеорит	Содержание, %				
	MeO ₂	Me ₂ O ₃	MeO	Me ₂ O	O
Эвкрит					
Червоный	50,97	8,26	40,15	0,60	60,61
Кут					
Падварнин- кая	50,15	7,64	40,38	1,82	60,18
Говардит					
Вавиловка	40,76	0,98	56,49	1,76	58,15
Юргук	48,88	6,72	44,12	0,30	60,18

средний химический состав 19 эвкритов и говардитов, который отвечает следующему содержанию групп окислов (%): 50,69 MeO₂, 7,10 Me₂O₃, 40,91 MeO и 1,27 Me₂O. Содержание кислорода составляет 60,34 % при учете в составе метеоритов 0,25 % H₂O. При увеличении содержания H₂O до 1,5 % их состав будет точно отвечать формуле Me₂O₃. Объединение всех полевошпатовых метеоритов в одну группу едва ли правомерно, так как отдельные метеориты значительно различаются по основным характеристикам состава. Это видно на примере некоторых метеоритов СССР, относимых к группе говардитов — эвкритов (табл. 97).

Здесь можно выделить два типа полевошпатовых метеоритов: а) содержащих около 60 % кислорода и аналогичных эвкритам Земли (см. табл. 27); б) содержащих менее 60 % кислорода.

Среди метеоритов выделена группа углистых метеоритов, отличающихся высоким содержанием воды и органических соединений. В качестве углистого метеорита приведен образец, описанный Б. Мейсоном (см. табл. 95). Исследованиями углистых метеоритов в их составе обнаружены разнообразные органические соединения: парафины, асфальты, нафены, ароматические соединения, органические кислоты, в том числе аминокислоты. Природа органических соединений в метеоритах дискутируется. Существует мнение ряда ученых о том, что органические соединения метеоритов являются продуктом жизнедеятельности некоторых внеземных организмов. Удивителен не сам факт наличия в составе метеоритов углерода и его органических соединений (углерод и его различные соединения установлены во многих космических объектах), а их высокая концентрация в некоторых метеоритах, так как среднее содержание углерода в метеоритном веществе составляет 0,12 %, т. е. столько же, сколько и в Земле. Высокая концентрация углерода и его соединений в углистых метеоритах, достигающая 10—15 %, свидетельствует о длительных процессах дифференциации вещества, перераспределении элементов, что можно объяснить эволюцией вещества на планетарной («геологической») ста-

Средний химический состав различных групп тектитов

Компоненты	Содержание, %						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	85,29	77,76	77,85	75,67	76,15	82,00	79,1 ± 3,0
Al ₂ O ₃	7,25	7,54	8,06	8,63	6,87	7,01	7,6 ± 0,5
Fe ₂ O ₃	0,18	0,26	0,26	0,20	0,40	0,18	0,3 ± 0,07
FeO	2,23	3,64	3,90	3,86	4,38	1,69	3,3 ± 0,9
MgO	1,00	3,27	3,94	4,16	5,90	3,08	3,6 ± 1,1
CaO	0,65	4,02	2,19	3,58	3,07	2,82	2,7 ± 0,9
Na ₂ O	1,38	1,32	1,50	1,44	1,30	0,55	1,2 ± 0,3
K ₂ O	1,54	1,54	1,63	1,64	1,32	2,29	1,7 ± 0,2
TiO ₂	0,44	0,55	0,58	0,65	0,53	0,32	0,5 ± 0,08
MnO	0,04	0,09	0,08	0,08	0,09	0,05	0,07 ± 0,02
MeO ₂	85,73	78,31	78,43	76,32	76,68	82,32	79,6 ± 2,9
Me ₂ O ₃	7,43	7,80	8,32	8,92	7,27	7,19	7,8 ± 0,5
MeO	3,92	11,02	10,11	11,68	13,44	7,64	9,6 ± 2,6
Me ₂ O	2,92	2,86	3,13	3,08	2,62	2,84	2,9 ± 0,14
O	64,51	63,67	63,64	63,42	63,50	64,13	63,8 ± 0,4

Примечание. 1 — тектиты Сев. Америки (4 образца), 2 — австралиты (23 образца), 3 — индошиниты (12 образцов), 4 — филиппиниты (17 образцов), 5 — биллитониты и яваниты (4 образца), 6 — молдавиты (4 образца).

дии, на стадии образования осадочных пород и, возможно, биосферы.

К метеоритам могут быть отнесены и тектиты — разнообразные стеклянные образования, несущие на себе следы интенсивного плавления. По месту нахождения среди тектитов выделено несколько разновидностей: молдавиты, австралиты и др. Различные тектиты близки по своему химическому составу; они отличаются высоким содержанием SiO₂, низким содержанием групп оксидов MeO и Me₂O (табл. 98). Характерной особенностью тектитов является крайне низкое содержание воды, составляющее десятитысячные доли процента. В среднем тектиты содержат в 100 раз меньше воды, чем вулканические стекла, и в 10 раз меньше, чем стекла, образовавшиеся при наземных ядерных взрывах.

Химический состав тектитов различных типов довольно однообразен: содержание SiO₂ изменяется в пределах ±3,0 %, а содержание остальных оксидов — в пределах десятых долей процента (в среднем). Наиболее стабильной характеристикой состава является содержание кислорода, составляющее 63,8 ± 0,4 %. Характерно, что отклонения в содержании кислорода в различных тектитах на порядок ниже, чем отклонения в содержании SiO₂.

Химический состав филиппинитов

Компоненты	Содержание, %							Среднее с учетом 3,2% H ₂ O
	1	2	3	4	5	6	Среднее	
SiO ₂	75,32	76,21	75,70	76,95	75,75	75,28	75,9±0,5	73,5
Al ₂ O ₃	7,72	7,88	8,73	7,86	8,58	8,90	8,3±0,5	8,0
Fe ₂ O ₃	0,48	0,21	0,35	0,29	0,33	0,32	0,3±0,06	0,3
FeO	3,84	4,12	3,82	3,82	3,74	3,75	3,85±0,1	3,7
MgO	4,15	4,33	4,29	4,10	4,26	4,27	4,23±0,1	4,1
CaO	4,52	3,22	3,37	3,32	3,67	3,79	3,65±0,3	3,5
Na ₂ O	1,66	1,49	1,42	1,35	1,41	1,35	1,45±0,1	1,4
K ₂ O	1,62	1,64	1,61	1,61	1,57	1,58	1,6±0,02	1,6
TiO ₂	0,69	0,82	0,63	0,63	0,64	0,67	0,7±0,05	0,7
MnO	—	0,09	0,08	0,08	0,07	0,09	0,07	0,07
MeO ₂	76,01	77,03	76,33	77,58	76,39	75,95	76,5±0,5	74,2
Me ₂ O ₃	8,20	8,09	9,08	8,15	8,91	9,22	8,6±0,5	8,3
MeO	12,51	11,76	11,56	11,32	11,74	11,90	11,8±0,3	11,4
Me ₂ O	3,28	3,13	3,03	2,96	2,98	2,93	3,0±0,1	6,25
O	63,31	63,47	63,43	63,57	63,44	63,41	63,4±0,06	62,5

Если содержание SiO₂ изменяется в пределах 76,15—85,3 % или на 6,1 % по кислороду, то суммарное атомное содержание кислорода изменяется в пределах 63,4—64,5 %, т. е. всего на 1,1 %. Еще более стабилен состав тектитов одного типа, т. е. выпавших на одной территории. Для расчета взяты данные анализов филиппинитов: молекулярное содержание SiO₂ изменяется в пределах 76,95—75,28 % (или на 1,12 % O), а суммарное содержание кислорода — от 63,6 до 63,3 % и в среднем составляет 63,44±0,06 % (табл. 99).

По характеристикам состава тектиты наиболее близки к кислым породам Земли, прежде всего гранитам. Однако они отличаются от гранитов более высоким содержанием кислорода (примерно на 1 %), повышенным содержанием окислов группы MeO и отсутствием воды. Если прибавить к тектитам 3,2 % H₂O (около 1 % в массовых долях), т. е. столько же, сколько содержится ее в гранитах Земли, то состав в них кислорода станет таким же, как и в гранитах, и равным 62,5 % (см. табл. 99). При таком варианте расчета состав тектитов еще больше приблизится к составу земных гранитов по содержанию групп окислов MeO₂, Me₂O₃ и Me₂O. Отличие сохранится лишь по содержанию окислов группы MeO, которых в теклитах содержится в 3—4 раза больше, чем в гранитах. Сохраняется существенное различие между этими двумя образованиями и по соотношению в них четных и нечетных элементов. В теклитах содержится 5,2 % нечетных элементов (или 7,36 % с учетом 3,2 % H₂O), а в гранитах около 11,3 %.

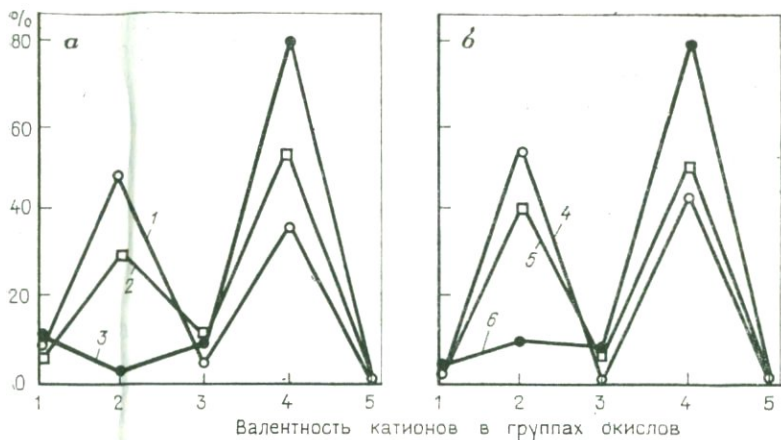


Рис. 27. Содержание групп изовалентных окислов в горных породах Земли (а) и в метеоритах (б):

1 — ультраосновные породы, 2 — габбро-базальты, 3 — граниты, 4 — хондриты СССР, 5 — метеориты — эвкриты, 6 — тектиты (средний состав)

Анализ состава метеоритов свидетельствует о наличии их существенного сходства с изверженными породами Земли, хотя полной аналогии между ними нет. Аналогично трем основным группам земных пород — ультраосновным, основным и кислым — среди метеоритов можно также выделить три основные группы образований, содержащих около 60, менее 60 и более 60 % кислорода. Эти три группы образований близки и по другим показателям состава, прежде всего по соотношению групп изовалентных окислов Me_2O , MeO , Me_2O_3 , MeO_2 и Me_2O_5 , что наглядно видно на графике (рис. 27).

Рассмотренные черты сходства метеоритов и земных пород не исчерпывают их аналогии. Существует целый ряд мало изученных метеоритов различного состава настолько отличных от вышеописанных, что их остерегаются отнести к образованиям метеоритной природы. Ф. Ю. Зигель описывает случаи падения на Землю ледяных метеоритов, метеоритов, состоящих из пемзы, кусков известняка (с остатками морских раковин), медных и латунных метеоритов.

Состав метеоритов, закономерности их стехиометрии удивительно близки составу и стехиометрии основных горных пород Земли. Совокупность всех сведений о составе метеоритов подтверждает гипотезу образования метеоритов (К. Ольберс, О. Фаррингтон, А. Н. Заварицкий, А. Дэли и др.). В соответствии с этой гипотезой источником метеоритов послужила разрушенная планета, некогда существовавшая между Марсом и Юпитером. Метеориты возникли не как изолированные индивидуумы, а как части большой планеты, имевшей ядро, мантию, дифференцированную кору и, возможно, биосферу. Во многих отношениях эта планета была подобна Земле. Она испытала длительный путь развития, со-

провождавшийся дифференциацией вещества, перераспределением элементов, образованием разнообразных горных пород. Очевидно, путь химической эволюции этой планеты был менее длительным, чем Земли, о чем свидетельствует, в частности, распределение четных и нечетных элементов. Во всех метеоритах, кроме металлических, содержание нечетных элементов ниже, чем в аналогичных по составу земных породах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установленные стехиометрические закономерности образования изверженных горных пород и их аналогов отражают общие закономерности химической организации окислов, их эволюции в направлении усложнения состава, единство противоположных тенденций химической организации, прежде всего единство непрерывного и дискретного, простого и сложного. Образование изверженных пород явилось естественным итогом химической эволюции вещества планеты, образования природных систем высших уровней организации. Химическая организация неорганических соединений ограничена числом компонентов, входящих в их состав: числом атомов в молекулах простых окислов, числом простых окислов в составе сложных окислов — минералов горных пород, числом минералов в составе горных пород, числом горных пород в составе геосфер, наконец, числом геосфер. Эволюция вещества Земли протекала в направлении усложнения химической организации, повышения разнообразия соединений, что выражалось в увеличении числа уровней организации различных порядков.

В процессе химической эволюции проявляется преемственность стехиометрических закономерностей химической организации окислов — минералов — горных пород — геосфер. Эта преемственность выражается в различных формах, прежде всего в стехиометрии химических соединений, числе компонентов в них. Число компонентов — атомов в синтезированных простых окислах составляет преимущественно 7 ± 1 , а их основная часть (около 75 %) ограничена четырьмя компонентами. Основная часть породообразующих минералов состоит из 3 ± 1 простых окислов, остальные входят в состав минералов как изоморфные примеси. В состав изверженных пород входят преимущественно 3 ± 1 породообразующих минерала. В состав магматического плутона обычно входит 3 ± 1 изверженные породы. Количество основных групп изверженных пород равно трем, в состав каждой группы входит 3—4 горные породы дискретного состава. Земля состоит из трех основных геосфер — ядра, мантии, земной коры; в каждой из геосфер выделено 3 зоны. Так, эволюция земной коры привела к образованию атмосферы, гидросферы, биосферы. В литосфере выделено три основных типа образований: изверженные, осадочные и метаморфические породы. В составе мантии Земли выделено три зоны, в составе ядра также выделено внешнее ядро, переходная зона и внутреннее ядро.

Основой химической организации вещества Земли является совокупность атомов (ионов) кислорода, которые составляют устойчивый каркас, остов, занимающий около 90 % атомного объема. Соотношение анионов (преимущественно кислорода) и катионов является наиболее стабильной характеристикой состава, структуры и химических свойств окислов и природных окисных систем. При постоянном соотношении анионов и катионов в минералах и горных породах соотношение различных катионов в них может изменяться в пределах нескольких порядков величин.

В химической эволюции вещества Земли проявляется самоорганизация, выраженная в способности сохранять дискретность по основным характеристикам состава при изменяющемся соотношении отдельных атомов, изменении параметров систем; в способности регулировать число аксонов изменением уровней организации. Основные черты химической эволюции Земли можно проследить при анализе стехиометрических закономерностей окислов и окисных систем различных уровней организации, которые составляют основу мантии и литосферы. Конечно, стехиометрические закономерности не исчерпывают всех сторон химической организации, но являются одной из важнейших характеристик этой организации. Обращает на себя внимание закономерное изменение соотношения четных и нечетных элементов в составе изверженных пород и геосфер. Очевидно, оно выражает еще неизвестные закономерности космохимической эволюции вещества.

От центра Земли к ее поверхности наблюдаются: 1) увеличение разнообразия компонентов — от гомогенного ядра и мантии к разнообразным изверженным, осадочным породам и минералам, ландшафтам, биологическим системам; 2) повышение степени неравновесности, неустойчивости, подвижности систем — от наиболее устойчивых по составу изверженных пород до «перманентно-неравновесных» биологических систем.

Исключительно велика роль эвтектической кристаллизации в образовании и эволюции горных пород. Любая достаточно сложная окисная система, состоящая из большого числа различных компонентов, в своем изменении при нагреве или охлаждении проходит стадию образования эвтектического соединения, которое отличается дискретностью состава и целочисленным соотношением компонентов. Образование эвтектик при контактном взаимодействии, очевидно, лежит в основе образования разнообразных изверженных пород и самих геосфер: на границе атмосферы и земной коры образовалась геосфера, земная кора образовалась на границе мантии и атмосферы, биосфера — на границе литосферы, гидросферы и атмосферы.

Дискретность состава изверженных пород, обусловленная закономерностями эвтектической организации, дает основание для их естественной классификации. За ее основу правомерно взять целочисленное соотношение анионов и катионов, отраженное в обобщенных формулах горных пород типа Me_mO_n . Близкие и однотип-

ные по стехиометрии изверженные породы объединяются в гомологические ряды восстановления и окисления.

Рассмотрение стехиометрии было ограничено окислами и их системами — горными породами, металлургическими шлаками. Актуальной задачей является выяснение условий образования и эволюции органических соединений, зарождения и эволюции биосферы. Здесь произошло скачкообразное изменение закономерностей стехиометрии химических соединений, природа реализовала новые принципы химической организации.

Как материя развивается непрерывно и дискретно, переходя от простого к сложному и от сложного к простому, так и познание закономерностей развития материи развивается непрерывно и дискретно, накапливая новые данные обобщая (т. е. упрощая), изменяя и опровергая существующие представления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров А. Л., Михайлова Т. С. Справочник анализов горных пород Восточного Саяна. Иркутск, ВостСибНИИГГМС, 1976.
2. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л., Наука, 1976.
3. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев, Наукова думка, 1970.
4. Васютинский Н. А. Титановые шлаки. М., Металлургия, 1972.
5. Васютинский Н. А. Взаимодействие двуокиси титана с железом при высоких температурах. — Укр. хим. журн., 1976, № 10, с. 1023—1027.
6. Васютинский Н. А. Восстановление железа и титана в шлаковом расплаве. — Укр. хим. журн., 1980, № 12, с. 1253—1257.
7. Васютинский Н. А. Изоморфизм в системах с окислом Ti_2O_3 . — Укр. хим. журн., 1981, № 8, с. 814—819.
8. Васютинский Н. А. Изучение системы $Fe-TiO_2$. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1983, № 3, с. 411—415.
9. Васютинский Н. А. Стехиометрия вюстита. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1984, № 9, с. 1540—1543.
10. Войткевич Г. В. Происхождение и химическая эволюция Земли. М., Наука, 1983.
11. Горох А. В. О равновесных фазовых диаграммах эвтектического типа. — В кн.: Физика твердого тела. Киев—Донецк, Вища школа, вып. 7, 1977, с. 73—78.
12. Горощенко Я. Г. Химия титана. Киев, Наукова думка, 1970.
13. Джекобс Дж. Земное ядро. М., Мир, 1979.
14. Диаграммы состояния силикатных систем/Н. А. Торопов, В. П. Барзакровский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. Вып. 1. Двойные системы. Л., Наука, 1970.
15. Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. М., Изд-во АН СССР, 1956.
16. Земля. Введение в общую геологию/Д. Ферхуген, Ф. Тернер, Л. Вейс, К. Вархафтинг, У. Файф. М., Мир, 1974.
17. Космохимия Луны и планет. — Тр. Советско-Американской конференции по космохимии Луны и планет. М., Наука, 1975.
18. Кутюлин В. А. Происхождение и глубинная эволюция базальтов разных формаций. — В кн.: Геохимия, минералогия, петрология. М., Наука, 1976, с. 115—120.
19. Лутц Б. Г. Химический состав континентальной коры и верхней мантии Земли. М., Недра, 1975.
20. Мияки Я. Основы геохимии. Л., Недра, 1970.
21. Мюллер Р., Саксена С. Химическая петрология. М., Мир, 1980.

22. *О проблеме* генезиса мономинеральных магм/А. А. Маракушев, Н. И. Безмен, С. С. Бокша и др. Очерки физико-химической петрологии. Сб. VII. М., Наука, 1978, с. 83—90.
23. *Перчук Л. Л.* Сосуществующие минералы. Л., Недра, 1971.
24. *Симметрия* в природе.— В кн.: Тез. докл. к совещанию. Л., 1971, с. 37—43.
25. *Соботович Э. В.* Некоторые космохимические аспекты геохимической модели Земли.— В кн.: Космическое окружение и Земля. Киев, Наукова думка, 1977, с. 20—29.
26. *Соловьев С. П.* Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. Л., Наука, 1970.
27. *Сомов А. И., Тихоновский М. А.* Эвтектические композиции. М., Металлургия, 1975.
28. *Швецов М. С.* Петрография осадочных пород. М., Госгеолтехиздат, 1958.
29. *Щербина В. В.* Основы геохимии. М., Недра, 1972.
30. *Шинкарев Н. Ф.* Физико-химическая петрология изверженных пород. Л., Недра, 1970.
31. *Шрейдер Ю. А., Шаров А. А.* Системы и модели. М., Радио и связь, 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава I. Стехиометрия и состав окислов	3
Глава II. Стехиометрия дискретных образований в окисных и силикатных системах	9
Простые окислы	10
Системы окислов	17
Стехиометрия эвтектик	26
Трехкомпонентные системы окислов	29
Иерархия химических соединений в системах окислов	32
О природе эвтектик	36
Эвтектики в системах минералов	45
Глава III. Стехиометрия металлургических шлаков	49
Титановые шлаки	50
Доменные шлаки	53
Шлаки ферросплавного производства	62
Сталеплавильные шлаки	68
Стехиометрия систем металл—шлак—газ	75
Глава IV. Стехиометрия горных пород	80
Группа габбро—базальтов	80
Группа ультраосновных пород	97
Группа гранита—гранодиорита	103
Группа диорита—андезита	114
Группа сиенита—трахита	119
Группа нефелинового сиенита—фонолита	125
Общая стехиометрия изверженных горных пород	129
Минеральный состав изверженных пород	136
Осадочные породы	152
О генезисе горных пород	161
Глава V. Стехиометрия Земли	169
Глава VI. Стехиометрия пород Луны	181
Глава VII. Стехиометрия метеоритов	192
Заключение	204
Список литературы	206

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ВАСЮТИНСКИЙ

СТЕХИОМЕТРИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Редактор издательства *Н. В. Венгерцева*. Обложка художника *Ю. Г. Асафова*
 Художественный редактор *Г. Н. Юрчевская*
 Технические редакторы *А. В. Трофимов, Е. Л. Закашанская*
 Корректор *М. П. Курылева*

ИБ № 6174

Сдано в набор 05.11.85. Подписано в печать 05.02.86. Т-06479. Формат 60×90¹/₁₆.
 Бумага типографская № 1. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 13,0.
 Усл. кр.-отт. 13,25. Уч.-изд. л. 15,0. Тираж 1400 экз. Заказ 568/405—2. Цена 2 р. 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, Третьяковский проезд, 1/19
 Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

2р.30к.

ММ-Т

2001-1

4881

НЕДРА