

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

---

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПО МИНЕРАЛОГИИ**

(1974—1975 год)

НОВОСИБИРСК—1975

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

---

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПО МИНЕРАЛОГИИ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ  
(1974—1975 год)

Ответственные редакторы:

*В.С. Соболев и А.А. Годовиков*

Редакторы: *И.Ю. Малиновский и Г.Ю. Шведенков*

НОВОСИБИРСК—1975



1937

Печатается по решению секции  
минералогии, петрографии и рудных  
месторождений Ученого Совета  
ИГиГ СО АН СССР

© Институт геологии  
и геофизики  
СО АН СССР,  
1975 г.

УДК 549.07.549.3

С.Н.Ненашева, А.А.Годовиков,  
Л.И.Григорьева, Б.Г.НенашевФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЧАСТИ РАЗРЕЗА  $Ag_3AsS_3-S$  СИСТЕМЫ  $Ag-As-S$ 

Разрез  $Ag_3AsS_3-S$  изучался неоднократно, но литературные сообщения противоречивы. Так по данным (1) разрез  $Ag_3AsS_3-S$  псевдобинарен (рис. 1). Ниже  $446^\circ\text{C}$  прустит стабилен в присутствии очень богатой серой  $As-S$  жидкости, выше прустит и жидкая сера реагируют с образованием ассоциации биллингслеит ( $Ag_7AsS_6$ ) +  $L_1$  + Пар. Таким образом, разрез прустит-сера не квазибинарен в интервале температур  $440-495^\circ\text{C}$ , поскольку он пересекается с поверхностью ликвидуса биллингслеита. Данные И.С.Ковалевой, Л.Д.Поповой, Н.П.Лужной и др. (2) указывают на квазибинарность разреза  $Ag_3AsS_3-S$  (рис. 2). Авторы показывают область сосуществования в разрезе фазы X и жидкости L. Фаза X ими не определена. Идентифицировать её с биллингслеитом в соответствии с данными (1) нельзя, т.к. состав биллингслеита -  $Ag_7AsS_6$  не лежит в разрезе  $Ag_3AsS_3-S$ , а состав фазы X (судя по рис. 2) должен лежать в этом разрезе.

Таким образом, фазовые диаграммы по данным (1) и (2) значительно отличаются друг от друга. В связи с этим оказалось необходимо дополнительное исследование разреза  $Ag_3AsS_3-S$

Синтез основной части образцов разреза  $Ag_3AsS_3-S$  проводился из прустита и элементарной серы, остальные - из элементов. Образцы отжигались при  $400$  и  $450^\circ\text{C}$ . Для некоторых из этих образцов проводилась направленная кристаллизация.

Полученные образцы исследовались под микроскопом, рентгенографически и с помощью термического анализа.

Микроскопическое изучение позволило установить четыре фазы: прустит, биллингслеит, смитит и затвердевшую жидкость, обогащенную мышьяком и серой. Прустит имеет высокую отражательную способность, цвет белый с голубоватым оттенком, с заметным двуотражением и отчетливой анизотропией, внутренние

рефлексы ярко-красного цвета. Цвета анизотропии от серого до коричневого. Смитит - наиболее яркая из перечисленных фаз белого цвета с чуть зеленоватым оттенком при сравнении с пруститом, со слабым двуотражением и анизотропией. Биллингслеит в отраженном свете имеет желтый цвет. Он значительно темнее прустита и смитита, эффекты двуотражения и анизотропии отсутствуют. Иногда он испытывает светотравление и покрывается легко стирающейся пленкой. По-видимому, это свойство зависит от ориентировки, т.к. некоторые зерна биллингслеита не подвержены светотравлению. Идентификация биллингслеита проведена рентгенографическим анализом на материале высверленном из шлифа (табл. I).

Таблица I  
Рентгенограмма биллингслеита

I		II		I		II	
$\gamma$	$d/n$	$\gamma$	$d/n$	$\gamma$	$d/n$	$\gamma$	$d/n$
2	6,01	4	6,06	4	2,29	3	2,29
		I / 2	4,29	3	2,23	3	2,23
3	3,34	3	3,31	I	2,13	2	2,14
3	3,14	4	3,16	I	2,09	2	2,10
10	3,03	10	3,03	I	2,06	3	2,05
7	2,89	5	2,91	3	2,03	4	2,02
8	2,80	7	2,80	2	1,945	2	1,945
3	2,61	2	2,62	I	1,913	2	1,912
		I	2,54				
9	2,46	7	2,47	3	1,854	5	1,851
I	2,40			2	1,765	3	1,771
7	2,36	2	2,36				

Примечание: I - наши данные, II - данные (3).

Четвертая фаза - затвердевшая жидкость, богатая серой и мышьяком, имеет темно-серый цвет по сравнению с пруститом, изотропная.

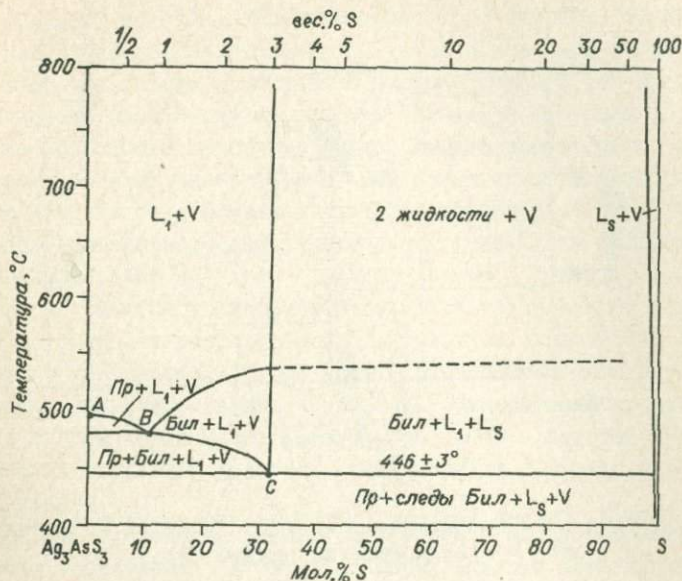


Рис. I. Разрез  $Ag_3AsS_3-S$ . Пр - прустит ( $Ag_3AsS_3$ ), Бил- биллингслеит ( $Ag_2AsS_6$ ), V - пар,  $L_1$ - жидкость, богатая смититом ( $AgAsS_2$ ),  $L_s$ - жидкость, богатая серой, А - точка плавления прустита, В - точка пересечения котектической линии  $Бил+Пр+L_1$  с разрезом  $Ag_3AsS_3-S$ , С - точка тройного инвариантного равновесия  $Бил + L_1 \rightleftharpoons Пр + L_s$  в присутствии пара, по данным (I).

Все образцы в разрезе прустит-сера в зависимости от фазовых взаимоотношений, содержания серы и характера термограмм можно подразделить на три группы: до 10 мол.% серы, II мол.% серы и более II мол.% серы. Как показали исследования, образцы первой группы, отожженные при 450 и 475°C имеют одинаковый фазовый состав. Основную их массу составляет крупнокристаллический прустит. Небольшую часть образца (от I до 10%) составляет биллингслеит, выделяющийся в виде овальных мелких зерен, иногда одиночных, но чаще располагающихся цепочками, между зерен прустита. Все это говорит о том, что первым выделялся прустит.

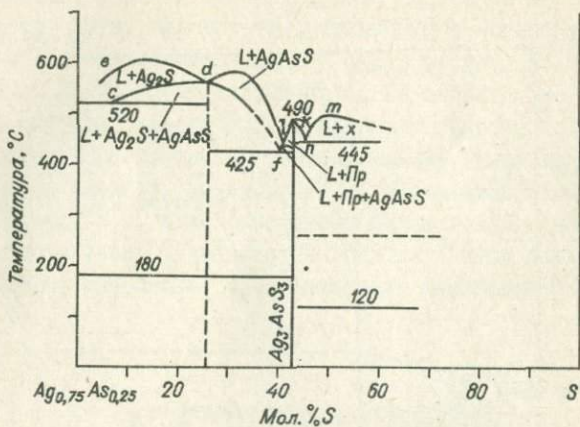


Рис. 2. Разрез  $Ag_{0,75}As_{0,25} - S$ . Пр - прустит, X-биллингслеит,  $L_1$  - жидкость, по данным (2).

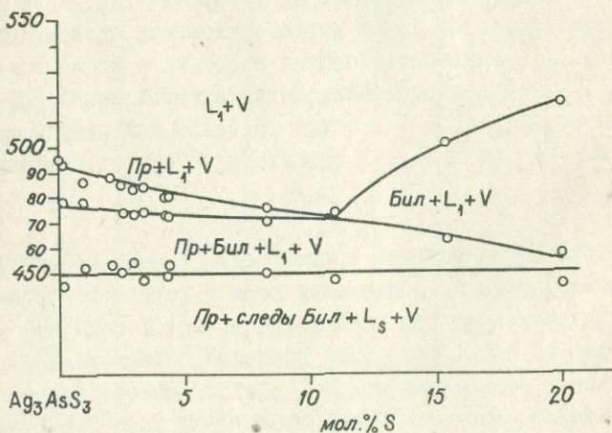


Рис. 3. Фазовая диаграмма части разреза прустит-сера: Пр - прустит, Бил - биллингслеит,  $L_1$  - жидкость, богатая смитом,  $L_s$  - жидкость, богатая серой и мышьяком, V- пар.

При дальнейшем охлаждении выделяется биллингслеит. Кроме этих фаз в образцах имеется небольшое количество смитита. Количество биллингслеита увеличивается с увеличением серы в составе.

Изменения фазового состава и взаимоотношений фаз в описываемой группе рассмотрим на примере образца с составом 3,4 мол.% S + 96,6 мол.% прустита, подвергнутого направленной кристаллизации. Нижняя часть образца (приблизительно до половины) состоит из трех фаз. Основная масса — крупнозернистый прустит, небольшое количество мелких треугольных кристаллов биллингслеита. Между зернами прустита и биллингслеита — смитит. Выше по образцу уменьшается количество биллингслеита, его кристаллы отчетливо начинают корродироваться пруститом, количество смитита также уменьшается, а ещё выше — в основной массе прустита отмечаются одиночные мелкие кристаллики биллингслеита, остатки смитита и появляется новая фаза серого цвета — богатая серой и мышьяком затвердевшая жидкость, выделяющаяся равномерно в виде мелких капель.

Подобные изменения фазовых соотношений по высоте легко объяснить, обратившись к рис. I. При охлаждении первым выделяется прустит, состав жидкости меняется по линии АВ по направлению к точке В. При температуре, соответствующей температуре точки В, начинается кристаллизация биллингслеита, жидкость же меняет свой состав по кривой ВС. Поэтому в нижней части образца, закристаллизовавшейся при этой температуре, имеются три фазы: прустит, биллингслеит и жидкость, близкая по составу к смититу. При дальнейшем охлаждении до температуры точки С произойдет взаимодействие этой жидкости с биллингслеитом с образованием прустита, т.е. количество биллингслеита и жидкости должно сократиться, биллингслеит должен замещаться пруститом. Легкоплавкая жидкость постепенно отжимается вверх. Наконец, верхняя часть образца, закристаллизовавшаяся при температуре ниже температуры точки С, должна состоять в основном из прустита, с небольшим количеством оставшегося биллингслеита и появиться жидкость, богатая серой и мышьяком. Именно такую картину мы и наблюдаем в описанном образце.

Образец состава II мол.% S + 89 мол.% прустита, отожженный при 475°, двухфазен и совершенно отличается от всех других. Ос-

Таблица 2

Термические эффекты (ПТА) образцов ряда прустит-сера

Состав (мол.% S)	Термические эффекты (°C)			Состав (мол.% S)	Термические эффекты (°C)		
0,14	445	478	493	3,4	447	474	484
I	452	478	486	4,4	453	472	480
2,1	453*	-	488*	8,3	450	470	476
2,6	450	472	485	II	447	474	
2,6	452**	474**	481**	15,4	443	463	50I
3	454	473	483	20	445	457	517

Примечание: \* Термограмма не качественная.

\*\* По данным ДТА.

новную массу его (~70-75%) составляет прустит, в котором выделяются закономерно ориентированные скелетные кристаллы биллингслеита, дающие в сечении мелкие правильные треугольники, вытянутые один за другим. По-видимому, они выделялись одновременно с пруститом.

В образцах третьей группы, отожженных при 450°C, основную массу составляет по-прежнему прустит. Кроме прустита, здесь выделяются великолепные дендриты биллингслеита, часто корроди-

рованные пруститом. Такие крупные хорошо ограниченные дендритные кристаллы биллингслеита могли образоваться только в случае первичной его кристаллизации из расплава. И действительно, если обратиться к разрезу прустит-сера (рис. 1), то очевидно, что в образцах с составом правее точки В, которым отвечают образцы третьей группы, первым должен кристаллизоваться биллингслеит.

По данным термического анализа (таблица II) построена часть фазовой диаграммы прустит-сера до состава 20 мол.% серы (рис. 3), подтверждающая как и оптическое исследование образцов, что состав фаз и их взаимоотношения находятся в соответствии с данными (I).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G.W.Roland and R.G.Seidensticker, *Journal of Crystal Growth*, 10, 213-216 (1971). 2. И.С.Ковалева, Л.Д.Попова, Н.П.Лужная, В.В.Суханкина, Л.И.Антонова, Изв.АН СССР. "Неорганические материалы", 8, 9, 1512-1518 (1971). 3. C. Frondel and R.M.Honea, *Am. Miner.*, 53, 1791-1798 (1968).

## О СИНТЕЗЕ ПРУСТИТА СПЛАВЛЕНИЕМ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Синтез прустита сплавлением  $Ag$ ,  $As$  и  $S$  в эвакуированных кварцевых ампулах или ампулах, наполненных инертным газом, упоминается многими исследователями (1-8), но никто из них не касается механизма этой реакции. Поэтому на нем следует остановиться подробнее.

Первоначально синтез прустита нами проводился из стехиометрических количеств простых веществ в вертикальной печи. Режим синтеза был избран с учетом высокой упругости пара элементарных  $S$  и  $As$  (9) так, чтобы предотвратить взрыв ампулы при перегреве ее с непрореагировавшими  $S$  и  $As$ . Поэтому нагрев велся сначала до  $250^{\circ}C$ , когда вся  $S$  становилась жидкой. При этой температуре давалась выдержка 1-2 суток. Затем температура повышалась до  $550^{\circ}C$ , т.е. до температуры большей, чем температура плавления прустита. Снова давалась выдержка 1-2 суток. После этого температура повышалась до  $700-750^{\circ}C$  и давалась выдержка несколько суток.

Этим путем, однако, оказалось трудно получить достаточно однородный материал, прозрачный по всему слитку. Кроме того, процесс происходил спокойно лишь в том случае, если серебро оралось в виде мелкозернистого (мелкодендритного) исходного материала, проволоки или литых кусочков небольшого диаметра. При большом диаметре последних ампулы взрывались.

В связи с этим были проведены специальные опыты, которые можно иллюстрировать несколькими типичными примерами.

1. Ампулу с навеской прустита поместили в вертикальную печь и нагрели до  $300^{\circ}$ . В ампуле, извлеченной через 5 часов (рис. 1), обнаружили значительное количество непрореагировавших  $S$  и  $As$ , погрузившегося в расплав  $S$ . Буля  $Ag$  сместилась вниз и покрылась с поверхности кристаллической коркой  $Ag_2S$ . Количество образовавшегося  $Ag_2S$  в нижней части були оказалось значительно большим, чем в её верхней части и буля значительно увеличила свой объём. Несмотря на то, что в ампу-

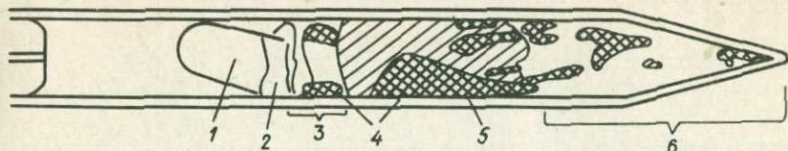


Рис. 1. Продукты, образовавшиеся из серебра, мышьяка и серы после выдержки ампулы в вертикальной печи в течение 5 часов (температура менялась от комнатной до  $300^{\circ}\text{C}$ ): 1 - остаток исходной були серебра; 2 - часть були серебра серого цвета; 3 - расширенная за счет образования сульфида серебра часть "були"; 4 - мышьяк, покрытый с поверхности сульфидом мышьяка; 5 - каплеобразный налет серы; 6 - сера.

ле образовалось значительное количество  $\text{Ag}_2\text{S}$ , реакция образования  $\text{As}_2\text{S}_3$  лишь началась. Поэтому мышьяк лишь в небольшой мере покрылся с поверхности коркой  $\text{As}_2\text{S}_3$ . После этого ампулу поместили в горизонтальную печь и выдержали 4 суток при  $380^{\circ}\text{C}$ . Ампулу извлекли из горячей печи и при остывании она разгерметизировалась. Из рис. 2 видно, что  $\text{Ag}_2\text{S}$  образовал пробку, плотно прилегающую к стенкам ампулы и в этом месте ампула растрескалась при охлаждении.

2. Ампулу с навеской прустита, в которой использовалось также литое  $\text{Ag}$ , ввели в холодную горизонтальную печь. После этого температуру печи медленно подняли примерно до  $390^{\circ}\text{C}$  и через 28,5 часов ампулу извлекли из печи. Оказалось, что она разгерметизировалась у нижней кормки були  $\text{Ag}$ . Поскольку разгерметизация произошла в печи, вместо ожидаемого прустита в ампуле оказалось только  $\text{Ag}$ , плотно прилегающее к стенкам ампулы.

3. Ампулу с навеской прустита ( $\text{Ag}$  в виде порошка), поместили в холодную вертикальную печь, медленно нагрели до  $300^{\circ}\text{C}$  и выдержали в течение четырех суток. Затем ампулу закалили при комнатной температуре на воздухе. Содержимое ампулы состояло (рис. 3) из були (А) черного цвета с глянцевой поверхностью за исключением темно-коричневых замкнутых полос. С

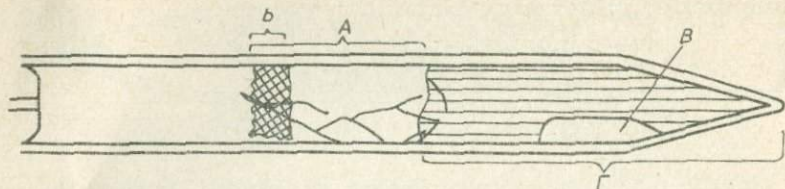


Рис. 2. Та же ампула что на рис. 1 после выдержки в горизонтальной печи в течение 4 суток (при  $380^{\circ}\text{C}$ ): А—"пробка" сульфида серебра; Б-кристаллическая корка  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; В-свободный объем; Г-халькогенидное стекло. Ампула на участке А растрескалась.

одной стороны були (А) - торцевая поверхность мелкокристаллическая черного цвета ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). С другого торца були - матово-красные образования (смитит?), занимающие около  $2/5$  торцевой поверхности. Остальная часть этой поверхности покрыта темно-красным налетом (прусит). В нижней части ампулы оказался слиток (Б), отделенный от були (А) свободным пространством (В). После того как буля (А) образовала пробку в ампуле, угрожавшую разгерметизацией при нагревании в вертикальном положении, ампула была помещена в горизонтальную печь и нагрета до  $360^{\circ}\text{C}$ . Через сутки буля приблизительно наполовину оказалась "съедена" расплавом. Не охлаждая ампулу до комнатной температуры, её вновь ввели в горизонтальную печь. Через сутки ампулу вновь вытащили из печи. Буля (А) сохранила приблизительно треть первоначальной длины. Ампулу снова ввели в печь и увеличили температуру до  $490^{\circ}\text{C}$ . Примерно через 10 часов буля (А) оказалась полностью "съедена" и в контейнере наблюдался только однородный расплав. Таким образом, синтез прустита из простых веществ происходит не прямо, а через стадию образования простых сульфидов. При этом  $\text{Ag}_2\text{S}$ , из-за большего сродства  $\text{Ag}$  к  $\text{S}$ , образуется значительно быстрее, чем  $\text{As}_2\text{S}_3$ .  
 Образование  $\text{Ag}_2\text{S}$  происходит за счет реакции твердого  $\text{Ag}$  с газообразной  $\text{S}$ . Поэтому  $\text{Ag}_2\text{S}$  образуется непосредственно по исходному  $\text{Ag}$ . Поскольку плотность  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $7,2 \text{ г/см}^3$ ) значительно меньше плотности  $\text{Ag}$  ( $10,5 \text{ г/см}^3$ ), образование  $\text{Ag}_2\text{S}$  за счет  $\text{Ag}$  происходит с увеличением объема в 1,67 раза. Если диаметр були  $\text{Ag}$  будет достаточно велик, образовавшийся на его месте  $\text{Ag}_2\text{S}$  вследствие увеличения объема разорвет ампулу. От взрыва можно

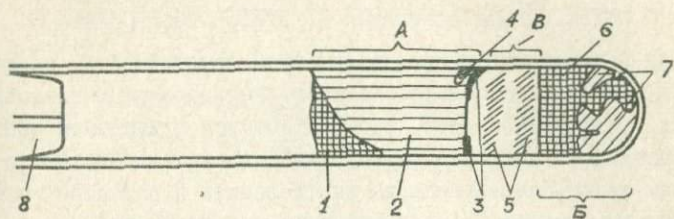


Рис. 3. Продукты, образовавшиеся из серебра (порошкового), мышьяка и серы после выдержки (при  $300^{\circ}\text{C}$ ) ампулы в вертикальной печи в течение четырех суток: А-пробка сульфида серебра; Б-халькогенидное стекло; В-свободное пространство; 1-мелкокристаллическая корка  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; 2-зеркальная боковая поверхность були А, плотно прилегающая к стенкам ампулы; 3-смитит; 4-темнокоричневые полосы; 5-налет серы на стенках ампулы; 6-поверхность стекла без налета; 7-оранжевый налет; 8-пробка ампулы.

избавиться либо уменьшая диаметр були  $\text{Ag}$ , либо добиваясь реакции  $\text{Ag}_2\text{S}$  с  $\text{As}_2\text{S}_3$ , в результате чего образуется легкоплавкий прустит.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Wernick, K. E. Benson. *Physics and Chem. Solids*, **3**, № 1-2, 157-178 (1957).
2. J. H. Wernick, S. Geller, K. E. Benson. *Analit. Chem.* **30**, № 2, 303 (1958).
3. W. Bardsley, O. Jones. *Nature*, **217**, 444-445 (1968).
4. Н. И. Буцко, Е. Г. Мороз, И. С. Осыпишин. *Укр. физ. ж.*, **12**, № 12, 2052-2054 (1967).
5. G. Roland. *Econ. Geol.*, **65**, № 3 241-252 (1970).
6. И. С. Ковалева, Л. Д. Попова, Ф. М. Гендлер, Н. П. Лужная. *Неорг. матер.*, **6**, № 7, 1345-1346 (1970).
7. И. С. Ковалева, Л. Д. Попова, Н. П. Лужная, В. В. Суханкина, И. И. Антонова. *Неорг. матер.*, **7**, № 9, 1412-1517 (1971).
8. M. I. Holovey et al. *Kristall und Technik*, **6**, № 5. 631-637 (1971).
9. Ан. Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*, М., Изд. АН СССР, 1961.

А.А.Годовиков, Б.Г.Менашев, В.К.Чимирев

## О РЕТРОГРАДНОМ ВСКИПАНИИ ПРУСТИТОВОГО РАСПЛАВА

При наблюдении за кристаллизацией пруститового расплава, полученного сплавлением  $Ag$ ,  $As$  и  $S$  в эвакуированных кварцевых ампулах, было установлено, что при быстром охлаждении расплав бурно вскипает. Подобное ретроградное вскипание связано с выделением газов, первоначально растворенных в расплаве, из-за значительно меньшей их растворимости в твердой фазе.

Газы, растворяющиеся в расплаве прустита, имеют различное происхождение. Часть из них оказывается в контейнере как результат адсорбции на внутренней его поверхности газов воздуха, паров  $H_2O$ , аргона. Часть из них содержится в используемых исходных веществах. Так в  $S$  и  $As$  первоначально те же, что и указанные выше, газы присутствуют в качестве адсорбированных, тем более, что оба вещества очищаются путем возгонки, когда их поверхность весьма значительна и они играют по существу роль геттеров. Те же газы, а также  $H_2$ , окислы азота, присутствуют и в исходном  $Ag$ , особенно в мелкодендритном, полученным путем электролиза и содержащим включения раствора электролита. Они связаны как с адсорбцией на поверхности, так и с междендритными включениями маточного раствора электролита. Количество этих примесей в  $Ag$  при его дополнительной очистке значительно сокращается, хотя количество  $H_2$  может возрастать (1), поскольку заключительным этапом очистки является восстановительная плавка под водородом. Кроме того,  $H_2$ ,  $H_2O$  и другие газы могут диффундировать в ампулу при её отпайке. Допускается также возможность появления в ампуле дополнительных количеств кислорода за счет разложения кварца при отпайке ампулы (2,3).

Таким образом, вещества, взятые для синтеза прустита, и свободный объём в ампуле над ними содержат некоторое количество  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$  несмотря на то, что ампула эвакуируется до  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  тор. В процессе синтеза часть этих газов реагирует с исходными веществами. В результате этого образуются, судя по качественным химическим испытаниям,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $AsH_3$ . Эти газы, вместе с перечисленными выше, и состав-

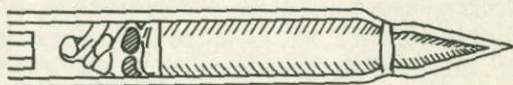


Рис. 1. Конусная пористая масса, образовавшаяся в результате вскипания прустита при быстром охлаждении его расплава.

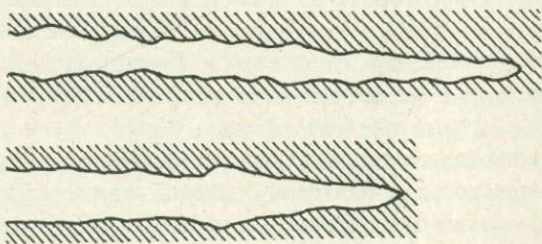


Рис. 2. Крупные газовые пузыри, образовавшиеся в монокристалле прустита при его выращивании по Стокбаргеру. Увел. 15<sup>x</sup>.

ляют ту газовую смесь, которая содержится в ампуле после синтеза прустита. Количество газов, содержащихся в ампуле над пруститовым расплавом, в некоторых случаях столь значительно, что достаточно встряхнуть ампулу, чтобы она разорвалась.

Для определения давления газов, образовавшихся после синтеза прустита, использовались специальные ампулы с пробкой, позволявшей вскрывать ампулу после подсоединения последней к вакуумной системе. По падению вакуума ориентировочно можно было рассчитать давление газов в ампуле, исходя из равенства  $P_0 = P + \frac{V_I}{V_0} (P - P_I)$ , где  $P_0$  и  $V_0$  - остаточное давление газа и свободный объём в ампуле над затвердевшим пруститом,  $P_I$  и  $V_I$  - давление и объём вакуумной системы,  $P$  - равновесное давление в системе после присоединения к ней ампулы и вскрытия пробки. Измерение  $P_I$  и  $P$  производилось вакууметром ВИТ-2 с термпарной лампой ЛТ-2. Полученные данные (табл. I) показывают не только постоянное присутствие газовой фазы над синтезированным материалом, но иногда и довольно большое её давление.

Особое положение занимают S и  $As_2S_3$ , избыток которых может появиться в синтезированном продукте в результате ошибок взвешивания. Оба эти вещества выше температуры кристаллизации прустита ( $485^\circ\text{C}$ ), тем более при пониженном давлении находятся в газообразном состоянии. Частично они также могут растворяться в расплаве прустита и входить наряду с перечисленными выше газами в составе газовых пузырей при его кристаллизации и газовой фазы над расплавом.

Количество газов, растворяющихся в пруститовом расплаве, часто оказывается достаточно большим, чтобы ретроградное вскипание можно было наблюдать непосредственно после синтеза. В этом случае, особенно при быстром направленном охлаждении расплава, последние его порции бурно вскипают. В результате своеобразного "извержения" в верхней части слитка образуется конусная пористая масса, составляющая иногда до 1/5 высоты слитка (рис. I). Если это явление наблюдать на расплаве, первоначально нагретом до  $650-700^\circ\text{C}$ , легко видеть, что извергающиеся газы, конденсируясь на стенках, дают оранжевый или желтый налет; иногда оба налета последовательно друг за другом. Их исследование показало, что это  $As_2S_3$  и S соответственно,



сью, но также с тем, что не исследована растворимость каждого из них в расплаве, взаимное влияние на растворимость друг друга и тем более зависимость этих величин от температуры и давления.

Учитывая, что выращивание прустита должно проводиться в замкнутом объеме (запаянной ампуле), чтобы предотвратить его разложение с потерей  $As_2S_3$ , условия кристаллизации прустита в этом отношении следует признать неблагоприятными. В первую очередь это связано с постоянным свободным объемом в ампуле над расплавом, вследствие чего давление выделяющихся газов непрерывно возрастает. Из всех рекомендаций, даваемых (4) для повышения качества монокристаллов при выращивании их по методу Бриджмена-Стокбаргера, можно использовать лишь одну - снижение скорости выращивания, что позволяет получить либо монокристаллы с небольшими газовыми включениями, либо полностью от них освободиться.

Следует особо отметить, что вредное влияние газовой фазы, столь отчетливо видимое на примере прустита, благодаря его прозрачности, наблюдалось нами и при синтезе тиогаллата серебра -  $AgGaS_2$ . Это явление обнаружено при выращивании большого числа различных веществ (4) и очевидно играет значительно большую роль при выращивании полупроводников и оптических материалов, чем принято считать.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Дэшман. Научные основы вакуумной техники. М., "Мир", 1964. 2. L. Ekstrom, L.R. Weisberg. *J. Electrochem. Soc.*, 109, № 4, 321-327 (1962). 3. H.L. Schick. *Chem. Rev.*, 60, № 4, 331 (1960). 4. W.R. Wilcox, V.H.S. Kuo. *J. Cryst. Growth*, 19, 221-228 (1973).

Р.Г.Куряева, А.А.Годовиков,  
Б.С.Воронцов, Б.Г.Ненашев

### ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД РАСПЛАВОМ ПРУСТИТА И ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

Установлено, что прустит при нагревании разлагается с выделением  $As_2S_3$  (I). Однако, данные по давлению пара  $As_2S_3$  весьма противоречивы (2,3), а для прустита вообще отсутствуют. Поэтому было предпринято экспериментальное определение давления насыщенного пара над расплавом прустита и  $As_2S_3$  прямым статическим методом с использованием кварцевого мембранного манометра.

Схема установки представлена на рис. 1. Высота ртутного столба измерялась катетометром КМ-6. Температура измерялась предварительно проградуированной хромель-алюмелевой термопарой с отчетом показаний на ПП-63.

Для работы использовался синтетический  $As_2S_3$ , полученный в виде стекла (4), и монокристаллический прустит высокого оптического качества. Перед измерением материал прокаливался в вакууме ( $10^{-3}$  мм.рт.ст.) при температуре  $150^{\circ}C$  в течение 12 часов. Давление пара над расплавом трисульфида мышьяка измерялось в интервале температур  $400-640^{\circ}C$ , а над расплавом прустита в интервале температур  $618-740^{\circ}C$ . Остаточное давление после охлаждения было 2-4 мм.рт.ст.

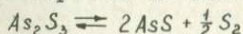
Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 2. Полученные данные, обработанные по методу наименьших квадратов, описываются для расплава  $As_2S_3$  уравнением:

$$\lg P(\text{мм.рт.ст.}) = - \frac{(4370 \pm 465)}{T} + (7,27 \pm 0,6)$$

а для расплава прустита

$$\lg P(\text{мм.рт.ст.}) = - \frac{(6018 \pm 196)}{T} + (7,82 \pm 0,21)$$

Трисульфид мышьяка испаряется с образованием в конденсате  $\beta-As_4S_4$  и кристаллической серы (4). Масс-спектрометрическим методом с использованием ячейки Кнудсена (5) установлено, что  $As_2S_3$  испаряется по схеме:



Кроме того, статическим методом (6) показано, что при испаре-

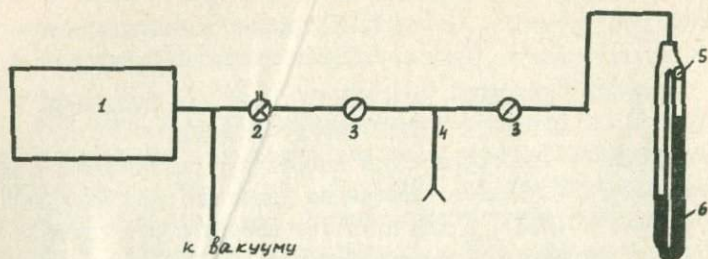


Рис. 1. Схема установки для определения упругости пара прямым статическим методом.

1 - форбаллон, 2 - трехходовой кран, 3 - двухходовые краны, 4 - шлиф к мембранному манометру, 5 - угольный кран, 6 - ртутный манометр.

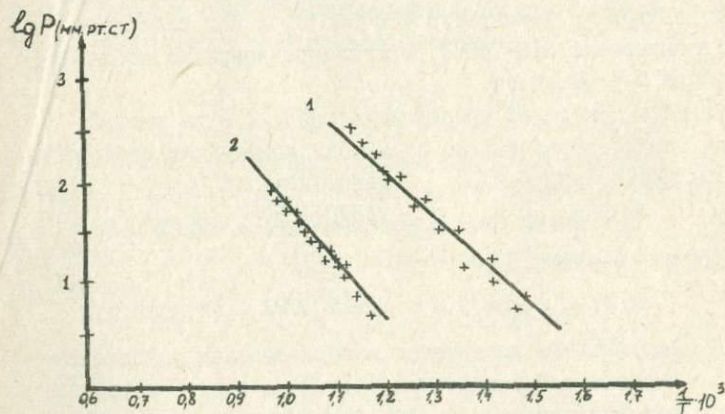
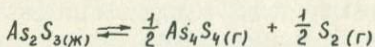


Рис. 2. Давление пара  $As_2S_3$  (1) и прусита (2).

Таблица I  
Давление насыщенного пара

As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		прусит	
T°K	P(мм.рт.ст.)	T°K	P(мм.рт.ст.)
673	5,7	848	4,5
679	4,2	867	7,7
703	8,5	889	12,6
706	14,5	897	12,4
733	12,5	902	15,5
744	28,4	916	16,4
763	29,0	927	22,5
780	57,0	938	26,9
793	53,8	947	27,0
812	103,6	958	32,4
823	93,7	964	39,3
844	174,4	970	39,3
867	240,5	988	52,2
886	328,6	992	59,1
		1009	69,4
		1013	75,0

нии жидкого AsS в газовой фазе присутствуют в основном молекулы As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Чтобы это увязать с упомянутыми выше данными следует иметь в виду, что масс-спектрометрические измерения ведутся в условиях более глубокого вакуума, чем в ячейке Кнудсена и поэтому равновесие  $As_4S_4(r) \rightleftharpoons 4AsS(r)$  сдвигается в сторону образования AsS. Исходя из всего сказанного можно предположить, что трисульфид мышьяка испаряется по следующей схеме:



Для этого уравнения можно рассчитать константу равновесия

$$\lg K_p = - \frac{(4370 \pm 465)}{T} + (4,09 \pm 0,6)$$

Расчитанное изменение термодинамического потенциала для реакции испарения трисульфида мышьяка равно:

$$\Delta Z = (19997 \pm 2137) - (18,7 \pm 2,7) T \frac{\text{кал}}{\text{МОЛЬ}}$$

Наши данные довольно хорошо совпадают с данными (3) и значительно ниже данных, полученных косвенным методом (2). Это

можно объяснить следующим:

1) в косвенном методе при закалке стенки сосуда охлаждаются быстрее, чем расплав, и некоторое время после закалки ещё происходит испарение и конденсация пара на стенках баллона;

2) возможно, что молекулярный вес пара несколько выше, чем соответствующий  $As_2S_3$ .

Что касается испарения прустита, то можно предположить, что разложение расплава идет с образованием газовой фазы, состав которой точно не изучен, но, по-видимому, содержит молекулы  $As_4S_4$  и серы, а расплав обогащается  $Ag_2S$ . Это подтверждается следующими исследованиями. Химический анализ конденсата прустита показал, что состав его приближается к  $As_2S_3$ . Согласно данным фазового рентгенографического анализа возгон, образующийся при испарении прустита, состоит из  $\beta$ - $As_4S_4$  и серы аналогично данным, полученным для трисульфида мышьяка. Микрорафическое исследование остатка после возгона показало, что в аналифе присутствуют две фазы  $Ag_2S$  и прустит. На термограмме зафиксированы эффекты при  $174 \pm 5$ ,  $462 \pm 5$ ,  $485 \pm 5$ , соответствующие полиморфному переходу в  $Ag_2S$ , эвтектике между пруститом и сульфидом серебра и окончательному плавлению образца.

## ЛИТЕРАТУРА

- I. M. J. Holovey, L. D. Olexeyuk, M. J. Guzzan, J. S. Rez, V. V. Panyso, J. V. Voroshilov, M. J. Rigan, J. G. Ganeyev, A. V. Bogdanova, *Kristall and Technik*, 6, № 5, 631-637 (1971). 2. Исакова Р.А., Нестеров В.Н. Тр. ин-та метал. и обогащ. АН Каз.ССР, 5 (1962). 3. Устюгов Г.П., Кудрявцев А.А., Куадже Б.М. Изв. АН СССР "Неорг. матер.", 4, № 8, 1338-1339 (1968). 4. А.А. Годовиков, Б.Г. Менашев, А.П. Андреев. Доклады Академии наук СССР, 212, № 5, 1196-1198 (1973). 5. F. M. Faure, M. J. Mitchell, R. W. Bartlett, *High Temp. Science* 5, N. 2, 128-137 (1973). 6. Pidgeon B. A. *Strathdee L. M., Canad. Mining and metallurgical Bulletin* 54, 883, (1961).

СИНТЕЗ ЛИНДСТРЕМИТА  $Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$ 

Линдстремит —  $Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$  является редким минералом, подтвержденным ограниченным числом анализов (1). Он является одним из промежуточных членов ряда висмутинов ( $Bi_2S_3$ ) — айкинит ( $Cu_2Pb_2Bi_2S_6$ ), и его самостоятельность как минерального вида неоднократно оспаривалась, что обосновывалось либо закономерным изменением каких либо свойств при переходе от одного крайнего члена этого ряда к другому (2), либо экспериментально (3).

Линдстремит удалось синтезировать из элементов Cu, Bi, Pb, S, марки ОСЧ, взятых в соответствующих пропорциях, после их сплавления в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре  $800^\circ$  с последующей закалкой в воду и отжигом при  $430^\circ C$  в течение двух недель. Синтезированный линдстремит представляет собой плотный мелкокристаллический слиток серого цвета с металлическим блеском. В аншлифе в отраженном свете — белый с кремовым оттенком, с едва заметным двуотражением. Цвета анизотропии в скрещенных николях меняются от желтого до темно-коричневого через все оттенки коричневого цвета. При диагностическом травлении от  $FeCl_3$  остается бледно-желтое пятно;  $HCl$  конц. оставляет пятно грязно-серого цвета;  $HNO_3$  (1:1) (через 15–20 сек) и  $HNO_3$  конц. (сразу же) действуют со вскипанием, оставляя пятно черного цвета;  $HCl$  (1:1) и  $KOH$  не действуют. Микротвердость по Виккерсу при нагрузке 20 г на пирамидку —  $127 \text{ кг/мм}^2$ , а при нагрузке 10 г —  $199 \text{ кг/мм}^2$ . Дебаеграмма синтетического линдстремита (табл. I) очень похожа на дебаеграммы висмутитина и айкинита (4,5) и значения межплоскостных расстояний большинства линий и их интенсивности занимают промежуточное положение между таковыми висмутитина и айкинита. В то же время по наличию дуплета 3,59 — 3,52 ( $J = 10$ ) линдстремит ближе к айкиниту, у которого отмечается дуплет 3,65 — 3,58 ( $J = 10$  и 9), тогда как у висмутитина вместо этого дуплета имеется всего одна линия — 3,50 ( $J = 10$ ).

Таблица I

Дебаеграмма синтетического линдстремита

$\gamma$	$d/n$	$\gamma$	$d/n$
2	5,69	3	2,33
2	5,07	3	2,28
I	4,07	3	2,25
4	3,97	2	2,16
I	3,74	3	2,13
2	3,68	I	2,07
IO	3,59	3	2,00
IO	3,52	7	I,960
2	3,29	6	I,946
9	3,14	5	I,929
7	2,83	5	I,915
2	2,74	3	I,866
3	2,66	3	I,854
4	2,56	2	I,785
2	2,52	5	I,748
2	2,48	6	I,735

Камера РКД-57;  $\lambda_{\text{ср}} = 1,70021 \text{ \AA}$ .

Термографическое исследование показало, что линдстремит - инконгруэтно плавится при  $576 \pm 2^\circ\text{C}$ . Окончательное плавление продуктов распада происходит при  $682 \pm 3^\circ\text{C}$ . На термограмме имеется ещё два пика, соответствующих эндотермическим превращениям при  $612$  и  $659^\circ\text{C}$ , связанным со сменой фазовых ассоциаций в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ . При исследовании образца линдстремитового состава после отжига при  $620^\circ\text{C}$  обнаружено, что при этой температуре в равновесии с жидкой фазой, судя по дебаеграмме, находятся кристаллы галенобисмутита.

Для выяснения взаимоотношений линдстремита с другими членами ряда висмутин-айкинит в этом ряду были приготовлены образцы с интервалом по составу в 10 мол.%. Однако все они, за

Таблица 2

Результаты локального рентгеноспектрального анализа некоторых фаз, полученных в образцах с исходным составом, соответствующим (А) рецбаниту ( $Pb_4Cu_4Bi_{10}S_{21}$ ) и (Б) хаммариту ( $Pb_2Cu_2Bi_4S_9$ )<sup>ж</sup>

Элемент	А						Б		
	Фаза I			Фаза 2			Вес. %	Атомные кол-ва	Атомные отношения
	Вес. %	Атомные кол-ва	Атомные отношения	Вес. %	Атомные кол-ва	Атомные отношения			
Cu	6,36	100I	I,0	7,92	I246	I,62	2,86	450	0,24
Pb	20,6I	995	I,0	I5,95	770	I,00	39,04	I884	I,00
Bi	59,94	2868	2,9	60,9I	28I4	3,85	44,40	2I24	I,I3
S	I7,83	5560	5,6	I8,60	5799	7,53	I5,50	4834	2,57
Сумма	I04,74			I03,38			I0I,80		
Формула	$Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$			$Cu_8Pb_5Bi_{19}S_{37,5}$			мол. % $Cu_2S$ - 7,I		
				мол. % $PbS$ - 27,0			$PbS$ - 58,4		
				мол. % $Bi_2S_3$ - 5I,I			$Bi_2S_3$ - 33,5		
				тв.р-р на основе дог-начкаита (6)			тв.р-р на основе лиллианита (7)		

<sup>ж</sup> Аналитик В.Королюк. В качестве эталона на медь, висмут и серу использован эмплектит(8)  $Cu Bi S_2$ , а на свинец-синтетический  $PbS$ .

исключением образца линдстремита, оказались гетерогенными. Более того при микрорентгеноспектральном анализе некоторых образцов (табл. 2) в них помимо линдстремита обнаружены фазы, соответствующие по составу твердым растворам на основе догачкаита и лиллианита (6,7). Кристаллы лиллианита в ассоциации с жидкой фазой были обнаружены также рентгенографически в образцах, содержащих больше 43 мол.% айкинита ( $Cu_2Pb_2Bi_2S_6$ ) после отжига их при 620°C с последующей закалкой.

Таким образом, исходя из того, что в образцах ряда висмутин-айкинит, присутствуют фазы по своему составу не лежащие на этом разрезе, и что линдстремит, также как айкинит (4) плавится инконгруэнтно при температуре более низкой, чем висмутин, образование непрерывных твердых растворов от висмутина до айкинита маловероятно.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков. "Висмутовые сульфосоли". Изд. "Наука", М., 1972.
2. K. Padera. *Chemic Erde*, Bd. 18 (1956).
3. *Springer*. N. Jb. Min. Mh. N. I (1971).
4. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, В.И.Семенов. В сб. "Эксперим.исслед. по минер. (1969-1970)", Новосибирск, 1970.
5. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, Г.Р.Колонин. В сб. "Материалы по генетич. и эксперим.минер.", т.У, Изд. "Наука", Новосибирск, 1967.
6. Ж.Н.Федорова, В.С.Павлюченко. В сб. "Эксперим.исслед. по минер. (1969-1970)", Новосибирск, 1970.
7. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова. В сб. "Эксперим.исслед. по минер. (1968-1969)", Новосибирск, 1969.
8. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова. В сб. "Эксперим.исслед. по минер. (1968-1969)", Новосибирск, 1969.

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНИТА И ПОВЕЛЛИТА  
ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Авторами ранее было установлено (1), что в кислых сульфидных растворах происходит замещение повеллита молибденитом (при  $\text{pH} < 7$  при  $300^{\circ}\text{C}$  и при  $\text{pH} < 6$  при  $400^{\circ}\text{C}$ ). Эти данные существенным образом проясняли возможные условия образования молибденита в природных месторождениях. Вместе с тем оставалась некоторая неудовлетворенность в результатах опытов, так как каких-либо сведений об условиях кристаллизации повеллита получено не было. В частности, не удалось заместить молибденит повеллитом в щелочных условиях. В литературе имеются сведения об образовании повеллита воздействием на молибденит щелочных растворов, правда, существенно карбонатных и в присутствии  $\text{CaCO}_3$  (2).

Поэтому с целью более корректной проверки положения полей  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CaMoO}_4$  при меняющемся  $\text{pH}$  сульфидного раствора, нами были проведены новые эксперименты, в которых молибден присутствовал в виде относительно хорошо растворяющейся трехоксида молибдена. Растворимость  $\text{MoO}_3$  даже при комнатной температуре составляет около  $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$  и существенно возрастает в гидротермальных условиях (3).

В опытах при  $300^{\circ}\text{C}$  использовались автоклавы с футеровкой из фторопласта объемом 38 мл, при  $400^{\circ}\text{C}$  - золотые вкладыши объемом 18 мл с гофрированными крышками, которые помещались в автоклав в специальном зажиме. Автоклавы заливались 0,01 M раствором  $\text{CaCl}_2$ , насыщенным сероводородом из аппарата Киппа, который оттитровывался  $\text{HCl}$  до более низких значений  $\text{pH}$  (вплоть до  $\text{pH} = 2$ ) или  $\text{NaOH}$  до более высоких значений (вплоть до  $\text{pH} = 11,5$ ). Иодометрический контроль концентрации сульфидной серы непосредственно перед заполнением автоклава показал, что при  $\text{pH} \geq 8$  она составляла обычно  $0,12 \pm 0,01 \text{ M}$ , а в кислых - нейтральных растворах была несколько ниже, обычно  $0,10 \pm 0,01 \text{ M}$ . Навеска  $\text{MoO}_3$  бралась с таким расчетом, что её растворение должно было приво-

дить к отношению  $Mo : Ca$  в растворе, равному единице.

Твердофазные продукты опытов изучались рентгенографически. Сразу же после закалки автоклава в воде и его вскрытия измерялся рН раствора и химическими способами устанавливались количества сульфидной серы, кальция и молибдена в нём. Кальций определялся комплексонометрическим титрованием с помощью трилона-Б

в сильно щелочной среде с использованием в качестве индикатора флуорексона (4). Отдельно было проверено, что молибден, присутствующий в данных условиях в качестве молибдат-иона, не дающего комплекса с трилоном, не мешает определению кальция. Чувствительность метода составляет  $1 \cdot 10^{-4} M$ , относительная ошибка определения оценивается нами в 2-5%. Молибден определялся фотометрическим методом на спектрофотометре VSU-2 (ГДР) в виде роданидного комплекса  $Mo(V)$  по методике, изложенной в (5). Растворы, отобранные из автоклавов, обрабатывались смесью  $HNO_3 + V_2$ . Затем азотная кислота удалялась выпариванием при добавлении концентрированной  $H_2SO_4$ . Восстановление  $Mo(VI)$  до  $Mo(V)$  производилось в солянокислой среде с помощью КЗ в присутствии  $Na_2SO_3$ .

Длительность опытов составляла 25 суток при  $300^\circ C$  и 13 суток при  $400^\circ C$ . Опыты разной продолжительности, проведенные при  $300^\circ$  и исходном рН = 6 показали, что концентрации кальция, молибдена и серы в растворе практически не меняются уже после 2,5 суток.

Результаты опытов при  $300^\circ C$  представлены на рис. I. Из него следует, что дисульфид молибдена образуется в интервале исходных значений рН = 2,2 - 7\*. При рН = 7 он представляет рыхлый черный порошок, а при более низких рН становится более плотным, серовато-черным и образует неплотные комочки. Дебаеграммы этих образцов несущественно отличаются друг от друга. Одна из них приведена в табл. I в сравнении с дебаеграммами двух структурных разновидностей молибденита (2H- и 3R - модификаций) и с дебаегграммой фемолита - Fe-содержащей разновидности молибденита, которой приписывается формула  $Mo_6FeS_{13}$  (7). Син-

---

\* Образование  $MoS_2$  в кислых - нейтральных растворах было установлено и экспериментами В.И.Рехарского - см.(6), стр.212.

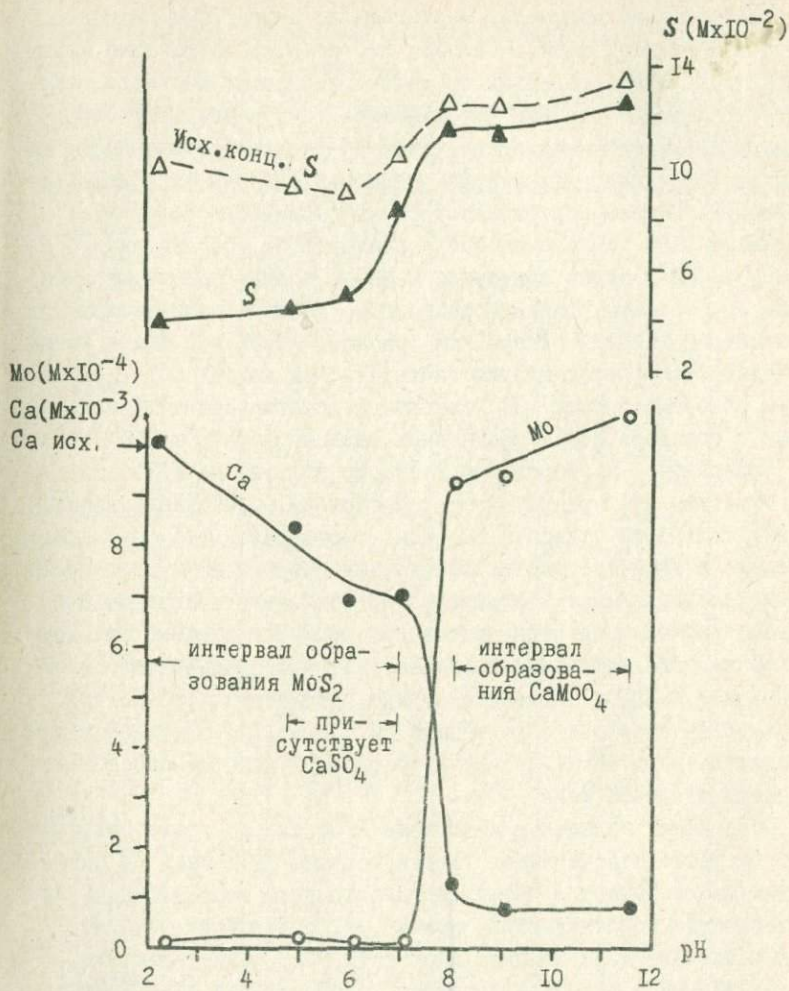


Рис. 1. Зависимость от pH концентраций Mo, Ca и сульфидной серы в охлажденных растворах после опытов при  $300^{\circ}C$ .

тезированный нами дисульфид молибдена по дебаеграмме наиболее близок к фемолиту, хотя очевидно, что полученная фаза не может содержать железа, поскольку последнее в систему не вводилось. Следует отметить, что как для фемолита, так и для полученного в опытах дисульфида молибдена, судя по весьма ограниченному количеству рефлексов, характерна невысокая степень раскristаллизованности. С этим обстоятельством нам пришлось столкнуться ещё раньше (I), так как на дебаеграммах  $\text{MoS}_2$ , образовавшегося при 300 и 400°C путем замещения  $\text{CaMoO}_4$ , обычно присутствовало только 2-4 размытых линии молибденита, которые соответствовали его наиболее сильным отражениям, расположенным при малых углах  $\theta$ . Плохая раскristаллизация синтетических молибденитов отмечается и авторами работы (8), которые не смогли получить дебаеграммы с образцов  $\text{MoS}_2$ , полученных ниже температуры 350°C.

Возвращаясь к обсуждению фазового состава продуктов опытов, отметим, что при pH = 5-7 наблюдалось образование значительных количеств сульфата кальция - ангидрита. Эта фаза присутствует в виде шестоватых бесцветных кристалликов размером в десятые доли миллиметра и диагностируется рентгенографически. На дебаеграммах продуктов опытов при pH = 6 постоянно фиксируются также дополнительные рефлексy, которые предварительно отнесены нами к  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ . Повеллит в виде сероватого порошка был синтезирован в опытах с исходными pH 8,9 и II,5. На дебаеграммах присутствует также несколько рефлексов пока не определенной дополнительной фазы.

Содержания кальция и молибдена в растворах после опытов (рис. I) четко подтверждают указанные выше интервалы pH образования  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CaMoO}_4$  и наглядно иллюстрируют наблюдающиеся закономерности. Действительно, при pH > 7 содержание кальция уменьшается почти на порядок (до  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ), свидетельствуя о кристаллизации в щелочных условиях Ca-содержащей фазы -  $\text{CaMoO}_4$ . Наоборот, содержание молибдена уменьшается на два порядка (до  $10^{-5}\text{M}$ ) при pH < 8, что вполне понятно в связи с образованием в этих условиях очень плохо растворимой фазы -  $\text{MoS}_2$ . Появление ангидрита также подтверждается определенным понижением содержания кальция относительно его исходной концентрации при pH от 5 до 7.

В щелочных условиях содержание кальция и молибдена вполне

Таблица I

Межплоскостные расстояния синтезированного  $\text{MoS}_2$  в сравнении с данными (7).

2H-молибденит		3R-молибденит		Фемолит		Синтезированный $\text{MoS}_2$	
$d/n$	$\mathcal{J}$	$d/n$	$\mathcal{J}$	$d/n$	$\mathcal{J}$	$d/n$	$\mathcal{J}$
-		(6,62)	5	-		-	
6,12	10	5,98	10	6,18	10	6,16	10
(3,37)	I	(3,31)	3	-		-	
3,07	3	3,00	6	(2,97)	I	-	
2,74	2	2,70	3	2,70	8	2,69	6
2,67	I	-		-		-	
(2,50)	4	2,33	3	-		-	
-		-		2,28	2	2,26	4
-		(2,22)	5	-		-	
-		2,175	3	-		-	
2,045	10	2,03	8	2,07	I	2,03	2
-		1,883	4	-		-	
1,826	10	1,82	2	-		1,83	I
(1,693)	5	1,757	3	(1,729)	I	-	
1,637	5	(1,662)	5	-		-	
1,578	4	1,578	6	1,575	9	1,58	3
1,534	10	1,530	10	1,543	I	1,53	3
1,475	6	-		-		-	
-		1,423	4	-		-	
1,365	6	(1,372)	2	1,358	2	1,358	I/2
1,337	8	-		-		-	
1,295	5	1,301	I	-		-	
1,248	6	1,283	I	-		-	
1,228	7	1,250	6	-		-	
1,220	6	1,226	4	-		-	
(1,211)	4	(1,212)	5	-		-	
1,193	6	1,182	4	-		-	
(1,139)	6	-		-		-	
1,098	10	1,099	10	-		1,099	I
1,033	10	1,034	3	-		1,034	I
1,002	6	1,005	6	-		-	
0,968	5	0,9966	5	-		-	
0,953	6	-		-		-	

соизмеримо и близко к  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , свидетельствуя о возможности переноса больших количеств молибдена щелочными растворами в присутствии предельно больших для природных условий (9) количеств сульфидной серы.

Аналогичные закономерности в отношении условий образования молибденита и повеллита сохраняются и при  $400^\circ\text{C}$ , только интервал pH, в котором устойчив  $\text{MoS}_2$ , уменьшается. При  $\text{pH} = 6$  в продуктах опыта наряду с молибденитом присутствует повеллит; в этом же опыте наблюдается значительное понижение содержания кальция и повышение содержания молибдена в растворе (по сравнению с опытом при исходном  $\text{pH} = 5$ ).

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно говорить, что в случае присутствия в гидротермальных растворах существенных количеств сульфидной серы и кальция в кислых-нейтральных условиях молибден выделяется из них в виде  $\text{MoS}_2$ , тогда как щелочные условия приводят к кристаллизации  $\text{CaMoO}_4$ .

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В.И. Богдановой за ценные советы при отработке методик химического определения молибдена и кальция в растворе.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.Р.Колонин. Г.П.Широносова. Доклады советских геологов к XXIV сессии Международного геологического конгресса. Геохимия. М., "Наука", 1972. 2. Н.И.Хитаров. Изв.АН Арм ССР, серия естеств.наук, 8 (1947). 3. Г.Ф.Иванова и др. Геохимия, 2(1975). 4. Г.Шварценбах, Г.Флашка. Комплексонометрическое титрование. М., "Химия", 1964. 5. Л.Б.Гинзбург, Ю.Ю.Лурье. Заводская лаборатория, 14, 538 (1948). 6. В.И.Рехарский. Геохимия молибдена в эндогенных процессах. М., "Наука", 1973. 7. Г.А.Сидоренко. В сб. "Рентгенография минерального сырья", 5, М., "Недра", 1966. 8. Л.А.Арутюнян, Э.Х.Хуршудян. Геохимия, 6 (1966). 9. Г.Р.Колонин, А.Б.Птицын. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, "Наука", 1974.

### ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ МОЛИБДЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПИРРОТИНА

С целью расширения представлений об условиях образования молибденита и повеллита, в дополнение к данным, изложенным в сообщении (I), нами были проведены эксперименты по воздействию молибдатных и молибдатно-кальциевых растворов на синтетический пирротин при температурах 300 и 400°C. Подобные опыты с участием сульфидов железа представляют существенный интерес по следующим причинам: 1) на рудных месторождениях молибденовое оруденение, как правило, сопровождается сульфидами железа, а в некоторых случаях (2) даже предполагается образование молибденита за счет более ранних сульфидов; 2) важно знать взаимоотношения между областями устойчивости  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CaMoO}_4$  при более низких концентрациях сульфидной серы, чем имели место в работе (I); 3) присутствие в опытах избытка минералов железа может помочь оценить окислительно-восстановительные условия в растворах (3).

Методика экспериментов в основном не отличалась от описанной в (I), только рабочие растворы не насыщались сероводородом. Концентрация  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  составляла  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , а в случае работы с молибдатно-кальциевыми растворами такой же была и концентрация  $\text{CaCl}_2$ . Эти растворы остаются прозрачными после смешения, т.е. пересыщение в них недостаточно для образования осадка  $\text{CaMoO}_4$ . Титрованием  $\text{HSCl}$  или  $\text{NaOH}$  pH исходных растворов менялось в интервале 2,65–11,2. В растворах после опытов определялись сульфидная сера, Ca, Mo и Fe (колориметрически с помощью сульфосалициловой кислоты). Анализы растворов на молибден и железо были выполнены Р.П.Битейкиной и В.А.Антипиной.

Гексагональный синтетический пирротин состава 48,0 ат.% Fe в количестве 200 мг помещался на дно фторопластового вкладыша. В опытах при 400°C пирротин состава 49,2 ат.% Fe в количестве 100 мг загружался в отдельные золотые пробирки. Продолжительность опытов при 400°C составляла 7 суток, а при 300°C

она была равна II суток. Пирротин и продукты его изменения изучались рентгенографически на дифрактометре ДРОН-1. Условия съёмки: Fe - излучение, скорость - I градус в минуту, а в случае необходимости отдельные участки дифрактограммы повторно снимались со скоростью I/4 градуса в минуту.

Обнаружено, что при 300°C в кислых растворах, начиная с pH = 5, зерна пирротина покрываются черной порошковатой корочкой, которая становится особенно значительной при pH = 3. На дебаеграммах этого вещества, имеются диффузионные линии, соответствующие следующим межплоскостным расстояниям: 6,16, 2,70, 2,26, 2,04 и 1,58. Таким образом, судя по дебаеграмме, данная фаза является плохо раскристаллизованным молибденитом, аналогичным описанному в сообщении (I). В опытах с молибдатно-кальциевыми растворами при pH  $\geq$  7 образуется повеллит, который представляет мелкие прозрачные кристаллики, перемешанные с зернами сульфидов железа.

Подобные результаты получены и при температуре 400°C. В этом случае при pH = 3 и 5 молибденит покрывает тонким серебристым налетом всю внутреннюю поверхность золотых вкладышей и поверхность золотых пробирок. При pH = 7 и 9 на дне вкладышей накапливался беловатый кристаллический осадок повеллита.

Данные химического анализа растворов после опытов хорошо согласуются с выше изложенными результатами по синтезу молибденита и повеллита. Кроме того, они повторяют картину, уже обсуждавшуюся в сообщении (I). Например, из рис. I, а видно отчетливое уменьшение концентрации молибдена при повышении кислотности раствора из-за высаждения его в виде MoS<sub>2</sub>. В случае присутствия в растворе кальция происходит значительное снижение концентрации молибдена и в щелочных растворах вследствие образования CaMoO<sub>4</sub>. Кислые растворы характеризуются и минимальными содержаниями сульфидной серы (рис. I, б). В то же время концентрация кальция, наоборот, постепенно повышается с уменьшением pH раствора, демонстрируя повышение растворимости повеллита в этом направлении (рис. I, в).

Спектрофотометрическое исследование растворов после опытов показало присутствие в них тиомолибдатовых ионов состава MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>, MoOS<sub>3</sub><sup>2-</sup> и MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup> в тех случаях, когда в растворе одновременно присутствуют значительные количества молибдена и суль -

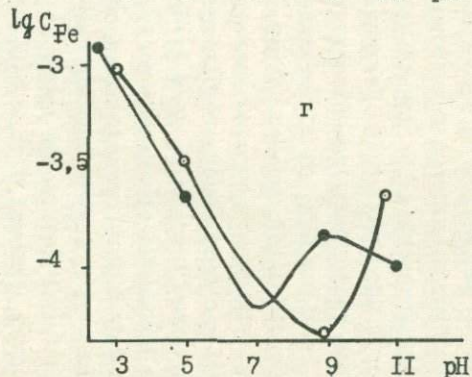
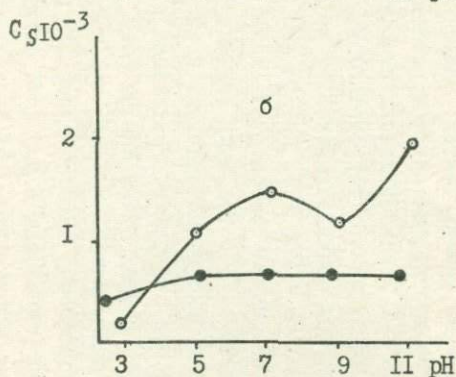
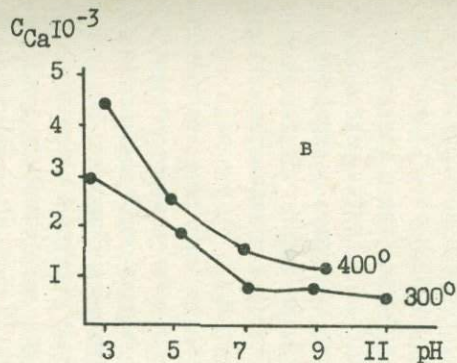
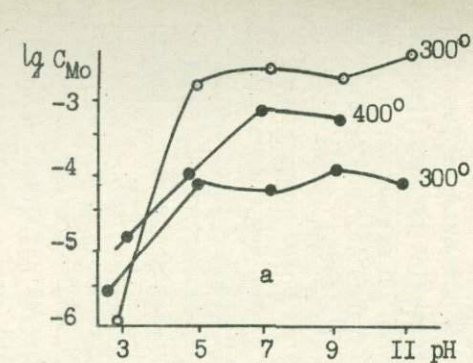


Рис. 1. Зависимость от pH концентраций Mo (а), сульфидной серы (б), Ca (в) и Fe (г) в охлажденных растворах. о - опыты без Ca; ● - опыты с Ca.

фидной серы, т.е. при  $pH > 5$ . Таким образом, если в работе(4) появление этих ионов было результатом взаимодействия сульфидных растворов с повеллитом, то здесь они образовывались после воздействия молибдатных растворов на пирротин.

Теперь рассмотрим те изменения, которые претерпевал в процессе опытов исходный гексагональный пирротин. Прежде всего, везде установлено частичное превращение его в магнетит, количество которого обычно увеличивалось в кислых растворах. Последнее обстоятельство естественно объяснять расходом серы в этих условиях на образование молибденита. Другой новообразованной фазой является пирит, который в небольших количествах наблюдался почти во всех опытах.

Что касается самого гексагонального пирротина, то рентгенографическим методом во всех случаях устанавливается значительное понижение его железистости, обычно более существенное, если наряду с этим происходило и образование пирита. Так, в экспериментах с молибдатно-кальциевыми растворами в четырех опытах из пяти наблюдался пирит, а гексагональный пирротин имел состав, близкий к 47,2 ат. % Fe. В опыте же, где пирит установлен не был, состав гексагонального пирротина составлял 47,4 ат. % Fe.

Наконец, ещё одной фазой, образующейся за счет исходного пирротина во многих опытах, является моноклинный пирротин. Его появление хорошо фиксируется расщеплением на дифрактограммах рефлекса 102 гексагонального пирротина. Об относительном количестве моноклинного пирротина можно судить по соотношению интенсивностей принадлежащего ему рефлекса 202 и совместного рефлекса 102 + 202 (5). При  $pH = 3$  количество моноклинного пирротина было соизмеримо или даже больше, чем количество гексагонального. В остальных случаях содержание моноклинного пирротина было незначительно. В экспериментах при 400°C он вообще не был обнаружен. Результаты определения железа в растворах после опытов приведены на рис. 1, г.

В целом можно сказать, что присутствие в продуктах опытов одновременно четырех минералов железа указывает на достижение равновесия в процессе разложения пирротина. Поэтому пытаться использовать эти минералы для оценки окислительно-восстановительных условий в данном случае невозможно. Вместе

с тем наблюдается закономерное изменение минеральной формы выщелачивания молибдена в зависимости от pH: образование  $MoS_2$  в кислых растворах сменяется кристаллизацией  $CaMoO_4$  при  $pH \geq 7$ . Как эти данные, так и особенности химического состава растворов совпадают с результатами, изложенными в сообщении (I).

В общем все это позволяет рассматривать наблюдающуюся в природе смену окисной минеральной формы выделения молибдена (в виде молибдошеелита или сейригита) на сульфидную как результат уменьшающейся щелочности растворов в процессе ранних стадий рудообразования. В работе (6) такая смена объясняется снижением температуры растворов. В то же время уменьшение их щелочности при переходе от ранней щелочной постмагматической стадии к кислотной неизбежно и для скарновых месторождений, в частности, для Тырны-Ауза, о котором идет речь в последней работе. Другим примером может являться одно из месторождений Восточного Забайкалья (7), где сейригит, приуроченный к зонам ортоклаз-кварцевых метасоматитов (ранняя щелочная стадия метасоматоза), замещается более поздним молибденитом. Наконец, случай появления гипогенного повеллита в результате переработки молибденита поздними щелочными растворами был описан в работе (8).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев, Р.П.Битейкина. Настоящий сборник. 2. А.В.Дружинин. Геол.рудн.месторожд., 4, 91-94 (1961). 3. Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев. IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (тезисы докладов). Иркутск, 1973. 4. Г.Р.Колонин, Г.П.Широнослова, Ю.В.Лаптев, В.П.Солнцев. Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970). Новосибирск, 1971. 5. R.G. Arnold. *Amer. Min. Mag.* 7, 1221-1227 (1966). 6. О.В.Кононов, Е.Н.Граменицкий. Геол.рудн.месторожд. 14, 1, 6-18 (1972). 7. В.В.Дистлер, О.В.Кузьмина. Новые данные о минералах. М., "Наука", 1966. 8. В.И.Рехарский, О.В.Крутецкая, И.В.Дуброва. Геол.рудн.месторожд., 4, 103-110 (1959).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТИОКОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Тиокомплексы молибдена неоднократно рассматривались в качестве одной из вероятных форм переноса этого металла природными рудообразующими растворами. Наиболее обстоятельно их возможная роль обсуждалась в работах (1,2), в которых были использованы экспериментальные данные для комнатных температур (3). Известна только одна попытка экспериментально оценить влияние температуры на тиокомплексы молибдена (4), причем вывод об их устойчивости был сделан на основании косвенных данных (по присутствию Mo в растворах одновременно с серой). В работе (2) расчётным методом показано, что повышение температуры должно уменьшить возможную роль тиокомплексов молибдена. Комплексные ионы состава  $MoO_2S_2^{2-}$ ,  $MoOS_3^{2-}$  и  $MoS_4^{2-}$  были обнаружены нами в охлажденных растворах после воздействия растворов  $H_2S$  на повеллит при температурах 300 и 350°C (5). Однако выводы относительно устойчивости этих комплексов в гидротермальных условиях носили предположительный характер.

В настоящем сообщении приводятся первые результаты непосредственного изучения влияния температуры на устойчивость тиокомплексов молибдена, полученные спектрофотометрическим методом. Эксперименты проводились в кюветах из титанового сплава, футерованных фторопластом. В качестве окон использовались диски из полированного лейкосапфира. Рабочая длина кювет составляла 10 мм, степень заполнения их раствором — 75%. Опыты велись при давлении насыщенного пара. Кюветы помещались в нагревательные печи, которые по своим размерам и конструкции могли устанавливаться в камере для образцов двухлучевого регистрирующего спектрофотометра "Спекорд" (ГДР). Кювета сравнения во время опытов заполнялась дистиллированной водой. Нагревание печей осуществлялось стабилизированным напряжением, а регулировалось с помощью вариатора. Температура кювет измерялась хромель-алюмелевыми термопарами и регистрировалась на потенциометре ЭПП-09.

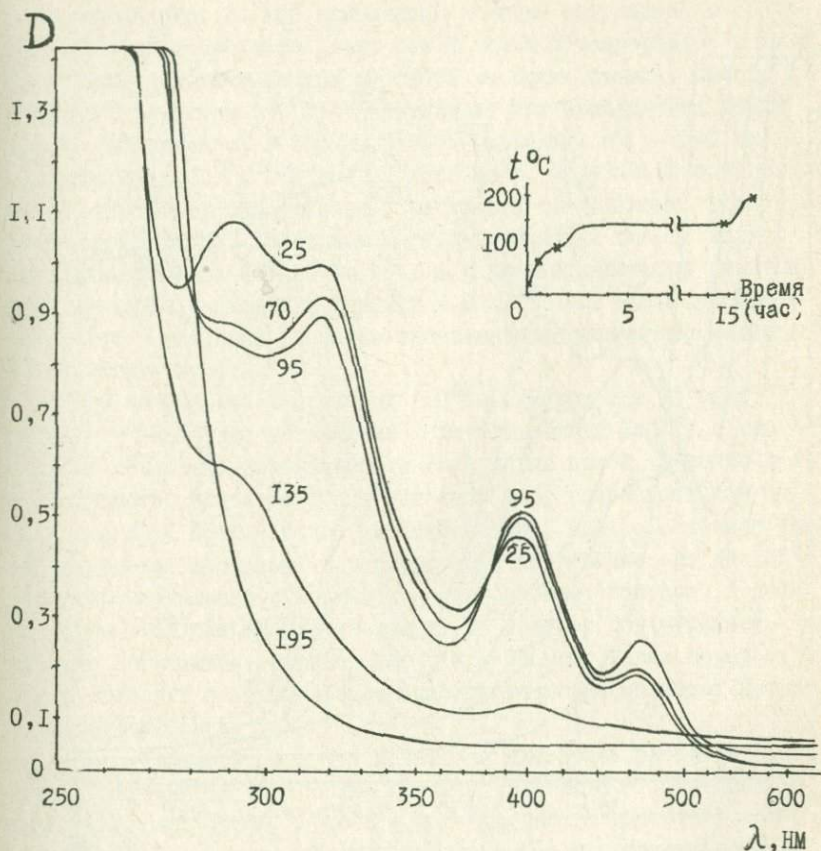


Рис. 1, а. Спектры, полученные в процессе нагревания раствора состава  $1,8 \cdot 10^{-4}$  М Мо и  $8,6 \cdot 10^{-3}$  М (исходный рН = 8,5). Цифры у кривых температуры регистрации. Приведена также температурная кривая нагревания кювет.

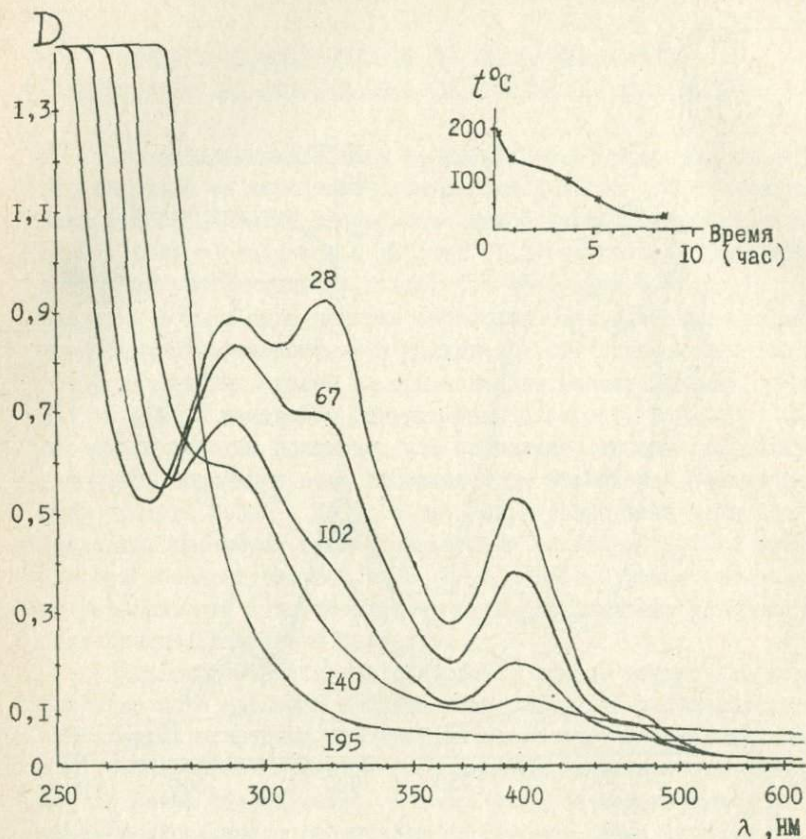


Рис. 1,6. Спектры, полученные в процессе охлаждения этого же раствора. Приведена также температурная кривая охлаждения кювет.

Результаты нагревания до  $195^{\circ}\text{C}$  и последующего охлаждения раствора содержащего  $1,8 \cdot 10^{-4}\text{M Na}_2\text{MoO}_4$  и  $8,6 \cdot 10^{-3}\text{M H}_2\text{S}$ , представлены на рис. 1. Все приводимые спектры исправлены на величину отношения плотности воды при начальной температуре к плотности воды при температуре раствора во время съёмки. Спектр исходного раствора ( $25^{\circ}\text{C}$ ) обнаруживает три комплексных иона:  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  (максимум с  $\lambda = 290\text{ нм}$ ),  $\text{MoOS}_3^{2-}$  (максимум с  $\lambda = 395\text{ нм}$ ) и  $\text{MoS}_4^{2-}$  (максимум с  $\lambda = 470\text{ нм}$ ). Полоса же с  $\lambda_{\text{max}} \approx 318\text{ нм}$  одновременно зависит от присутствия в растворе, по-видимому, всех перечисленных ионов. Поскольку раствор молибдата натрия сильно поглощает уже при  $\lambda \leq 280\text{ нм}$  (6), а у рассматриваемого спектра край сильного поглощения сдвинут к  $\lambda < 270\text{ нм}$ , можно предполагать, что в исходном растворе значительные количества молибдат ионов отсутствуют.

При нагревании в пределах  $100^{\circ}\text{C}$  (спектры при  $70^{\circ}$  и  $95^{\circ}$ ) происходит заметное уменьшение количества иона  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ , с чем связано понижение интенсивности двух левых полос. В то же время количество ионов  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и особенно  $\text{MoS}_4^{2-}$  возрастает (интенсивности двух правых полос увеличиваются). Однако особенно резкие изменения наступают в растворе при нагревании его до  $135^{\circ}$ : все полосы тиоионов становятся очень слабыми. Наконец, к температуре  $195^{\circ}$  они вообще исчезают, но раствор обнаруживает сильное поглощение, начиная уже с  $\lambda = 280\text{ нм}$ . Таким образом, можно говорить о полном разложении тиоионов на молибдат натрия и сульфидную серу.

Рис. 1, б характеризует изменения в составе раствора при его охлаждении. В частности, при  $140^{\circ}$  появляются ощутимые количества ионов  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  и  $\text{MoOS}_3^{2-}$ , которые быстро нарастают с понижением температуры. Ион  $\text{MoS}_4^{2-}$  также отчетливо фиксируется по крайней мере при  $102^{\circ}$ , но его количества остаются весьма незначительными даже при полном охлаждении раствора. На основании этих данных можно сделать вывод, что интенсивное разложение тиокомплексов молибдена при температурах выше  $100^{\circ}\text{C}$  в целом носит обратимый характер, за исключением иона  $\text{MoS}_4^{2-}$ . Его невозможность в растворе при охлаждении, возможно, объясняется заметным понижением pH после нагревания (от  $\text{pH} = 8,5$  исходного раствора до  $\text{pH} \approx 6-7$  конечного).

На рис. 2 приведена часть спектров, полученных в опыте по

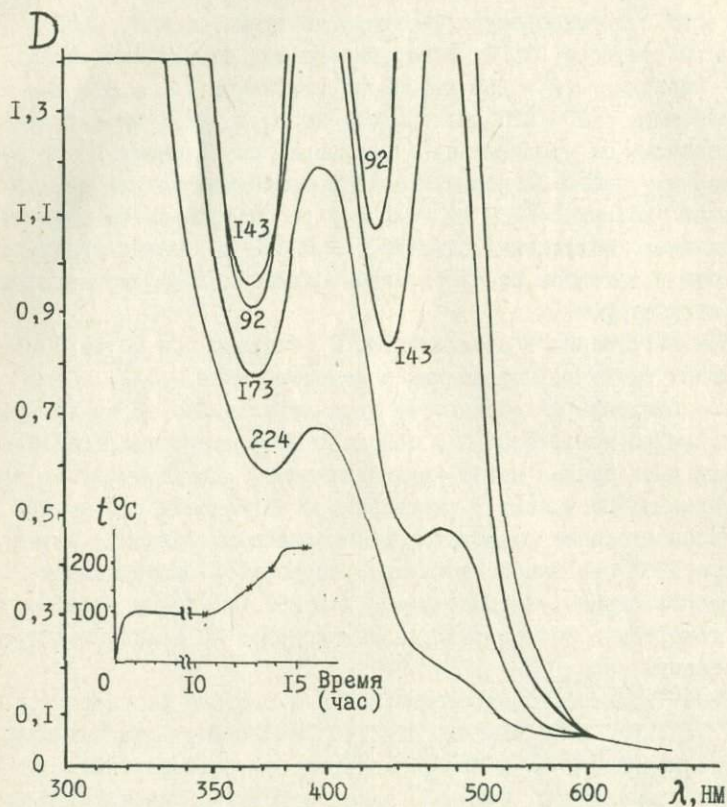


Рис. 2. Спектры, полученные в процессе нагревания раствора с исходной концентрацией  $\text{H}_2\text{S}$  0,12 М и  $\text{pH} = 8,2$  в присутствии  $\text{CaMoO}_4$

воздействию раствора  $H_2S$  концентрацией  $0,12 M$  (оттитрованного  $NaOH$  до  $pH = 8,2$ ) на синтетический  $CaMoO_4$ . Спектры, снятые в процессе нагревания раствора совместно с повеллитом (до  $92^\circ C$ ), которые здесь не показаны, зафиксировали постепенное увеличение количества тиоинонов, что естественно объяснить появлением молибдена вследствие растворимости  $CaMoO_4$ . С некоторой температуры интенсивность полос поглощения начала уменьшаться и спектр при  $224^\circ C$ , представленный на рис. 2, обнаруживает уже относительно небольшие количества иона  $MoOS_3^{2-}$  и лишь следы иона  $MoS_4^{2-}$ .

Охлаждение раствора приводит к быстрому возрастанию концентраций указанных ионов, которые значительно превышали таковые в предыдущем опыте при аналогичных температурах (рис. 1). Это вполне понятно, если учесть, что содержания сульфидной серы и молибдена в данном опыте значительно выше, так как растворимость  $CaMoO_4$  при  $pH \approx 8$  и  $300^\circ C$  составляет  $10^{-3} M$  (7). Таким образом, эти результаты ещё раз свидетельствуют о быстром снижении устойчивости тиокомплексов в интервале температур  $100 - 200^\circ C$ , хотя и показывают возможность присутствия их небольших количеств выше  $150^\circ$  при условии предельно высоких для природных условий концентрации серы и молибдена.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.А.Коренбаум. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. М., "Наука", 1970. 2. А.И.Тугаринов, И.Л.Ходаковский, А.П.Жидикова. Геохимия, 7, 975-84 (1973). 3. G. Tridot, J. Bernard. Acta Chimica, Academiae Scientiarum Hungar, 34, 2 (1962). 4. Л.А.Арутюнян. Геохимия, 4 (1966). 5. Г.Р.Колонин, Г.П.Широносова, Ю.В.Лаптев, В.П.Солнцев. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971. 6. R.P. Buck, S. Singhadeia, L.B. Rogers. Analytical Chem., 26, № 7 (1954). 7. Г.Р. Колонин, Ю.В.Лаптев, Р.П.Битейкина. Настоящий сборник.

О ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРА ХЛОРНОЙ  
МЕДИ С ВИСМУТИНОМ

В природе одним из возможных является механизм образования сульфосолей путем взаимодействия металлоносных растворов с более ранними сульфидами (1,2). По этой причине, а также учитывая результаты теоретической работы (3), представлялось целесообразным изучить взаимодействие хлоридных медьсодержащих растворов с сульфидом висмута. В настоящей статье сообщаются первые данные об этом процессе.

Опыты проводились при температуре 300°C и давлении насыщенного пара в титановых автоклавах объёмом около 12 см<sup>3</sup>. Различная кислотность исходных растворов создавалась титрованием соляной кислоты или NaOH. Полученные в опытах твердые фазы разделялись под бинокляром и диагностировались рентгенографически. Количественные соотношения фаз после опыта оценивались визуально после их разделения под бинокляром. Сразу после окончания опыта, через три-четыре минуты после закалки автоклава в воде, растворы отсасывались из автоклава пипеткой, фильтровались, чтобы избавиться от взвеси закалочных фаз, и анализировались на медь и висмут.

Определение концентрации висмута в растворах производилось с помощью иодидного комплекса фотометрическим методом (4). Сульфидная сера в растворах предварительно окислялась концентрированной азотной кислотой, насыщенной бромом. Затем проба выпаривалась несколько раз с добавлением воды или серной кислоты (для удаления иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре VSI-2. В качестве восстановителя иода и маскирующего реагента на медь применялась тиомочевина. Чувствительность метода 3·10<sup>-6</sup> мг/л.

Медь определялась на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin Elmer модель 403 сжиганием проб в воздушно-ацетиленовом пламени. Подготовка растворов была аналогична описанной выше при определении висмута.

В результате проведенного исследования установлено, что процесс достижения равновесия в системе  $Bi_2S_3$  - раствор складывается из нескольких последовательно-параллельных реакций, а концентрации металлов в растворе имеют сложную зависимость от времени опыта.

На рис. I представлены результаты опытов по воздействию на висмутин децимолярного раствора хлорной меди. Из графиков видно, что уже в односуточных опытах образуется виттихенит  $Cu_3Bi_3S_7$ . Эту сульфосоли мы рассматриваем как промежуточную фазу, которая выпадает в условиях большого избытка меди и со временем переходит в другие сульфосоли. Так, в сильно кислых растворах (исходный  $pH = 1,07$ ) появляется сульфосоли состава  $Cu_3Bi_3S_7$  (рис. I, а), содержащая две трети меди в двухвалентной форме (2). Уже через четверо суток она преобладает над остальными фазами, но в более длительных опытах в свою очередь сменяется двумя другими сульфосолями (фазы I и 3), состав которых пока определить не удалось. Одна из них (фаза I) была получена ранее (5), тогда как фаза 3 синтезирована впервые и, судя по рентгенограмме, не имеет аналогов среди природных и синтетических соединений меди и висмута. Ещё одним промежуточным продуктом, в небольших количествах наблюдающимся только в краткосрочных опытах с сильно кислыми растворами, является ковеллин  $CuS$ .

Результаты экспериментов со слабокислыми исходными растворами ( $pH = 4,13$ , становится близким к единице после опытов) показаны на рис. I, б. Виттихенит как промежуточная фаза уже через четверо суток начинает преобразовываться в фазы I и 3 и совсем вытесняется ими в шестнадцатисуточном опыте, тем не менее исходная твердая фаза - висмутин фиксируется во всех случаях.

Введение в шихту опытов с такими растворами элементарной серы для покрытия её дефицита по сравнению с количеством меди привело к следующим результатам (рис. I, в): 1) уже через одни сутки не наблюдалось исходного висмутина; 2) через двое суток исчез виттихенит; 3) основными продуктами односуточного опыта стали фазы I и  $Cu_3Bi_3S_7$ ; 4) фаза I исчезла через четверо суток, так что практически единственным продуктом длительных опытов в этом случае является сульфосоли состава  $Cu_3Bi_3S_7$ . Правда,

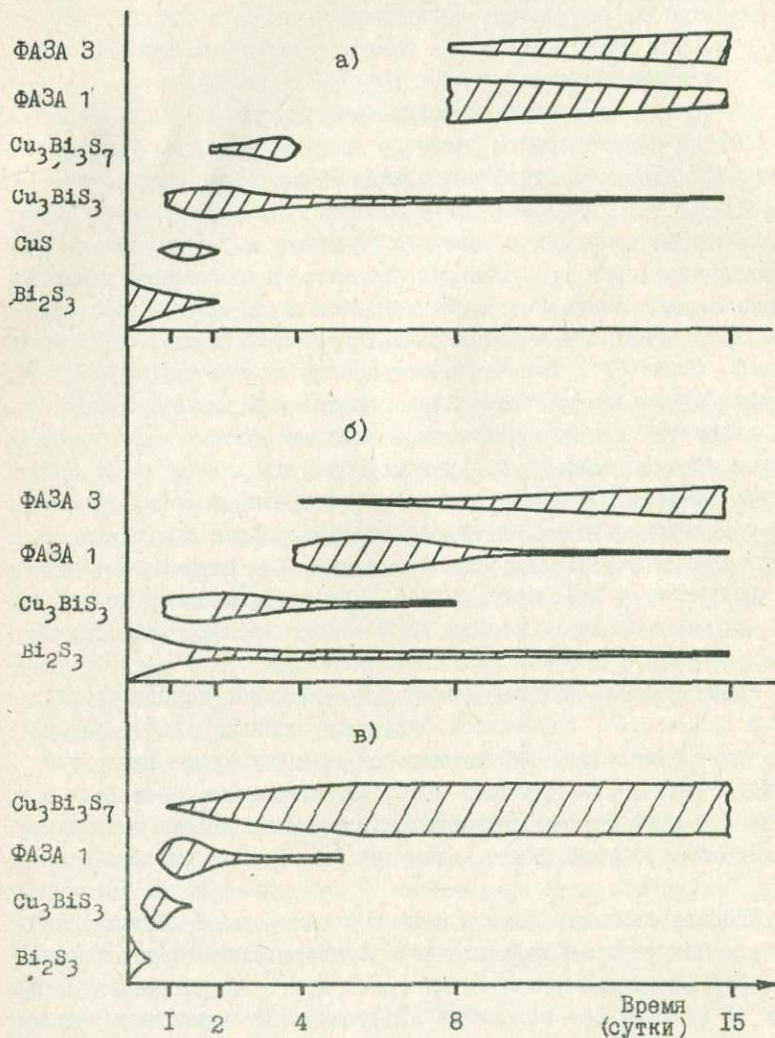
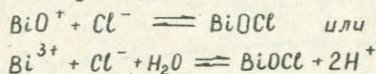


Рис. I Выход твердых фаз в зависимости от времени опыта.  
 а) при  $pH_{исх.} = 1,07$ ; б) при  $pH_{исх.} = 4,13$ ; в) при  $pH_{исх.} = 4,13$   
 с добавлением элементарной серы.

в спутанноволокнистом агрегате этой фазы иногда фиксируются зерна, являющиеся, судя по рентгенограмме, смесью дигенита  $Cu_4S$  и халькозина  $Cu_2S$ . Возможно эти сульфиды образуются во время охлаждения автоклавов.

Ещё одной твердой фазой, которая присутствует во всех рассмотренных здесь опытах, является бисмоклит  $BiOCl$ . Наибольшие его количества зафиксированы в растворах с исходным  $pH = 1,07$ , наименьшие — в опытах с добавлением элементарной серы. Его образование, по-видимому, стимулируется дефицитом серы по сравнению с суммой меди и висмута, так как в растворах  $NaCl$  и  $NH_4Cl$  бисмоклит наблюдается весьма редко (5). Характер выделения (тонкие чешуйки, слабо перемешанные с остальными твердыми фазами) и результаты расчетов по растворимости бисмоклита при комнатной температуре позволяют считать его закалочной фазой. Действительно, полагая, что он выпадает в результате реакций:



и используя термодинамические константы, имеющиеся в (6), легко установить, что в децимолярном хлоридном растворе в равновесии с бисмоклитом может присутствовать только  $10^{-6,35} M BiO^+$  или  $10^{-8,55} M Bi^{3+}$ .

Предполагаемое присутствие закалочной фазы (бисмоклита) снижает возможности для использования результатов анализов растворов на висмут. На рис. 2,а и особенно на рис. 2,б хорошо видно, что повышение  $pH$  раствора приводит к уменьшению концентрации в нем висмута. Такая зависимость с одной стороны объяснима с точки зрения растворимости сульфидов и сульфосолей висмута с выделением сероводорода, а с другой — находится в соответствии со вторым из приведенных выше уравнений осаждения бисмоклита. В целом же содержание висмута близко к  $10^{-4} M$  в экспериментах с исходным  $pH = 4,13$  (рис. 2,б) и существенно повышается (на один — полтора порядка) при исходном  $pH = 1,07$  (рис. 2,а).

Можно также констатировать, что за счет образования медьсодержащих фаз концентрация меди в растворе уже через сутки понижается примерно на два порядка (рис. 2). Кислотность ко-

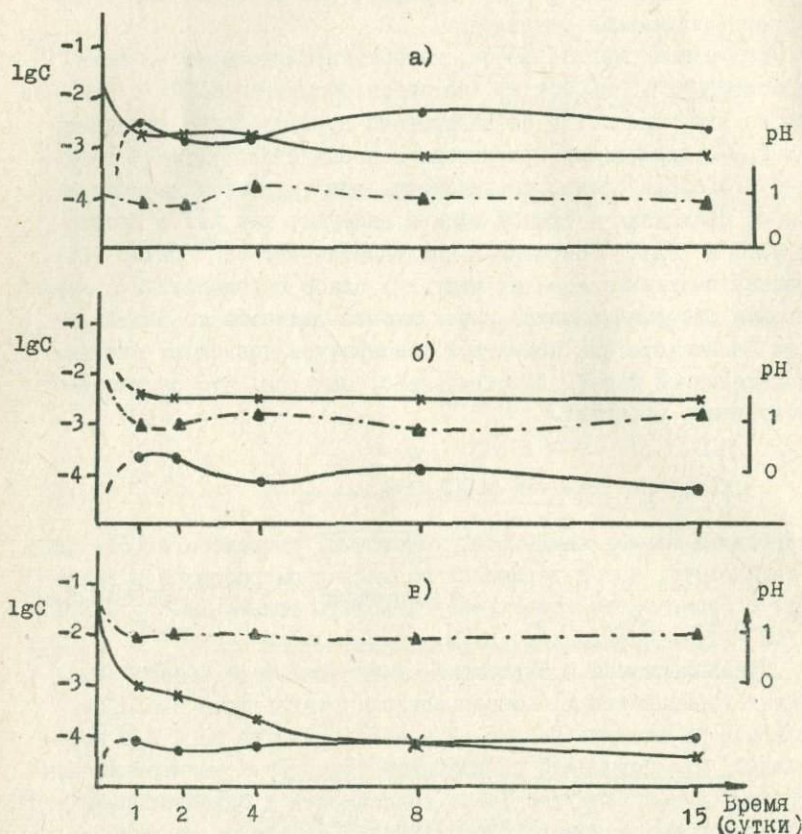


Рис. 2 Зависимость величины pH и концентраций металлов в быстро охлажденном растворе от длительности опыта.

а) при  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 1,07$ ; б) при  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 4,13$ ; в) при  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 4,13$  с добавлением элементарной серы.

● - концентрация  $\text{V}$ ; x - концентрация  $\text{Cu}$ ; ▲ - pH после опыта.

нечного раствора с нею практически не коррелирует. Вместе с тем, в растворах с исходным  $pH = 4,13$  меди остаётся на полпорядка больше, чем в опытах с исходным  $pH = 1,07$ . Введение элементарной серы вызывает более полное высаждение меди из раствора в длительных опытах (до  $10^{-4,5}M$ ).

В заключение следует отметить, что участие в реакциях образования сульфосолей раствора  $CuCl_2$  приводит к преобладанию в продуктах опытов фаз, не встречающихся в природе, и, очевидно, содержащих, подобно сульфосоли  $Cu_3Bi_3S_7$ , двухвалентную медь.

Авторы благодарят В.И.Богданову за ценные советы и помощь при выполнении химических анализов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф.Барабанов. "Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья". Изд. Лен. Ун-та, стр.137-138, 1965.  
2. N.F. Steinar, *Norsk. geol. tidsskr.*, 52. № 3, 257-271, 1972.  
3. Г.Р.Колонин, А.Б.Птицын. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971. 4. З.Марченко. Фотометрическое определение элементов. "Мир", М., 1971. 5. А.Б.Птицын, А.А.Годовиков. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1969 - 1970)", Новосибирск, 1971. 6. Г.Б.Наумов и др. "Справочник термодинамических констант", Атомиздат, 1971.

## О ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВИСМУТОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ МЕДИ ИЗ ПРОСТЫХ СУЛЬФИДОВ В РАСТВОРЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Физико-химическая обстановка гидротермального образования висмутовых сульфосолей меди в природе изучена крайне недостаточно. Поэтому представлялось целесообразным дополнить предыдущие работы по гидротермальному синтезу висмутовых сульфосолей меди, проведенному путем перекристаллизации смеси простых сульфидов в растворе хлористого аммония (I-3), исследованиями образования сульфосолей из растворов, по составу приближающихся к природным. В настоящем сообщении описываются результаты экспериментов по синтезу висмутовых сульфосолей меди из висмута и халькозина в одномолярном растворе хлористого натрия.

Методика подготовки, проведения и обработки опытов была аналогична описанной в (4).

В сильно кислых растворах (исходный  $\text{pH} = 1,1$ ) уже через сутки фиксируется значительное количество виттихенита  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ , образовавшегося за счет полностью исчезнувшего халькозина (рис. I, а). Через восемь суток основной фазой является купробисмутит  $\text{CuBiS}_2$ . Особенностью этих опытов было то, что при закалке из раствора в виде хлопьев выпадал виттихенит. Содержание висмута в растворе после двухсуточного опыта оказалось необычно высоким ( $10^{-3}\text{M}$ ), но уже через четверо суток оно опустилось до  $10^{-5,5}\text{M}$  (рис. 2, а). Вероятно, высокая концентрация висмута в самом начале опыта и способствует столь быстрой переработке халькозина в виттихенит. Концентрация меди в растворах составляет приблизительно  $10^{-5}\text{M}$ .

Эксперименты с растворами при исходных  $\text{pH} = 6,0$  и  $8,7$  (которые после опыта понижаются до значений  $2,5-3$ ) показали, что сульфосоли образуются в этих условиях очень медленно (рис. I, б). Новообразованными фазами являются только дигенит и относительно небольшое количество виттихенита. Даже через 16 суток основными фазами остаются исходные простые сульфиды висмута и меди. Концентрация висмута во всех растворах неза-

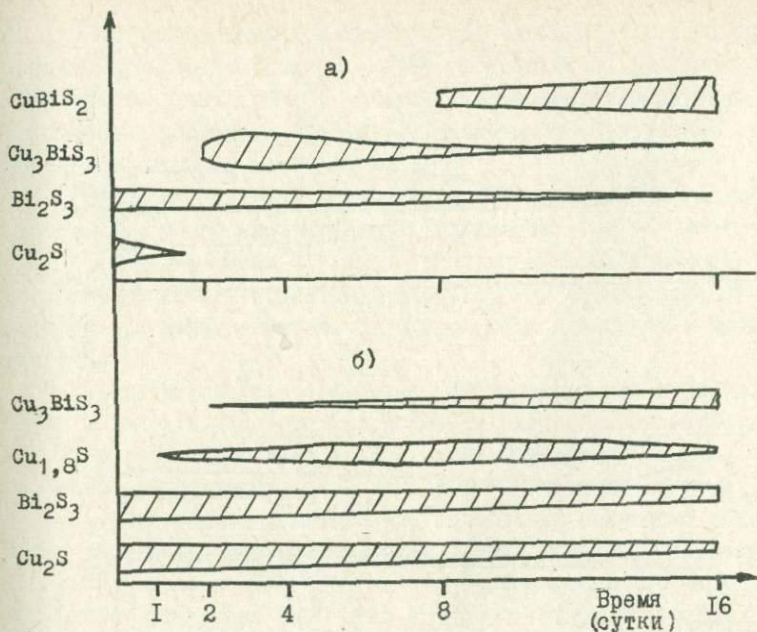


Рис.1 Выход твердых фаз в зависимости от времени опыта.  
 а) при  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 1,1$ ; б) при  $\text{pH}_{\text{исх.}} = 6,0$  и  $8,7$ .

висимо от длительности опыта находится на уровне  $10^{-5}\text{M}$ , а концентрация меди колеблется в пределах  $10^{-4}\text{M}$  (для  $\text{pH} = 8,7$ ) -  $10^{-3,5}\text{M}$  (для  $\text{pH} = 6,0$ ) (рис. 2, б).

Были проведены также эксперименты по взаимодействию  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$  через раствор  $\text{NaCl}$ , в которых навески висмутитина и халькозина, чтобы исключить возможность их непосредственного контакта, помещались в отдельные открытые кварцевые пробирки и реакции шли только за счет диффузии продуктов растворения сульфидов через раствор. Эти опыты (длительностью один месяц) проводились в общих запаянных кварцевых ампулах, нагреваемых по методу плавающих вкладышей в стальных автоклавах. Для сравнения были поставлены такие же эксперименты с сантиметлярным раствором  $\text{CuCl}_2$ .

Оказалось, что в этих условиях образование сульфосолей

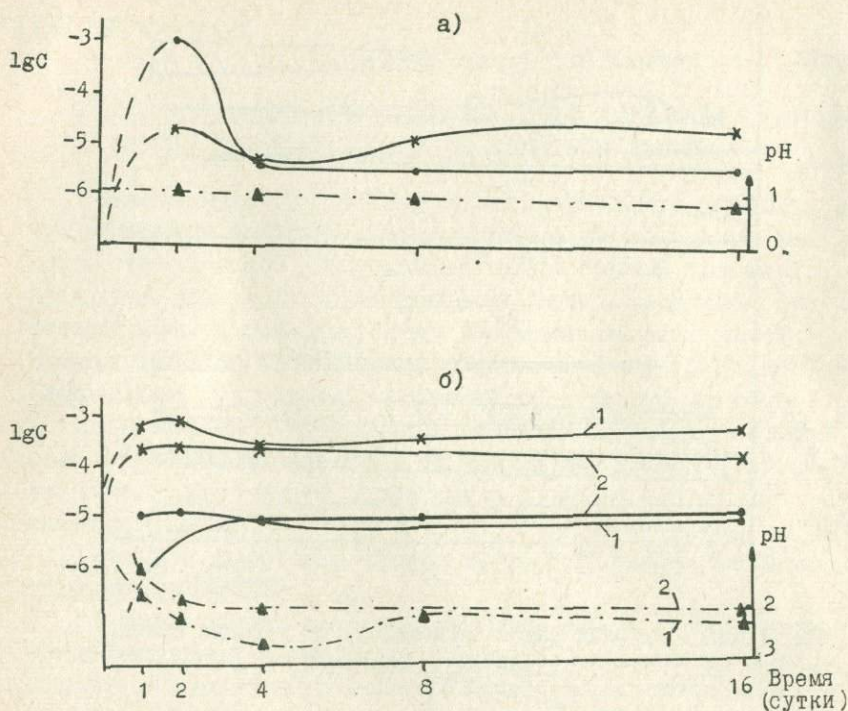


Рис.2 Зависимость величины pH и концентраций металлов в быстро охлажденном растворе от длительности опыта.  
 а) при  $pH_{исх.} = 1,1$ ; б) при  $pH_{исх.} = 6,0$  (кривые 1) и  $8,7$  (кривые 2)  
 $\bullet$  - концентрация  $Bi$  -  $\times$  - концентрация  $Cu$   $\blacktriangle$  - pH после опыта

происходит только за счет реакции раствора с твердыми фазами, а зародышеобразование в самом растворе места практически не имеет. В одномолярном растворе хлористого натрия сульфосоли образуются и по висмутину (догначкаит -  $CuBi_3S_5$ ) и по халькозину ( $Cu_2Bi_3S_7$ ), но только в сильно кислых растворах ( $pH=1,25$ ). При исходных  $pH = 2,76, 5,87$  и  $8,7$  единственной новообразованной фазой был бисмоклит, который выпадал по всему объему раствора, вероятно, при закалке автоклавов.

В кислых сантимольярных растворах  $CuCl_2$  ( $pH = 1-1,5$ ) образование сульфосолей (виттихенита) происходит по халькозину, а в близнеитральных ( $pH \approx 5$ ) - виттихенит замещает висмутин. В слабокислых растворах ( $pH \approx 2,5-3$ ) признаков образования сульфосолей обнаружено не было.

Сравнивая приведенные данные с результатами предыдущей работы (4), можно констатировать следующее:

1. Реакции между сульфидом висмута и хлоридным медь-содержащим раствором происходят быстрее, чем образование сульфосолей при взаимодействии сульфидов меди и висмута с раствором  $NaCl$ .

2. Интенсивность образования сульфосолей как в растворе  $NaCl$ , так и в растворе хлорной меди значительно возрастает в сильно кислых условиях по сравнению с умеренно кислыми и особенно нейтральными.

3. Образование сульфосолей, не имеющих природных аналогов, в растворе, содержащем двухвалентную медь, и отсутствие их в случае раствора  $NaCl$  дает основание полагать, что в природных гидротермах медь находится в одновалентном состоянии.

В целом же резкое замедление сульфосолеобразования в близких к нейтральным растворах, каковыми и должны быть природные гидротермы (5) делает вполне вероятным предположение, что одной из причин многофазового состава сульфосольных парагенезисов вообще и медно-висмутовых в частности и сложных взаимоотношений минералов в них (6) является недостигнутое равновесие.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, А.Б.Птицын. В сб. "Эксперим.исслед.по минералогии (1968-1969)", Новосибирск, 1969. 2. А.А.Годовиков, Ж.Н.Федорова, В.С.Павлюченко, А.Б.Птицын. В сб. "Эксперим.исслед. по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971. 3. А.Б.Птицын, А.А.Годовиков. Там же. 4. А.Б.Птицын, Г.Р.Колонин, Р.П.Битейкина. Настоящий сборник. 5. Х.Л.Барнс, Г.К.Чаманский. В сб. "Геохимия гидротермальных рудных месторождений", М., "Мир", 1970. 6. Н.П.Ильин, Л.Н.Соболева, Л.Е.Лосева. Геохимия, № 11 (1972).

О КРИСТАЛЛОХИМИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ Ув ПОДГРУППЫ ТИПА  $A_2B_3$ 

За последнее десятилетие халькогениды Ув подгруппы были исследованы в широком интервале температур и давлений. Получен ряд новых полиморфных модификаций:  $\gamma, \delta, \epsilon As_2S_3$  (1,2,3),  $\beta, \gamma, As_2Se_3$  (4,5,6),  $\beta As_2Te_3$  (7),  $\beta Sb_2S_3$  (8) II, III, IV, IVa  $Bi_2Se_3$  (9,10), II, III, IV и метастабильная фаза с пространственной группой  $R\bar{3}m Bi_2Te_3$  (II,12). Таким образом, количество известных модификаций увеличилось от 10 до 24. К сожалению, определены структуры лишь некоторых фаз высокого давления, что связано с отсутствием их монокристаллов или невозможностью сохранения при атмосферных условиях. Тем не менее, имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать предварительные заключения о кристаллическом строении полученных модификаций и выяснить некоторые общие черты кристаллохимии халькогенидов Ув подгруппы.

Халькогениды мышьяка.  $As_2S_3$  со структурой аурипигмента при температуре около  $270^\circ C$  претерпевает обратимый  $\alpha$ - $\beta$  переход. Нами определено поле устойчивости  $\beta$ -модификации на P-T диаграмме (13) и методом высокотемпературной рентгенографии показано, что дебаеграмма  $\beta As_2S_3$  лишь незначительно отличается от исходного аурипигмента (расщепление некоторых рефлексов, незначительное относительное смещение дифракционных максимумов) (14). Таким образом, структура  $\beta As_2S_3$  отличается от структуры  $\alpha As_2S_3$  лишь небольшим изменением межатомных расстояний и некоторым искажением, но общее слоистое кристаллическое строение с координационным числом КЧ=3 для As и КЧ = 2 для S, характерное для аурипигмента безусловно сохраняется.  $\epsilon$  - модификация высокого давления  $As_2S_3$  (3), первоначально названная в (1)  $\beta$  модификацией, по нашим измерениям имеет плотность, в пределах ошибки ( $\pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>) не отличающуюся от плотности аурипигмента. Исходя из этого можно полагать, что КЧ атомов мышьяка в структуре  $\epsilon As_2S_3$  сохраняется равным 3. Кристаллические структуры  $\beta, \epsilon$  и  $\delta$  модификаций  $As_2S_3$ , судя по дебаеграммам, низкосимметричны (моноклинная или триклинная сингония) и не имеют структурных аналогов среди других халькогенидов Ув группы.

Для полученной при давлениях выше 16 кбар модификации

$As_2Se_3(\beta)$  была определена пространственная группа  $C_{2h}^3 - C2/m$  (как у  $\alpha As_2Te_3$  (15)) и параметры элементарной ячейки:  $a = 13,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,73 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,31 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95 \pm 2^\circ$  (4). При полиморфном  $\alpha$ - $\beta$  переходе  $As_2Se_3$  половина атомов As переходит в шестерную (октаэдрическую) координацию, а вторая половина сохраняет обычное для мышьяка КЧ = 3 (атом As находится в вершине треугольной пирамиды). Атомы селена также, как и атомы Te в  $As_2Te_3$ , находятся в трех неэквивалентных положениях. Увеличение КЧ сопровождается существенным увеличением плотности при  $\alpha$ - $\beta$  переходе (на 8,1%) при давлениях 35-40 кбар. Плотность синтезированной при давлениях 35-40 кбар и температурах выше  $700^\circ\text{C}$   $\delta$  модификации  $As_2Se_3$  (5) составляет  $4,91 \pm 0,02 \text{ г/м}^3$ , что на 2,5% превышает значение для исходной  $\alpha$  формы ( $4,79 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ ), но на 5,7% ниже плотности  $\beta As_2Se_3$  ( $5,21 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ ). Можно ожидать, что КЧ атомов мышьяка в структуре близко к 3.

Теллурид мышьяка также претерпевает полиморфное превращение (7).  $\beta$ -модификация по плотности практически не отличается от исходного  $\alpha As_2Te_3$ . Дебаеграммы обеих фаз, несмотря на различия, все же сохраняют общее сходство. Все это позволяет считать, что координационные положения ионов при  $\alpha$ - $\beta$  переходе  $As_2Te_3$  не претерпевают существенных изменений.

Халькогениды сурьмы. При высоких давлениях и температурах получена новая полиморфная модификация сульфида висмута -  $\beta$  с плотностью, в пределах погрешности пикнометрического измерения не отличающейся от исходной  $\alpha Sb_2S_3$  со структурой антимонита (8). Дифракционная картина  $\beta Sb_2S_3$  выглядит значительно более простой, чем у  $\alpha$  фазы, что свидетельствует о повышении симметрии при  $\alpha$ - $\beta$  переходе.

Селенид сурьмы  $Sb_2Se_3$  изоструктурен антимониту. При давлениях до 40 кбар он не имеет полиморфных превращений (II).

Теллурид сурьмы  $Sb_2Te_3$  при давлении около 60 кбар и температуре  $800-1000^\circ\text{C}$  претерпевает полиморфный переход в  $\beta$  фазу. На дебаеграмме  $\beta Sb_2Te_3$  наблюдается сравнительно небольшое число рефлексов. Также как и для  $\beta Sb_2S_3$ ,  $\beta$  модификация  $Sb_2Te_3$  не имеет изоструктурных аналогов среди других халькогенидов Ув подгруппы типа  $A_2B_3$ .

Халькогениды висмута. Сульфид висмута  $Bi_2S_3$  (висмутин)

сохраняет структуру вплоть до давления 100 кбар (7).

Синтезированная при давлении выше 65 кбар ромбическая модификация  $Bi_2Se_3$  изоструктурна висмутину и антимониту (9). В (17) определены точные координаты атомов в структуре. В области сравнительно небольших давлений (до 15–20 кбар) в (9) обнаружены скачки электропроводности, которые трактуется авторами как обратимый переход в ранее неизвестную полиморфную модификацию  $Bi_2Se_3$  II. Рентгеновские данные для этой фазы пока не получены. (Фаза  $Bi_2Se_3$  II, открытая ранее (9) и уже вошедшая с таким обозначением в другие работы (18, 19 и др.) в (10) авторами была переименована в  $Bi_2Se_3$  III).

При давлениях выше 70 кбар синтезирована фаза высокого давления, имеющая новый для халькогенидов Ув подгруппы тип структуры анти  $Zn_3P_2$  (пространственная группа  $P4_2/nmc$ ) элементарная ячейка – тетрагональная с параметрами:  $a = 9,23 \pm 0,02$ ,  $c = 12,7 \pm 0,03$  Å. Плотность  $Bi_2Se_3$  IV при атмосферном давлении равна 8,04 г/см<sup>3</sup>, т.е. на 3,4% превышает плотность  $Bi_2Se_3$  I (9). В той же работе обнаружено, что тетрагональная фаза высокого давления при отжиге при атмосферном давлении превращается в исходную ромбическую через промежуточную кубическую фазу  $Bi_2Se_3$  IVa с параметром ячейки  $12,96 \pm 0,02$  Å, плотность которой ( $8,00 \pm 0,15$  г/см<sup>3</sup>) лишь немного ниже, чем у  $Bi_2Se_3$  IVa.

Полиморфизм  $Bi_2Te_3$  при давлениях до 90 кбар был изучен в (12) методом измерения электропроводности. Были определены поля устойчивости трех новых модификаций  $Bi_2Te_3$  II, III и IV, ни одну из которых не удалось сохранить при атмосферном давлении. Структуры фаз высокого давления не известны, т.к. рентгеновских данных для них не получено. Авторы считают, что полученная ими ранее (13) модификация  $Bi_2Te_3$  с пространственной группой  $R\bar{3}m$  не имеет поля стабильности на P–T диаграмме и образуется из  $Bi_2Te_3$  IV при снятии давления.

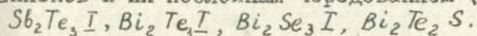
Классификация кристаллических структур  $A_2B_3^V$ . На основе рассмотренных экспериментальных данных можно предложить следующую классификацию структур полиморфных модификаций халькогенидов Ув подгруппы исходя из координационных положений атомов.

I. Структуры с тройной координацией катионов (катион яв-

ляется вершиной треугольной пирамиды, в основании которой находятся атомы элементов VI группы) и двойной координацией анионов:  $\alpha As_2S_3$ ,  $\beta As_2S_3$ ,  $\epsilon As_2S_3$ ,  $\alpha As_2Se_3$ ,  $\gamma As_2Se_3$  (?).

2. Структуры с двумя координационными положениями катионов, в одном из которых они находятся в вершинах треугольной пирамиды, а в другом - в шестерной (октаэдрической) координации:  $\beta As_2Se_3$ ,  $\alpha As_2Te_3$ ,  $\beta As_2Te_3$  (?).

3. Структуры с октаэдрической координацией катионов и анионов и их послынным чередованием (тип тетрадимита):



4. Структуры с двумя сложными координационными положениями для катионов с общей координацией 7. В одном из положений катион непосредственно связан только с тремя анионами донорно-акцепторной связью, 4 атома халькогена находятся на большем расстоянии. В другом положении ковалентная связь имеет место с пятью соседними, два химически несвязанных аниона удалены  $\alpha Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $Bi_2Se_3 III$ .

5. Структуры типа анти- $Zn_3P_2$  с координационным числом 6 для катионов и 4 для анионов:  $Bi_2Se_3 IV$ ,  $Bi_2Se_3 IVa$ .

Структурные данные для фаз  $\delta As_2S_3$ ,  $\delta Sb_2S_3$ ,  $Bi_2Se_3 II$ ,  $\beta Sb_2S_3$ ,  $Bi_2Te_3 II$ , III и IV отсутствуют, и их положение в данной классификации не определено.

#### Особенности кристаллохимии халькогенидов Vb подгруппы.

I. Для рассматриваемой группы соединений характерно большое разнообразие кристаллических структур, многие из которых не имеют аналогов среди других соединений или встречаются крайне редко (структурные типы аурипигмента, висмутина, тетрадимита,  $\alpha As_2Te_3$ ). Показательно, что из I4 полиморфных модификаций этих веществ, полученных под давлением только три оказались изоструктурными ранее известным.

2. В кристаллических структурах халькогенидов Vb подгруппы атомы связаны прочной ковалентной (донорно-акцепторной) связью обычно с небольшим числом ближайших соседей (3,5 и реже 6 для катионов и 2-3 и реже выше для анионов). Самые низкие координационные числа характерны для халькогенидов мышьяка, более высокие - для соединений сурьмы и висмута.

3. Чрезвычайно характерной чертой строения большинства фаз является сочетание ковалентной или ковалентно-металли -

ческой (для соединений более тяжелых элементов) связи внутри слоев (лент) и слабой остаточной связи между этими слоями (лентами), что обуславливает наличие совершенной спайности в одном или двух направлениях. Эта особенность, хорошо известная для структурных типов аурипигмента, антимонита и тетрадимита, проявлена и в фазах, синтезированных под давлением:  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $As_2S_3$ ,  $\beta As_2S_3$ ,  $\beta As_2Te_3$  и др.

4. Морфотропный переход в ряду халькогенидов мышьяка при уменьшении отношения радиуса катиона и аниона происходит с увеличением КЧ половины атомов As. Морфотропия в рядах халькогенидов сурьмы и висмута сопровождается понижением общего КЧ и повышением числа ближайших соседей. Таким образом, в отличие от соединений с существенно ионным характером связи в изученной группе веществ размерные соотношения катионов не определяют координационных положений атомов в структурах.

5. За исключением соединений наиболее тяжелых элементов, кристаллические структуры модификаций, устойчивых как при низких, так и при высоких давлениях, имеют низкую симметрию (обычно не выше ромбической). Учитывая также приведенные выше данные о малом числе ближайших соседей в структурах можно сделать заключение о сохранении существенно ковалентного характера химической связи при давлениях вплоть до 100 кбар.

6. Модификации, синтезированные при высоких давлениях, имеют более высокую отражательную способность и металлический блеск, менее прозрачны (2-7). Прямые измерения электропроводности при высоких давлениях и температурах для  $Bi_2Te_3$

(2I) показывают уменьшение ширины запрещенной зоны как в полях устойчивости модификации, так и при полиморфных переходах, происходящих при увеличении давления. Все это несомненно указывает на общее усиление металлической составляющей химической связи под давлением, которое для соединений наиболее тяжелых элементов приводит к изменению типа проводимости от полупроводникового к металлическому.

7. В рассматриваемой группе соединений весьма сложной является связь между полиморфизмом под давлением и морфотропией в рядах соединений. Модификации, устойчивые при высоких давлениях, могут быть изоструктурны соединению элемента, стоящего как ниже ( $\beta As_2Se_3$ ), так и выше ( $Bi_2Se_3$ , III) в таблице Менделеева

(23). В ряде случаев фазы, устойчивые при высоких параметрах вообще не имеют структурных аналогов ( $\delta$ ,  $\epsilon$   $As_2S_3$ ,  $\gamma$   $As_2Se_3$ ,  $\beta$   $As_2Te_3$ ,  $\beta$   $Sb_2S_3$  и др.)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н.В. Тимофеева и др. ДАН СССР, 190, № 4, 902 (1970). 2. Н.В. Тимофеева и др. В сб. "Современные проблемы физической химии", т. 6, Изд. МГУ, м., 1972. 3. В.А. Киркинский, А.П. Ряпосов, В.Н. Королюк. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", стр. 24, Новосибирск, 1973. 4. В.А. Киркинский, В.Г. Якушев. ДАН СССР, 182 5, 1083 (1968). 5. В.А. Киркинский, А.П. Ряпосов, В.Г. Якушев. ФТТ 10, № 8, 2382 (1969). 6. В.А. Киркинский, В.Г. Якушев. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1968-1969)", Новосибирск (1969). 7. В.Г. Якушев, В.А. Киркинский. ДАН СССР, 186, № 4, 822 (1969). 8. В.А. Киркинский, А.П. Ряпосов. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1970-1971)", Новосибирск. 1972. 9. Л.Ф. Верещагин, Е.С. Ицкевич, Э.Я. Атабаева, С.В. Попова. ФТТ, 6, № 7, 223 (1964). 10. Э.Я. Атабаева, Н.А. Бенделиани, С.В. Попова. ФТТ, 15, № 12, 3508 (1973). 11. Э.Я. Атабаева, Е.С. Ицкевич, С.А. Маликов, С.В. Попова, Л.Ф. Верещагин. ФТТ, 10, № 1, 62 (1968). 12. Л.Ф. Верещагин, Э.Я. Атабаева, Н.А. Бенделиани. ФТТ, 13, 2452 (1971). 13. В.А. Киркинский, А.П. Ряпосов, В.Г. Якушев. Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 3, № 10 (1967). 14. В.А. Киркинский. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1968-1969)", Новосибирск, 1969. 14. В.А. Киркинский. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1968-1969)", Новосибирск, 1969. 15. *J.L. Carron. Acta Cryst.* 16, № 5, 338 (1963). 16. В.А. Киркинский, В.Г. Якушев, А.П. Ряпосов. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 4, 613 (1968). 17. Э.Я. Атабаева, С.А. Машков, С.В. Попова. Кристаллография, 18, № 1, 173 (1973). 18. В.Г. Якушев, В.А. Киркинский, Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 10, № 7, 119 (1974). 19. В.Г. Якушев, В.А. Киркинский. Изв. АН СССР, сер. Неорган. материалы, 10, № 7, 1195 (1974). 20. Е.С. Ицкевич, Э.Я. Атабаева, С.В. Попова. ФТТ, 6, № 6, 1765, 1964. 21. Е.С. Ицкевич, С.В. Попова, Э.Я. Атабаева. ДАН СССР, 153, № 2, 306 (1963). 22.

УДК (536.42+536.652):(546.19'22+546.19'23+  
546.19'24+546.86'22+546.86'23+546.86'24+  
546.87'22+546.87'23+546.87'24)

В.А.Киркинский  
ОБЪЁМНЫЕ ЭФФЕКТЫ, ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ Ув ПОДГРУППЫ ТИПА  $A_2B_3$

Имеющиеся данные о термических и объёмных эффектах плавления халькогенидов Ув подгруппы являются неполными, а иногда противоречивыми. Так, например, неизвестны изменения объёма при плавлении ( $\Delta V_{пл}$ ) сульфида, селенида и теллурида мышьяка. Для  $Sb_2Se_3$  в (1) найдено, что  $\Delta V_{пл} = 9,8\%$ , а во (2) изменения объёма при плавлении в пределах ошибки эксперимента вообще не обнаружено. Энтальпия плавления  $Sb_2S_3$  определялась трижды, при этом получены значения: 15,0 ккал/моль (3), 18,9 $\pm$ 5,0 ккал/моль (4) и 11,45  $\pm$  0,60 ккал/моль (5). Собранные в литературе данные сведены в таблице I.

Метод расчета. Автором совместно с А.П.Ряпосовым и В.Г. Якушевым экспериментально были построены кривые плавления под давлением всех халькогенидов Ув подгруппы (6-10). Полученные значения  $dT_{пл}/dP$  при  $P = 1$  атм позволяют рассчитать по уравнению Клаузиуса-Клапейрона отсутствующие значения объёмных эффектов, энтропий ( $\Delta S_{пл}$ ) и энтальпий ( $\Delta H_{пл}$ ) плавления для этих соединений. Результаты расчетов приведены в таблице I.

Погрешность рассчитанных значений складывается из неточностей измерения температуры, давления, построения касательной к кривой плавления и ошибки определения величин  $\Delta H_{пл}$  или  $\Delta V_{пл}$ , принятых за исходные. По нашим оценкам ошибка приведенных в таблице значений объёмных и термических эффектов составляет около  $\pm 10\%$  для соединений с большими ( $> 7$  град/кбар) значениями  $dT_{пл}/dP$  и около  $\pm 20\%$ , если начальный наклон плавления меньше 7 град/кбар, а кривизна значительна.

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений. Для халькогенидов мышьяка объёмные эффекты плавления определены впервые. Рассчитанное значение  $\Delta V_{пл} As_2S_3^*$  близко к различию молярных объёмов аурипигмента и стекла при атмосферном давлении и комнатной температуре. В данном случае больший темпера-

Т а б л и ц а I

Объёмные и термические эффекты при плавлении халькогенидов Ув подгруппы

Соединение	Эксперим. значения наклонов кривых плавления ( $dT/dP$ ) при $P=I$ атм		Эксперим. значения энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) плавления			Эксперим. значения абсолютного ( $\Delta V$ ) и относительного ( $\Delta V/V_p$ ) изменений объёма при плавлении			Рассчитанные значения объёмных и термических эффектов при плавлении			
	$dT/dP$ град кбар	Ссылка	$\Delta H$ ккал моль	$\Delta S$ э.е.	Ссылка	$\Delta V$ см <sup>3</sup> моль	$\Delta V/V_p$ %	Ссылка	$\Delta V$ см <sup>3</sup> моль	$V/V_p$ %	$\Delta H$ ккал моль	$\Delta S$ э.е.
$As_2S_3$	I6	(6)	$6,85 \pm 0,30$	<u>11,65</u>	(5)	$7,7^x$	$10,9^x$	(I6)	7,8	<u>11,1</u>		
$As_2Se_3$	I6	(7)	$9,75 \pm 0,30$	<u>15,20</u>	(5)				$10,2$	<u>12,6</u>		
$As_2Te_3$	II	(7)	$13,35 \pm 0,35$	<u>20,65</u>	(5)				9,5	<u>11,1</u>		
$Sb_2S_3$	I6	(8)	$18,9 \pm 5,0$ $11,45 \pm 0,60$ 15,0	<u>22,0</u> 13,95	(4) (5) (3)	<u>11,3</u>	13,1	(I)			13,8	16,9
$Sb_2Se_3$	I5	(8)	$12,97 \pm 0,26$	<u>14,7</u>	(II)	9,6 0 3,5	9,8 0 3,2	(I) (2) (I)	9,2	10,57		
$Sb_2Te_3$	5	(9)	$23,6 \pm 1,0$	<u>26,4</u>	(4)		5,7	(2)	5,5	5,5		
$Bi_2S_3$	7	(9)	$18,97 \pm 0,38$	<u>18,5</u>	(II)				5,4	7,1		
$Bi_2Se_3$	4, I	(IO)	$18,3^{xx}$	<u>18,7^{xx}</u>	(12, 13)	<u>4,0</u>	4,1 3,6	(II) (2)			18,1	23,3
$Bi_2Te_3$	2, 2	(9)	$28,35 \pm 0,15$ 28,8 29,0	<u>33,0</u>	(4) (14) (15)	3,25 3,66	3,2 3,3 4,3	(I7) (2) (18)	3,0	2,8		

Примечания: I)<sup>x</sup> Приведены разности удельных объёмов кристаллов и стекла.<sup>xx</sup> Значение, рассчитанное по формуле Кубашевского-Эванса (I3).

2) Подчеркнутые значения приняты за исходные при расчетах.

турный коэффициент расширения стекла по сравнению с кристаллической фазой почти компенсируется увеличением объёма при переходе аурипигмента в высокотемпературную полиморфную модификацию при  $t \approx 270^\circ\text{C}$ . ( $\Delta V_{\alpha-\beta}$  перехода по нашим оценкам составляет 1,6%).

Расчитанное значение  $\Delta V_{Sb_2Se_3} = 9,2 \text{ см}^3/\text{моль}$  в пределах ошибок совпадает с прямым измерением Глазова и др. ( $9,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ ) (1) и показывает ошибочность данных, полученных во (2), где скачка плотности при плавлении не было обнаружено. Последний результат, по-видимому, обусловлен плохим качеством исходного образца, плотность которого определена равной  $5,11 \text{ г/см}^3$ , что сильно отличается от принятого в справочниках значения  $5,8 \text{ г/см}^3$  (19).

Для теллуридов сурьмы и висмута, для которых измерены как энтальпия, так и объёмные эффекты плавления, расчитанные по начальным наклонам кривых плавления  $\Delta V_{пл}$  близки к результатам непосредственных экспериментальных измерений. Следует учесть, что ошибки расчетного и экспериментального определения скачка объёма при плавлении для этих соединений – наибольшие среди всех халькогенидов Ув подгруппы из-за малых величин  $\Delta V_{пл}$  и  $dT_{пл}/d\rho$ .

Энтальпии и энтропии плавления расчитаны нами для сульфида сурьмы и селенида висмута. Полученное значение  $\Delta H_{пл} Sb_2Se_3$  близко к среднему из трех сильно различающихся между собой экспериментальных значений (3–5). Непосредственных калориметрических измерений энтальпии плавления  $Bi_2Se_3$  проведено не было, но интересно отметить хорошее совпадение нашего термодинамического расчета с расчетом по формуле Кубашевского-Эванса (12, 13).

Характер изменения объёмных и термических эффектов плавления в изученной группе соединений. В настоящее время получены значения объёмных эффектов, энтальпий и энтропий плавления для всех халькогенидов Ув подгруппы, что позволяет выявить общий характер их изменения.

Как видно из таблицы 2, для халькогенидов сурьмы и висмута характерно уменьшение объёмных эффектов плавления при анионном замещении на более тяжелый элемент, а в ряду халькогенидов мышьяка  $\Delta V_{пл}$  остаётся приблизительно постоянным. Снижение  $\Delta V_{пл}$

Таблица 2

Объёмные эффекты плавления соединений  $A_2^V B_3^V$  (%)

A \ B	S	Se	Te
As	11,1	12,6	11,1
Sb	13,1	10,6	5,5
Bi	7,1	4,1	2,8

Энтропии плавления соединений  $A_2^V B_3^V$  (кал/моль·град)

A \ B	S	Se	Te
As	11,65	15,2	20,65
Sb	16,9	14,7	23,6
Bi	18,5	23,3	33,0

Энтальпии плавления соединений  $A_2^V B_3^V$  (ккал/моль)

A \ B	S	Se	Te
As	6,85	9,75	13,35
Sb	13,8	12,97	26,6
Bi	18,97	18,1	28,35

наблюдается также при переходе к соединениям с более тяжелым катионом (с одним исключением). Минимальные значения скачков объёма при плавлении имеют соединения наиболее тяжелых элементов, имеющие слоистый тетрадимитовый тип кристаллической структуры:  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Bi_2Te_3$ .

Энтропии и энтальпии плавления в противоположность объёмным эффектам в общем увеличиваются при анионном и катионном замещениях на более тяжелый элемент, и наибольшие значения  $\Delta S_{пл}$  и  $H_{пл}$  наблюдаются у теллуридов и селенидов висмута и сурьмы со структурой типа тетрадимита.

Отмеченные закономерности изменения объёмных и термических эффектов могут быть объяснены следующим образом.

При переходе к соединениям более тяжелых элементов уменьшается разница электроотрицательностей катионов и анионов, сужается запрещенная зона, возрастает электропроводность в твер-

дом и жидком состоянии - все это свидетельствует об усилении металлической составляющей химической связи. Металлы, как известно, характеризуются более "мягким" потенциалом отталкивания, т.е. низким значением показателя степени, характеризующим зависимость отталкивания от расстояния между атомами. Как показывают результаты численного решения на ЭВМ многочастичных задач методом Монте-Карло (20), значения относительного скачка объема при плавлении растут, а приращения энтропии слабо изменяются в увеличением  $n$  в системах частиц, взаимодействующих по закону  $\Phi(r) = \xi \left(\frac{r}{r_0}\right)^n$  (где  $\xi$  и  $r_0$  - постоянные с размерностью энергии и длины,  $r$  - расстояние между частицами). Указанные расчеты являются модельными для одноатомных веществ, структура которых в твердом состоянии близка к плотнейшей.

Изменения энтропии и объема при плавлении соединений зависят также от конкретных кристаллических структур и эффектов разупорядочения катионов и анионов в расплаве. Рассмотрим как должны изменяться  $\Delta V_{пл}$  и  $\Delta S_{пл}$  в халькогенидах Uв подгруппы под действием этих факторов. Особенностью кристаллической структуры соединений тяжелых элементов является соседство слоёв, сложенных одноименными атомами. Так как между этими слоями взаимодействие очень слабое, плотность заполнения пространства в данной структуре сравнительно невысокая. Ввиду того, что строение расплавов соединений одного ряда таблицы Менделеева меняется постепенно, о чем свидетельствуют, например, не посредственные рентгеноструктурные исследования стекол халькогенидов мышьяка (21,22), увеличение объема при плавлении соединений с тетрадимитовым типом кристаллической решетки будет ниже, чем для их более легких аналогов.

При переходе к соединениям тяжелых элементов энтропии плавления изменяются не только за счет структурных факторов, но и за счет увеличения вероятности разупорядочения катионов и анионов в расплаве, поскольку различие электроотрицательностей между ними снижается. Косвенным подтверждением этого может служить правильная оценка энтропий плавления  $Bi_2Se_3$ , основанная на допущении такого разупорядочения в расплаве (12, 13).

Таким образом, ход изменения объёмных эффектов и энтро -

пий плавления в халькогенидах Ув подгруппы связан с изменением характера химической связи, морфотропными переходами и явлениями разупорядочения катионов и анионов при плавлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Глазов, Н.Н.Глаголева, С.Б.Евгеньев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 5, 1181 (1969).
2. М.П.Букалович, А.А.Александров, В.С.Охотин. В сб. "Теплофизич. свойства твердых веществ" М., "Наука" (1971).
3. J. Thomson. *Thermochemistry*, London, 1908.
4. Термические константы веществ. Вып. 3. Изд. АН СССР, М., 1968.
5. М.В. Mayers, E.J. Felty. *J. Electrochem. Soc.*, 117, 819 (1970).
6. В.А. Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Г.Якушев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 3, 10, (1967).
7. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев. В сб. "Эксперим. исслед. минералообразования", М., "Наука", 1971.
8. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев, А.П.Ряпосов. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 4, № 4 (1968).
9. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев. ЖФХ, 48, 27 (1974).
10. В.Г.Якушев, В.А.Киркинский. Изв. АН СССР, Неорг. матер. 10, 1195 (1974).
11. A.C. Hatz, K.E. Kardos. *J. Phys. Chem.*, 70, 3557 (1960).
12. В.Н.Вигдорович, В.А.Евсеев, А.Н.Крестовников. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 6, 1913 (1970).
13. O. Kubashewski, E.L. Ewans. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press, London (1958).
14. B.W. Howlett, S. Misra, M.B. Bever. *Trans. Met. Soc. A.J.M.E.* 230, 1367 (1964).
15. G. Balling. *J. Chem. Phys.* 33, 305 (1960).
16. А.П.Чернов, С.А.Дембовский. ЖФХ, 44, № 9, 1970.
17. В.М.Глазов, С.П.Чижевская, П.П.Глаголева. Жидкие полупроводники. "Наука", М., 1967.
18. D.L. Ball. *J. Chem. Engineering Data*, 8, № 1 (1963).
19. Д.М.Чижиков, В.П.Счастливиный. Селен и селениды. М., "Наука", 1964.
20. W. G. Hoover, S. G. Gray, K. W. Johnson. *J. Chem. Phys.* 47, 4873 (1967).
21. А.А.Вайполин, Е.А.Порай-Кошиц. ФТТ, 2, 1656 (1960).
22. J. Chang, D. V. Dove, *J. Non-Cryst. Solids*. 16, 72 (1974).

УДК 549.07+661.183.6+124

Д.В.Калинин

О ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ И НАПРАВЛЕНИЯХ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЯ

Экспериментальное изучение кинетики гидротермальных реакций силикатообразования в закрытых системах выявило разнообразие их механизмов и различные зависимости от температуры, давления, дисперсности исходных веществ и наличия или отсутствия в системе зародышей конечных фаз. Эти зависимости означают, что гидротермальных реакции могут лимитироваться разными элементарными стадиями процесса и наблюдаемая кинетика может быть описана различными физическими моделями. Для целей общей классификации гидротермальных процессов и геологического анализа рассмотрение физических моделей не являлось обязательным и можно было ограничиться общим описанием кинетики в рамках формальных уравнений первого порядка для одноступенчатых и последовательных реакций. Изучение элементарных стадий процессов требует иного подхода, как к предварительной обработке экспериментальных результатов, так и их анализу на базе конкретных физических моделей. В данной статье представляется целесообразным кратко обсудить возможные направления анализа, опираясь на имеющийся экспериментальный материал, и пути совершенствования методики исследования.

Лимитирующие стадии гидротермальных реакций и их физические модели. Любая гидротермальная реакция складывается из следующих основных элементарных стадий: 1) растворения исходных твердых фаз; 2) перемещения компонентов в гидротермальном растворе; 3) реакции компонентов в растворе или на поверхности твердых фаз; 4) зародышеобразования новых твердых фаз; 5) роста кристаллов твердых фаз. В закрытой изотермической системе скорость любой из этих стадий может оказаться намного меньше скорости остальных стадии и лимитировать процесс, определяя его квазистационарный характер.

Прежде всего отметим, что осуществление гидротермальных

реакций в смесях диспергированных твердых фаз исключает диффузионное перемещение компонентов, как лимитирующий фактор. Это обстоятельство рассмотрено Файфом (1). По сравнению с сухими системами наличие воды ускоряет протекание реакций в  $10^8 - 10^{10}$  раз. Известно, что в сухих силикатных системах реакции лимитируются диффузией компонентов и коэффициент диффузии равен  $10^{-14} - 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/сек при температурах порядка 1000°C. Коэффициенты диффузии в водных растворах даже при нормальных условиях имеют на десять порядков меньшую величину.

#### А. Растворение исходных веществ, как лимитирующий фактор.

Изучение кинетики реакции  $3\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  показало, что её скорость зависит от дисперсности и, следовательно, величины поверхности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и не зависит от размеров зерен  $\text{CaCO}_3$  (2). Вместе с тем было показано, что давление пара в пределах 50-2500 атм не оказывает влияния на кинетику процесса (3), скорость которого сильно увеличивается с повышением температуры (4). Эти факты дают основание считать, что лимитирующим фактором в данном случае является скорость растворения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пленках адсорбированной жидкости, возрастающая с температурой. Физическая сущность процесса описывается известным уравнением:

$$K_1 = \frac{S}{V} \left( \frac{f}{f_1 + f} \right) u \quad [1]$$

где  $S$  - поверхность твердой фазы,  $V$  - объём раствора, участвующего в реакции,  $f_1$  и  $f$  - соответственно число молекул растворителя реагирующих с поверхностью твердой фазы и десорбирующихся без реакции с ней,  $u$  - скорость движения частиц в приповерхностном слое. Для более общего случая Доливо-Добровольским (5) предложено дифференциальное уравнение кинетики растворения. Не вдаваясь в его детальный анализ, отметим, что при избытке растворителя и изометричной форме растворяемого материала это уравнение сводится к виду:

$$Kt = [1 - (1-x)^{\frac{1}{3}}] \quad [2]$$

$x$  - выход продукта реакции,  $t$  - время реакции. Это уравнение, известное как уравнение "сжимающейся сферы", основывается на

предложении о локализации реакции на поверхности раздела фаз. Расчеты констант скоростей выполненные по уравнениям [1] и [2] показали принципиальную возможность их использования в обработке экспериментальных результатов (7) по данному типу реакций.

Б. Рост кристаллов, как лимитирующий фактор. В системах с высокими концентрациями галоидных солей реакция образования относительно высокоэнтропийных фаз лимитируется скоростью роста кристаллов этих фаз. Такие условия создаются при синтезе амфиболовых асбестов, где не было установлено какого-либо влияния дисперсности исходных веществ на скорость реакции и длину волокон асбестов (8). Не оказывает воздействия на скорость процесса и введение в систему зародышей амфиболов. То обстоятельство, что при больших пересыщениях в системах с галоидными солями, лимитирующей стадией является рост кристаллов, позволяет объяснить рост волокнистых индивидов за счет неравномерного ускорения роста различных кристаллографических направлений с увеличением пересыщения. Кинетические кривые в данном случае отражая кинетику роста кристаллов позволяют подойти к анализу его механизма и построению физической модели процесса. Формально полученные экспериментальные данные хорошо описываются уравнением первого порядка  $X = X_0(1 - e^{-kt})$ . Однако, более точное описание процесса возможно только на основе построения модели роста волокон и соответствующего ей кинетического уравнения. Электронномикроскопический анализ реальной структуры волокон заставляет отдать предпочтение механизму роста путем присоединения крупных комплексных группировок, которыми в рассматриваемых системах являются частично полимеризованные гидраты окислов (7). В этом случае рост может лимитироваться или диффузией комплексных группировок у границы фазового раздела, или реакцией их присоединения к растущей грани и дегидратацией, а также встречной диффузией освободившейся при дегидратации воды и возникающим вследствие этого диффузионным торможением. В общем случае, когда не ясно, что является определяющим в кинетике роста, уравнение связывающее константу скорости реакции и константу скорости диффузии имеет вид (9):

$$\beta(C - C') = Kf(C') \quad [3]$$

где  $\beta$  – константа скорости диффузии,  $K$  – константа скорости реакции,  $C$  – концентрация диффундирующего вещества по направлению нормали к грани,  $C'$  – концентрация на грани. Это соотношение может служить основой для практических расчетов. В случае, когда  $[f(C') = C']$ , оно имеет вид:

$$C' = \frac{\beta}{\beta + K} \cdot C \quad [4]$$

В. Зародышеобразование, как лимитирующий фактор. Скорость гидротермальных реакций лимитируется зародышеобразованием при образовании низкоэнтропийных фаз (эпидот, лавсонит, кианит, пироп, алмадин и др.) и в непосредственной близости от Р-Т условий равновесия. Трудность возникновения зародышей низкоэнтропийных фаз связана с ориентационным фактором соударения комплексных группировок, который по существу является энтропийным, будучи пропорционален выражению:

$$\rho \sim e^{\frac{KT}{h}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^+}{R}} \quad [5]$$

где  $\Delta S_0^+$  – изменение энтропии при образовании активированного комплекса. В соответствии с принципом аддитивности можно допустить, что  $\Delta S_0^+$  отражает изменение энтропии реакции в целом и для разных реакций  $\Delta S_0^+$  соотносится также, как изменение энтропии в реакциях (6). При образовании силикатов различной сложности в реакции принимают участие обычно две сложные комплексные группировки (7). Скорость образования зародышей при этом может зависеть от их концентраций и реакция протекать по второму порядку. Экспериментально изучена кинетика реакции образования энстатита, как наиболее низкоэнтропийного минерала среди пироксенов. Ее скорость зависит от присутствия в системе зародышей. Полученные кривые не аппроксимируются уравнением первого порядка и удовлетворительно могут быть описаны уравнением второго порядка. Поскольку выход твердой фазы отражает кинетику поверхностного зародышеобразования, анализ экспериментальных данных должен строиться на основе модели роста путем гетерогенного зарождения. Однако в настоящее время для этого, еще мало экспериментальных данных.

Г. Химическая реакция, как лимитирующая стадия. Скорость протекания реакций образования водных силикатов в гидротермальных условиях в пределах полей их устойчивости в координатах выход силиката-температура, проходит через четкий максимум (реакции образования пиррофиллита, талька, брусита и т.д.). Удовлетворительный анализ этой закономерности основывается на подходе к данным реакциям с позиции обратимой реакции гидратации-дегидратации под давлением пара (10). В соответствии с этим наблюдаемая скорость процесса является разницей прямой и обратной реакций и, в случае протекания на уровне активированного комплекса в растворе, будет лимитироваться собственно скоростью химического взаимодействия и описываться кинетическими уравнениями соответствующего порядка для гомогенных реакций. Каких-либо осложнений процесса, требующих построения физической модели при этом может не быть.

Совершенствование методики исследования. Исследование элементарных стадий гидротермальных реакций требует дальнейшего развития экспериментальной методики и приемов обработки полученных данных. Основой применяемого нами метода является ампульный вариант с проведением реакции в изотермических условиях. Реакция начинается при быстром разогреве сосуда до температуры реакции. Минимальное время разогрева составляет 3-5 минут, что может приводить к ошибкам в оценке глубины протекания реакции в пределах до  $\pm 5$  мол.%. Уменьшение времени разогрева возможно только с применением индукционных нагревателей, но трудности регулировки температуры и громоздкость аппаратного оформления исключают применение этого метода разогрева в настоящее время. В результате серии кинетических экспериментов определяется экспериментальная зависимость  $X = X(t)$ .

Главный недостаток методики связан с оценкой в опытах интегральных величин и с тем, что при дифференцировании экспериментальных кинетических данных относительные ошибки возрастают. Снижается чувствительность метода. Некоторое улучшение чувствительности возможно путем получения возможно большего числа экспериментальных данных и их обработки с помощью ЭВМ по программам основанным на конкретных моделях описанных выше. При изучении кинетики реакций гидратации, возможно применение

открытых систем. Проведение реакции в токе водяного пара постоянного давления в стационарных условиях позволит исключить ряд недостатков методики.

Одним из путей изучения элементарных стадий реакций является путь перевода реакции из одной области протекания в другую. Например, в системах из окислов без галоидных солей реакции образования амфиболов лимитируются скоростями растворения исходных веществ и кристаллы амфиболов растут в условиях незначительных пересыщений. Те же реакции в системах с большими концентрациями галоидных солей протекают в условиях больших пересыщений и лимитируются скоростями роста кристаллов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. У.Файф, Ф.Гернер, Дж.Ферхуген. "Метаморфические реакции и метаморфические фации". ИЛ (1962). 2. Д.В.Калинин, Ю.В.Шурупов. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1970-1971)", Новосибирск (1972). 3. Д.В.Калинин, Ю.В.Шурупов. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971. 4. Ю.В.Шурупов, Д.В.Калинин, настоящий сборник. 5. В.В.Доливо-Добровольский. Записки Ленинград. горн. ин-та, 12, 3 (1963). 6. С.Бенсон. Термохимическая кинетика. Изд. "Мир", М., 1971. 7. Д.В.Калинин. "Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования", "Наука", Новосибирск, 1973. 8. Д.В.Калинин, Г.Г.Лохова, Н.Д.Денискина. Изв. Сибирского отделения АН СССР, сер хим., № 12, 5, 85-92 (1971). 9. А.Я.Розовский. "Кинетика топохимических реакций". Изд. "Химия", М., 1974. 10. В. Martin and W.S. Fyfe. *Chem. Geol.*, 6, 185-202, (1970).

Ю.В.Щурупов, Д.В.Калинин

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ АНДРАДИТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ранее нами изучалась зависимость скорости реакции образования тремолита от температуры (1). Эта зависимость характеризуется наличием максимума на изохронных кинетических кривых, который интерпретировался с позиций обратимости реакций гидратации-дегидратации в гидротермальной обстановке. Аналогичный ход имели кинетические кривые для реакции синтеза других водных силикатов (2,3). Представляет интерес исследование температурной зависимости скорости реакции образования безводных фаз. В качестве объекта выбрана реакция синтеза андрадита, уже изучавшаяся нами ранее с кинетических позиций (4,5).

Методика экспериментов в основных чертах аналогична использованной ранее (1,4) и заключается в автоклавировании шихты из смеси тонкодиспергированных  $Fe_2O_3$ ;  $CaCO_3$ ;  $SiO_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении андрадита в 5% растворах  $NaCl$ . Время вывода автоклавов в режим опыта составляло 3,5 минуты. Оценка выхода андрадита производилась с помощью количественного рентгеноструктурного анализа, методом эталонных смесей. В работе использовался дифрактометр ДРОН-1,5. Использование многократных перенабивок кювет и непосредственной съёмки эталона перед съёмкой образца уменьшало относительную ошибку до 2-3%. Итоговая ошибка в оценке выхода фаз не превышала  $\pm 5\%$  (6).

Результаты экспериментов и их обсуждение. По результатам проведенных опытов построены четыре полные кинетические кривые для температур 450, 500, 550 и 650°C при давлении 500 атм 5% раствора  $NaCl$  (рис. 1). Подробное описание последовательного механизма протекания этой реакции, определение порядка, констант скоростей и каталитического действия  $NaCl$  проведено в работе (5). Здесь мы остановимся лишь на анализе изменения скорости реакции с температурой. Логарифмы констант скоростей в аррениусовских координатах ( $\log K + 1/T^{\circ}K$ ) лежат на одной прямой

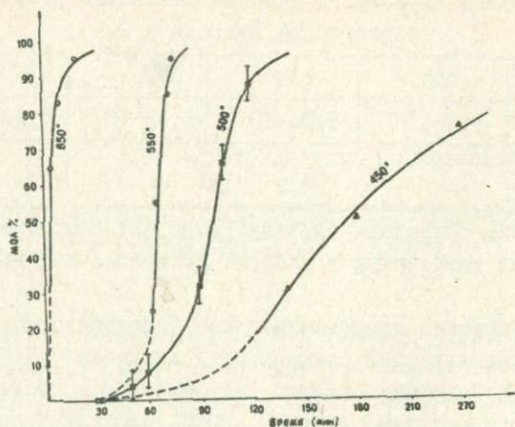


Рис. 1. Кинетические кривые реакции образования андрадита в системе  $3\text{CaCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2$  при давлении 500 атм 5% раствора  $\text{NaCl}$ . На кривой при  $500^\circ\text{C}$  показана максимальная ошибка эксперимента  $\pm 5$  мол.%.

для интервала  $450-550^\circ\text{C}$  и значительно отклоняется от линейной зависимости при температуре  $650^\circ\text{C}$  вследствие незначительного роста скорости в интервале  $550-650^\circ\text{C}$ . В этом температурном интервале происходит резкий сдвиг кинетической кривой и исчезновение индукционного периода. Индукционный период реакции в данном случае может определяться первой ступенью последовательной реакции, в которой образуются водные силикаты кальция с волластонитом и индукционным периодом зародышеобразования андрадита. При  $650^\circ\text{C}$  в продуктах реакции обнаруживается волластонит и последовательный характер механизма реакции в целом сохраняется. Но при этой температуре скорость протекания первой ступени резко возрастает и образования промежуточных водных силикатов кальция по-видимому не происходит. Сокращается ли индукционный период зародышеобразования андрадита при  $650^\circ\text{C}$ , по полученным данным установить нельзя.

Таблица I

Константы скорости и энергия активации реакции  
образования андрадита

T°C	450	500	550	650
K(сек <sup>-1</sup> )	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$4,33 \cdot 10^{-3}$
E акт. (ккал/моль)	36,5			

В таблице приведены значения констант скоростей реакции для изученных температур и энергия активации для интервала 450–550°C.

Особый интерес представляет то обстоятельство, что скорость протекания второй ступени реакции, является близкой для 550 и 650°C и "аррениусовская" зависимость скорости реакции от температуры справедлива лишь до 550°C. Поскольку андрадит устойчив до области расплава, можно было ожидать роста скорости и выше 550°C. Наблюдаемое явление вероятнее всего связано с изменением характера лимитирующей стадии процесса. До 550°C реакция синтеза андрадита лимитируется скоростью растворения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5). Выше этой температуры скорости растворения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут возрасти настолько, что лимитирующим процессом начиная с 550°C может являться рост кристаллов или собственно химическая реакция. Для решения этого вопроса необходима постановка дополнительных экспериментов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д.В.Калинин, Ю.В.Шурупов. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1970–1971)", Новосибирск, 1971. 2. Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова. В сб. "Эксперим.исслед. по минералогии (1972–1973)", Новосибирск, 1974. 3. В. Marlin, W.S. Fyfe. *Chem. Geol.* № 6, 185 (1970). 4. Д.В.Калинин, Ю.В.Шурупов. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1968–1969)", Новосибирск, 1971. 5. Д.В. Калинин, Ю.В.Шурупов. В сб. "Эксперим.исслед.по минералогии (1970–1971)", Новосибирск, 1972. 6. Д.В.Калинин. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. Изд. "Наука", Новосибирск, 1973.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕРИЛЛА С НЕКОТОРЫМИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ  
РАСТВОРАМИ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Большинство исследований по поведению берилла в различных гидротермальных средах проведены в стальных автоклавах в условиях температурного градиента (1-3). Дифференциация вещества под влиянием температурного градиента, появление в растворе железа из стенок автоклава приводит к усложнению картины взаимодействия берилла с раствором. Поэтому нами были проведены эксперименты в золотых ампулах по изучению взаимодействия берилла с хлоридами, фторидами, карбонатами и нитратами в изотермических условиях при 500 и 600°C и давлении 1200 атм. В ампулы объемом 4-2 мл с толщиной стенок 0,2 мм помещался блок берилла весом 0,3 г. (Волынское месторождение), навеска соли и вода. Коэффициент заполнения при 600°C ампул - 0,36, автоклава - 0,44 и при 500°C - 0,5 и 0,58 соответственно. Продолжительность экспериментов - 10 суток.

В качестве растворителей брались хлориды натрия, калия, кальция и алюминия; фторид алюминия; криолит, карбонат и гидроксид натрия, нитраты натрия и алюминия. Данные по концентрациям исходных растворов и составам вновь образованных фаз берилла сведены в таблицу. Диагностика фаз проводилась рентгенографически - методом Дебая-Шерера и в иммерсии.

Проведенные эксперименты показали, что в хлоридных растворах натрия, калия и кальция доминирует процесс образования полевого шпата путем замещения бериллия в берилле соответствующим катионом растворителя. Параллельно идет образование фенакита и хризоберилла. В растворе нитрата натрия также образуется полевой шпат - альбит, но бериллий высаживается в виде бромеллита ( $\text{BeO}$ ), что говорит о его малой подвижности в чисто нитратном растворе при умеренно кислых значениях pH. В карбо -

Таблица

Результаты взаимодействия берилла с гидротермальными растворами.

№ п/п	Растворитель	Концентрация в г-м/л	Т°С	pH p-ра после опыта	Состав образовавшихся фаз
1	NaCl	0,4	500	4,38	альбит, фенакит, хризоберилл
2	NaCl	1,7	600	2,85	альбит, фенакит, хризоберилл
3	NaCl	0,3	600	2,6	альбит, фенакит, хризоберилл
4	KCl	0,4	500	4,15	хризоберилл, адуляр, фенакит
5	KCl	1,6	600	2,2	хризоберилл, адуляр, фенакит
6	KCl	0,3	600	3,95	хризоберилл, адуляр, фенакит
7	CaCl <sub>2</sub>	1,6	500	3,4	фенакит, анортит
8	CaCl <sub>2</sub>	0,4	500	3,2	фенакит, анортит
9	CaCl <sub>2</sub>	1,2	600	2,15	фенакит, анортит
10	CaCl <sub>2</sub>	0,25	600	2,5	фенакит, анортит
11	AlCl <sub>3</sub>	1,7	500	0,75	корунд, хризоберилл
12	AlCl <sub>3</sub>	0,3	500	0,6	корунд, хризоберилл
13	AlCl <sub>3</sub>	2,6	600	1,75	корунд, хризоберилл
14	AlF <sub>3</sub>	0,3	500	1,85	топаз, бертрандит
15	AlF <sub>3</sub>	2,5	600	2,35	топаз, бертрандит
16	AlF <sub>3</sub>	0,5	600	2,05	топаз, бертрандит
17	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0,5	500	5,95	альбит, криолит, фенакит, хиолит
18	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0,1	500	5,95	альбит, криолит, фенакит, хиолит
19	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0,4	600	5,85	альбит, криолит, фенакит, хиолит, хризоберилл
20	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0,1	600	3,75	- " -
21	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0	500	8,05	чкаловит, натродэвин
22	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,15	500	7,0	чкаловит, натродэвин
23	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0	600	7,7	чкаловит, натродэвин
24	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2	600	6,45	чкаловит, натродэвин
25	NaHCO <sub>3</sub>	3,0	500	8,3	чкаловит, натродэвин
26	NaHCO <sub>3</sub>	0,5	500	6,9	чкаловит, натродэвин
27	NaHCO <sub>3</sub>	2,2	600	9,3	чкаловит, натродэвин
28	NaHCO <sub>3</sub>	1,5	500	3,25	альбит, бромеллит
29	NaNO <sub>3</sub>	0,2	500	3,95	альбит, бромеллит
30	NaNO <sub>3</sub>	2,5	600	3,75	альбит, бромеллит
31	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,7	500	1,7	корунд, хризоберилл
32	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,3	500	0,65	корунд, хризоберилл
33	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,3	600	1,85	корунд, хризоберилл

натно- и гидрокарбонатно-натриевых растворах ведущим является процесс образования щелочных силикатов - чкаловита -  $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$  и натродэвина  $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эти данные подтверждают предположение (4) об образовании чкаловита при взаимодействии берилла с 0,5 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В присутствии хлорида и нитрата алюминия берилл растворяется незначительно.  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  легко гидролизуются в условиях эксперимента с образованием корунда и небольшого количества хризоберилла. Иная картина наблюдается при введении  $\text{AlF}_3$ . Присутствие фтора приводило к интенсивному разложению берилла с образованием топаза и бертрандита. В то же время, когда  $\text{Al}$  и  $\text{F}$  находятся в растворе в связанной форме (опыты с  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) образование топаза не происходило, а отмечалось появление фенакита и альбита, т.е. примерно аналогично взаимодействию берилла с  $\text{NaCl}$ .

Сравнение полученных результатов с аналогичными опытами в автоклавах из стали IX18Н9Т при температурном перепаде, проведенными в нашей лаборатории показывает, что наиболее существенные различия наблюдаются в хлоридных растворах. Присутствие хлоридов обуславливает активное образование железосодержащих фаз: герценита, фаялита и др., что в значительной мере влияет на активность алюминия и кремния в растворе.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Беус, Ю.П.Диков. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования (на основе гидротермального эксперимента), "Недра", М., 1967. 2. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев. В сб. "IX Всес.совещ. по эксперим. и технич. минералогии (тезисы докладов)", Иркутск, "Наука", 1973. 3. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев. В сб. "Эксперим.исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 1974. 4. Ф.В.Сыромятников, А.П.Макарова, И.И.Куприянова. Зап.Всес минерал.о-ва, вып. 2, 222-225, (1971).

## ПОВЕДЕНИЕ БЕРИЛЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ NaOH

Данные о поведении берилла в щелочных растворах разноречивы. С одной стороны имеются сообщения о разложении берилла в присутствии небольших концентраций NaOH и  $Na_2CO_3$  (1,2,3), а с другой стороны, в щелочных растворах был осуществлен синтез (6) и перекристаллизация (7) берилла.

Для выяснения причины этих разногласий была проведена серия экспериментов по изучению поведения берилла и смеси  $Be(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $SiO_2$  стехиометричного состава берилла, в растворах NaOH различной концентрации. Опыты проводились в автоклавах из нержавеющей стали IX18H10T, объемом 170 см<sup>3</sup> по методике описанной ранее (3). Температура нижней части автоклава поддерживалась 600 и 650°C, перепад температуры по внешней стенке автоклава составлял 40–60°C. В качестве исходных компонентов использовался светло-зеленый берилл из Изумрудных копей Урала (9), кварц из пегматитов волны (10) и химические реактивы  $Be(OH)_2$  и  $Al(OH)_3$  марки "Ч". Продолжительность экспериментов изменялась от 10 до 360 часов. Полученные фазы изучались иммерсионным и рентгенографическим методами. Оптические характеристики и данные  $d/n$  синтезированных фаз соответствовали приведенным в справочной литературе (5,8). Количественная оценка вновь образовавшихся фаз производилась под бинокулярным микроскопом МБС-1 и в иммерсионных препаратах. Условия протекания опытов и состав вновь образовавшихся фаз приведены в таблице I.

Первая группа опытов (№ 1–3) показывает как меняется фазовый состав и относительное количество образовавшихся продуктов в зависимости от времени при взаимодействии равного мольного отношения берилла и гидроксида натрия. В течение двух суток взаимодействия происходит интенсивное разложение берилла с образованием щелочных бериллосиликатов: чкаловита ( $Na_2BeSi_2O_6$ ), эвдидимита ( $NaBeSi_2O_7(OH)$ ), щелочного алумосиликата – нефели-

Таблица I  
Условия и результаты экспериментов

№№ ПП	Кол-во NaOH в г.	Косфи- циент запол- нения	Время (час)	Темпе- ратура (°C)	Состав и относительное количество вновь образо- вавшихся фаз*
а) шихта - кристаллический берилл (35 г.)					
I	3.0	0.5	48	600	Не+Чк+Эвд+Бр
2	3.0	0.5	240	600	Не+Алб+Бр+Хр+Фе
3	3.0	0.5	360	600	Алб+Хр+Фе+Бер+Бр
4	0.3	0.5	240	600	Алб+Фе+Бр+Хр
б) шихта - стехиометричная бериллу смесь (23,3 г.)					
5	3.0	0.5	10	600	Хр+Чк+Не+Эвд
6	3.0	0.5	48	600	Не+Чк+Эвд+Бр+Хр
7	3.0	0.5	240	600	Алб+Не+Фе+Хр+Бр
8	3.6	0.5	240	600	Не+Чк+Эвд+Бр+Хр
9	1.56	0.5	240	600	Алб+Хр+Кв+Фе
10	1.0	0.5	240	600	Хр+Алб+Фе+Бер+Кв
11	0.5	0.5	240	600	Бер+Хр+Фе+Алб+Кв
12	0.1	0.5	240	600	Бер+Хр+Фе+Кв+Алб
13	3.0	0.2	240	600	верх Алб+Фе+Бр      низ Не+Чк+Эвд
14	3.0	0.2	240	600	верх Алб+Фе+Бр      низ Ст+Чк+Эвд+Фе
15	3.0	0.2	240	650	верх Алб+Фе+Бр      низ Ст+Чк+Эвд+Фе

Условные обозначения:

Не - нефелин	Эвд - эвдидимит	Алб - альбит
Чк - чкаловит	Бр - бромеллит	Хр - хризоберилл
Фе - фенакит	Бер - берилл	Кв - кварц
Ст - стекло		

\* Фазы расположены в порядке убывания их относительного количества

на ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) и небольшого количества бромеллита ( $\text{BeO}$ ). При продолжительности опыта 10 суток (опыт № 2) щелочные бериллосиликаты отсутствуют. Вместо них фиксируется фенакит ( $\text{Be}_2\text{SiO}_5$ ), альбит и хризоберилл ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ). В итоге 15-суточной обработки берилла (опыт № 3) образовались крупные (до 2 мм) кристаллы альбита, фенакита, мелкокристаллический хризоберилл и единичные кристаллики бесцветного берилла. Интенсивное образование щелочных бериллосиликатов и нефелина в первые несколько суток приводит к понижению концентрации натрия в растворе, понижению pH и в условиях дальнейшего взаимодействия с бериллом исчезают сначала щелочные бериллосиликаты, а затем и нефелин. Появление единичных кристаллов берилла приурочено к моменту разложения нефелина, когда в растворе повышается концентрация алюминия. По-видимому в это же время происходит образование незначительного количества хризоберилла, который в виде мелкокристаллической массы оседает на гранях кристаллов фенакита и осколках берилловой шихты.

Последовательность образования фаз в зависимости от времени была проверена также при взаимодействии  $\text{NaOH}$  со смесью стехиометричного состава берилла: 5,0 г.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  + 4,3 г.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  + 14,0 г.  $\text{SiO}_2$  (опыты № 5-7). В первые 10 часов синтеза образовались щелочные бериллосиликаты, нефелин и большое количество хризоберилла (опыт № 5). Количество нефелина со временем увеличилось, а хризоберилла стало значительно меньше (опыт № 6). Затем исчезли щелочные бериллосиликаты и вместо них появился фенакит в присутствии альбита, нефелина, бромеллита и хризоберилла (опыт № 7). Полученные данные подтвердили, что в процессе взаимодействия смеси стехиометричного состава берилла с растворами содержащими  $\text{NaOH}$  концентрация натрия постепенно падает, влияя на состав и количество синтезирующихся фаз.

Зависимость образующихся ассоциаций от концентрации щелочного катиона в растворе была подтверждена и изучена в серии опытов, аналогичной предыдущей, но с разным количеством гидроксида натрия (опыты № 7-12). Они показали, что с увеличением начального количества  $\text{NaOH}$  в растворе от 0,002 до 0,1 моль состав конечных продуктов закономерно меняется, последовательно образуя две характерных ассоциации:

I. Берилл - хризоберилл - фенакит - альбит - кварц.

2. Нефелин - хризоберилл - чкаловит - эвдидимит - бромеллит.

Эти данные в общем согласуются с результатами опытов № 5-6, но, как видно из опытов № 1-4, при разложении берилла во всех случаях происходит образование бромеллита, который присутствует в ассоциации с альбитом, фенакитом и бериллом. Присутствие бромеллита в этих опытах указывает на низкую концентрацию  $Al$  и  $Si$  в растворе при взаимодействии берилла с  $NaOH$ . В случае же использования смеси гидроокисей и кварца бериллий и алюминий успевают связаться в устойчивые структуры хризоберилла и фенакита.

Для изучения растворимости  $NaOH$  в паровой фазе была проведена серия опытов № 13-15. Они показали, что уменьшение коэффициента заполнения до 0,2 приводит к зональному разделению фаз в объеме автоклава. На дне автоклава образовалась "щелочная" ассоциация с нефелином, щелочными бериллосиликатами, а в корзиночке подвешенной сверху берилл медленно разлагается с образованием альбита, фенакита и небольшого количества бромеллита. При увеличении температуры до  $650^{\circ}C$  (опыты № 14-15) на дне автоклава произошло образование расплава, который при охлаждении превратился в стекло. Спектральный и химический анализы показали, что главными компонентами стекла являются  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Полученные данные свидетельствуют об ограниченной растворимости  $NaOH$  в паровой фазе и указывают на то, что кроме времени, начального количества  $NaOH$  в растворе, коэффициент заполнения может также влиять на концентрацию натрия в верхней зоне автоклава.

Таким образом, перекристаллизацию берилла на затравку в растворах  $NaOH$  осуществить не удалось вследствие инконгруэнтного разложения берилла с образованием альбита, фенакита, хризоберилла  $BeO$  даже при очень низкой концентрации  $NaOH$  (опыт № 4). Возможность образования единичных кристаллов берилла при взаимодействии берилловой шихты со щелочными растворами (7) подтверждается. Однако их рост происходит в результате разложения нефелина и щелочных бериллосиликатов в условиях понижения концентрации натрия, а не при прямой перекристаллизации берилловой шихты. Аналогичный процесс синтеза берилла из смеси гидроокислов и кварца легко происходит в условиях достаточно

низкой концентрации натрия (опыты № 10-12) и это подтверждает данные (6). В зависимости от активности натрия в изученной системе были получены две характерных ассоциации: а) берилла с альбитом, кварцем, фенакитом и б) нефелина со щелочными бериллосиликатами и бромеллитом. Это согласуется с данными по природным ассоциациям бериллиевых минералов (4).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Беус, Ю.П.Диков. Геохимия бериллия в природных процессах минералообразования. М., 1967. 2. Е.Н.Емельянова, С.В.Грум-Гржимайло, О.Н.Бокша, Г.М.Варина. Кристаллография, 10, 59 (1965). 3. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1970-1971)", Новосибирск, 1972. 4. А.А. Беус. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., 1960. 5. А.Н.Винчелл, Г.Винчелл. Оптическая минералогия. М., 1953. 6. H. Saito, H. Kubota, J. Kunimoto. *J. Chem. Soc. Japan. Industr., Chem. Soc.* 61, № 5 (1958). 7. J. Bayer, *D. Rukl. Sb. vŠCHT, Praha, G* 13 (1971). 8. *X-Ray data powder file ASTM*, 1969. 9. К.А.Власов, Е.И.Кутукова. Изумрудные копи. М., 1960. 10. Е.К.Лазаренко, В.И.Павлишин, В.Т.Латыш, Ю.Г.Сорокин. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волны. Львов, 1973.

ПОВЕДЕНИЕ СОЛЕЙ ОККЛЮДИРОВАННЫХ В (Al, Si)-O  
КАРКАСЕ ЛОМОНТИТА

Способность молекул солей частично или полностью замещать в каркасах цеолитов "гостевые" молекулы (обычно молекулы  $H_2O$ ) хорошо известна (1,2). Молекулы соли при этом занимают определенные структурные позиции (1-3), как это имеет место в аналогичных каркасах фельдшпатоидов.

Проникновение молекул соли в цеолит возможно в том случае, если их размеры соизмеримы с диаметром входных каналов в каркасе, что является обязательным условием для ионного обмена цеолита с соевым расплавом (3). При обработке такого цеолита-фельдшпатоида водой окклюдированные в нем молекулы соли могут быть снова замещены молекулами  $H_2O$ . Удаление молекул соли из каналов цеолита (отмывание водой) представляет обычную операцию при приготовлении катионзамещенных форм цеолитов, в связи с чем особенности поведения солей в микропористых кристаллических каркасах привлекают внимание.

В нашем сообщении приведены данные о некоторых свойствах и поведении молекул нитратов, роданидов и карбонатов, окклюдированных в каркасах катионзамещенных форм ломонтита.

Методика исследования. Катионзамещенные формы ломонтита получены в расплавах роданидов и нитратов в открытых или помещенных в автоклав кварцевых ампулах (4). Замещение молекул солей, окклюдированных в ломонтитах, молекулами  $H_2O$  проводилось обработкой образцов водой на водяной бане, фильтрационной колонке и автоклавированием при  $140-240^\circ C$  и  $\sim 600$  атм в течение 48 часов. Присутствие окклюдированных солей в образцах устанавливалось по соответствующим эффектам на термографических кривых (дериватограф ОД-102) и инфракрасных спектрах поглощения ( $UR-20$ ).

Результаты и обсуждение. Нами установлено, что в литиевой, натриевой и серебряной катионзамещенных формах ломонтита, полученных в расплавах соответствующих нитратов после промывания на водяной бане и фильтрационной колонке, присутствуют

окклюдированные молекулы соли. В калиевой, рубидиевой, цезиевой и таллиевой катионзамещенных формах после аналогичного промывания окклюдированные нитраты не обнаружены.

Для вымывания молекул нитратов из литиевой, натриевой и серебряной катионзамещенных форм образцы автоклавировались с водой. При  $140^{\circ}\text{C}$  и  $\sim 600$  атм отмывается литиевый ломонтит. Натриевый ломонтит не отмывается от окклюдированных молекул при многократном автоклавировании при  $140$  и  $200^{\circ}\text{C}$ , но отмывается при  $240^{\circ}\text{C}$ . Серебряный ломонтит не отмывается полностью и при  $240^{\circ}\text{C}$ . При более высокой температуре ломонтит в гидротермальных условиях разлагается (5).

Калиевые ломонтиты, полученные в расплаве  $\text{KCNS}$  в откритых ампулах, легко отмываются на водяной бане и фильтрационной колонке. Однако, калиевые ломонтиты, полученные в расплаве  $\text{KCNS}$  в автоклавах после аналогичной обработки их горячей водой (баня, колонка) полностью не отмываются. На ИК-спектрах последних присутствует полоса  $1440 \text{ см}^{-1}$ , а на термограммах эндотермический эффект (максимум  $770^{\circ}\text{C}$ ) с соответствующей ему потерей веса. После автоклавирования при  $140^{\circ}\text{C}$  и  $\sim 600$  атм полоса  $1450 \text{ см}^{-1}$  и пик  $770^{\circ}\text{C}$  исчезают. Химический анализ показал соответствующее уменьшение содержания щелочей.

Ранее (6,9) было отмечено, что в ИК-спектрах природного  $\alpha$ -леонгардита, в отличие от природного ломонтита, присутствует полоса поглощения при  $1450 \text{ см}^{-1}$  и высокотемпературный эффект с максимумом  $760^{\circ}\text{C}$ . Форма и температура последнего на кривых ДТА и ДТГ отвечает эффекту на термограммах неотмытых К-ломонтитов, полученных в расплаве  $\text{KCNS}$  в автоклаве. Химический анализ  $\alpha$ -леонгардита показывает присутствие в нем  $\text{CO}_2$  и избыточное содержание катионов (7-9), относившееся за счет примеси тесно срастающегося с  $\alpha$ -леонгардитом кальцита (7, 9). Присутствием кальцита объяснялись полоса поглощения  $1450 \text{ см}^{-1}$  (колебания C-O связей) и эндотермический эффект  $760^{\circ}\text{C}$  для  $\alpha$ -леонгардита (термическое разложение  $\text{CaCO}_3$ ), хотя известно (10), что термическая диссоциация кальцита в атмосфере происходит выше  $850^{\circ}\text{C}$ . В образцах  $\alpha$ -леонгардита, автоклавированных при  $140^{\circ}\text{C}$ , полоса поглощения при  $1450 \text{ см}^{-1}$  и термический эффект при  $760^{\circ}\text{C}$  исчезают. Содержание щелочей остаётся тем же,

а количество  $\text{CaO}$  уменьшается на 2,6 вес.%, что соответствует избытку катионов в природном  $\alpha$ -леонгардите.

Анализом газовой фазы (хроматограф  $\text{BC}-2\text{C}$ ), выделившейся при прокаливании до  $800^\circ\text{C}$  не автоклавированного К-ломонтита (полученного в расплаве  $\text{KCNS}$  в автоклаве), обнаружено высокое содержание  $\text{CO}_2$ , хотя кальцит в нем заведомо отсутствовал.

Таким образом, полосы поглощения  $1450\text{ см}^{-1}$  и высокотемпературный эффект на термограммах ( $\alpha$ -леонгардит:  $760^\circ\text{C}$ ; К-ломонтит:  $770^\circ\text{C}$ ) обусловлены присутствием окклюдированных молекул карбонатов ( $\text{CaCO}_3$  в  $\alpha$ -леонгардите и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в К-ломонтите) в каналах ( $\text{Al}, \text{Si}$ )-O каркаса. В К-ломонтитах, полученных в автоклавах, карбонаты образуются в результате термического разложения части роданида калия с образованием углекислоты и последующей реакцией её в каналах каркаса с роданидом. При получении К-ломонтита в расплаве  $\text{KCNS}$  в открытых ампулах этого не происходит, так как продукты разложения роданида уходят в атмосферу. Молекулы  $\text{CaCO}_3$ , окклюдированные в природном  $\alpha$ -леонгардите, отражают состав среды при его образовании.

Итак, при замещении  $\text{Ca}^{++}$  в ломонтите на перечисленные одновалентные катионы, в зависимости от их природы (размеры, строение электронных оболочек и др.) имеют место три случая:

1. Все замещающие катионы располагаются в позициях близких позициям кальция, а молекулы соли занимают положения  $\text{H}_2\text{O}$ . Замещение  $\text{Ca}^{++}$  происходит полностью. Такое замещение наблюдается в литиевом и натриевом ломонтитах. Окклюдированные молекулы  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  занимают позиции  $\text{H}_2\text{O}$ , о чем свидетельствует эквивалентность содержания  $\text{H}_2\text{O}$  и соли (табл. I). Вымыванию из цеолита определенных количеств соли соответствует такое же увеличение содержания  $\text{H}_2\text{O}$ . Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в образцах, отмытых от соли, близко к природному ломонтиту. Рентгенографическое изучение показало, что структура ломонтита при замещении в нём  $\text{Ca}^{++} \rightarrow 2(\text{Li}^+, \text{Na}^+)$  существенно не изменяется.

2. Замещающие катионы в первую очередь занимают часть позиций  $\text{Ca}^{++}$  (замещение идёт до определенного предела), а затем, при более высокой степени замещения, позиции  $\text{H}_2\text{O}$ . Молекулы соли также находятся в позициях  $\text{H}_2\text{O}$ . Так как часть позиций воды занята катионами, то в полностью отмытых образцах общее содержание  $\text{H}_2\text{O}$  будет меньше, чем для первого случая. Этот тип

замещения характерен, по-видимому, для Ag и K-ломонтитов. В последнем при замещении до 20% кальция (соответствующее  $\alpha$ -леонгардиту) калий располагается в позициях  $\text{Ca}^{++}$ . Структура таких K-ломонтитов, по рентгенографическим данным, близка природному кальциевому ломонтиту. Расположение калия в позициях  $\text{H}_2\text{O}$  в образцах с большей степенью замещения, приводит к существенным структурным изменениям в каркасе цеолита. В работе (8) Пипинг считает, что и в  $\alpha$ -леонгардите калий занимает положение  $\text{H}_2\text{O}$ , так как количество цеолитной воды в нем меньше, чем в Ca-ломонтите. Это ошибочное представление основано на том, что он относит пик при  $760^\circ\text{C}$  на термограммах  $\alpha$ -леонгардита к удалению высокотемпературной воды. Нами установлено, что это разложение молекул  $\text{CaCO}_3$ , удаление которых автоклавированием увеличивает содержание  $\text{H}_2\text{O}$  до соответствующего природному ломонтиту (табл. I). При более высоком замещении кальция (выше, чем в  $\alpha$ -леонгардите) калий занимает положение  $\text{H}_2\text{O}$  и содержание воды в полностью отмытых образцах уменьшается с увеличением степени замещения.

3. Большие ионные радиусы замещающих катионов не позволяют им находиться в позициях близких кальцию. Они располагаются в положениях  $\text{H}_2\text{O}$ . По-видимому, так идет замещение  $\text{Ca}^{++}$  в ломонтите на  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ . Степень замещения не высокая. Наряду с катионами объём  $\text{H}_2\text{O}$  частично занят окклюдированными молекулами соли, после вымывания которых общее содержание  $\text{H}_2\text{O}$  существенно ниже, чем в природном ломонтите (табл. I). Рентгенографическое изучение показало, что замещение  $\text{Ca}^{++} \rightarrow 2(\text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+)$  сопровождается значительной деформацией  $(\text{Al}, \text{Si})\text{-O}$  каркаса ломонтита однако без перекристаллизации.

Существенное влияние на физико-химические свойства окклюдированных солей оказывает структурное положение их в микропористом каркасе и особенности кристаллического поля цеолита. Узкие каналы ( $5,6 \times 6,0 \text{ \AA}$ ) в  $(\text{Al}, \text{Si})\text{-O}$  каркасе ломонтита не допускают агрегации окклюдированных молекул. Частично или полностью они изолированы друг от друга. На характер химической связи в таких молекулах влияет особенность взаимодействия их с окружением. Это подтверждается термографическим изучением катионзамещенных ломонтитов, содержащих окклюдированные соли. Оно показало, что диссоциация молекул солей в ломон-

Таблица I

Состав природного и катионзамещенных ломонитов

Образец	С о с т а в	Условия отмывания окклюдированных солей
Природный ломонит (р. Нидым)	$CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 3,8H_2O$	
Природный $\alpha$ -леонгардит (с. Украинка)	$K_{0,4}Na_{0,3}Ca_{0,65}Al_2Si_4O_{12} \cdot 0,4CaCO_3 \cdot 3,1H_2O$	
- " -	$K_{0,4}Na_{0,3}Ca_{0,65}Al_2Si_4O_{12} \cdot 3,5H_2O$	Автоклавирован с водой при 140°C, 48 час
К-ломонит, полученный в расплаве KCNS в автоклаве	$K_{0,4}Ca_{0,8}Al_2Si_4O_{12} \cdot 0,3K_2CO_3 \cdot 3,4H_2O$	Промыт водой на водяной бане и колонке
- " -	$K_{0,4}Ca_{0,8}Al_2Si_4O_{12} \cdot 3,7H_2O$	Автоклавирован при 140°C 48 часов.
Li-ломонит	$Li_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 0,2LiNO_3 \cdot 3,3H_2O$	Промыт на водяной бане и колонке.
- " -	$Li_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 3,5H_2O$	Автоклавирован при 140°C 48 часов.
Na-ломонит	$Na_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 3,9H_2O$	Автоклавирован при 240°C 48 часов.
К-ломонит	$K_{1,2}Ca_{0,4}Al_2Si_4O_{12} \cdot 1,3H_2O$	Промыт на водяной бане и колонке.
Rb-ломонит	$Rb_{0,5}Ca_{0,75}Al_2Si_4O_{12} \cdot 0,6H_2O$	- " -
Cs-ломонит	$Cs_{0,2}Ca_{0,9}Al_2Si_4O_{12} \cdot 0,3H_2O$	- " -
Tl-ломонит	$Tl_{0,9}Ca_{0,55}Al_2Si_4O_{12} \cdot 1,2H_2O$	- " -
Ag-ломонит	$Ag_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 0,5AgNO_3 \cdot 1,1H_2O$	- " -
- " -	$Ag_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 0,2AgNO_3 \cdot 1,4H_2O$	Автоклавирован при 140°C, 200°C и 240°C.

тите происходит при температурах, резко отличающихся от соответствующих температур для кристаллических солей. Кристаллические нитраты в атмосфере разлагаются при температурах 444°C ( $AgNO_3$ ), 380°C ( $NaNO_3$ ) и ~600°C ( $LiNO_3$ ) (IO). Молекулы нитратов окклюдированные в каркасе ломонита, разлагаются при 730°C ( $AgNO_3$ ), 795°C ( $LiNO_3$ ) и, в зависимости от содержания, при 770-890°C ( $NaNO_3$ ). Термическое разложение в атмосфере кристаллических  $CaCO_3$  и  $K_2CO_3$  происходит выше 850-900°C (IO). В ломоните и природном  $\alpha$ -леонгардите молекулы этих солей разлагаются

при 760-770°C.

Особенности кристаллического поля ломонтита отражаются на колебательных модах молекул окклюдированных солей. На ИК-спектрах в области, соответствующей проявлению колебаний N-O, C-O связей (1200-1500 см<sup>-1</sup>), количество, форма и частота полос поглощения отличаются от таковых для кристаллических солей и изменяются со степенью отмывания.

#### В ы в о д ы

1. Кристаллический (Al, Si)-O каркас ломонтита, в зависимости от состава "гостевых" молекул, может соответствовать как цеолиту, так и фельдшпатоиду.

2. Катионное замещение в ломонтите в солевом расплаве сопровождается входением в каналы молекул соли, которые окклюдуются в каркасе и могут быть снова замещены молекулами воды. Происходящие при этом структурные деформации обратимы.

3. Трудность замещения молекул соли на H<sub>2</sub>O в ломонтите определяется их позицией в каркасе.

4. Физико-химические свойства молекул солей окклюдированных в узкопористых цеолитах отличаются от соответствующих свойств кристаллических солей.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. R. M. Valter. *Chem. Industry*, 1203 (1968). 2. M. Liquornik, V. Markus. *Israel. J. Chem.*, 6, 115 (1968). 3. M. V. Šušić, N. A. Petranović, D. A. Mioč. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2667 (1971). 4. И. И. Фёдоров, И. А. Белицкий. В настоящем сборнике. 5. И. П. Иванов, Л. И. Гурвич. *Изв. АН СССР, сер. геол.*, № 3, 17 (1973). 6. Г. А. Голубова, И. А. Белицкий. В сб. "Исслед. структ. особенностей минералов современ. физ-хим. методами", "Наука", Новосибирск, 66 1970. 7. А. Е. Ферсман. *Тр. Геол. музея АН*, 2, вып. 6 (1908). 8. *F. Pipping. Inter. Mineral. Association, 4<sup>th</sup> Gen. Meet.*, 159 (1966). 9. И. А. Белицкий, Г. В. Букин. В сб. "Материалы по генет. и эксп. минерал." 4, 91 (1966). 10. *Справочн. хим.*, т. 2, М-Л, 1963.

И.И.Фёдоров, И.А.Белицкий

ЗАМЕЩЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ЛОМОНТИТЕ ОДНОВАЛЕНТНЫМИ  
ИОНАМИ ( $\text{Ca}^{++} \rightarrow 2\text{Me}^{+}$ )

Состав обменных катионов в природном ломоните представ -  
лен обычно кальцием -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Значительно реже встре-  
чаются образцы, в которых наряду с кальцием присутствует су-  
щественное количество калия и натрия (Г-6). Наиболее высокое  
содержание щелочей обнаружено в ломоните из Крыма (с.Украинка,  
бывшая дер.Курцы), впервые выделенного А.Е.Ферсманом в  
качестве "первичного" леонгардита (1) и названного позднее  
Н.И.Сургуновым  $\alpha$ -леонгардитом (2).

Целью настоящей работы явилось экспериментальное изуче -  
ние кристаллохимических возможностей изоморфного замещения  
кальция в  $(\text{Al}, \text{Si})-\text{O}$  каркасе ломонита на разные по природе  
одновалентные катионы ( $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+$ ).

Исходный материал. Ломонит ( $\text{Ca}_{3,95}\text{Na}_{0,23}\text{K}_{0,06}[\text{Al}_{7,96}\text{Si}_{16,03}\text{O}_{48}]\cdot 16,1\text{H}_2\text{O}$ ), использованный в данной работе, собран  
из миндалинов в манделштейнах базальтового покрова, в среднем  
течении р.Нидым на Сибирской платформе (6).  $\alpha$ -леонгардит  
( $\text{Ca}_{2,55}\text{K}_{1,53}\text{Na}_{1,24}[\text{Al}_{8,19}\text{Si}_{15,87}\text{O}_{48}]\cdot 13,98\text{H}_2\text{O}$ ) отобран из кальцит-  
цеолитовых жилков в гранодиорите из карьера около с.Украинка  
в Крыму (6). Образцы ломонита и  $\alpha$ -леонгардита отбирались  
под микроскопом, измельчались и выделялись в виде фракции  
0,01 - 0,06 мм. Диагностика и мономинеральность их подтверж-  
дены иммерсионным, термографическим и рентгенографическим а  
анализами.

Методика исследования. Гетеровалентное ионное замещение  
кальция в ломоните проводилось в расплавах соответствующих  
солей и систем солей, а также в их водных растворах.

Для замещения в растворах использовались стальные авто -  
клавы объёмом ~200 см<sup>3</sup>. Опыты проводились при 150°C и 800 атм.

Замещение кальция в ломоните в солевых расплавах (рода-  
нидах и нитратах) проводилось в открытых или помещенных в

автоклава кварцевых ампулах. При этом было обнаружено, что в расплавах  $K_2SiO_3$  и  $Na_2SiO_3$  степень замещения кальция на калий и натрий в автоклавах получается ниже, чем при прочих равных условиях, в открытых ампулах. Это обусловлено высокой концентрацией в автоклавах летучих компонентов, образующихся при разложении роданидов и препятствующих проникновению молекул  $(K, Na)_2SiO_3$  в каналы  $(Al, Si)-O$  каркаса.

Навески ломонтита в опытах составляли ~3 г. Соотношение одновалентных катионов и кальция в системе цеолит-расплав (раствор) приведено в табл. I. Опыты разной длительности показали, что 10 суток достаточно для установления равновесия.

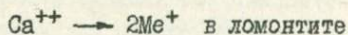
Для удаления молекул соли, адсорбированных на поверхности зерен и окклюдированных в каналах ломонтита в процессе катионного замещения, образцы отмывались дистиллированной водой на водяной бане, фильтрационной колонке и, если этого было недостаточно, автоклавированием при температуре  $140-240^\circ C$  и давлении около 600 атм. Отсутствие в цеолите молекул соли и декатионирования, возможного при длительном отмывании водой, устанавливались по наличию или отсутствию характерных эффектов на термографических кривых, отвечающих разложению солей, и соответствующих полос поглощения в ИК-спектре, а также химическим анализом. Отсутствие перекристаллизации контролировалось оптической микроскопией.

Силикатный анализ проводился весовым методом и на квантометре "Квантовая I5000" фирмы ARL, анализ щелочей  $(K, Na, Li)$  - пламенной фотометрией. Серебро, таллий, рубидий и цезий не анализировались. Их содержание определялось из общего баланса обменных катионов. Рентгенограммы образцов получены на дифрактометре ДРОН-I,  $Si_{K\alpha}$ -излучением.

Результаты и обсуждение. В водных растворах солей при  $150^\circ C$  степень замещения кальция на калий и натрий в ломонтите не превышает 5% (табл. I). Нагревание ломонтита с водой до  $260^\circ C$  приводит к его разложению (7). В водных растворах хлоридов и нитратов разрушение происходит ещё при более низких температурах. Это затрудняет получение в гидротермальных условиях катионзамещенных форм ломонтита с высокой степенью замещения.

Таблица I

Экспериментальные условия катионного замещения



Среда заме- щения	Длитель- ность (сутки) <sup>ж</sup>	Т°С	Мольные отношения ка- тионов в системе цеолит-расплав(раствор)	Степень замеще- ния (%)
раствор KCl <sup>а</sup>	8	150	Ca : K = I : I40	5
раствор KNO <sub>3</sub> <sup>а</sup>	6	150	Ca : K = I : I40	5
раствор NaNO <sub>3</sub> <sup>а</sup>	8	150	Ca : Na = I : I60	5
расплав KCNS <sup>а</sup>	10	180	Ca : K = I : 30	20
- " -	10	220	- " - I : 30	35
- " -	10	240	- " - I : 70	50
расплав KCNS <sup>о</sup>	10	200	- " - I : 70	55
- " -	15	200	- " - I : 70	55
- " -	10	240	- " - I : 70	60
- " -	10x3	240	Ca : K < I : I00	60
расплав KNO <sub>3</sub> <sup>о</sup>	10x5	340	Ca : K << I : I00	60
расплав NaNO <sub>3</sub> <sup>о</sup>	10x2	315	Ca : Na < I : 200	100
расплав LiNO <sub>3</sub> <sup>о</sup>	10	270	Ca : Li ≈ I : 200	100
расплав AgNO <sub>3</sub> <sup>о</sup>	10x2	300	Ca : Ag < I : 200	100
расплав TlNO <sub>3</sub> <sup>о</sup>	10	340	Ca : Tl = I : 300	45
- " -	10x2	340	Ca : Tl < I : 300	45
расплав RbNO <sub>3</sub> <sup>о</sup>	10	340	Ca : Rb = I : 300	25
- " -	10x2	340	Ca : Rb I : 300	25
расплав CsNO <sub>3</sub> <sup>о</sup>	30	450	Ca : Cs = I : 400	10
- " -	30x2	450	Ca : Cs < I : 400	10

а - замещение в автоклавах, о - замещение в открытых ампулах, \*х2, х3, х5 - количество повторных замещений.

Замещение  $\text{Ca}^{++} \rightarrow 2\text{Me}^+$  в каркасе ломонтита осуществлялось, главным образом, в "сухих" системах расплавленных роданидов и нитратов. Опыты показали, что кальций в ломонтите без перекристаллизации цеолита может полностью или частично замещаться в солевых расплавах на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ . До  $340^\circ\text{C}$  происходит полное замещение кальция на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и частичное на  $\text{K}^+$  (60%),  $\text{Tl}^+$  (45%),  $\text{Rb}^+$  (25%). При  $450^\circ\text{C}$  кальций частично (10%) замещается на  $\text{Cs}^+$ . Степень замещения кальция на  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  является предельной для приведенных температур (табл. I), т.к. не изменяется при повторных замещениях.

Сравнение величин замещения  $\text{Ca}^{++}$  на ионы щелочного ряда ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) показывает, что степень замещения уменьшается с увеличением ионного радиуса замещающего катиона. В то же время, при ионном обмене кальция на таллий степень замещения кальция в два раза больше, чем на рубидий, хотя ионные радиусы  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Rb}^+$  приблизительно одинаковые. Последнее обусловлено большей способностью таллия к деформации электронных оболочек и соответствующей возможностью распределения его заряда в  $(\text{Al}, \text{Si})-\text{O}$  каркасе ломонтита. Таким образом, число ионов  $\text{Ca}^{++}$  в ломонтите, способных при определенных условиях обмениваться на одновалентные катионы, зависит как от размера катионов, так и от особенностей строения их электронных оболочек.

Температурная зависимость степени замещения кальция в ломонтите на калий свидетельствует о повышении замещения с увеличением температуры. При  $240^\circ\text{C}$  в открытых ампулах она составляет 60%. Дальнейшее повышение температуры до  $340^\circ\text{C}$  не изменяет степень замещения кальция (табл. I).

Рентгенограммы калиевых ломонитов (табл. 2) со степенью замещения не более 20%, соответствующей содержанию калия в природном  $\alpha$ -леонгардите, индицируются по аналогии с рентгенограммой исходного ломонтита и свидетельствуют об однофазности образцов.

На рентгенограммах калиевых ломонитов со степенью замещения кальция на калий в интервале 35–55% в области малых углов ( $\theta = 4,6-5^\circ$ ) наблюдается дублет, исчезающий в калиевом

Таблица 2

Рентгенографические данные Са- и К - ломонитов  
и  $\alpha$ -леонгардита

	Са-ломонит (р.Нидым)		$\alpha$ -леонгардит (Крым)		К-ломонит с замещением Са <sup>++</sup> $\rightarrow$ 2К <sup>++</sup> 20%	
	$\frac{d}{n}$ Å	J	$\frac{d}{n}$ Å	J	$\frac{d}{n}$ Å	J
100	9,49	100	9,55	100	9,60	100
200	6,86	55	6,87	27	6,91	31
201}	6,19	5	6,10	3	6,10	3
011}			-	-	-	
III	5,05	4	5,10	6	5,11	8
220	4,73	18	4,76	20	4,77	23
221	4,51	5	4,49	6	4,50	8
310	4,30	3	4,31	4	4,35	3
130, 201	4,15	78	4,20	68	4,19	62
131	3,76	3	-	-	-	-
401	3,66	13	3,61	20	3,65	17
002}	3,51	30	3,53	13	3,54	10
221}			3,56	4	3,57	5
400	3,41	8	-	-	-	-
012, 312	3,35	10	3,45	8	3,45	8
040	3,27	40	3,30	45	3,30	23
331, 311, 421	3,20	10	3,19	5	3,21	25
330	3,15	17	3,17	25	3,18	25
402	3,09	3	-	-	-	-
112}	3,03	32	3,07	5	3,06	20
420}			3,04	30	-	-
240}	2,94	3	2,94	4	2,97	5
041}			-	-	-	-
511	2,88	15	2,85	6	2,88	15
	2,57	17	2,60	25	2,60	16
	2,44	15	2,43	25	2,45	20
	2,36	15	2,37	10	2,38	10
600	2,27	9	2,28	9	2,29	7
060	2,18	5	2,20	10	2,20	3
	$a_c = 14,76(5) \text{Å}$		$a_0 = 14,67(5) \text{Å}$		$a_0 = 14,76(5) \text{Å}$	
	$b_0 = 13,08(3) \text{Å}$		$b_0 = 13,20(3) \text{Å}$		$b_0 = 13,20(3) \text{Å}$	
	$c_0 = 7,54(5) \text{Å}$		$c_0 = 7,52(5) \text{Å}$		$c_0 = 7,56(5) \text{Å}$	
	$\beta = 112(0,5)^\circ$		$\beta = 110,5(0,5)^\circ$		$\beta = 111(0,5)^\circ$	

ломонтите с замещением кальция на калий равным 60%. Дублет образуется наложением линий двух фаз: калиевого ломонтита со степенью замещения кальция около 20% (соответствующего природному  $\alpha$ -леонгардиту) и калиевого ломонтита со степенью замещения 60%. Так как увеличение длительности опытов не отражалось на степени замещения, можно считать, что калиевые ломонтиты с замещением между 20% и 60% в солевом расплаве при температуре опыта представляли равновесные гомогенные твердые растворы. Последние при снижении температуры распались на указанные выше фазы.

Таким образом, проведенное изучение позволяет считать природный  $\alpha$ -леонгардит изоморфным аналогом природного калиевого ломонтита с максимально возможным для структуры ломонтита содержанием калия.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Е.Ферсман. Тр.Геол.Музея АН, 2, вып.6, (1908). 2.Н.И. Сургунов. В сб. "В честь 25-летия В.И.Вернадского" (1914).
3. A.N.Winchell. *Am. Mineral.*, 10, 88, 112, 166, pts. I-UI (1925).
4. D.S.Coombs. *Am. Mineral.*, 37, 9-10 (1952).
5. F. Phipping. *International Mineralogical Association, Papers, 4<sup>th</sup> Gener.Meeting*, 159 (1966).
6. И.А.Белицкий, Г.В.Букин. В сб. "Материалы по генетич. и эксперимент. минералогии", 4, 91 1966.
7. И.П.Иванов, Л.П.Гурвич. Изв. АН СССР, сер.геол., № 3 (1973).

И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев

## НИЖНЯЯ ПО ДАВЛЕНИЮ ГРАНИЦА ПОЛЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПИРОПА

Пироп является одной из наиболее важных фаз системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , устойчивой в области высоких давлений. В петрологии верхней мантии он имеет особое значение, так как большинство глубинных пород содержит существенно пироповые гранаты. Поэтому изучению устойчивости пироба всегда уделялось большое внимание. Вслед за первыми синтезами пироба (1) было проведено весьма основательное исследование границ поля его устойчивости в широкой области температур и давлений (2, 3). В частности, было установлено, что в интервале температур  $1100-1500^{\circ}C$  со стороны низких давлений поле пироба ограничено реакцией Пир = Эн + Сапф + Сил (рис. 1). Позднее стабильность этой реакции была подвергнута сомнению (4). Однако экспериментальная проверка, проведенная теми же исследователями при  $T = 1050^{\circ}$  и  $1400^{\circ}C$  (5), подтвердила прежние данные. Отмечено лишь небольшое расхождение в положении этой границы, что объясняется, очевидно, некоторыми различиями в методике эксперимента. По данным (5) граница Пир = Эн + Сапф + Сил на 1,5 кбар смещена в сторону низких давлений по сравнению с данными (2,3), что практически находится на пределе точности определения давления (около 5%) использованных методик (6). Но данные (5), по-видимому, более предпочтительны, так как они получены по методу "piston out".

Нами проведено исследование продолжения границы поля устойчивости пироба в область более низких температур, где она представлена реакцией Пир = Эн + Кор. Кроме того, для обоснования стабильности этой реакции были экспериментально подтверждены остальные лучи (Сапф + Сил = Эн + Кор и Сапф + Сил (Ки) = Пир + Кор) инвариантной точки I5 (рис. 2), ко-

торая должна быть на пересечении линий реакций  $\text{Пир} = \text{Эн} + \text{Сапф} + \text{Сил} (\text{Ки})$  и  $\text{Пир} = \text{Эн} + \text{Кор}$ , ограничивающих поле пиропы.

Работа проведена на аппарате типа "поршень-цилиндр" по методике описанной в (7). В качестве исходных материалов при синтезах использовались полученные по тельевой методике аморфные смеси, отвечающие стехиометрии пиропы, энстатита, силлиманита, иногда с добавками соответствующих окислов. Исследование реакций проведено по методу "моновариантных ассоциаций", представляющих собой смесь (1:1, 1:4, 1:10) двух ассоциаций кристаллических фаз, устойчивых по разные стороны реакции. Каждая из этих ассоциаций получена путем раскристаллизации смеси, отвечающей по составу реакционной точке, при температурах и давлениях, близких к условиям исследуемой точки моновариантной реакции. В экспериментах при температуре ниже  $1000^\circ\text{C}$  по способу, описанному ранее (8), в образцах оставалось небольшое количество воды (0,2-0,5 вес.%), способствующей протеканию реакции. Диагностика фаз осуществлялась оптическим и рентгеновским методами анализа (дифрактометр ДРОН-1). Направление реакции определялось по многократному изменению относительной интенсивности рефлексов основных фаз. Этого удалось достичь путем значительной выдержки опытов. Продолжительность экспериментов составляла: при  $T = 850^\circ\text{C}$ ,  $t = 85$  час; при  $T = 900-1100^\circ\text{C}$ ,  $t = 9-10$  час, в отдельных опытах до 40-42 час; при  $T = 1400-1500^\circ\text{C}$ ,  $t = 2-4$  час.

Условия и результаты экспериментов по синтезу пиропы отражены на рис. 1, по моновариантным ассоциациям - на рис. 2. Пироп является одной из тех редких силикатных фаз, поле синтеза которых значительно отличается от поля устойчивости. Существенная разница в положении границ синтеза и устойчивости, отмеченная в (2,3) при температурах выше  $1100^\circ\text{C}$  (до 2-6 кбар), ещё более усиливается в области низких температур. По нашим данным, как и по данным (9), при температурах ниже  $950^\circ\text{C}$  пироп не образуется без затравок даже при давлениях около 30 кбар, несмотря на большие выдержки. Поэтому данные по синтезу не могут быть непосредственно использованы для характеристики положения границ поля устойчивости пиропы.

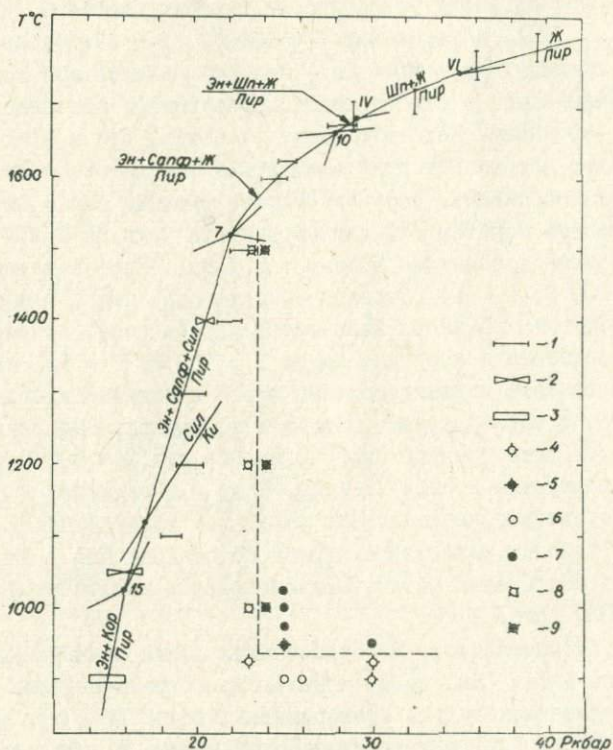


Рис. I. Границы поля устойчивости и поля синтеза пирона. I - данные (2,3), 2 - данные (4), 3 - наши данные. Синтезируется энстатит с корундом: 4 - наши данные, 6 - данные (9). Синтезируется пироп: 5 - наши данные, 7 - данные (9), 9 - данные (2). 8 - синтезируется энстатит с сапфирином и силлиманитом (2).

В литературе и прежде имелись некоторые данные о возможности разложения пироба на энстатит с корундом. Такая ассоциация была получена в ряде опытов при  $T = 800-900^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 14-15$  кбар, при исследовании устойчивости пироба в системе  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (9), а также при  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 14,4$  кбар при изучении границы Пир + Кв = Эн + Сил (4). Однако эти исследователи сомневались в стабильности образующейся ассоциации энстатита с корундом. Кстати следует отметить, что в этих опытах исходные ассоциации кристаллических фаз не отвечали моновариантной ассоциации, соответствующей реакции Пир = Эн + Кор. Чтобы доказать обратимость данной реакции нами была изучена моновариантная ассоциация 50%Пир + 50%(Эн + Кор) в интервале  $T = 850-1000^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 14-30$  кбар. В частности, при  $T = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 16$  кбар  $t = 20$  часов количество пироба резко возрастает за счет энстатита и корунда. А при  $T = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 14$  кбар,  $t = 40$  часов даже мономинеральный пироб практически полностью разлагается с образованием энстатита и корунда. Это свидетельствует о том, что граница Пир = Эн + Кор при  $T = 900^{\circ}\text{C}$  расположена в интервале  $P = 14-16$  кбар. Если в дополнение к полученным результатам использовать указанные выше данные (2-5), положение границы разложения пироба по реакции Пир = Эн + Кор может быть достаточно четко зафиксировано в интервале  $T = 800-1000^{\circ}\text{C}$  (рис. 2).

Как уже отмечалось, на пересечении линий реакций Пир = Эн + Сапф + Сил (Ки) и Пир = Эн + Кор, ограничивающих поле пироба, должна находиться инвариантная точка I5 (Пир, Эн, Сапф, Ки, Кор). Для подтверждения этой точки и определения её координат были изучены моновариантные реакции Сапф + Сил (Ки) = Пир + Кор и Сапф + Сил = Эн + Кор, соответствующие двум другим лучам инвариантной точки I5. Первая из них исследована при температурах 1100, 1400 и 1500 $^{\circ}\text{C}$ , вторая подтверждена при  $P = 14$  кбар (рис. 2). Из полученных данных следует, что инвариантная точка I5 должна располагаться в области  $T = 1000-1050^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 15-17$  кбар.

Таким образом, на наш взгляд, имеется достаточно оснований считать реакцию разложения пироба с образованием энстатита-

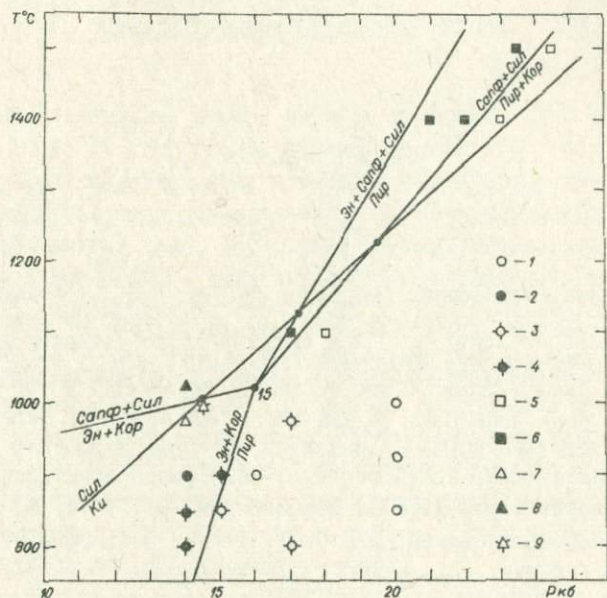


Рис. 2. Экспериментальное обоснование границы  
пироп = энстатит + корунд.

Эн + Кор  $\rightarrow$  Пир: 1 - наши данные, 3 - данные (9).

Пир  $\rightarrow$  Эн + Кор: 2 - наши данные, 4 - данные (9).

5 - Сапф + Сил  $\rightarrow$  Пир + Кор.

6 - Пир + Кор  $\rightarrow$  Сапф + Сил.

7 - Сапф + Сил  $\rightarrow$  Эн + Кор.

8 - Эн + Кор  $\rightarrow$  Сапф + Сил.

9 - Пир + Кв + Эн + Сил  $\rightarrow$  Эн + Кор + Сил + Ки (4).

та и корунда стабильной при температурах ниже  $1000^{\circ}\text{C}$ , а также признать стабильность неинвариантной точки (Пир, Эн, Сапф, Ки, Кор), существующей на нижней по давлению границе поля устойчивости пирропа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Coes. *Amer. Ceramic Soc. Journ.*, 38, 298, 1953. 2. F. R. Boyd, J. L. England. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 58, 83, 1959. 3. F. R. Boyd, J. L. England. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 61, 110, 1962. 4. B. J. Hensen, E. J. Essene. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 30, 72, 1971. 5. B. J. Hensen. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 71, 421, 1972. 6. F. R. Boyd, P. M. Bell, J. L. England, M. C. Gilbert. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 65, 410, 1967. 7. И. Ю. Малиновский, А. М. Дорошер. В сб. "Эксперимент. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 62, 1974. 8. А. М. Дорошер, И. Ю. Малиновский, ДАН СССР, Т 219, № 4, 959, 1974. 9. W. Schreyer, F. Seifert. *Amer. J. Sci.*, A-267, 407, 1969.

А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский

## НАЧАЛО ГРАНИЦЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПИРОПА

Граница плавления пироба изучена в широком диапазоне давлений от 25 до 47 кбар (1,2). Однако начало этой границы, соответствующее появлению поля кристаллизации пироба на поверхности ликвидуса, было установлено очень нечетко. Сперва неинвариантной точке 7 (рис. 1), ограничивающей твердофазную реакцию  $\text{Пир} = \text{Эн} + \text{Сапф} + \text{Сил}$ , приписывалась температура около  $1510^\circ\text{C}$  (1), в последствии около  $1620^\circ\text{C}$  (2). Основная причина такого расхождения заключается в том, что точка состава пироба является весьма неподходящей для фиксации границы между полями  $\text{Эн} + \text{Сапф} + \text{Сил}$  и  $\text{Эн} + \text{Сапф} + \text{Ж}$ . В продуктах опытов образуется очень большое количество высокоглиноземистого (до 20 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и более) энстатита, по составу близкого к пиробу. Это затрудняет диагностику дополнительных фаз - сапфирина и жидкости, образующихся в незначительном количестве, к тому же, жидкость почти не закаливается в стекло.

Как следует из общего топологического анализа системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (3), интересующая нас граница представляет собой перитектическую реакцию  $\text{Эн} + \text{Сил} = \text{Сапф} + \text{Ж}$ , состав реакционной точки которой находится достаточно далеко от состава высокоглиноземистого энстатита, что обеспечивает возможность уверенной диагностики всех фаз в продуктах опытов. Состав жидкости может быть ориентировочно оценен исходя из данных при  $P = 15$  кбар (4) и характера изменения моновариантных реакций в интервале давлений до 20-23 кбар (рис. 2). Для определения положения реакции  $\text{Эн} + \text{Сил} = \text{Сапф} + \text{Ж}$  при  $P = 21$  кбар был исследован состав  $34 \text{MgO} \cdot 22 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 44 \text{SiO}_2$  (мол.%). Кроме того для контроля топологической увязки неинвариантных точек 6, 7, 8 (рис. 1) на составе  $32 \text{MgO} \cdot 18 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{SiO}_2$  (мол.%) была исследована эвтектическая реакция  $\text{Эн} + \text{Сил} + \text{Кв} = \text{Ж}$ . Работа

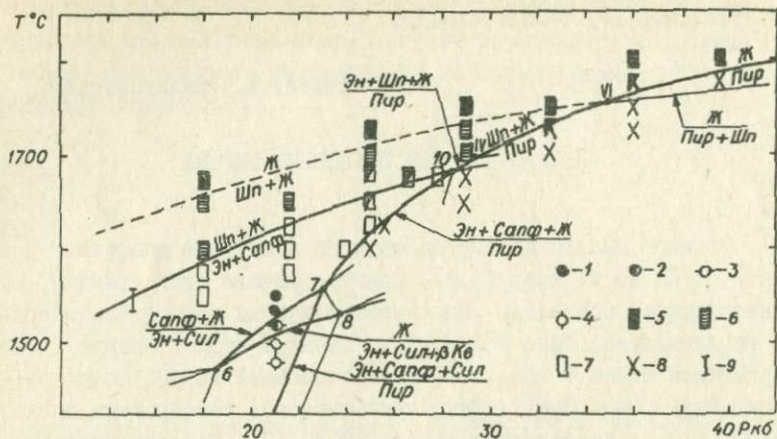


Рис. 1. Граница плавления пироба.

1 - Эн + Сил + Сапф → Сапф + Ж; Эн + Сил + Кв → Сапф + Ж;  
 2 - Эн + Сил + Кв → Эн + Сил + Ж; 3 - Эн + Сил + Сапф;  
 4 - Эн + Сил + Кв. Плавление пиропового состава (2): 5 - жид-  
 кость; 6 - Шп + Ж; 7 - Эн + Сапф (?) + Ж (?); 8 - пироп; 9 -  
 Эн + Сапф = Шп + Ж по данным (4)

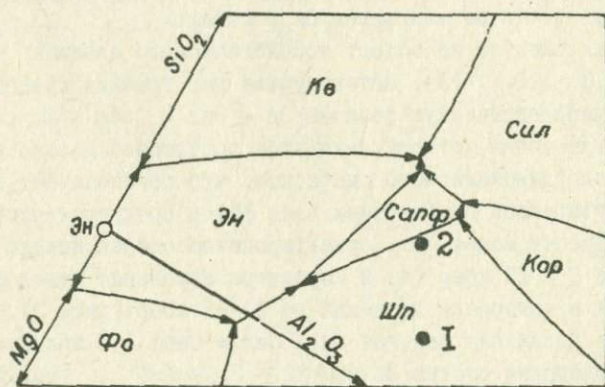


Рис. 2. Поверхность ликвидуса системы при  $P = 21$  кбар.  
 Исследованные составы: 1 - 34 MgO · 22 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 44 SiO<sub>2</sub> (мол.%),  
 2 - 32 MgO · 18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 50 SiO<sub>2</sub> (мол.%).

проведена по методике, описанной ранее (5). Исходные составы набирались из окислов марки ОСЧ. Данные "по синтезу" контролировались "на обратимость": ассоциации кристаллических фаз, полученные выше границы, исследовались при температурах ниже границы и наоборот. Продолжительность экспериментов 1-2 часа. Условия и результаты экспериментов отражены на рис. 1, 2. Из полученных результатов следует, что при  $P = 21$  кбар перитектическая реакция  $Эн + Сил = Сапф + Ж$  происходит в интервале  $T = 1525-1550^{\circ}C$ , а эвтектическая реакция  $Эн + Сил + Кв = Ж$  в интервале  $T = 1500-1525^{\circ}C$ . Согласование этих данных с данными (2, 6-8) показывает, что инвариантная точка 7 (Пир, Сапф, Эн, Сил, Ж) должна находиться в области  $T = 1550-1570^{\circ}C, P = 22-23$  кбар, а инвариантная точка 8 (Пир, Эн, Сил, Кв, Ж) - в области  $T = 1520-1550^{\circ}C, P = 23-24$  кбар. Таким образом, по данным (2) температура начала границы плавления пироба была зарышена более чем на  $50^{\circ}C$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F.R. Boyd, J.L. England. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 58, 83, 1959.
2. F.R. Boyd, J.L. England, *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 61, 110, 1962.
3. А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 81, 1974.
4. H.C.J. Taylor. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 84, 1355, 1973.
5. И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев: В настоящем сборнике, стр.
6. R.C. Newton. *Journ. Geol.*, 80, 17, 398, 1972.
7. B.J. Hensen. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 71, 421, 1972.
8. B.J. Hensen, E.J. Essene. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 30, 72, 1971.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОВАРИАНТНОЙ РЕАКЦИИ  
ЭНСТАТИТ + САПФИРИН = ПИРОП + ШПИНЕЛЬ

Из общего топологического анализа системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (I) следует, что в области высоких давлений должна иметь место моновариантная реакция Сапф + Эн = Пир + Шп, образующая неинвариантную точку с изученной ранее реакцией Эн + Шп = Пир + Фо (2). Для подтверждения первой реакции она была изучена экспериментально методом "моновариантной ассоциации". Работа выполнена по методике описанной в (3). Синтез соответствующих ассоциаций кристаллических фаз производился из смеси окислов марки ОСЧ, по составу отвечающей реакционной точке. Исследовались моновариантные смеси 50% (Эн+Сапф) + 50%(Пир+Шп). Направление реакции определялось по многократному изменению относительной интенсивности основных рефлексов участвующих фаз. Продолжительность опытов при  $T = 900-1000^\circ C$  - 20-28 часов, при  $T = 1400-1500^\circ C$  - 2-3 часа.

Условия и результаты экспериментов представлены на рис. I. Из полученных данных следует, что реакция Сапф+Эн=Пир+Шп происходит при  $T = 1000^\circ C$  в интервале  $P = 20-21$  кбар, при  $T = 1500^\circ C$  - в интервале  $P = 26-27$  кбар. Таким образом, при температурах  $1000-1500^\circ C$  ассоциация пироба со шпинелью становится устойчивой при значительно больших давлениях (почти на 5 кбар), чем сам пироп, а ассоциация сапфирина с энстатитом становится неустойчивой раньше на 4-7 кбар, чем сапфирин.

Так как линия исследованной реакции сходится с линией Эн + Шп = Пир + Фо под небольшим углом, координаты неинвариантной точки I6 (Пир, Сапф, Эн, Шп, Фо) могут быть определены лишь ориентировочно:  $T = 800-950^\circ C$ ,  $P = 16-20$  кбар. Три остальных луча этой неинвариантной точки, соответствующие реакциям Эн + Шп = Сапф + Фо, Сапф + Эн = Пир + Фо, Сапф + Фо = Пир + Шп, уходят в область низких температур и поэтому экспериментально не изучены. Реакция, отвечающая границе устойчивости сапфирина Сапф = Пир + Шп + Кор (4), принадлежит, очевидно другой неинвариантной точке 2I, которая связана с точкой

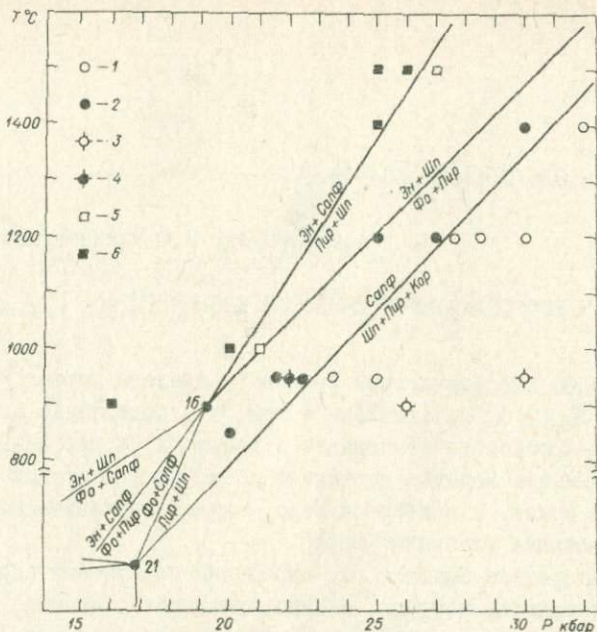


Рис. 1. Реакция энстатит + сапфирина = пироп + шпинель.  
 1-4 - данные по границе сапфирина (4),  
 5 - Эн + Сапф → Пир + Шп,  
 6 - Пир + Шп → Эн + Сапф.

16 реакцией Сапф + Фс = Пир + Шп.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Доросев, И.Ю.Малиновский. В сб. "Эксперим.исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 81, 1974. 2. J.D. MacGregor. *Carnegie Inst. Wash Year. Book*, 63, 155, 1964. 3. И.Ю. Малиновский, А.М.Доросев. В настоящем сборнике, стр. 4. А.М. Доросев, И.Ю.Малиновский. ДАН СССР, т.219, 959, 1974.

А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский

## К ВОПРОСУ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ КНОРРИНГИТА

Интерес к устойчивости хромового аналога пиропа - кноррингита ( $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ ), связан с тем, что содержание этого магнезиально-хромистого компонента в гранатах из глубинных ксенолитов и алмазов нередко достигает нескольких десятков процентов (I) и может, в известной мере, служить показателем условий образования глубинных пород.

В литературе имеется ряд сообщений по синтезу кноррингита, достоверность которых, однако, вызывает сомнение. В первом кратком сообщении (2) гранат такого состава отмечается в числе фаз, синтезированных при высоких давлениях (до 20 кбар) без конкретного указания условий синтеза и характеристики свойств полученной фазы. Характерно, что в последующей расширенной публикации (3) того же экспериментального материала автор о нем даже не упомянул. Имеются также сообщения о синтезе "кноррингита" при давлении 37 кбар и выше (4-6), свойства которого ( $a_0 = 11,92(5)$  КХ,  $N = 1,815-1,827$ ) резко отклоняются от аддитивности, столь характерной для группы гранатов, и близки к свойствам уваровита. Предпринятые нами попытки воспроизвести кноррингит в аналогичных условиях (в частности, с  $H_2O$  и  $NH_4Cl$ ) не привели к положительным результатам.

Работа выполнена в основном по методике, описанной прежде (7). Опыты при давлении  $P = 50$  кбар проведены на двухступенчатом аппарате (8). Давление в рабочем объеме определялось по калибровочной кривой, которая отстраивалась для каждого опыта по реперным точкам висмут-таллиевого датчика, помещенного непосредственно под рабочий шток. Шток от нагревателя изолировался прокладкой из беззольной фильтровальной бумаги,



легко обугливающейся при включении нагрева. В экспериментах по синтезу кноррингита применялись окислы или аморфная смесь, приготовленная по телевой методике. При исследовании реакции  $Mx_r + K_v = \text{Эн} + \text{Эс}$  использовались соответствующие предварительно синтезированные кристаллические фазы. Продолжительность экспериментов от 1-2 час при  $T = 1400^\circ\text{C}$  до 5-9 час при  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

Диагностика фаз производилась оптическим и рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-1. Полученные фазы: ортоэн-статит (Эн), эсколаит ( $\text{Эс} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), магнезиохромит ( $Mx_r - \text{MgCr}_2\text{O}_4$ ), кристобалит (Кр), кварц (Кв) и коэсит (Ко) имеют соответствующие оптические и рентгеновские характеристики. Особо следует отметить, что ортоэнстатит в изученном интервале температур и давлений, судя по показателям преломления и параметрам элементарной ячейки, практически не содержит окиси хрома.

Условия и результаты экспериментов отражены на рис. 1. Во всех опытах по синтезу при высоких давлениях вместо кноррингита образуется энстатит с эсколаитом, при атмосферном давлении образуется магнезиохромит с кристобалитом. Граница между полями этих ассоциаций, представленная реакцией  $Mx_r + K_v = \text{Эн} + \text{Эс}$ , изучена методом моновариантной ассоциации. При давлении  $P = 8$  кбар она расположена в интервале  $T = 1000 - 1075^\circ\text{C}$ , при  $T = 1400^\circ\text{C}$  - в интервале  $P = 15-18$  кбар. Поле устойчивости ассоциации  $Mx_r + K_r$  (Тр) приурочено к области низких давлений вплоть до 1 атм, что согласуется с данными (9) и не подтверждает выводов (10). Полученные результаты в комплексе с экспериментальными данными по системам  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  (11-15) и  $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  при  $P = 1$  атм (9) дают возможность построить топологическую схему последней системы в широкой области температур  $900-1800^\circ\text{C}$  и давлений до 50 кбар.

Таким образом, нет никаких оснований считать кноррингит стабильной фазой при давлениях до 50 кбар.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.В.Соболев. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. "Наука", Новосибирск, 142,

1974. 2. L. Coes. *Amer. Ceramic. Soc. Journ.*, 38, 298, 1955. 3. L. Coes. *Modern. high pressure techniques*, London, 1962. 4. Ю.С. Генштафт, Ю.М.Быкова, Т.Н.Соловьева. Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах, Киев, "Наукова Думка", 149, 1971. 5. Ю.М.Быкова, Ю.С.Генштафт. Геохимия, № 10, 1291, 1972. 6. Ю.М.Быкова. Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Иркутск, 97, 1973. 7. И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 62, 1974. 8. Э.Н.Ран, И.Ю.Малиновский, М.С.Паньков, Б.П.Токмин, Г.А.Росинский. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 161, 1974. 9. M.L. Keith. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 37, 490, 1954. 10. А.С.Бережной. Многокомпонентные системы окислов. Киев, "Наукова Думка", 207, 1970. 11. *Atlas. L. Journ. Geol.*, 60, 125, 1952. 12. Boyd. F.R., England J.L., Davis B.T.C. *Journ. Geophys. Res.*, 69, N 10, 2101, 1964. 13. Kushiro J., Joder H.S. Jr., Nishikawa M. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 79, 1685, 1968. 14. Anastasiou P., Seifert F. *Contr. Mineral. Petrol.* 34, 272, 1972. 15. Taylor H.C.J. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 84, N 4, 1973.

И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев, Э.Н.Ран

## УСТОЙЧИВОСТЬ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ РЯДА ПИРОП-КНОРРИНГИТ

Как показали предыдущие исследования устойчивости хром-содержащих гранатов (I,2), наиболее показательными в отношении давления должно быть содержание магнезиально-хромового компонента в малокальциевых гранатах, которые моделируются системой пироп-кноррингит.

Экспериментальное исследование выполнено на одно- и двух-ступенчатом аппаратах типа "поршень-цилиндр" по методике подобной (I,3). В качестве исходных материалов использовались аморфные смеси составов, отвечающих стехиометрии пироба и кноррингита, которые были получены по гелевой методике. Продолжительность экспериментов при  $T = 1200-1500^{\circ}\text{C}$  1-6 часов, при  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  до 25 часов. Состав гранатов и твердых растворов эсколаита определялся, в основном, по параметрам элементарной ячейки исходя из линейной зависимости их от содержания хромового компонента (I).

Условия и результаты экспериментов представлены на рис. I и 3. В изотермических сечениях поле твердых растворов гранатов ограничено узкой областью составов, приуроченной к пиропу (рис. I). При  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  предельное содержание кноррингитового компонента в гранатах постепенно повышается от 3-4 мол.% при  $P = 25$  кбар до 23-25 мол.% при  $P = 50$  кбар. С повышением температуры растворимость хромового компонента увеличивается на 1-2 мол.% на каждые  $100^{\circ}\text{C}$ . К полю гранатов примыкает поле ассоциации  $\text{Gr}_{\text{тр}} + \text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}}$ , которое со стороны более хромистых составов граничит с полем ассоциации  $\text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}}$ . Граница между полями этих ассоциаций представляет собой след точки пересечения линии гранатов с коннодой энстатит-эсколаит треугольника  $\text{Gr}_{\text{тр}} + \text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}}$  (I). Положение этой границы установлено с меньшей определенностью, чем граница поля гранатов, из-за невысокой точности определения состава эсколаита и энстатита. Тем не менее, характер смещения данной границы в зависимости от температуры и давления проявляется отчетливо. С повышением давления она смещается к кноррингиту, с повышением температуры

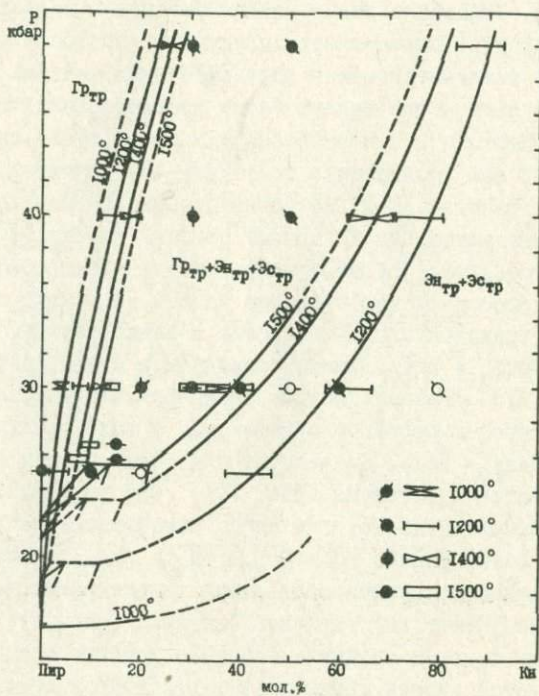


Рис. I. Изотермические сечения системы пироп-кноррингит. Черными кружками отмечены опыты, в которых образуются ассоциации с гранатом, белыми - без граната.

- к пиропу.

Со стороны низких давлений поле ассоциации  $\text{Gr}_{\text{тр}} + \text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}}$  ограничено, очевидно, реакцией  $\text{Gr}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}} = \text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Саф}_{\text{тр}} + \text{Ки}_{\text{тр}}$ , которая при  $T = 1500^\circ\text{C}$  происходит в интервале  $P = 25\text{--}25,7$  кбар. Положение линии данной реакции в области более низких температур определяется следующими обстоятельствами. В интервале температур между невариантными точками I5 и I5 (рис. 2а) разложение пироба (4) и хромсодержащих гранатов должно происходить с образованием кианита и его твердых растворов. Так как хромистость последних (5) значительно выше хромистости гранатов, P-X диаграмма сечения пироп-кноррингит (рис. 2, в) должна иметь вид диаграммы распада твердых растворов по IU типу Розебума. При этом нижняя по давлению граница устойчивости хромсодержащих гранатов на P-T диаграмме должна совпадать с границей чистого пироба, а линия реакции  $\text{Gr}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}} = \text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Саф}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}}$  должна приходиться в невариантную точку I5 (рис. 2, а). Распад твердых растворов кианита, который в сечении пироп-кноррингит проявляется в виде реакции  $\text{Саф}_{\text{тр}} + \text{Ки}_{\text{тр}} = \text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Сил}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}}$ , происходит при более низких давлениях по U типу диаграмм Розебума (рис. 2, в). При температурах ниже невариантной точки I5, где пироп разлагается на энстатит с корундом (4), граница поля  $\text{Gr}_{\text{тр}} + \text{Эн}_{\text{тр}} + \text{Эс}_{\text{тр}}$ , очевидно, совпадает с границей устойчивости пироба и диаграмма в сечении гранатов приобретает вид типичной "ситары" (рис. I).

Более сложным является вопрос о характере и положении границы устойчивости хромсодержащих гранатов при температурах выше точки I5', где при разложении гранатов наряду с твердыми растворами кианитов появляются и малохромистые силлиманиты. Вид диаграммы в этой области определяется соотношением хромистости граната и других фаз ( $\text{Эн}_{\text{тр}}$ ,  $\text{Сил}_{\text{тр}}$ ,  $\text{Саф}_{\text{тр}}$ ). Основная трудность решения этого вопроса путем эксперимента заключается в том, что все эти фазы имеют очень низкую хромистость. Предельное содержание хромового компонента в глиноземистых энстатитах, судя по их физическим свойствам, не превышает I мол.%. Хромистость сапфирина, вероятно, тоже невысока, так как в опытах с исходным составом  $\text{Саф}_{97}\text{Эс}_3$  при  $T = 1550^\circ\text{C}$ ,  $P = 21$  кбар наряду с сапфирином, имеющим оптические характеристики ( $N_g = 1.719$ ,  $N_p = 1.712$ ), близкие с чистому сапфируну, фиксируется опутимое

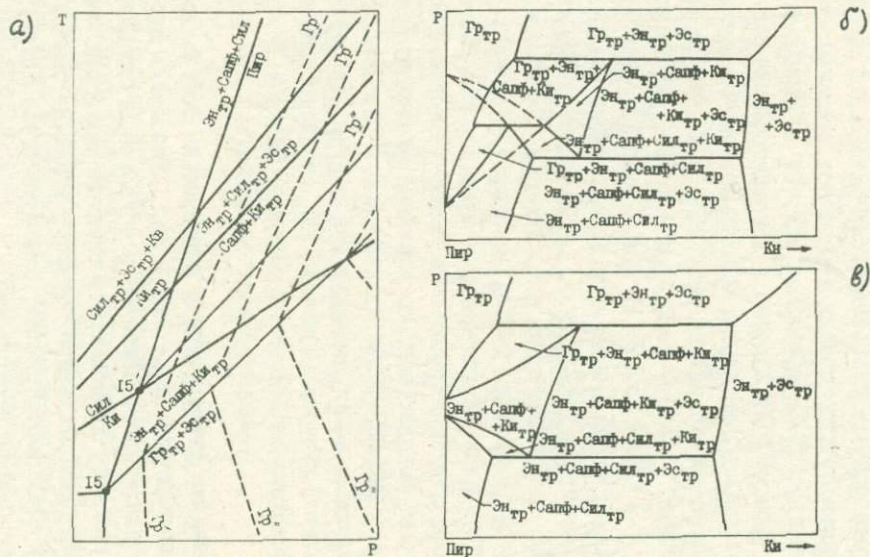


Рис. 2. Нижние по давлению границы устойчивости хромсодержащих гранатов и их ассоциаций (а). Фазовые соотношения в сечении пироп-кхоррингит при температурах выше неинвариантной точки I5' (б) и в интервале температур между точками I5 и I5' (в).

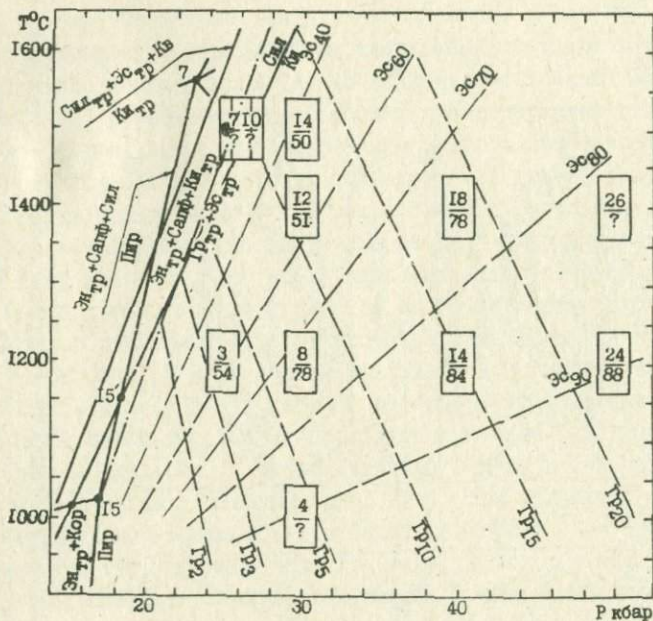


Рис. 3. Влияние температуры и давления на состав граната и эсколаита в ассоциации  $Gr_{tr} + En_{tr} + Es_{tr}$ . Числитель дроби - содержание кноррингитового компонента в гранатах, знаменатель - содержание хромового компонента в твердых растворах корунд-эсколаит. Размер прямоугольника отражает величину ошибки определения состава этих фаз. Кружком отмечена точка опыта, в котором данная ассоциация неустойчива.

количество хромсодержащей шпинели. Хромистость твердых растворов силлиманита не превышает первых процентов (5) и находится примерно на уровне хромистости гранатов. Отсюда можно заключить, что граница устойчивости хромсодержащих гранатов должна либо совпадать с границей устойчивости пиропы, либо находиться в непосредственной близости от последней со стороны низких давлений. В первом случае хромистость твердых растворов силлиманита и, возможно, сапфирина должна быть несколько выше хромистости гранатов, что нам кажется более вероятным. Тогда характер фазовых соотношений в сечении пироп-кноррингит может быть описан наложением IV и U типов диаграмм Розебума, как показано на рис. 2, б. При этом должна иметь место дополнительная реакция  $Gr_{тр} + Kz_{тр} = Zn_{тр} + Саф + Сил_{тр}$ , линия которой выходит из неинвариантной точки I5' (рис. 2, а).

Возвращаясь к экспериментальным данным по составу хромсодержащих фаз ассоциации  $Gr_{тр} + Zn_{тр} + Эс_{тр}$ , отметим возможность построения путем интерполяции и экстраполяции сетки изолиний состава граната и эсколаита на P-T диаграмме (рис. 3). Изолинии состава граната имеют отрицательный наклон  $dT/dP$  и характеризуют изменение предельного содержания кноррингитового компонента в гранатах. Изолинии состава твердых растворов эсколаита-корунда имеют положительный наклон  $dT/dP$ . Так как эти изолинии пересекаются под значительным углом и ассоциация  $Gr_{тр} + Zn_{тр} + Эс_{тр}$  является дивариантной, имеется возможность определения P-T условий образования данной ассоциации по хромистости граната и твердого раствора эсколаита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ю. Малиновский, А. М. Дорошев. В со. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 62, 1974.
2. И. Ю. Малиновский, А. М. Дорошев, А. А. Годовиков. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 73, 1974.
3. А. М. Дорошев, И. Ю. Малиновский. В наст. сборнике, стр. .
4. И. Ю. Малиновский, А. М. Дорошев. В наст. сборнике, стр. .
5. F. Seifert, K. Langer. *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 28, 9, 1974.

### УСТОЙЧИВОСТЬ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КИАНИТОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 40 КБАР

Хромсодержащие кианиты со значительным содержанием хромового компонента отмечались в ксенолитах гроспидитов из кимберлитовых трубок (1,2). Зависимость содержания хромового компонента от давления достаточно детально изучена в области температур 1000–1400°C и давлений до 30 кбар (3,4). При исследовании фазовых соотношений в системе  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$  нами получены дополнительные данные по сечению  $Al_2SiO_5-Cr_2SO_5$  при давлении до 40 кбар. Кроме того изучена зависимость показателей преломления от содержания хромового компонента, которая может быть использована для предварительной оценки состава хромкианитов.

Работа выполнена на одно- и двухступенчатом аппаратах по методике (5,6). Исследованы составы: 80% ПирКн<sub>40</sub> + 20% SiO<sub>2</sub>, 50%ПирКн<sub>20</sub> + 50%КиХКи<sub>40</sub> и 50%Ки + 50%ХКи, которые были получены из приготовленных по гелевой методике аморфных смесей, отвечающих стехиометрии пиропа (Пир), кноррингита (Кн) и кианита (Ки), с добавками соответствующего количества окислов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Продолжительность экспериментов 4 часа. Диагностика фаз производилась рентгеновским и оптическим методами. Рентгеновское исследование проведено на дифрактометре ДРОН-1, в качестве внутреннего стандарта использовался кремний марки ОСЧ 12-5.

Состав хромсодержащих кианитов определялся по зависимости  $\Delta\theta = 2\theta_{Si(220)} - 2\theta_{(1\bar{1}1,202,30\bar{2},3\bar{3}1)}$  для  $CuK\alpha$ -излучения от содержания хромового компонента, установленной в работе (3). Для контроля проведен расчет параметров элементарной ячейки хромсодержащего кианита, полученного при  $T = 1200^\circ C$ ,  $P = 30$  кбар, которые приведены в (5). Результаты находятся в хорошем соответствии с данными (4). Достаточно хорошая раскристаллизация фаз позволила произвести замеры показателей преломления хромсодержащих кианитов и установить зависимость

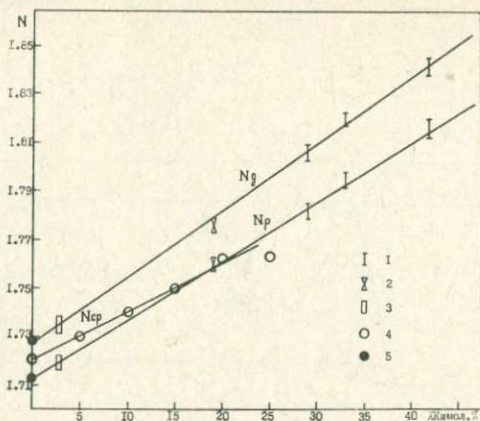


Рис. 1. Зависимость показателей преломления хромкианитов от содержания  $Cr_2SiO_5$ .  
 1 - наши данные, 2 - данные (1), 3 - данные (7),  
 4 - данные (4), 5 - данные (8).

их от содержания хромового компонента, которая представлена на рис. 1. Этой зависимости отвечают также природные хромсодержащие кианиты (2,7). Состав твердых растворов ряда корунд (Кор) - эсколаит (Эс) определялся по параметрам элементарной ячейки. Кроме того в продуктах опытов присутствуют кварц (Кв) или коэзит (Ко), в системе с  $MgO$  - глиноземистый энстатит (5).

Условия и результаты экспериментов представлены на рис. 2 и 3. В изотермическом сечении  $T = 1200^{\circ}C$  (рис. 2) поле твердых растворов приурочено к кианиту и постепенно расширяется с повышением давления. Предельное содержание хромового компонента изменяется от 24 мол.-% при  $P = 20$  кбар до 39-40 мол.-% при  $P = 40$  кбар. Граница между полями ассоциаций  $Kи_{Tr} + Эс_{Tr} + Кв(Ко)$  и  $Эс_{Tr} + Кв(Ко)$  с повышением давления также смещается в сторону хромового компонента, что связано с увеличением хромистости эсколаитового твердого раствора в трехфазной ассоциации. Эта граница, также как и граница твердых растворов кианита, вероятно, испытывает некоторый излом на границе перехода кварца в коэзит. Ограничения поля хромсодержащих кианитов в области

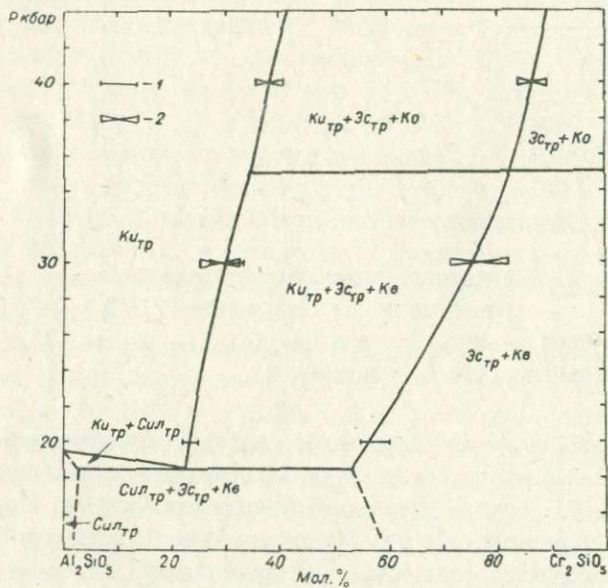


Рис. 2. Фазовые соотношения в сечении  $Al_2SiO_5 - Cr_2SiO_5$  при  $T = 1200^\circ C$ .

1 - данные (3), 2 - наши данные.

Сил - sillimanite, Ки - кьянит, Эс - эсколаит, Кв - кварц, Ко - коэсит, тр - твердые растворы.

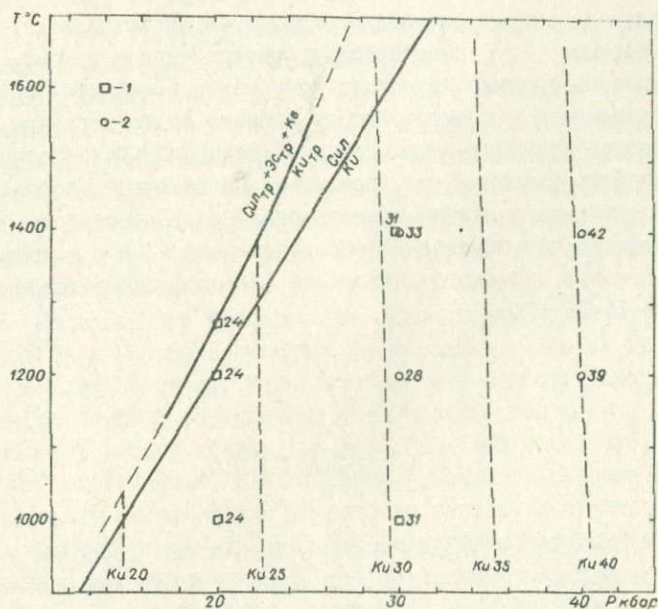


Рис. 3. Зависимость предельного содержания хромового компонента в кьянитах от температуры и давления.

1 - данные (3), 2 - наши данные.

низких давлений построены по данным (4), согласно которым растворимость хромового компонента в силлиманите значительно ниже чем в кианите, и граница  $Ki_{тр} = Si_{тр} + Эс_{тр} + Kв$  смещена на 1-2 кбар в сторону низких давлений относительно границы перехода силлиманита в системе  $Al_2O_3 - SiO_2$  (рис. 3).

Полученные нами результаты хорошо согласуются при  $P = 30$  кбар с данными (3) и подтверждают основной вывод о том, что предельное содержание хромового компонента в кианитах определяется давлением и практически не зависит от температуры. Поэтому состав хромосодержащих кианитов из предельных ассоциаций может служить надежным геобарометром. По неполным ассоциациям можно оценить лишь нижние пределы давления. В частности, можно заключить, что образования природных кианитов с содержанием до 18 мол.% хромового компонента (2) необходимо давление не менее 15-16 кбар.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н.В.Соболев, И.К.Кузнецова, Н.И.Зюзин. Геология и геофизика, № 10, 42, 1966. 2. В.С.Соболев, Н.В.Соболев. Геология рудн. месторожд., № 2, , 1967. 3. F. Seifert, K. Langer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 28, 9, 1970. 4. K. Langer, F. Seifert. *Z. anorgan. allg. Chemie*, Bd. 383, H.1, 29, 1971. 5. И.Ю.Малиновский, А.М.Доросhev. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 62, 1974. 6. А.М.Доросhev, И.Ю.Малиновский. В настоящем сборнике, стр. . 7. К.Л.Озеров, Н.А. БыхOVER. Труды ЦНИГРИ, вып. 82, 1936. 8. А.Н.Винчелл, Г.Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов. "Мир", М., 373, 1967.

И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА СОСТАВ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ФАЗ АССОЦИАЦИИ ГРАНАТ + ЭНСТАТИТ + ШПИНЕЛЬ + ФОРСТЕРИТ

В связи с петрологией верхней мантии из ассоциаций, характерных для системы  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$  (I), наибольший интерес представляют ассоциации форстерита с гранатом, энстатитом и шпинелью, которые моделируют принципиальные особенности природных парагенезисов гранатовых дунитов и гарцбургитов. Поэтому была поставлена задача изучить влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз, ассоциирующих с форстеритом, и оценить возможность использования этой зависимости в целях геотермобарометрии.

Исследование проведено на одно- и двухступенчатом аппаратах типа "поршень-цилиндр" по методике подобной (I,2). Исследовались составы, расположенные в плоскости пироп-кноррингит-форстерит с содержанием 20-30 мол.% последнего. Продолжительность экспериментов при  $T = 1200-1450^{\circ}C$  1-6 час, при  $T = 1000^{\circ}C$  до 25 часов. Значительное количество граната в продуктах опытов обеспечивало достаточно высокую точность определения его состава ( $\pm 1-2$  мол.%). Вследствие перекрывания большинства рефлексов шпинели с отражениями граната и энстатита состав её определялся в основном по отражению (III) в области малых углов, что снижает точность определения содержания хромового компонента до  $\pm 5-7$  мол.%.

Зависимость ассоциаций форстерита от давления и хромистости валового состава для ряда изотермических сечений иллюстрируется рис. 1. Ось составов представляет собой проекцию соответствующих фазовых объёмов из точки форстерита на линию гранатов пироп-кноррингит (3). Поле ассоциации граната с форстеритом приурочено к области малохромистых составов. С повышением давления и температуры оно постепенно расширяется. Из более хромистых составов образуется ассоциация  $Gr_{тр} + Эн_{тр} + Шп_{тр} + Фо$ . Граница между полями данных ассоциаций характеризует предельное содержание кноррингитового компонента в гранатах, ассоциирующих с форстеритом. Хромистость этих гранатов, вероятно, нес -

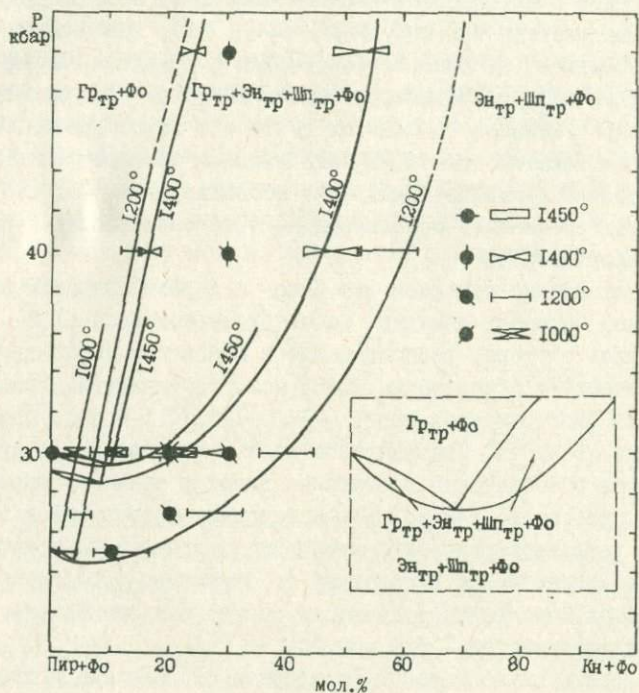


Рис. I. Влияние температуры и давления на фазовые соотношения в плоскости пироп-киоррингит-форстерит (проекция из точки форстерита).

колько ниже хромистости предельных гранатов, ассоциирующих с энстатитом и эсколаитом при тех же P-T условиях (2) но разница между ними, в основном, не выходит за пределы ошибок анализа, проявляясь более или менее отчетливо лишь при высоких температурах (1400-1450°C). Граница поля ассоциации  $Gr_{Tr} + Эн_{Tr} + Шп_{Tr} + Фо$  со стороны более хромистых составов представляет собой след проекции точки пересечения конноды  $Эн_{Tr} + Шп_{Tr}$  с плоскостью гранат-форстерит. Эта граница может быть определена аналитическими методами (3,4) или графически на проекции тетраэдра  $MgO - MgSiO_3 - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  из точки форстерита. Из-за невысокой точности определения состава энстатита и шпинели положение данной границы устанавливается со значительным интервалом неопределенности. Но общая закономерность смещения её с повышением давления в сторону кноррингита, а с повышением температуры - в сторону пиропса, проявляется отчетливо.

Характерным является постепенное сближение обеих границ поля  $Gr_{Tr} + Эн_{Tr} + Шп_{Tr} + Фо$  с понижением давления. При этом сближается также хромистость граната и шпинели. Чтобы выяснить характер замыкания этого поля со стороны низких давлений, проведены опыты при  $P = 30$  кбар с исходным составом 70%  $Пир_{85}Kn_{15} + 30\%$   $Фо$ . Для контроля эти опыты были спарены (в ампулах с двойным дном) с опытами с исходным составом 70%  $Пир + 30\%$   $Фо$ . Установлено, что из обоих составов при  $T = 1450^\circ C$  образуются гранатсодержащие ассоциации форстерита, а при  $T = 1500^\circ C$  - энстатит, шпинель и форстерит без граната. Следовательно, уже в непосредственной близости от границы  $Эн + Шп = Пир + Фо$  со стороны низких давлений ассоциация форстерита с гранатом невозможна и поле  $Эн_{Tr} + Шп_{Tr} + Фо$  на диаграмме рис. I охватывает всю область составов. Отсюда можно заключить, что поле  $Gr_{Tr} + Эн_{Tr} + Шп_{Tr} + Фо$  должно замыкаться по I или II типу диаграмм Розебума. Из относительного расположения границ этого поля при  $T = 1400-1450^\circ C$  (рис. I) следует, что они не могут сойтись на границе  $Пир + Фо = Эн + Шп$ , образуя "сигару". Здесь, очевидно, имеет место минимум и экстремальная реакция  $Gr_{Tr} + Фо = Эн_{Tr} + Шп_{Tr}$ . Хромистость состава реакционной точки при этих температурах достигает 10-12 мол.%. В области менее хромистых составов должно быть поле ассоциации  $Gr_{Tr} + Эн_{Tr} + Шп_{Tr} + Фо$ , в которой хромистость граната выше хромистости шпинели. Однако,

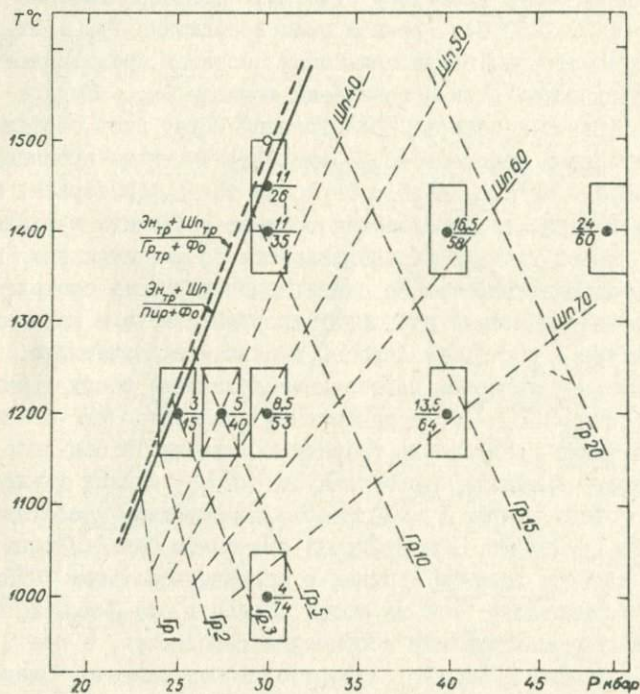


Рис. 2. Влияние температуры и давления на состав граната и шпинели в ассоциации  $Gr_{tr} + En_{tr} + Шп_{tr} + Фо$ . Числитель дроби — содержание кноррингитового компонента в гранатах, знаменатель — содержание хромового компонента в шпинелях. Размер прямоугольника отражает величину ошибки определения состава этих фаз. Белым кружком отмечена точка опыта, в котором данная ассоциация неустойчива.

такие фазовые соотношения возможны лишь в очень узкой по давлению зоне, так как линия экстремума на P-T диаграмме (рис. 2) расположена в непосредственной близости от границы устойчивости форстерита с пиропом в бесхромовой системе (5). С понижением температуры хромистость состава реакционной точки снижается (до 2-3 мол.% при  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ) и, вероятно, при температурах около  $1000^{\circ}\text{C}$  P-X диаграмма приобретает вид типичной "сигары".

Путем интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных по составу хромсодержащих фаз ассоциации  $\text{Gr}_{\text{Tr}} + \text{En}_{\text{Tr}} + \text{Шп}_{\text{Tr}} + \text{Фо}$  на P-T диаграмме может быть построена сетка изолиний состава граната и шпинели. Изолинии состава граната характеризуют содержание хромитового компонента и имеют отрицательный наклон  $dT/dP$ . Изолинии состава шпинели характеризуют содержание магнезиохромита и имеют положительный наклон  $dT/dP$ . Благодаря тому, что эти изолинии сходятся под значительным углом и данная ассоциация является дивариантной, открывается возможность определения P-T условий образования этой ассоциации по известному составу двух фаз - граната и шпинели. Такая возможность, несомненно, представляет большой интерес в аспекте геотермобарометрии глубинных пород. Данная диаграмма, естественно, пока может быть использована лишь для весьма ориентировочных (скорее относительных) оценок, так как она не учитывает влияния дополнительных компонентов. Полученные результаты следует рассматривать как базу для дальнейшей разработки одного из перспективных индикаторов условий образования пород верхней мантии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев, В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 62, 1974. 2. И.Ю. Малиновский, А.М.Дорошев, В наст. сборнике, стр. . 3. И.Ю. Малиновский, А.М.Дорошев, Докл АН СССР, 204, 1218, 1972. 4. И.Ю.Малиновский. В наст. сборнике, стр. . 5. J.D. MacGregor. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 63, 157, 1964.

УДК 550.89

Г.Ю.Шведенков, Э.Н.Ран, Д.В.Калинин,  
Б.Г.Рогозин, Л.Ф.Мокоенко, А.Г.РогозинУСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ ПОД  
ДАВЛЕНИЕМ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛОТЫ

Несмотря на важность петрологических и физико-химических исследований силикатных систем с углекислотой и другими летучими, их развитие крайне затруднено из-за отсутствия специальной аппаратуры.

Основные методические приемы для создания определенного соотношения воды и углекислоты в реакторе можно разделить на две группы. Первая из них основана на разложении щавелевой кислоты, оксалатов, карбонатов и других твердых веществ в запаянных ампулах при температуре опыта (1,2,3). Другая предусматривает непосредственное нагнетание воды и углекислоты в реактор независимо друг от друга (4,5,6,7). Простота аппаратурного оформления первого способа осложняется трудностью создания любого соотношения  $H_2O$  и  $CO_2$  в реакторе для данных P-T условий, наличием значительного количества других компонентов разложения, а также плохой воспроизводимостью условий опыта.

В связи с этим на наш взгляд более перспективным является конструкция установки, в которой осуществляется непосредственное нагнетание воды и углекислоты в реактор.

Нами применена принципиальная схема (рис. 1) установки такого рода, приведенная в (4). Установка состоит из трёх основных частей: системы нагнетания воды, системы нагнетания углекислоты и собственно ячейки давления.

Гидравлический пресс 2 для нагнетания воды изготовлен из титанового сплава ВТ-4. Надежное уплотнение штока осуществляется с помощью набора фторопластовых прокладок и фасонных конусных стальных колец.

Сжатие углекислоты в установке обеспечивается разделите-

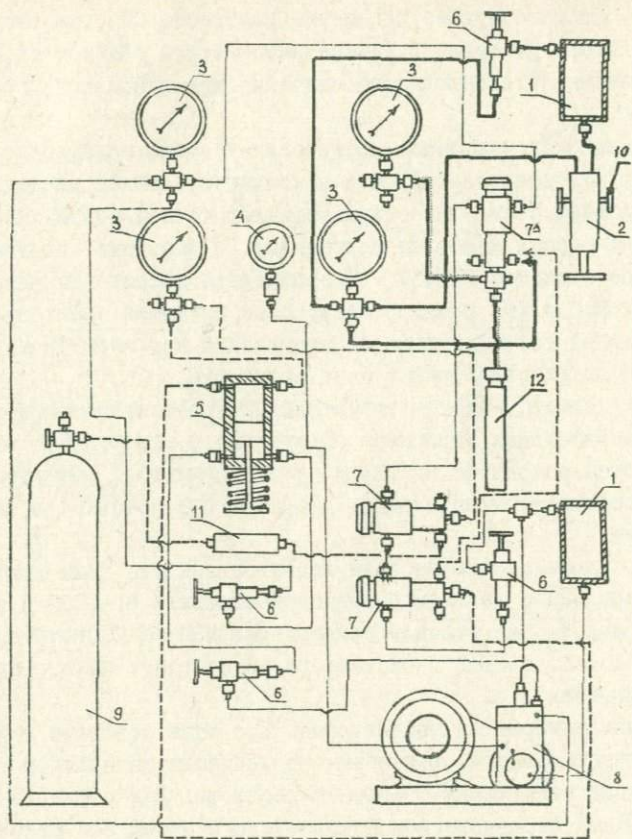


Рис. 1. Схема установки УВД-1000.

1. Резервуары для масла и воды. 2. Гидропресс. 3. Манометры. 4. Манометр производительности насоса. 5. Разделитель газ-масло РКГ-2000. 6. Вентили ВГ-1500. 7. Гидравлические вентили. 8. Насос. 9. Баллон с углекислотой. 10. Краны гидропресса. 11. Сушилка с  $MgClO_4$ . 12. Реактор.

лем (10). Снаружи к камере с углекислотой подведено водяное охлаждение, способствующее повышению плотности  $\text{CO}_2$  при сжатии. Вследствие этого давление в камере разделителя объемом  $62,8 \text{ см}^3$  поднимается до необходимого значения при одном ходе поршня.

Сосуд высокого давления представляет собой модифицированную "трубку" Таттла с затвором с некомпенсированной площадью. Затвор в рабочем состоянии охлаждается проточной водой. Как показал опыт работы наиболее устойчивым к коррозии сплавом в нашем случае является ЭИ-437Б. Для быстрого достижения равновесия между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  реактор оборудован падающей электромагнитной мешалкой (8). Движение её происходит при периодическом включении и выключении тока в цепи соленоида.

Вдоль реактора имеется значительный градиент температуры. Поэтому измерительная термопара заглублена в его корпусе так, что её головка находится на одном уровне с шихтой. Для удобства перемещения термопары вдоль реактора она крепится в цанговом зажиме.

При создании установки были использованы два типа вентиля. Регулировочные вентили с конусной шпилькой ВГ-1500 и запорные гидравлические вентили конструкции ИЭМ АН СССР. Второй тип вентилях использован в системе разводки газа, находящегося под давлением.

Давление измеряется манометрами. При этом основная трудность заключается в том, что объем соединяющих капилляров и трубки Бурдона сопоставим с объемом реактора. Для сведения к минимуму объема неравновесной газовой-жидкой смеси все полости, передающие давление на манометр из реактора, заполнены вкладышами и проволокой из нержавеющей стали. Сам манометр отделен от реакционного объема с помощью разделительного стакана с фторопластовым поршнем.

Электрическая схема установки приведена на рис. 2. Автоматическая регулировка температуры обеспечивается схемой собранной на каскаде теристров. Кроме того в схеме предусмотрены блокировки, позволяющие избежать раздавливания уплотнений в разделителе при верхнем крайнем положении поршня и поражения работающего на установке тока.

Для обеспечения безопасности при работе вся установка по-

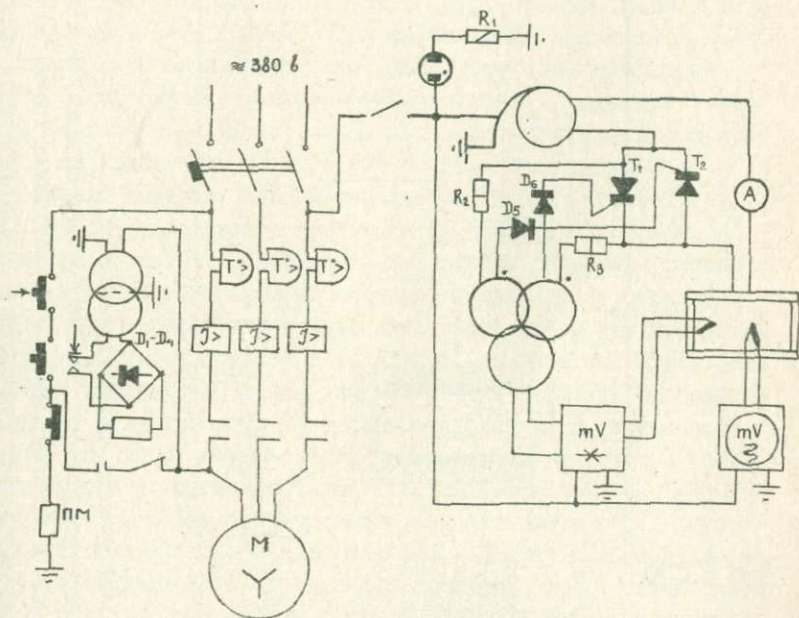


Рис. 2. Принципиальная электросхема  
установки.

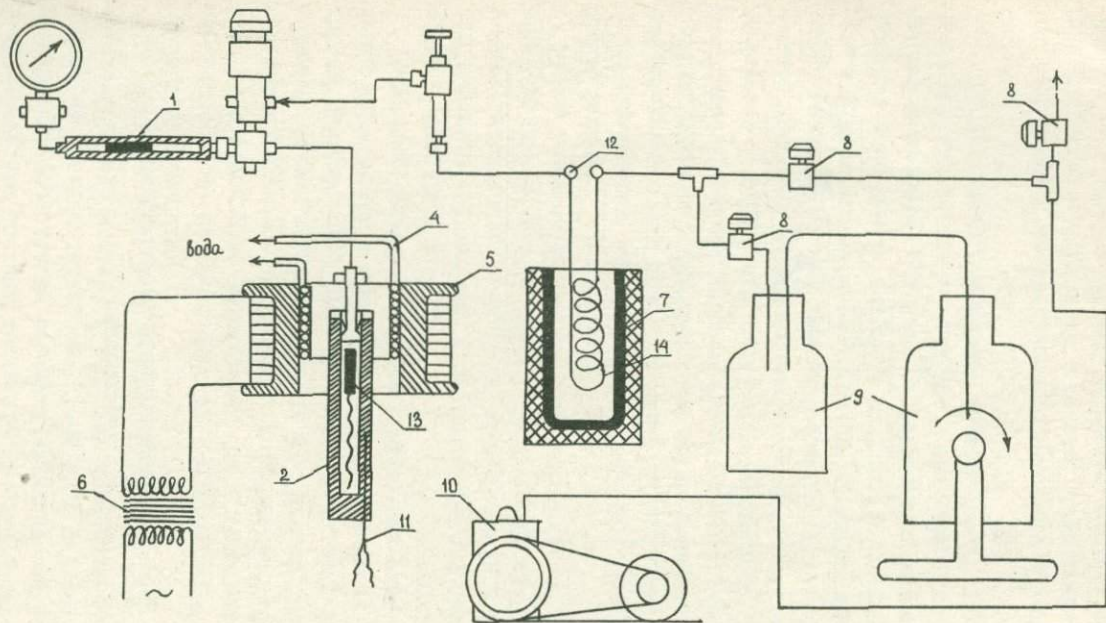


Рис. 3. Аналитическая часть установки.

1. Разделительный стакан с фторопластовым поршнем. 2. Реактор. 3. Качалка. 4. Охлаждение. 5. Катушка соленоида. 6. Трансформатор. 7. Сосуд Дьюара. 8. Вакуумные краны. 9. Полиэтиленовые бутылки с КОН. 10. Вакуумный насос. 11. Термопара. 12. Разъёмные соединения. 13. Якорь мешалки. 14. Ловушка для воды.

мещена в стальной сейф, служащий одновременно пультом управления. Габариты установки: длина 1000 мм, ширина 850 мм и высота 1600 мм.

Для исследований применяется пищевая углекислота в стальных баллонах, содержащая свыше 99%  $\text{CO}_2$ . Основные примеси - вода, кислород, азот. Очистка  $\text{CO}_2$  из баллона производится неоднократно стравливанием газовой фазы. При этом вследствие большого содержания примесей в газовой фазе происходит "промывка" жидкой  $\text{CO}_2$ . Затем баллон переворачивается и используется  $\text{CO}_2$  из жидкой фазы. Для осушения  $\text{CO}_2$  перед подачей её в разделитель помещен стакан наполненный  $\text{MgClO}_4$  (рис. I, II).

Работа на установке производится следующим образом. К вентилю 7а (рис. I) подсоединяется система разводки углекислоты и продувается газом из баллона. Соединение с реактором немного приоткрыто, чтобы вытеснить находящийся там воздух. Реактор I2 подсоединяется к капилляру, включается нагрев печи. Закрывается гидравлический вентиль 7б, разделитель наполняется жидкой углекислотой. С помощью разделителя 5 углекислота нагнетается до фиксируемого  $P_{\text{CO}_2}$  в реактор, разогретый до температуры опыта. Затем вентилем 7а отсекается система "манометр

-реактор" и подсоединяется система для подачи воды. Первоначально нами использовалась система обратных клапанов для соединения вентиля 7а с системами нагнетания воды и углекислоты, но как показал опыт работы, у клапанов очень низкая надежность срабатывания для данной процедуры постановки эксперимента. Поэтому они были заменены на простое и надежное соединение металлическими наконечниками. С помощью гидропресса 2 давление воды повышается несколько выше давления  $\text{CO}_2$  в реакторе. Затем открывається вентиль 7а и давление поднимается до нужного значения. Если давление в опыте превышает рабочие пределы гидропресса и разделителя (1000 атм), то используется термокомпрессия. Вода и  $\text{CO}_2$  нагнетаются при некоторой постоянной температуре, которая ниже температуры опыта, а затем нагревом реактора давление доводится до требуемых параметров. После опыта производится газовый анализ. Приспособление для газового анализа изображено на рис. 3. Смесь воды и  $\text{CO}_2$  из реактора поступает в вакуумированную систему, где вода конденсируется в

"ловушке", опущенной в сосуд Дьюара с жидким азотом, а  $\text{CO}_2$  поглощается раствором КОН. Количество поглощенной  $\text{CO}_2$  находится объёмным методом (II). Содержание  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в растворе КОН определяется титрованием соляной кислотой с индикаторами фенолфталеином и метилоранжем.

Проведенные опыты показали хорошую воспроизводимость результатов. Точность по температуре  $\pm 2^\circ\text{C}$ , по давлению  $\pm 20$  атм и по мольной доле  $\text{CO}_2 \pm 0,01$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- I. P. W. Metz, G. F. Winkler *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27, 431-457 (1963) 2. J. R. Holloway, C. W. Burnham, G. L. Millhollen *Jour. Geophys. Research*, 73, 20, 6598-6600 (1968). 3. J. R. Holloway, R. L. Reese *Amer. Miner.*, 59, 5-6, 587-597 (1974) 4. H. J. Greenwood *Am. J. Sci.*, 267-A, 191-208 (1968). 5. T. M. Gordon, H. J. Greenwood *Am. J. Sci.*, 268, 225-242 (1970) 6. P. Metz, D. Puhar *Contr. Mineral and Petrol.*, 26, 302-304 (1970) 7. С. Д. Малинин, А. Б. Кануков, *Геохимия*, 9, 1067-1079 (1971) . 8. Д. С. Циклис. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. "Химия", М., 1965. 9. М. П. Вукалович, В. В. Алтунин. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., 1965. 10. Д. С. Миринский, Я. И. Шурин, ПТЭ, 2 (1972). II. А. П. Крешков. Основы аналитической химии, т. 2. "Химия", М., 1971.

## КОНТЕЙНЕР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С УПРОЧНЕННЫМ ПОРШНЕМ

При создании лабораторных контейнеров, предназначенных для работы с жидкостями до давлений 20–25 кбар наиболее целесообразно применение многослойных скрепленных сосудов с небольшим количеством слоев (два–три) в комбинации с автофретированием. Ввиду того, что высокая прочность требуется только для слоев материала, прилегающих к рабочей поверхности камеры, внутренний цилиндр следует изготавливать из более прочного материала и подвергать его автофретированию, а внешние – из материала с меньшей прочностью и подвергать неглубокой механотермической обработке или вообще не упрочнять. Такого типа контейнеры с диаметром 20–30 мм были описаны в работах (1,2).

Созданный нами контейнер (рис.1) содержит: 1) сосуд высокого давления; 2) поршень с подрижным уплотнением; 3) неподвижный электрод с уплотнением; 4) систему принудительного охлаждения; 5) опорные устройства.

Сосуд высокого давления состоит из двух толстостенных цилиндров, посадочные поверхности которых обработаны на конус и напрессованы друг на друга с натягом. Внутренний цилиндр изготовлен из стали ЭП 592 и имеет высоту 200 мм, наружный диаметр 124 мм (среднее значение) и внутренний – 40 мм. Первоначально цилиндр был изготовлен с внутренним диаметром 37 мм, термообработан до HRC = 47–49 и подвергнут автофретированию давлением вязко–пластичной среды (NaCl) до 15 кбар. При этом внутренний диаметр увеличился на 0,4 мм. После семичасового отпуска при температуре 200°C была выполнена чистовая обработка наружной и внутренней поверхностей цилиндра так, чтобы натяг по диаметру составил 0,6 мм. Внешний цилиндр с наружным диаметром 250 мм изготовлен из стали 40ХНМА и термообработан до HRC = 40–42. Отверстие под запрессовку имеет телесный угол 2°. После покрытия посадочных поверхностей цилиндров смазкой на основе MoS<sub>2</sub> они были запрессованы друг в друга усилием 250 тонн. Рабочий канал скрепленного сосуда имел конусность до 0,2 мм, устраненную шлифовкой после многократного нагружения до давления 15 и 20 кбар

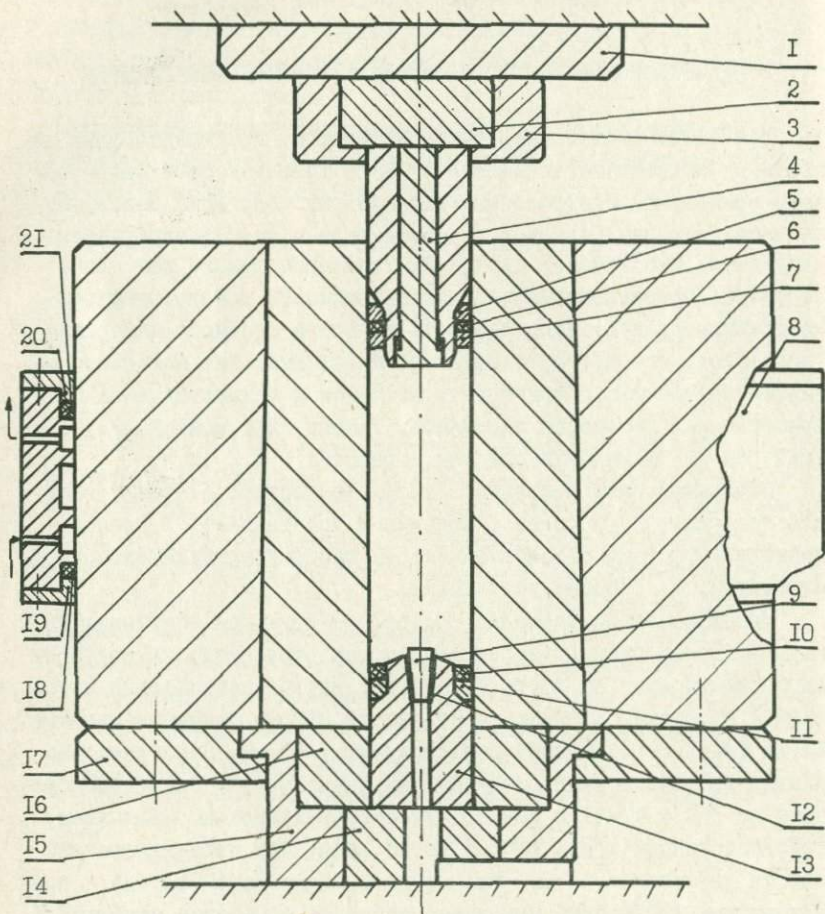


Рис. 1. Общий вид контейнера высокого давления.

1 - опорный диск; 2, 14 - вставки; 3, 15 - оправки; 4 - составной поршень; 5-7, 10, 11, 18, 21 - уплотнительные кольца; 8 - кожух; 9 - конус электровода; 12 - коническая электроизолирующая прокладка; 13 - корпус электровода; 16 - поддерживающее кольцо; 17, 19, 20 - скрепляющие кольца.

с выдержкой 1,5-2 часа. Остаточных деформаций при этом не наблюдалось.

Поршень контейнера в отличие от обычно используемых сплошных конструкций - составной, содержащий втулку 1 и шток 2 (рис. 2). Разделение поршня на две составные части вызвано тем, что используемые для изготовления поршней в аппаратах высокого давления инструментальные стали ШХ-15СГ, ХВГ и Р18, имеют удовлетворительную прокаливаемость на образцах небольших диаметров - 20-30 мм (3). Известно также (4,5), что увеличение абсолютных размеров деталей установок высокого давления значительно снижает их стойкость. Изготовление поршня из нескольких составных частей обеспечивает удовлетворительную его закалку по всему сечению, ослабляет влияние масштабного эффекта и позволяет добиться более равномерного распределения напряжений на торцах.

Изготовленные нами сплошные поршни из указанных сталей диаметром 40 мм при напряжении 18-20 кбар имели значительные остаточные деформации и не могли применяться многократно.

Шток диаметром 18 мм и длиной 90 мм входит во втулку с зазором 0,015 мм, кроме нижней части (5 мм), где он имеет тугую посадку. Для облегчения извлечения поршня из камеры после нагружения, охватываемая уплотнительными кольцами поверхность втулки выполнена конусной (телесный угол  $2^{\circ}$ ). Имеющийся на самом конце втулки конусный участок с телесным углом  $12^{\circ}$  позволяет первоначально опустить в камеру резиновое кольцо (до уровня рабочей жидкости), а затем поршень с тефлоновым и бронзовым кольцами. В аппаратах с большим рабочим объемом это необходимо, так как поршень с резиновым кольцом трудно вводить на заданную глубину из-за противодействия воздуха.

Уплотнение между втулкой и штоком осуществлено набором цилиндрических колец - двух бронзовых и тефлонового. Подвижное уплотнение аналогично описанному в (6), но с целью повышения надежности уплотнения бронзовое кольцо выполнено с кольцевой канавкой (7). Поршень данной конструкции из стали ХВГ закаленной до HRC = 56-58 был испытан в контейнере на максимальное рассчитанное давление 20 кбар. Остаточная поперечная деформация у поршня не превышала 0,05-0,06 мм.

Электровод контейнера имеет семь независимых конических

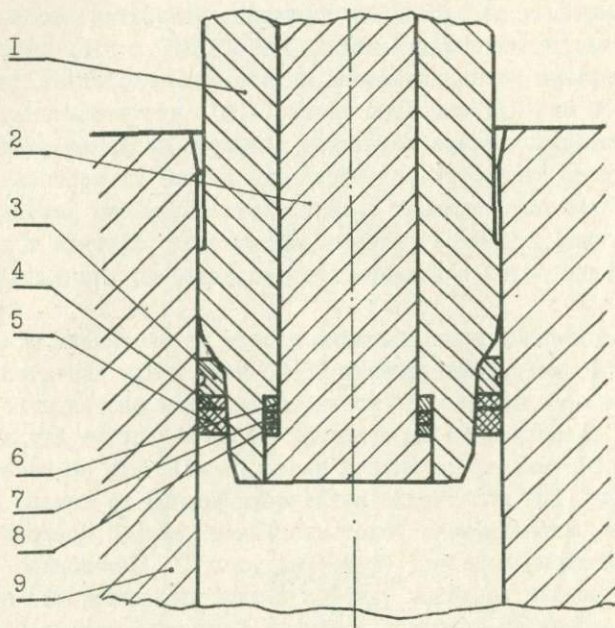


Рис. 2. Поршень высокого давления.

1 - втулка; 2 - шток; 3, 6, 8 - кольца из бериллиевой бронзы БрБ - 2; 4, 7 - тефлоновые кольца; 5 - резиновое кольцо; 9 - сосуд высокого давления.

электродов (конусов), имеющих угол между образующей и осью  $6^\circ$ , большое основание 5 мм, меньшее - около 2,5 мм. К ним могут быть припаяны провода диаметром до 1,5 мм, позволяющие подводить к внутреннему нагревателю напряжение до 30-40 в при токе 10-15 а. Корпус и конус электроввода изготовлены из закаленной инструментальной стали ХВГ, поддерживающее кольцо - из стали 30ХГСНА. Изолирующая коническая прокладка образована слоем шелковой нити покрытой смесью окиси железа и цапон-лака. Уплотнение электроввода неподвижное и осуществлено клиновидным кольцом из стали 3 в сочетании с резиновым кольцом (6).

Система принудительного охлаждения контейнера рассчитана на применение её как для непосредственного охлаждения цилиндра, в случае длительного проведения эксперимента при температуре выше  $300-400^\circ\text{C}$ , так и для регулирования перепада температуры в зоне образца. С этой целью нами использован способ охлаждения проточной холодной водой, пропускаемой через кожух, который имеет возможность перемещения вдоль оси контейнера на 30-80 мм.

Опорные устройства служат для уменьшения контактных давлений на плитах пресса. Верхняя опора подвижна, нижняя - жестко скреплена с сосудом высокого давления. Вставка 2 изготовлена из твердого сплава (ВК-15), остальные детали стальные, из них термообработаны только вставка I4 и диск I.

Технические характеристики контейнера вполне удовлетворяют требованиям обычно предъявляемым к лабораторным установкам: конструкцией предусмотрено эффективное использование прочностных свойств применяемых материалов, обеспечена малогабаритность и небольшой вес (расчетный вес сосуда высокого давления 75 кг); для изготовления и эксплуатации контейнера не требуется специального и сложного оборудования; большой рабочий объем ( $150 \text{ см}^3$ ) и наличие системы охлаждения позволяют применение высокотемпературных методов исследования (например, описанных в (8)), с целью измерения температуры и давления и регистрации фазовых превращений в контейнер введено в достаточном количестве электрически изолированных проводников. Новую конструкцию поршня можно использовать при создании крупногабаритных кон-

тейнеров на давление до 20 кбар, а при механотермической обработке втулок и штоков - и до более высоких давлений.

Созданный контейнер может быть использован при исследовании фазовых превращений и фазовых равновесий, синтезе кристаллов и изучении разнообразных физических свойств при гидростатических давлениях до 20 кбар и температурах до 700 - 1000°C.

Автор выражает свою благодарность В.А.Киркинскому за участие в обсуждении работы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т.Э.Девидсон, Д.П.Кендалл. В сб. "Механические свойства материалов под высоким давлением", т.1. Под ред.Х.Л.Пью. Изд. "Мир", М. (1973). 2. В.С.Богданов, А.П.Мирошников. Труды метеорологических институтов СССР. Исследования в области высоких давлений, вып. 104, 164 (1969). 3. Марочник стали для машиностроения, М., 1968. 4. Н.М.Беляев. Сопротивление материалов. "Наука", М., (1965). 5. А.И.Прихна, А.И.Боримский. Синтетические алмазы, 3 (1974). 6. С.М.Стишов, В.А.Зильберштейн. Приб. и техн.эксперим. № 6 (1966). 7. Л.Ф.Верещагин, В.Б.Иванов. Автор свид. № III990, заяв. 13.01.56. 8. А.П.Ряпосов, В.А.Киркинский. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969 год)", Новосибирск 1969.

И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран

ЗАВИСИМОСТЬ УСИЛИЯ ВНЕШНЕЙ  
СТУПЕНИ "РАЗРЕЗНОЙ СФЕРЫ" ОТ ЧИСЛА ПУАНСОНОВ

В аппаратах типа "разрезная сфера" (I-4) непосредственным источником давления в рабочем объеме является общее усилие ( $F$ ), создаваемое пуансонами под действием внешнего гидростатического давления. Это усилие пропорционально полной эффективной площади ( $S$ ) внешней ступени аппарата, которая в значительной мере зависит от числа пуансонов ( $n$ ):

$$F = Sp, \quad S = n S_1$$

где  $S_1$  — эффективная площадь одного пуансона, которая также зависит от числа пуансонов.

Число пуансонов "разрезной сферы" определяется следующим основным условием: сфера должна быть разделена плоскостями, проходящими через центр, так, чтобы эффективные площади всех пуансонов были равны между собой. Теоретически, число пуансонов может быть бесконечным, но для упрощения анализа ограничимся делением сферы на пирамидальные сектора, опирающиеся на грани правильного вписанного многогранника. Правильных многогранников всего пять, соответствующее им число пуансонов:  $n = 4, 6, 8, 12, 20$ .

Эффективная площадь пуансона всегда меньше площади его сферического основания и равна площади проекции пуансона на плоскость, нормальную к его оси. Эта площадь может быть вычислена как площадь проекции боковой поверхности пирамидального сектора на ту же плоскость:

$$S_1 = s \cdot m \cdot \sin \alpha$$

где  $S$  — площадь сектора большого круга сферы ОАФВ (рис. I, а), частью которого является боковая грань пуансона,  $m$  — число боковых граней пуансона,  $\alpha$  — угол между боковой гранью и осью пуансона. Площадь сектора  $= S = \pi r^2 \cdot \gamma / 2\pi$  пропорциональна цен -

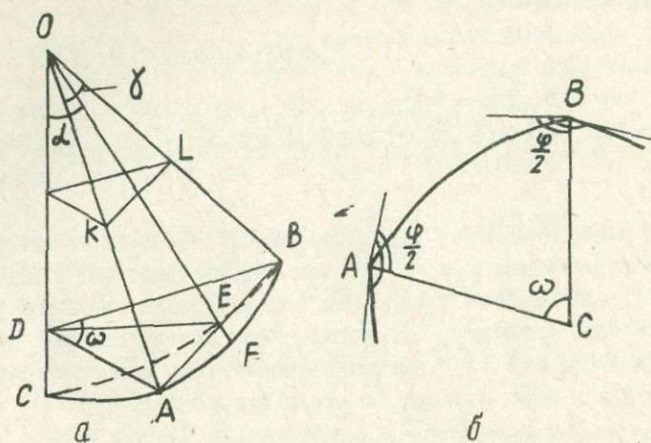


Рис. 1. Геометрические соотношения основных элементов пуансона: а)  $1/nm$  - часть пуансона,  $OC$  - ось пуансона,  $AGLK$  - боковая грань пуансона,  $ABE$  - сторона правильного вписанного многогранника; б) сферическое основание  $1/nm$  - части пуансона,  $\sim AB = r$

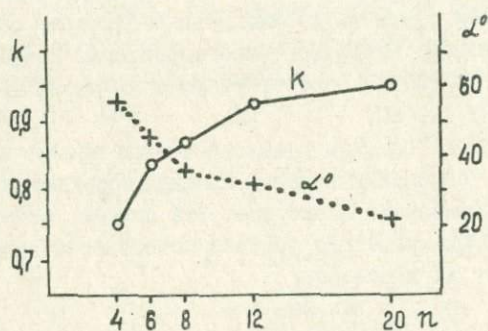


Рис. 2. Зависимость коэффициента эффективности ( $k$ ) внешней ступени "разрезной" сферы и угла между осью и боковой гранью пуансона ( $\alpha$ ) от числа пуансонов ( $n$ ).

тральному углу  $\gamma$ , который может быть определен из сферического треугольника ABC (рис. 1, б), лежащего в основании I/m части пуансона. По теореме косинусов (5):

$$\cos \gamma = \frac{\cos \omega + \cos^2 \frac{\varphi}{2}}{\sin^2 \frac{\varphi}{2}} = \frac{2 \cos \omega + 1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} = \chi, \quad \gamma = \arccos \chi$$

где  $\omega = 2\pi/m$  и  $\varphi$  - соответственно центральный и внутренний углы сферического правильного многоугольника, лежащего в основании пуансона. Угол  $\varphi$  определяется из выражения площади ( $S'$ ) сферического треугольника ABC (рис. 1, б) через его углы (6), которая должна быть равна I/nm части полной поверхности сферы:

$$S' = r^2(\omega + 2 \frac{\varphi}{2} - \pi) = \frac{4\pi r^2}{nm}; \quad \varphi = (1 - \frac{2}{m} + \frac{4}{nm})\pi$$

Наконец, из геометрических соотношений рис. 1, а:

$$\sin \alpha = \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \cdot \operatorname{ctg} \frac{\omega}{2}$$

Следовательно, эффективная площадь одного пуансона равна:

$$S_1 = \frac{m\chi}{2\pi} \cdot \operatorname{tg} \frac{\chi}{2} \cdot \operatorname{ctg} \frac{2\pi}{m} \pi r^2 = q \pi r^2$$

где

$$q = \arccos \frac{2 \cos \frac{2\pi}{m} + 1 + \cos (1 - \frac{2}{m} + \frac{4}{nm})\pi}{1 - \cos (1 - \frac{2}{m} + \frac{4}{nm})\pi}$$

Это громоздкое в общем виде выражение коэффициента  $q$  существенно упрощается при конкретных значениях  $n$  и  $m$ .

Теперь полная эффективная площадь и общее усилие внешней ступени могут быть представлены в виде:

$$S = nq \cdot \pi r^2 = \kappa S_{\text{сф}}, \quad F = \kappa S_{\text{сф}} \cdot p$$

где  $S_{\text{сф}}$  - полная поверхность сферы,  $\kappa = nq/4$  - коэффициент эффективности использования поверхности сферы для генерации общего усилия, который может быть определен также, как отношение усилия, приложенного к поверхности "разрезной" сферы, к усилию передаваемому внутрь сферы.

Результаты расчета основных элементов пуансона и коэффициентов эффективности внешней ступени "разрезной" сферы приведены в таблице I и частично представлены графически на рис. 2. Коэффициенты эффективности монотонно возрастают с увеличением числа пуансонов. Как отмечалось выше, если не ограничиваться делением сферы согласно числу граней правильных многогранников, число

Таблица I

Основные элементы пуансонов и коэффициенты эффективности внешней ступени "разрезной" сферы

n	m	$\varphi$	$\omega$	$\gamma$	$\alpha$	$q$	K
4	3	120°	120°	109°28'	54°44'	0,745	0,745
6	4	120°	90°	70°32'	45°00'	0,554	0,831
8	3	90°	120°	90°00'	35°16'	0,433	0,866
12	5	120°	72°	41°50'	30°45'	0,306	0,917
20	3	72°	120°	63°26'	20°54'	0,189	0,943

n - число пуансонов, m - число боковых граней пуансона,  $\varphi$  и  $\omega$  - соответственно, внутренний и центральный углы сферического основания пуансона,  $\gamma$  - плоский угол боковой грани пуансона при центральной вершине,  $\alpha$  - угол между осью и боковой гранью пуансона,  $q = S_1 / \pi r^2$  - приведенная эффективная площадь пуансона,  $K = nq/4$  - коэффициент эффективности внешней ступени "разрезной" сферы.

пуансонов, теоретически, может быть бесконечным. При этом эффективная площадь внешней ступени будет стремиться к полной поверхности сферы, а коэффициент эффективности  $k \rightarrow 1$ . Однако, следует обратить внимание на то, что уже при  $n \geq 6$  коэффициенты эффективности превышают 83% своей предельной величины и с дальнейшим увеличением числа пуансонов возрастают незначительно.

Необходимо также отметить, что с увеличением  $n$  быстро уменьшается угол между осью и боковой гранью пуансона, резко снижая его несущую способность. Если, к тому же, учесть значительную сложность изготовления и обслуживания аппаратов с числом пуансонов более восьми, можно заключить, что оптимальными являются шести- и восьмипуансонные сферические аппараты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Von Platen. "Modern very high pressure techniques", London, IIS, 1962.
2. N. Kawai, Proc. Japan Acad., 42, 385, 1966.
3. N. Kawai, S. Endo. Rev. Sci Instr., 41, II78, 1970.
4. Э. Н. Ран, И. Ю. Малиновский, М. С. Паньков. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 165, 1974.
5. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев. Справочник по математике, М., Изд. Физматлит, 1962.
6. М. Я. Выгодский. Справочник по элементарной математике. М., "Наука", 1964.

### НЕСФЕРИЧЕСКИЕ МНОГОПУАНСОННЫЕ АППАРАТЫ С ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ПРИВОДОМ

Анализ зависимости усилия, создаваемого внешней ступенью многопуансонных аппаратов под действием гидростатического давления, от числа пуансонов показывает, что сферическая форма аппарата (I-3) не всегда является оптимальной.

Поверхность сферы, практически, не может быть полностью использована для генерации усилия направленного к центру, так как реальное число пуансонов не может быть бесконечным. А при конечном числе пуансонов действие внешней ступени "разрезной" сферы сводится, фактически, к действию соответствующего "разрезного" многогранника, площадь каждой грани которого равна эффективной площади пуансона "разрезной" сферы. В ряде случаев такой "эффективный" многогранник оказывается меньше подобного ему многогранника, вписанного в цилиндр оптимальным способом. Оптимальной ориентировкой правильного многогранника в цилиндре является такая, при которой его ребро, а следовательно и поверхность, имеет максимальный размер. Учитывая это обстоятельство, проанализируем зависимость общего усилия от числа пуансонов внешней ступени в аппаратах, имеющих форму правильных многогранников, и сравним эффективность последних с эффективностью "разрезной" сферы.

Правильных многогранников всего пять и не составляет большого труда установить оптимальную ориентировку каждого из них в цилиндре контейнера (табл. I, рис. I).

Общее усилие ( $F$ ), создаваемое пуансонами внешней ступени правильного "разрезного" многогранника под действием гидростатического давления ( $p$ ), определяется как:

$$F = S \cdot p = S_1 \cdot n \cdot p$$

где  $S$  - полная поверхность многогранника,  $S_1$  - площадь внешнего основания одного пуансона, представляющего собой усеченную пирамиду,  $n$  - число пуансонов.

Так как внешнее основание пуансона является гранью пра -

Таблица I

Зависимость относительной величины ребра ( $a/r$ )  
правильных многогранников от ориентировки в цилиндре.

Много- гранник	$a/r$ при совмещении оси симметрии ( $L_i$ ) многогранника с осью цилиндра			
	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$
Тетраэдр	<u>2,000</u>	1,732	-	-
Куб	1,153	1,223	<u>1,414</u>	-
Октаэдр	1,414	<u>1,732</u>	1,414	-
Додекаэдр	0,713	<u>0,764</u>	-	0,727
Икосаэдр	1,052	1,052	-	<u>1,176</u>

вильного многогранника и представляет собой правильный многоу-  
гольник, его площадь равна:

$$S_i = \frac{m}{4} a^2 \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} = \frac{m}{4} f_i^2 r^2 \cdot \operatorname{tg} \frac{\gamma}{2} = q r^2$$

где  $m$  - число боковых граней пуансона,  $\gamma = \frac{(m-2)\pi}{m}$  - внутренний  
угол грани многогранника,  $f_i = a/r$  - коэффициент пропорционально-  
сти ребра многогранника ( $a$ ) радиусу описанного цилиндра ( $r$ )  
при оптимальной ориентировке многогранника.

Таким образом, полная поверхность и общее усилие внешней  
ступени пуансонов могут быть представлены в виде:

$$S = n q r^2 = \kappa S_{\text{сф}}, \quad F = \kappa S_{\text{сф}} \cdot p,$$

где  $S_{\text{сф}}$  - поверхность сферы, вписанной в тот же цилиндр, что и  
многогранник,  $\kappa = \frac{nq}{4\pi}$  - коэффициент эффективности, который  
может быть использован для оценки и сравнения эффективности  
аппаратов в зависимости от числа пуансонов. Физический смысл  
этого коэффициента станет ясным несколько позже.

Результаты расчета основных элементов пуансонов и коэффи-  
циентов эффективности внешней ступени правильных "разрезных"  
многогранников приведены в таблице 2 и на рис. 2. Характерной  
особенностью является отсутствие монотонного возрастания коэф-  
фициента эффективности с увеличением числа пуансонов, как это  
было в случае "разрезной" сферы (4). При этом коэффициенты эф-  
фективности куба (0,955), додекаэдра (0,959) и икосаэдра (0,956)  
оказываются, практически, равными. Очевидно, что, если не от -

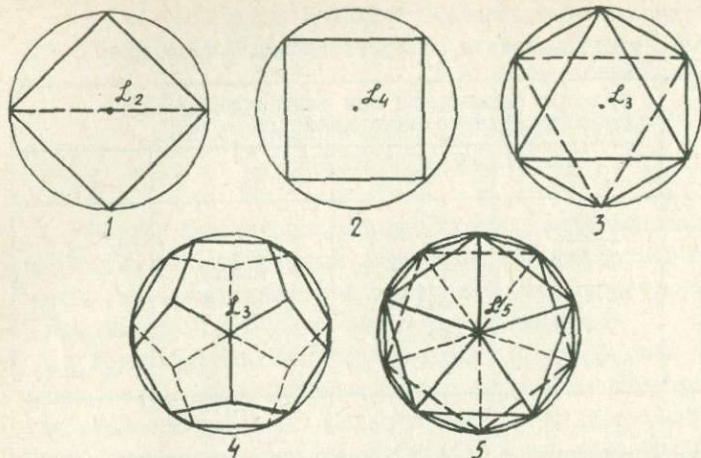


Рис. 1. Оптимальная ориентировка правильных многогранников, вписанных в цилиндр. 1-тетраэдр, 2-куб, 3-октаэдр, 4-додекаэдр, 5-икосаэдр.  $L_i$  - ось симметрии многогранника, совпадающая с осью цилиндра.

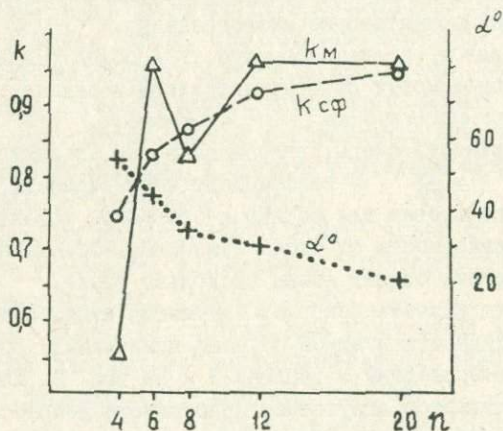


Рис. 2. Зависимость основных элементов пуансона и коэффициентов эффективности ( $k$ ) внешней ступени "разрезного" многогранника от числа пуансонов ( $n$ ).  $\alpha$  - угол между осью и боковой гранью пуансона,  $k_{сф}$  коэффициент эффективности разрезной сферы.

Таблица 2

Основные элементы пуансонов и коэффициентов эффективности внешней ступени правильных "разрезных" многогранников

Форма	n	m	$L_i$	$\varphi$	$f_i$	$q$	$\alpha$	$K$	$K_{сф}$	$\Delta K$ (%)
Тетраэдр	4	3	$L_2$	$60^\circ$	2,000	1,732	$54^\circ 44'$	0,552	0,745	- 25,1
Куб	6	4	$L_4$	$90^\circ$	1,414	2,000	$45^\circ 00'$	0,955	0,831	+ 14,9
Октаэдр	8	3	$L_3$	$60^\circ$	1,732	1,299	$35^\circ 16'$	0,827	0,866	- 4,5
Додекаэдр	12	5	$L_3$	$108^\circ$	0,764	1,004	$31^\circ 45'$	0,959	0,917	+ 4,6
Икосаэдр	20	3	$L_5$	$60^\circ$	1,176	0,599	$20^\circ 54'$	0,956	0,943	+ 1,4

$n$  - число пуансонов,  $m$  - число боковых граней пуансона,  $L_i$  - ось симметрии многогранника, совпадающая с осью описанного цилиндра,  $\varphi$  - внутренний угол грани многогранника,  $f_i = a/r$  - основание ребра многогранника ( $a$ ) радиусу описанного цилиндра ( $r$ ) при оптимальной ориентировке,  $q = S_1/r^2$  - приведенная площадь внешнего основания пуансона,

$\alpha$  - угол между осью и боковой гранью пуансона,  $K = nq/4n$  - коэффициент эффективности многогранника,  $K_{сф}$  - коэффициент эффективности "разрезной" сферы,  $\Delta K = \frac{K - K_{сф}}{K_{сф}} \cdot 100\%$  - относительная разность коэффициентов эффективности многогранника и сферы.

раничиваться правильными многогранниками, с дальнейшим увеличением числа граней и пуансонов площадь поверхности "разрезного" многогранника будет приближаться к площади поверхности сферы и эффект оптимальной ориентировки будет нивелироваться. Поэтому пределом коэффициента эффективности при  $n \rightarrow \infty$ , как и в случае "разрезной сферы", является  $\kappa = 1$ . Отсюда следует физический смысл коэффициента эффективности, который является показателем эффективности аппарата с данным числом пуансонов по сравнению с теоретически возможным пределом.

Из сравнения коэффициентов эффективности правильных многогранников и "разрезной" сферы с соответствующим числом пуансонов (таблица 2) следует, что при  $n = 4$  и 8 оптимальной формой является сфера, а при  $n = 6, 12$  и 20 - многогранник. В частности, при одинаковом радиусе цилиндра контейнера поверхность "разрезного" куба почти на 15% больше эффективной площади шестипуансонного сферического аппарата.

В целом, можно заключить, что оптимальной формой внешней ступени шногопуансонных аппаратов с гидростатическим приводом является куб, коэффициент эффективности которого достигает 95,5% предельного значения при наибольших углах между осью и боковой гранью пуансона ( $\alpha = 45^\circ$ ). К тому же кубические шестипуансонные аппараты выгодно отличаются от других относительной простотой изготовления и обслуживания, а также рядом других преимуществ в отношении электровводов, способа герметизации чехла, сокращения высоты цилиндра и пр.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. von Platen, "Modern very high pressure techniques", London, 118, 1962.
2. N. Kawai, Proc. Japan. Acad., 42, 385, 1966.
3. N. Kawai, S. Endo. Rev. Sci. Inst., 41, 1178, 1970.
4. И. Ю. Малиновский, Зн. Ран. В настоящем сборнике, стр. 139.

КУБИЧЕСКИЙ ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ АППАРАТ С  
ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ПРИВОДОМ

Как показал анализ эффективности многопуансонных аппаратов в отношении усилия, создаваемого внешней ступенью пуансонов под действием гидростатического давления (1,2), оптимальной внешней формой аппарата является куб, разделенный на шесть частей. Принципиальная возможность подобной конструкции отмечалась и ранее (3), однако без особых на то оснований предпочтение отдавалось сфере. Так как кубический аппарат, кроме отмеченного выше выигрыша по усилию, обладает рядом преимуществ в конструктивном и технологическом отношении, нами был разработан и изготовлен двухступенчатый 6/8 пуансонный кубический аппарат, схематически представленный на рис. 1.

Аппарат состоит из двухступенчатого многопуансонного блока и контейнера. Конструкция контейнера описана прежде (4). Многопуансонный блок имеет форму куба (высотой  $a = 141$  мм) с закругленными ребрами и вершинами ( $r = 15,7$  мм).

Внешняя ступень составлена из шести пуансонов 5, выполненных из стали 5ХВ2С с твердостью HRC 58-60. Каждый пуансон имеет форму усеченной четырехгранной пирамиды высотой 50 мм (или 40 мм). Меньшее основание представляет собой квадрат размером 40 x 40 мм (или 60 x 60 мм). Ребра большего основания срезаны под углом  $45^{\circ}$  так, что образуются площадки шириной 10 мм. На площадках каждой пары соседних пуансонов помещаются накладки 18 из стеклотекстолита, восполняющие усеченную часть пуансонов (до куба) и прикрывающие пазы между ними. Изначальная центровка и синхронность движения внешних пуансонов к центру осуществляется с помощью двенадцати шпонок 19 из стеклотекстолита (7 x 16 x 35 мм), расположенных посередине ребер куба. Исходный зазор между пуансонами обеспечивается прокладками 7 из жесткого пенопласта (5 x 5 мм), наклеенными на боковые грани пуансона. Толщина этих прокладок определяется в основном толщиной рабочих прокладок между внутренними

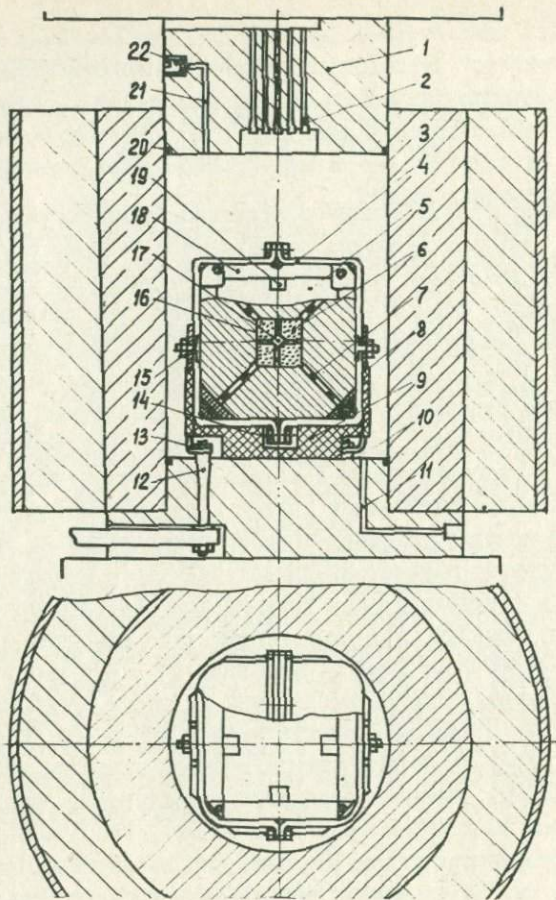


Рис. 1. Кубический 6/8 пьезонный аппарат с гидростатическим приводом.

1—поршень, 2—выводы измерительных проводов, 3—цилиндр контейнер, 4—оболочка резиновая, 5—пьезоны внешней ступени, 6—пьезоны внутренней ступени, 7, 16—прокладки электроизоляционные, 8, 9—подставка, 10—крышка нижняя, 11—канал для присоединения манометра, 12—электроввод, 13—шина медная, 14—рамка для уплотнения резиновой оболочки, 15—электроконтакт, 17—рабочая камера, 18—накладка, 19—шпонка, 20—уплотнение, 21—канал для стравливания воздуха, 22—пробка.

пуансонами.

Расчет кубического многопуансонного блока производился исходя из внутреннего радиуса контейнера  $r_K = 10$  см. Теоретически, эффективная площадь внешнего пуансона может достигать площади вписанного квадрата с ребром  $a_0 = r_K \sqrt{2} = 14,1$  см. Однако, полностью реализовать эту площадь не удастся, так как между стенкой контейнера и ребрами кубического блока необходим определенный зазор ( $\delta$ ) для: 1) резинового чехла (толщиной  $\delta_1 = 4$  мм), 2) зазора между чехлом и контейнером ( $\delta_2 = 1$  мм), 3) зазора ( $\delta_3 = 2$  мм), обеспечивающего возможность раздвигания внешних пуансонов, 4) накладок (толщиной  $\delta_4 = 5$  мм), закрывающих зазор между раздвинутыми внешними пуансонами (рис. 2, а). В результате ребро "эффективного" квадрата уменьшается до

$$a_{\text{эф}} = \sqrt{2}(r_K - \delta) = 12,4 \text{ см.}$$

Кроме того, эффективная площадь частично теряется на пазах для шпонок:

$$\Delta S_1 = n \cdot b \cdot \frac{c}{\sqrt{2}} = 2,7 \text{ см}^2,$$

где  $n = 4$  - количество пазов на пуансоне,  $b = 1,6$  см - ширина и  $c = 0,6$  см - глубина паза.

Чтобы обеспечить достаточную ширину площадки для накладок И8 и при этом избежать дополнительных потерь эффективной площади, высоту пуансона следует увеличить на величину ( $\Delta a$ ), пропорциональную радиусу закругления ребер ( $r$ ):

$$\Delta a = r \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) = 0,29r.$$

Следовательно, эффективная площадь одного пуансона равна  $S_1 = 151 \text{ см}^2$ , а полная эффективная площадь внешней ступени составляет  $S = 906 \text{ см}^2$ . При максимальном давлении в контейнере  $P_K = 6000$  атм, общее усилие, создаваемое внешней ступенью, достигает  $F_{\text{max}} = 5436$  тонн, на один пуансон -  $F_1 = 906$  тонн. Если принять для стальных пуансонов  $\sigma_{\text{сж}} = 250-300 \text{ кг/мм}^2$ , опорная площадь внешнего пуансона на контакте с внутренними должна быть не менее  $30-36 \text{ см}^2$ .

Таким образом, эффективная площадь и максимальное усилие внешней ступени кубического аппарата почти на 25% больше чем "разрезной сферы", описанной нами прежде (4).

Отметим, что при необходимости эффективная площадь внешних пуансонов может быть существенно увеличена путем уменьшения зазора  $\delta$  за счет толщины резинового чехла и накладок до  $1-1,5$  мм.

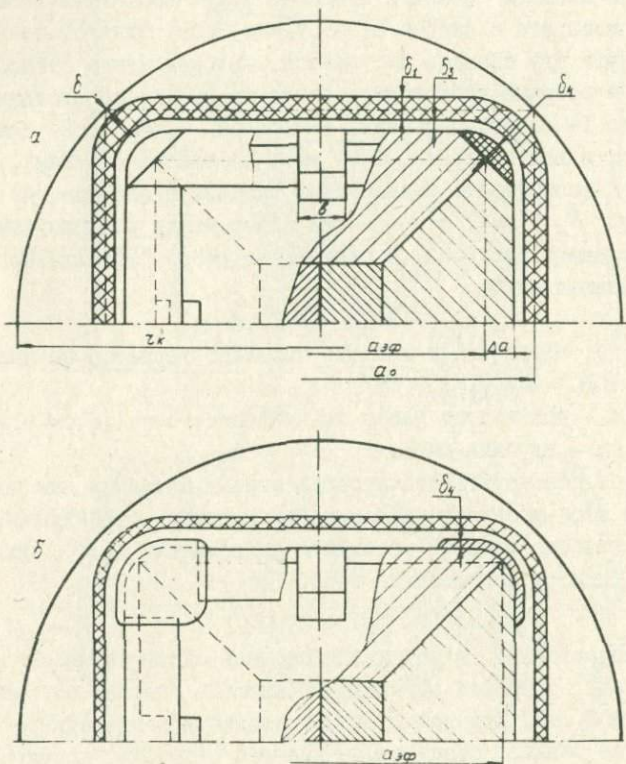


Рис.2. Схема для расчета эффективной площади внешних пуансонов (пояснение в тексте).

Последние в таком случае имеют вид стальных пластин, охватывающих закругленные ребра пуансов (рис. 2, б). Пазы между внешними пуансонами в области вершин куба прикрываются уголками из стального листа. В такой конструкции эффективная площадь каждого пуансона может быть доведена до 175-180 см<sup>2</sup>, а усилие - более, чем до 1000 тонн.

Внутренняя ступень пуансонов, как и в сферическом аппарате, состоит из восьми кубиков 6 с ребром 20 мм (или 30 мм), которые изготовлены из твердого сплава ВК-4. При усечении сходящихся в центре вершин кубиков образуется октаэдрическая полость I7, представляющая рабочий объем. Ребро октаэдра может достигать 25-40 мм. Уплотнение рабочего объема осуществляется с помощью прокладок из обожженного пиррофиллита (толщиной до 3 мм). Электроизоляция внутренних пуансонов от внешних обеспечивается прокладками из слюды (толщиной 0,2-0,3 мм). Две из них имеют отверстия ( $\phi$  6 мм) с вкладышами из медной фольги для силового ввода.

Многопуансонный блок помещается в герметичный резиновый чехол 4 (толщиной 4 мм), составленный из двух идентичных половин с отбортовкой в стыковой части. Герметизация достигается с помощью двух жестких рамок I4, стянутых винтами.

В кубическом аппарате, в отличие от сферического, имеются значительные зазоры между гранями куба и внутренней стенкой контейнера. Это дает ряд преимуществ в конструктивном отношении. Представляется возможность без ущерба для основных параметров аппарата обеспечить надежную и простую систему силовых электроводов и шин, использовать чехол с отбортовкой для улучшения герметизации многопуансонного блока и выводов терморезистивных и других измерительных проводов. Кроме того, высота контейнера в кубических аппаратах может быть значительно меньше, чем в сферических, так как высота куба почти на 30% меньше диаметра сферы. Это дает возможность использовать прессы с небольшой относительной высотой рабочего проема. В частности, отпадает необходимость снимать верхнюю опорную плиту прессы Д0-043. При этом значительно (почти на 20%) сокращается расход материала для изготовления контейнера. В заключение следует отметить еще одно существенное преимущест-

во кубических аппаратов перед сферическими в связи со значительным упрощением технологии и оснастки для изготовления пуансонов внешней ступени.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран. В настоящем сборнике, стр. 139.
2. И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран. В настоящем сборнике, стр. 144.
3. *N. Kawai*, ВР I, 200, 934. (Aug. 13, 1966; Mar. 14, 1967 - *Japan*).
4. Э.Н.Ран, И.Ю.Малиновский, М.С.Паньков. В сб. "Эксперим. исследования по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 165, 1974.

И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран

ОПТИМАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ КОНТЕЙНЕРА  
И ПРЕССА В МНОГОПУАНСОННЫХ УСТАНОВКАХ С ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ  
ПРИВОДОМ

Гидростатическое давление в многопуансонных установках (I-3) создается обычно с помощью цилиндрического контейнера и гидравлического пресса (рис. I). К числу основных параметров контейнера относятся его внутренний ( $r_k$ ) и внешний ( $R_k$ ) радиусы и предельное давление ( $p_{max}$ ), на которое он рассчитан. Основными параметрами пресса являются ширина его рабочего проёма ( $\beta$ ) и предельное допустимое усилие пресса ( $F_{np}$ ). Между этими параметрами имеются оптимальные соотношения, при которых внешняя ступень многопуансонного аппарата развивает максимальное усилие ( $F_{max}$ ).

Как было установлено прежде (4,5) усилие внешней ступени пуансонов ( $F$ ) прямо пропорционально квадрату радиуса ( $r$ ) цилиндра, в который вписывается аппарат (сфера или многогранник), и внешнему гидростатическому давлению ( $p$ ):

$$F = 4k\pi r^2 \cdot p$$

где  $k$  — коэффициент эффективности аппарата, который определяется числом и формой пуансонов, но не зависит от  $r$ .

Радиус описанного цилиндра ( $r$ ) определяется внутренним радиусом контейнера ( $r_k$ ) и, следовательно, усилие внешней ступени также является функцией последнего. Так как разница между этими радиусами обычно невелика ( $\leq 0,05r_k$ ), для простоты анализа можно принять  $r = r_k$ . Тогда

$$F = 4k\pi r_k^2 \cdot p$$

Вместе с тем предел давления в контейнере находится в обратной зависимости от его внутреннего радиуса (6):

$$p_{max} = \frac{\sigma_k (R_k^2 - r_k^2)}{2R_k^2}$$

где  $\sigma_k$  — допустимое напряжение материала контейнера. Так как внешний радиус контейнера ограничен шириной рабочего проёма пресса и является таким образом, величиной заданной, функция

$$F = \frac{2k\pi\sigma_k}{R_k^2} \cdot r_k^2 (R_k^2 - r_k^2) = 2k\pi\sigma_k R_k^2 \cdot \frac{\beta^2 - 1}{\beta^4}$$

имеет максимум при  $\beta = R_k/r_k = \sqrt{2}$ :

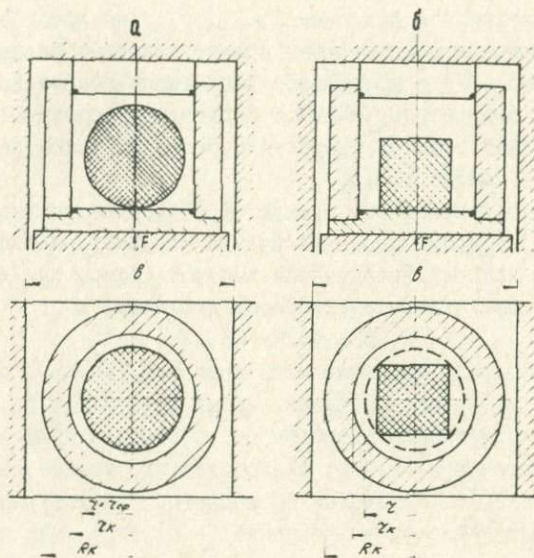


Рис. I. Соотношение между основными параметрами пресса, контейнера и аппаратов сферической (а) и кубической (б) формы.

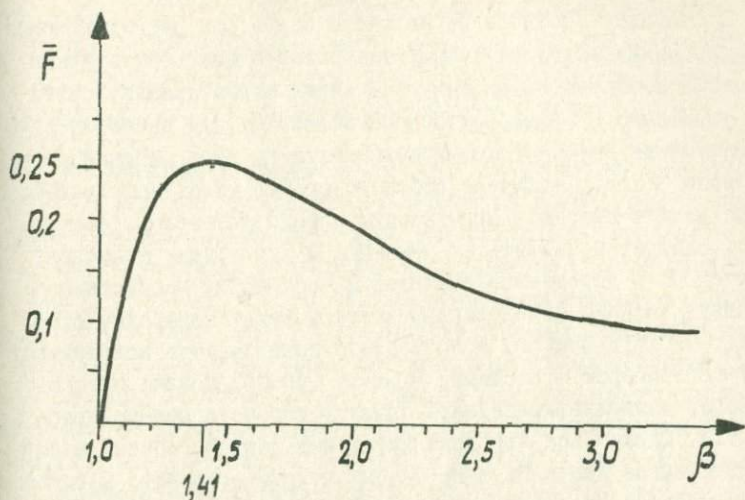


Рис. 2. Зависимость приведенного усилия внешней ступени аппарата ( $\bar{F}$ ) от отношения ( $\beta$ ) внешнего радиуса контейнера ( $R_k$ ) к внутреннему ( $r_k$ ).

$$F_{\max} = k \pi \cdot r_k^2 \cdot \sigma_k$$

Характер зависимости приведенного усилия внешней ступени ( $\bar{F} = F/2k\pi\sigma_k R_k^2$ ) от отношения радиусов ( $\beta$ ) представлена на рис. 2.

С другой стороны максимальное усилие внешней ступени аппарата ограничено предельным усилием пресса. Если пренебречь потерями усилия пресса на трение в поршне контейнера,

$$F_{\max} = 4k \pi r_k^2 \cdot p_{\max} = 4k F_{\text{пр.}}$$

Откуда максимальное усилие аппарата с заданным коэффициентом эффективности может быть оценено непосредственно по усилию пресса. Последнее выражение также дает возможность установить оптимальное соотношение ( $f_{\text{опт}}$ ) между усилием и шириной рабочего проема пресса. Если учесть оптимальное соотношение радиусов контейнера  $R_k/r_k = \sqrt{2}$  и принять  $R_k = b/2$

$$F_{\max} = \frac{1}{8} \kappa \sigma_k b^2 = 4 \kappa F_{np}; f_{opt} = \frac{F_{np}}{b^2 \sigma_k} = \frac{\pi}{32} \approx 0,1.$$

Выведенные соотношения являются базой для расчетов при проектировании многопуансонных аппаратов с гидростатическим приводом. Если при приемлемых значениях  $\sigma_k$  материала контейнера отношение  $f < f_{opt}$  отправной величиной для расчетов является усилие пресса (т.е. используется не весь рабочий проём), если  $f > f_{opt}$  — ширина рабочего проёма (т.е. используется не все усилие пресса). При проектировании установок, естественно, следует принимать во внимание и ряд других факторов, не учтенных в упрощенном анализе. В частности, необходимо учитывать наличие определенных зазоров между аппаратом (сферой или многогранником) и внутренней поверхностью контейнера, между контейнером и стойками пресса, потери усилия пресса на трение в поршне контейнера, высоту рабочего проёма пресса и т.п. Однако все эти дополнительные факторы обычно имеют второстепенное значение и не оказывают существенного влияния на оптимальные соотношения основных параметров контейнера и пресса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Van Platen. "Modern very high pressure techniques", London", II8, 1962.
2. N. Kawai. Proc. Japan. Acad., 42, 385, 1966.
3. N. Kawai, S. Endo. Rev. Sci. Instr., 41, II78, 1970.
4. И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран. В настоящем сборнике, стр. 139.
5. И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран. В настоящем сборнике, стр. 144.
6. Н.М.Беляев. Сопротивление материалов. ГИТТЛ, М., 612, 1958.

Э.Н.Ран, И.Ю.Малиновский, М.С.Паньков,  
А.М.Дорошев, Г.А.Росинский, Б.П.Токмин

ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ДЕТАЛЕЙ АППАРАТОВ  
ТИПА "ПОРШЕНЬ-ЦИЛИНДР" И НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
ПО ПОВЫШЕНИЮ ИХ СТОЙКОСТИ

Аппараты типа "поршень-цилиндр" конструкции Бойда-Ингленда (I-3) выгодно отличаются от аппаратов других типов прежде всего тем, что они обеспечивают незначительные градиенты температуры и давления в пределах исследуемого образца благодаря большому отношению высоты нагревателя к его диаметру. По этой причине они нашли широкое применение во всех ведущих петрологических лабораториях мира. В связи с высокими температурами и давлениями основные рабочие детали этих аппаратов изготавливаются из дорогостоящих твердых сплавов. Тем не менее они довольно быстро выходят из строя и поэтому вопрос о повышении их стойкости и увеличения срока службы является весьма важным. Большие резервы в этом отношении кроются в ряде незначительных на первый взгляд усовершенствований конструкции аппаратов и технологии изготовления и обработки твердосплавных деталей.

Наиболее слабой деталью данных аппаратов является рабочий шток, разрушение которого, как правило, приводит к выходу из строя и цилиндра, и опорной пяты штока (рис. I,2). Причин разрушения рабочего штока много. Одной из наиболее существенных из них является невыгодное соотношение длины штока к его диаметру ( $3:1$ ) в конструкции (I,2). Так как твердый сплав (ВК-4, ВК-6) относится к весьма хрупким материалам, уже при такой геометрии штока существенное значение имеет устойчивость стержня, значительно снижающая его несущую способность. Подтверждением этого является тот факт, что штоки длиной 15 мм, диаметром 12 мм, вырезанные из штоков длиной 38-40 мм, выдерживают значительно большее число циклов при одинаковых нагрузках, а также имеют на несколько килобар более высокие пределы разрушения, чем длинные штоки. Кроме того, близкое к единице соотношение длины и диаметра штока дает возможность при осевой прессовке твердосплавных заготовок вместо перпендикулярной к оси, неизбежной при значительной длине штока.

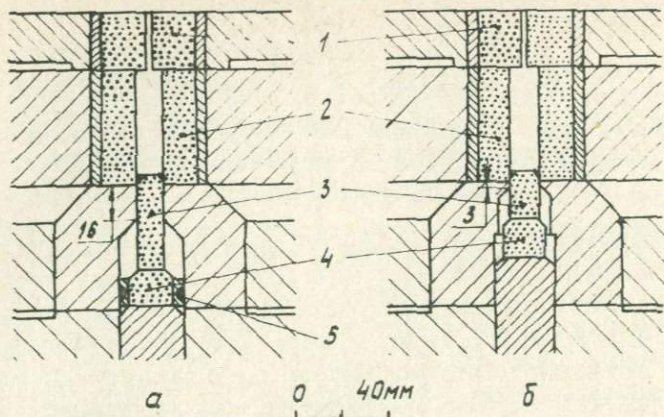


Рис. 1. Твердосплавные детали одноступенчатого аппарата. Первоначальный (а) и улучшенный (б) варианты. 1 - крышка цилиндра, 2 - цилиндр, 3 - рабочий шток, 4 - пята, 5 - центрирующее кольцо.

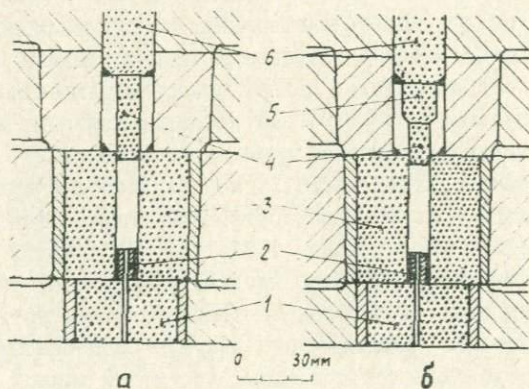


Рис. 2. Твердосплавные детали двухступенчатого аппарата. Первоначальный (а) и улучшенный (б) варианты. 1-крышка цилиндра, 2-электроввод, 3-цилиндр, 4-рабочий шток, 5-пята, 6-промежуточный шток.

Это также существенно сказывается на повышении его несущей способности. В одноступенчатом аппарате уменьшить длину рабочего штока удалось путем уменьшения высоты опорной части подставки до 3 мм (рис. 1,б), которая в первоначальной нашей конструкции (4) достигала 16 мм (рис. 1,а), а также за счет хорошей подгонки деталей нагревательной ячейки. В двухступенчатом аппарате простое уменьшение длины рабочего штока нецелесообразно, так как при этом изменится высота полости, заполненной бромистым калием, что повлечет за собой сокращение хода поршня при фазовом переходе в КВч. Поэтому для повышения стойкости системы штоков рабочий поршень ( $\phi$  9 мм), который в первоначальной нашей конструкции (5) достигал 38 мм (рис. 2,а), заменен поршнем длиной 15 мм и пятой  $\phi$  12 x 18 мм (рис. 2,б).

Другой немаловажной причиной разрушения рабочего штока является скалывание кромки его торца в контакте с опорной пятой (рис. 3,б). Применение на конце штока бандажного кольца (1-3) с большим внешним диаметром (2-3  $\phi$  штока) значительно ухудшает условия работы подставки, а при меньших диаметрах не дает нужного эффекта из-за недостатка поддерживающего усилия. К тому же бандажное кольцо в процессе работы обычно съезжает и торец штока оказывается обнаженным. Намного проще и практически полностью удается избежать скалывания кромки штока и опорной пяты, притупляя острую кромку торца и несколько (на 0,01-0,02 мм) "заваливая" его по поверхности, близкой к сферической (рис. 3,в) путем ручной притирки на стекле с алмазной пастой (круговыми движениями).

Следует также отметить, что стойкость штока повышается при увеличении зазора (до 0,13-0,15 мм на диаметр) между ним и внутренней поверхностью цилиндра, так как при этом снижается вредное влияние небольших, практически неизбежных, перекосов и несоосности. При соблюдении отмеченных выше рекомендаций рабочие штоки из твердого сплава среднего качества в одноступенчатых аппаратах выдерживают до 20-25 циклов при давлении 30-35 кбар.

Твердосплавный цилиндр (рис. 1,2), благодаря своей маслостойкости и хорошей радиальной поддержке, работает намного лучше штока. Характерными формами разрушения являются радиальные и нормальные к оси трещины (рис. 3,а), которые находятся в

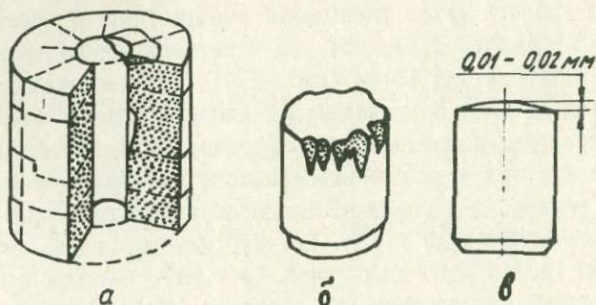


Рис. 3. Основные формы разрушения цилиндра(а) и штока(б).  
Рекомендуемая форма опорного торца штока.

"закрытом" состоянии и не выводят цилиндр из строя. Такие трещины появляются обычно после 10-15 циклов нагружения в области, прилегающей к рабочему каналу, постепенно распространяясь на периферию в процессе дальнейшей работы. На поверхности внутреннего канала цилиндра в зоне максимального нагрева нередко развиваются небольшие каверны (длиной до 5-10 мм, глубиной до 0,2-0,5 мм), которые также не очень мешают работе.

Наиболее опасной формой разрушения цилиндра являются "раковистые" сколы (рис. 3,а), которые распространяются от внутреннего канала к периферии под большим углом к оси (80-85°) и выходят на поверхность торца цилиндра. Толщина сколов по стенке канала обычно не превышает 1-1,5 мм, тем не менее цилиндр становится непригодным для работы, так как в зазор, образующийся между крышкой и торцом цилиндра выжимается вещество нагревательной ячейки. Особенно характерны такие сколы для двухступенчатого аппарата, что обусловлено, очевидно, недостаточным осевым усилием, прижимающим крышку. Предотвращению подоб-

ных сколов в значительной мере способствует применение твердосплавного электроввода ( $\varnothing 7 \times 10$  мм) во внутреннем канале цилиндра (рис. 2, б).

Снижению степени разрушения и повышению срока службы цилиндра весьма способствует также тщательная смазка (на основе  $MoS_2$ ) внутреннего канала и внешней поверхности нагревательной ячейки перед каждым опытом. В общем можно сказать, что цилиндры обычно выдерживают в 1,5–2 раза большее число циклов нагружения, чем рабочий шток.

Наиболее стойкой твердосплавной деталью аппаратов является крышка, запирающая рабочий канал цилиндра со стороны, противоположной штоку. Как показала практика, в одноступенчатых аппаратах при исследованиях до  $1550^\circ C$  (на образце) можно безболезненно использовать непосредственный контакт графитового нагревателя с крышкой, существенно упрощая тем самым конструкцию нагревательной ячейки. При более высоких температурах в этом контакте наблюдается коррозия твердосплавной крышки, что вызывает необходимость применения дополнительного электроввода.

Не останавливаясь на ряде более мелких используемых нами приёмов (в основном методического характера), отметим, что ещё далеко не все резервы увеличения срока службы твердосплавных деталей используются. Наиболее рациональным способом вскрытия этих резервов является, несомненно, специальное систематическое исследование оптимальных марок твердого сплава, конструкции и технологии изготовления и обработки основных рабочих деталей и блоков аппаратов данного типа.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F.R. Boyd, J.L. England, *Journ. Geophys. Res.*, 65, 741, 1960.  
2. F.R. Boyd, J.L. England. *Carnegie Inst. Wash. Year. Book*, 57, 170, 1958. 3. F.R. Boyd, „*Modern very high pressure techniques*“, London, 238, 1962. 4. А.А. Годовиков, С.А. Смирнов, И.Ю. Малиновский, Э.Н. Ран, М.С. Паньков, Г.А. Росинский, Б.П. Токмин. Приборы и техника эксперимента. № 6, 159, 1971. 5. Э.Н. Ран, И.Ю. Малиновский, М.С. Паньков, Б.П. Токмин, Г.А. Росинский. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972–1973)", Новосибирск, 161, 1974.

Б.А.Фурсенко, В.А.Киркинский  
 ВЛИЯНИЕ СТАНДАРТОВ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЖИМАЕМОСТИ  
 РЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ

Главным допущением, которое принимается всеми исследователями при оценке давления в рентгеновских камерах, является равенство давлений, действующих на исследуемое вещество и стандарт, находящиеся в смеси. Давление при этом оценивается по изменению объема стандарта, сжимаемость которого считается известной. Однако по мере накопления экспериментальных данных, полученных в различных лабораториях, в рентгеновских камерах разных типов и по разным стандартам, появились результаты, которые поставили под сомнение справедливость этого допущения (1-4).

Наши эксперименты по определению сжимаемости природных гранатов до 200 кбар с различными стандартами (2-4) проводились в рентгеновской камере с твердосплавными наковальнями (5) по методике, описанной ранее (3,4). Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки определялись с точностью 0,2-0,4%, давление оценивалось по сжимаемости внутреннего стандарта с точностью 5-10%. Данные по сжимаемости стандартов согласованы между собой в пределах 2,5-5%.

Наиболее полно был изучен пироп (пироп - 75,0%, альмандин - 14,2%, гроссуляр - 6,5%), для которого кривые сжимаемости построены нами по  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgO}$  и Дьюба и Олингером (6) на образце близкого состава в камере того же типа - по  $\text{NaF}$  (рис. 1). Уравнения кривых зависимости относительного объема  $V/V_0$  от давления  $P$  рассчитывались по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов в виде многочлена второй степени:

$V/V_0 = 1 - aP + bP^2$ . Численные данные для пироба по всем стандартам приведены в табл. I. Как видно из рис. 1, кривые зависимости относительного объема граната от давления проходят тем выше, чем менее сжимаемым является стандарт. Анализ возможных экспериментальных ошибок как случайных, так и систематиче-

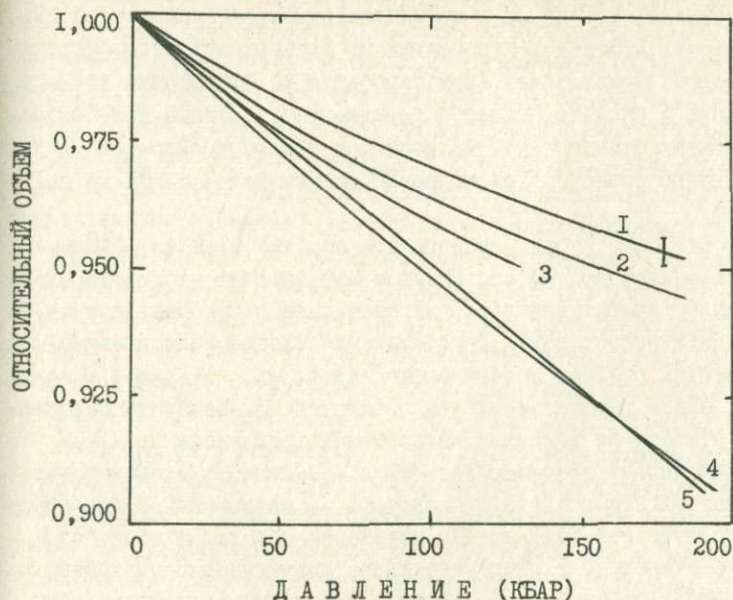


Рис. 1. Объемное сжатие пиропса по разным стандартам:  
 1 - по  $MgO$ , 2 - по  $LiF$ , 3 - по  $NaF^*$ , 4 - по  $NaCl$ , 5 - по  $CsCl$ .

Таблица I

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнениях кривой сжимаемости пиропса по разным стандартам и величина стандартного отклонения от кривой ( $S$ )

Стандарт	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^6$	$S$
$CsCl$	0,49	-	0,011
$NaCl$	0,54	0,3	0,004
$NaF^*$	0,57	1,38	0,0062
$LiF$	0,43	0,7	0,003
$MgO$	0,35	0,5	0,005

\* Для  $NaF$  - данные из (6).

ских показал, что ни одна из рассматривавшихся погрешностей, возникающих при съёмке (поправки на эксцентриситет, эффективный радиус, поглощение), при обработке рентгенограмм (точность измерения и расчёта, способы усреднения), а также при построении кривых сжимаемости, не может ни количественно, ни даже качественно объяснить наблюдаемые расхождения (до 30% по давлению).

В работе (7) была предпринята попытка объяснить завышение давления в  $\text{NaCl}$  по сравнению с  $\text{MgO}$  за счёт неодинаковых стрессовых напряжений в разных веществах в условиях преимущественной ориентировки кристаллов в образце (плоскости (100) параллельны рабочим поверхностям наковален). Однако в нашем случае такое предположение не объясняет ни взаимного расположения кривых, ни величины наблюдаемых расхождений.

Специально исследовалась нами возможность пространственного разделения граната и стандарта - "выжимание" более пластичного вещества стандарта к периферии образца в зону более низкого давления. Экспериментальное изучение распределения  $\text{NaCl}$  и граната в образце после опыта, проведенное с помощью рентгеноспектрального микроанализатора MS-46 фирмы "Camesa", показало, что радиальная зональность в образце отсутствует. На фотоснимках, сделанных в лучах натрия и кремния, видно, что зерна граната равномерно распределены по всему образцу, зерна  $\text{NaCl}$  также присутствуют во всем объёме образца, но кроме того, образуют небольшие скопления - до 10-20 мкм в поперечнике, беспорядочно располагающиеся среди зерен граната. Таким образом, предположение о "выжимании" стандарта и "расслоении" образца под давлением экспериментально не подтверждается.

Всё сказанное приводит к выводу о том, что единственным возможным объяснением экспериментальных результатов является неравенство давлений, испытываемых гранатом и стандартом, находящихся в механической смеси, т.е. имеет место явление, аналогичное так называемому "авильному эффекту" (8), когда более прочное и менее сжимаемое вещество (в данном случае гранат) воспринимает на себя значительную часть приложенного давления и оказывается под большим эффективным давлением, чем контактирующее с ним более сжимаемое вещество (например,  $\text{NaCl}$ ). Эффективным давлением в веществе здесь и далее будем называть

давление, соответствующее наблюдаемой в эксперименте для данного вещества рентгеновской плотности. Наиболее сильно "ан-вильный эффект" должен по-видимому проявляться при объемном соотношении гранат-стандарт, большем 7:3, то есть, когда наступает полное соприкосновение зерен граната. Наименьшая разность давлений будет получаться в том случае, когда стандарта много больше по объему, чем граната, т.е. когда зерна граната будут как бы "взвешены" в пластичном веществе стандарта. Однако уже упоминавшиеся эксперименты по определению сжимаемости в смеси  $\text{MgO}$  и  $\text{NaCl}$  в объемном отношении 1:5 (I) показали, что в этом случае также возможно значительное превышение давления в малосжимающемся веществе по сравнению со стандартом. Для описания полученных результатов авторы (I) привлекли модель Бобровски (9), развитую Корллом и Уорреном (10) и экспериментально подтвержденную Корллом (II). Согласно этой модели в сфере из одного материала ("ядро"), окруженной слоем другого ("кора"), давление может значительно отличаться от гидростатического давления, приложенного извне. При этом давление в "ядре" может быть как больше, так и меньше давления в наружном слое в зависимости от соотношения коэффициентов сжимаемости и модулей сдвига рассматриваемых веществ.

Дальнейшее развитие этой модели применительно к результатам рентгеновских исследований под давлением было предпринято недавно Сато и др. (12). Исходя из экспериментально установленного факта, что в образце, состоящем из смеси  $\text{MgO}$  и  $\text{NaCl}$ , давление в  $\text{MgO}$  ( $P_B$ ) выше, чем в  $\text{NaCl}$  ( $P_A$ ), причем величина  $P_B/P_A$  практически не зависит от объемного соотношения веществ "ядра" и "коры", эти исследователи несколько видоизменили исходную модель и получили следующее выражение:

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{3K_A + 4\mu_A}{3K_B + 4\mu_B} \cdot \frac{K_B}{K_A}$$

где  $K$  - модуль объемного сжатия;  $\mu$  - модуль сдвига;  $A$  и  $B$  - индексы "коры" и "ядра" соответственно.

При подстановке в это уравнение значений  $K$  и  $\mu$  для граната и соответствующих стандартов получается картина взаимного расположения кривых сжимаемости, качественно согласующаяся с нашими экспериментальными данными (рис. I). Разница между кривыми сжимаемости пироба, построенными по  $\text{MgO}$  и по  $\text{NaCl}$  до -

стигает 30%, что вполне сопоставимо с данными (I2).

Таким образом, экспериментально показано, что кристаллические вещества с различными физическими и механическими свойствами, находясь в смеси, испытывают при сжатии различное эффективное давление, причем величина этого различия тем больше, чем сильнее различаются свойства веществ и в первую очередь их сжимаемость.

Этот факт имеет важное значение для дальнейшего развития рентгеновского анализа под давлением, заставляя с осторожностью относиться к кривым сжимаемости, найденным с помощью этого метода в негидростатических условиях, и рассматривать их как относительные — связанные с тем стандартом, по которому они определялись. Абсолютные значения сжимаемости не могут быть получены до тех пор, пока не будет решен вопрос о точной оценке давления в образце. Не исключено также, что давления реперных переходов, найденные по сжимаемости *NaCl* (I3-I5), занижены вследствие того, что эффективное давление в хлористом натрии, окружающем образец металла, оказывается меньше давления в металле. Это предположение несомненно требует тщательной экспериментальной проверки ввиду важности вопроса о шкале давлений.

Возможность неодинакового распределения давления в разных фазах всегда должна приниматься во внимание при рассмотрении смеси фаз под давлением. В геологии такими объектами являются горные породы, состоящие как правило из нескольких минералов. Если кристаллическая порода в результате каких-либо геологических процессов перемещается на глубину больше той, при которой она образовалась, то составляющие её минералы будут испытывать разное давление в зависимости от их свойств (и в первую очередь — от сжимаемости). Минералы с низкими значениями коэффициентов сжимаемости — обычно это темноцветные силикаты и алюмосиликаты с малыми катионами (*Mg*, *Fe*): оливины, ортопироксены, гранаты, амфиболы — должны находиться под большим эффективным давлением, чем алюмосиликаты крупных катионов *Na*, *K*, *Ca* и окислы с рыхлой структурой — кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат и др. В глубинных породах, перемещенных в более высокие горизонты Земли, будет иметь место обратная картина: минералы с высокой сжимаемостью будут испытывать большее

эффективное давление, чем общее внешнее давление на породу. Таким образом, при изменении внешнего давления, действующего на породу, в ней может запасаться дополнительная потенциальная энергия, а химические потенциалы минералов будут изменяться в соответствии с реальными значениями эффективных давлений, испытываемых каждым из них.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. C. Jamieson, B. Olinger, U.S. Natl. Bur. Standards, Spec. publ. № 326, 321 (1971). 2. В.А.Киркинский, Б.А.Фурсенко. В сб. "Физ. св-ва горн. пород при высоких термодинамических параметрах", "Наукова думка", Киев, 1971. 3. Б.А.Фурсенко, В.А.Киркинский. В сб. "IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (тезисы докладов)", Иркутск, 1973. 4. Б.А.Фурсенко. Автореферат канд. диссертации, Новосибирск, 1973. 5. В.Н.Алямовский, В.А.Киркинский, Б.А.Фурсенко. Приборы и техника эксперимента, № 6, 166 (1970). 6. Al. Duba, B. Olinger. *J. Geophys. Res.*, 77, N 14 (1972). 7. Y. Sato, Y. Iida, S. Akimoto. *High Temp. - High Pressures*, 5, N 6, 679 (1973). 8. W. Johannes, P. M. Bell, H. K. Mao, A. L. Boettcher, D. W. Chipman, J. F. Hays, R. C. Newton, F. Seifert. *Contribs. Mineral and Petrol.*, 32, N 1, 24 (1971). 9. A. Bobrowsky. In "High pressure measurements," Wash., 1963. 10. J. A. Corll, W. E. Warren. *J. Appl. Phys.*, 36, N 11, 3655 (1965). 11. J. A. Corll. *J. Appl. Phys.*, 38, N 6, 2708 (1967). 12. Y. Sato, S. Akimoto, K. Inoue. *High. Temp. - High Pressures*, 5, N 3, 289 (1973). 13. R. N. Jeffrey, J. D. Barnett, H. B. Vanfleet, H. T. Hall. *J. Appl. Phys.*, 37, 3172 (1966). 14. M. Contre. U.S. Natl. Bur. Standards, spec. publ. N 326, 291 (1971). 15. H. T. Hall. *Ibid.*, 303.

В.А.Киркинский, Б.А.Фурсенко

СПОСОБ ЗАДАНИЯ ФИКСИРОВАННОГО ДАВЛЕНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Точное определение давления при высоких температурах является одной из наиболее сложных метрологических задач при работе в камерах с твердой средой, передающей давление. Результаты градуировки при комнатной температуре по реперным переходам в металлах могут дать лишь грубую оценку давления в аппарате в нагретом состоянии из-за термического расширения и фазовых превращений в исследуемом веществе и в материале рабочей ячейки, изменения механических свойств прокладочных материалов и, как следствие этого, изменения трения в системе и эпюры напряжений. Построение известных линий равновесия при высоких температурах и давлениях методом отжига и закалки с целью последующего внесения поправок (1,2) не устраняет всех возможных погрешностей, так как условия реальных опытов никогда точно не соответствуют условиям построения стандартной линии равновесия. Эти отличия особенно велики, если объем исследуемого вещества составляет существенную долю объема рабочей ячейки, а общее трение в системе значительно, что имеет место в большинстве твердофазных аппаратов: плоских наковальнях Бриджмена (3,4), наковальнях с лунками (5,6), "белте" (7), различных типах многопуансонных аппаратов (8-II), позволяющих генерировать наиболее высокие статические давления. Так, например, в используемом нами аппарате НЛТ (наковальни с лункой и тороидом) (6) при общем объеме ячейки  $500 \text{ мм}^3$  и объеме исследуемого вещества  $- 15 \text{ мм}^3$  полное превращение кварца в стшовит может снизить давление на 10-15 кбар. При меньших изменениях плотности в исследуемом веществе отклонения по давлению от результатов градуировки по линии равновесия коэзит - стшовит могут составить значительную часть этой величины.

Ошибки предварительной градуировки по известной линии рав-

новесия можно уменьшить путем использования в качестве стандартов веществ с малыми объемными эффектами превращений, приближения плотности исходных образцов к плотности продуктов реакции (например, за счет добавления к исследуемому веществу значительного количества фазы высокого давления), уменьшения отношения объема исследуемого вещества к общему объему рабочей ячейки, уменьшения трения в системе. Однако на практике эти рекомендации далеко не всегда удается выполнить. Например, высокое трение в прокладочных материалах, запирающих рабочий объем, является необходимым условием работы перечисленных выше аппаратов. При заданном минимальном количестве исследуемого вещества увеличение объема рабочей камеры приводит либо к снижению максимально достижимых давлений, либо требует существенного повышения усилия пресса с соответствующим увеличением его габаритов и стоимости.

В большинстве аппаратов с твердыми передающими давлением средами не решена также проблема поддержания в рабочей ячейке постоянного давления в течение длительных экспериментов. Идущие при высоких температурах и давлениях реакции и полиморфные превращения приводят к общему уменьшению объема и снижению давления в исследуемом веществе. Из-за значительного трения, характерного для большинства твердофазных аппаратов, это снижение лишь в незначительной степени воспринимается гидросистемой пресса, поэтому автоматическое поддержание в ней постоянного давления не решает рассматриваемой проблемы.

Нами предлагается способ, позволяющий задавать определенное давление с большой точностью и поддерживать его постоянным в течение длительных экспериментов при высоких температурах в аппаратах с твердой средой, передающей давление. Способ основан на использовании фазовых превращений со значительными объемными эффектами в качестве буферов давления. Буферная смесь, состоящая из фаз низкого и высокого давления какого-либо вещества или смеси веществ с надежно изученной фазовой P-T диаграммой и известной скоростью реакции под давлением, закладывается в рабочую ячейку рядом с исследуемым веществом таким образом, чтобы обеспечивалась максимальная однородность давления между буфером и веществом (скорость

достижения равновесия в буферной смеси должна быть выше, чем в изучаемом образце). Затем создается давление, приблизительно соответствующее равновесному для данного перехода при выбранной температуре эксперимента. Поскольку это предварительное давление можно задать лишь приблизительно, то достаточно воспользоваться результатами "холодной" градуировки. Далее производится нагрев и выдержка при температуре продолжительностью, достаточной для установления равновесия в буфере и в исследуемом веществе. Наличие сосуществующих фаз низкого и высокого давления в ампуле с буфером после опыта будет указывать на то, что давление в опыте соответствовало точке равновесия при данной температуре.

В качестве буферов в настоящее время могут быть использованы следующие равновесия: кварц-коэзит, коэзит-стишовит, альбит=жадеит+кварц и другие, для которых имеются надежные данные как по положению линий равновесия на P-T диаграммах, так и по кинетике превращений. Для давлений выше 150 кбар по видимому можно будет использовать переходы: форстерит - шпинель, разложение  $Mg_2SiO_4$  и  $MgSiO_3$  на периклаз и стишовит и др.

Буферная емкость в предлагаемом методе определяется объемным эффектом превращения ( $\Delta V_f$ ) и количеством буферной смеси ( $V_f$ ). Она должна быть достаточной для компенсации происходящих в ходе опыта изменений объема в исследуемом веществе и ячейке и неопределенности предварительного задания давления. Приблизительная оценка этих величин и внесение соответствующих поправок в начальное давление или использование "двухстадийного сжатия" (2) позволяют повысить точность предварительного задания давления и уменьшить необходимую емкость буфера. Таким образом, требуемое количество буферной смеси прямо связано с возможной величиной отклонения давления опыта от точки равновесия фаз при данной температуре ( $\Delta P$ ) и может быть заранее рассчитано по соотношению:  $\Delta V_f \cdot V_f = \Delta P \cdot \beta_{ex} \cdot V_{ex}$ , где  $\Delta V_f \cdot V_f$  - буферная емкость,  $\beta_{ex} = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$  - коэффициент сжимаемости материала ячейки при давлении опыта,  $V_{ex}$  - объем ячейки. Например, при использовании коэзит-стишовитового буфера ( $\Delta V_f = 33\%$ ) в аппарате НИТ при объеме ячейки  $500 \text{ мм}^3$ , объеме исследу-

дуемого вещества  $10 \text{ мм}^3$  и сжимаемости ячейки  $0,06\%$  на  $1 \text{ кбар}$  для компенсации  $\Delta P = 10 \text{ кбар}$  (включающей и неопределенность оценки объемных эффектов в образце) необходимый объем буферной смеси составит около  $15 \text{ мм}^3$ .

Погрешность задания давления в предлагаемом методе зависит от однородности распределения давления и температуры между буфером и исследуемым веществом, точности измерения и поддержания температуры и от надежности принятой стандартной линии равновесия.

Так, например, для аппарата наковальня с лункой (НЛ) экспериментально показано, что перепады давления и температуры в рабочем объеме не превышают  $0,5 \text{ кбар}$  и  $10^\circ$  соответственно (2). Ошибка в величине давления, связанная с неточностью измерения и поддержания температуры и ее градиентами, зависит от наклона линии буферного равновесия и при высоких значениях  $dt/dP$  незначительна. Например, для перехода коэсит-стишовит ошибка  $\pm 10^\circ$  соответствует  $\pm 0,3 \text{ кбар}$  по давлению. Градиенты давления и температуры могут быть понижены при добавлении в ампулы с веществом и буфером воды. Таким образом, разница давлений между буфером и веществом при высоких температурах в данном аппарате не будет по-видимому превышать  $1-2\%$ . Что касается надежности определения линии равновесия буферного перехода, то данный метод позволяет вносить в результаты соответствующие поправки при уточнении данных для буфера.

Предлагаемый метод имеет следующие преимущества:

- 1) значительно повышает точность измерения давления при высоких температурах;
- 2) решает проблему поддержания постоянного давления при высоких температурах в течение длительных опытов в аппаратах с большим трением;
- 3) позволяет получать строго сопоставимые давления в установках различных типов, исключает трудно оцениваемые погрешности различных экспериментаторов;
- 4) позволяет увеличить полезно используемый объем рабочей ячейки без снижения точности измерений;
- 5) не требует проведения предварительных градуировочных опытов при высоких температурах.

В настоящее время предложенный метод используется нами при экспериментальных исследованиях в аппарате типа НЛТ для задания давлений 80-90 кбар при температурах 800-1000°С по равновесию коэсит-стишовит. Результаты этих экспериментов будут опубликованы позже.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W.Johannes et al. *Contribs.Mineral.and Petrol.*, 32, № 1, 24 (1971).
2. Ю.А.Литвин, Р.А.Ишбулатов. В сб. "IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (тезисы докладов)", Иркутск, 1973.
3. A.E.Ringwood, A.Major. *Phys.Earth Planet.Interiors*, 1, 164 (1968).
4. M.Nishikawa, S.Akimoto. *High Tempr.-High Pressures*, 3, 161 (1971).
5. Л.Ф.Верещагин и др. Патент Бельгии № 760788.
6. А.В.Колчин и др. Патент Франции № 2122772.
7. H.T.Hall. *Rev.Sci.Instr.*, 31, 331 (1960).
8. H.T.Hall. *Ibid.*, 29, 267 (1958).
9. Б.Платен. В сб. "Современная техника сверхвысоких давлений", Мир, М., 1964.
10. N.Kawai, S.Endo. *Rev.Sci.Instr.*, 78 (1970).
11. Э.Н. Ран, И.Ю.Малиновский, С.С.Паньков. В сб. "Эксперим.исслед. по минералогии (1972-1973)", Новосибирск, 1974.

О МЕТОДИКЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ  $P_{O_2}$   
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В АВТОКЛАВЕ

При экспериментальных исследованиях условий образования минералов, содержащих элементы переменной валентности, нашел широкое применение метод поддержания необходимого значения  $P_{O_2}$  с помощью "кислородных" буферов - метод Югстера (1,2,3). К сожалению, при работе с ампулами ограничивается объём, в котором проводится исследование. В этом отношении более перспективен способ буферирования системы с помощью самого материала контейнера (3). При изучении сложных по составу систем, когда имеется ряд элементов переменной валентности, находящихся как в твердых фазах, так и в растворе, нередко бывает трудно оценить величину  $P_{O_2}$  системы во время опыта из-за возникновения неизученных реакций. Кроме того, представляется более надежным проводить сравнение  $P_{O_2}$  различных опытов с независимым набором  $P_{O_2}$  реперов, учитывая недостаточную надежность и даже отсутствие термодинамических констант для расчета соответствующих равновесий.

Поэтому нами предлагается простой способ оценки  $P_{O_2}$  гидротермальных растворов в автоклаве. В нем кислородные буферные смеси используются не для создания определенного значения  $P_{O_2}$  в системе, а как индикаторы  $P_{O_2}$  раствора. С этой целью ряд отдельных индикаторных смесей помещаются в небольшие платиновые ампулы. Количество таких смесей определяется исходя из ожидаемого интервала значения  $P_{O_2}$  и необходимой точности определения  $P_{O_2}$ . Для предварительной оценки  $P_{O_2}$  в автоклаве удобно использовать четыре буферные пары: (СТ) куприт ( $Cu_2O$ ) - тенорит ( $Cu_2O$ ), (НМ) гематит ( $Fe_2O_3$ ) - магнетит ( $Fe_3O_4$ ), (NB) никель (Ni) - бунзенит ( $NiO$ ), (МЖ) магнетит ( $Fe_3O_4$ ) - железо (Fe), которые разбивают всю область устойчивости воды в координатах  $\lg P_{O_2}$  - T на четыре примерно равных поля (рис. 1). Значения линий равновесий рассчитаны с использованием данных (4). Дополнительные линии равновесий могут быть заимствованы у (2). Для

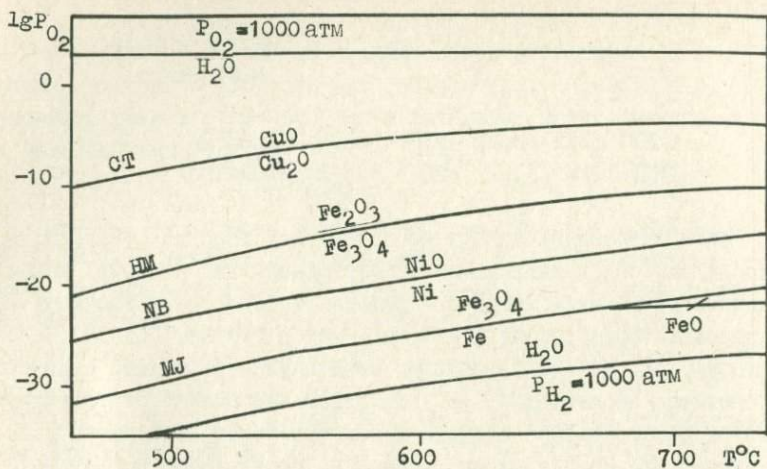


Рис. I. Линии равновесия кислородных буферных пар в координатах  $\lg P_{O_2} - T^{\circ}C$

того, чтобы реакции в ампулах протекали быстро, индикаторные смеси берутся в небольшом количестве и обязательно добавляется катализатор. Нами использовались ампулы диаметром 5 мм с толщиной стенки 0,25 мм. В них помещалось 0,1 г. индикаторной смеси и 1 М раствор NaCl (катализатор). Заваренные ампулы проверялись на герметичность в горячей воде. Экспериментально установлено, что при 500–600 $^{\circ}C$ , продолжительности экспериментов 5–10 суток вполне достаточно для наступления полного равновесия в буферных системах. Таким образом по конечным продуктам реакций в ампулах можно судить о режиме  $P_{O_2}$  в автоклаве с точностью до интервала между линиями равновесия взятых индикаторных смесей.

Предлагаемый способ был применен при изучении условий образования различных разновидностей берилла в гидротермальных растворах. Опыты проводились в автоклавах из стали IX18H9T объёмом 170 см $^3$ . Перекристаллизация осуществлялась при 600 $^{\circ}C$  в натрово-карбонатных растворах (5,6), в которых создавался раз-

Таблица I

Зависимость окраски синтезированного железосодержащего берилла от режима  $PO_2$  в автоклаве

№№ п/п	Исходные буферные смеси	Содержание ампул после опыта	Режим $PO_2$ в автоклаве	Цвет новообразован- ного берилла
I	MJ HM NB	$Fe_3O_4$ $Fe_3O_4$	Соответствует полю между NB-HM	Голубой
2	MH NB C O-C O	$Fe_2O_3$ NiO CuO	Соответствует полю CuO	Светло- желтый

личный режим  $PO_2$ . Результаты некоторых опытов, иллюстрирующие применение методики на примере Fe-содержащих бериллов, приведены в таблице I. Удаётся экспериментально показать зависи-  
мость окраски железо-содержащих бериллов от режима  $PO_2$  в авто-  
клаве.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н.Р. Eugster. *J. Chem. Phys.* Vol. 26, 1760 (1957). 2. J. S. Hueb-  
ner. В сб. "Research techniques for high pressure and high tem-  
perature", 367 p., Berlin-Heidelberg - New York, Springer,  
1971. 3. И.Ю. Малиновский. Геология и геофизика, № 5 (1968).  
4. R. A. Robie, D. R. Waldbaum. *Geol. Survey Bull.*, № 1259 (1968). 5. А.А.  
Беус, Ю.П. Диков. Геохимия бериллия в процессах эндогенного  
минералообразования, М., "Недра", 1967. 6. В.А. Кляхин, А.С. Ле-  
бедев. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии  
(1972-1973)", Новосибирск, 1974.

А.П.Ряпосов, В.А.Соломыкин  
Ю.М.Ротнер, В.С.Мазуренко

## ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В КАМЕРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Наиболее удовлетворительными датчиками при измерении температуры в рабочей зоне аппаратов высокого давления с твердой передающей средой являются термопары. В настоящее время накоплен значительный опыт работы с термопарами различных типов, отработаны методы их монтажа, обеспечивающие надежную механическую прочность и электрическую изоляцию, однако точность измерения температуры во многих случаях всё ещё остаётся невысокой.

К числу важнейших причин систематических погрешностей измерения следует отнести изменение термо-э.д.с. термопар под давлением и влияние теплопроводности электродов на температурное поле испытываемого объекта.

Представленные в работах (1-5) данные могут быть использованы при введении поправок на зависимость э.д.с. различных термопар от давления в широком диапазоне температур. Из-за большого разнообразия и неопределенности ряда параметров установить ошибку измерения, обусловленную теплоотводом по электродам термопар, практически возможно только в конкретных условиях опыта.

Оценка этой ошибки авторами проводилась на аппаратах твердофазного давления типа наковален со сферическими углублениями на рабочих поверхностях (6) в ячейках с графитовыми нагревателями диаметром 10 мм и катлитовыми контейнерами с диаметрами 23 и 40 мм. Опыты проводились без создания высокого давления на специально изготовленном испытательном стенде, обеспечивающем лишь достижение надежных электрических контактов за счет поджатия усилием до 2-3 тонн. Измерителями температуры боковой поверхности нагревателя служили хромель-алюмелевые термопары с диаметрами ( $d_э$ ) электродов 0,2, 0,4 и 0,6 мм, приваренные к стальным дискам диаметром 1,5 мм и толщиной 0,5 мм. Диски уста-

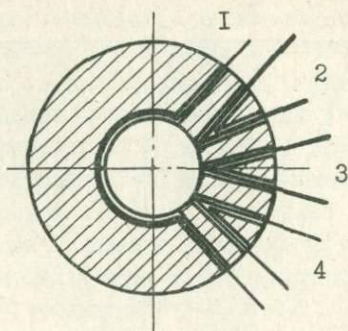


Рис. 1. Схема монтажа термодатчиков в ячейке высокого давления.

навливались на границе между нагревателем и контейнером по изотермической поверхности на половине высоты нагревателя и изолировались тонким слоем каолиновой глины. Принципиальная схема монтажа термодатчиков в ячейках высокого давления приведена на рис. 1.

Провода термодатчика I с диаметром электродов  $d_e = 0,2$  мм прокладывались в специальных канавках  $0,5 \times 0,5$  мм так, чтобы длина их изотермического участка была постоянной и равной  $50d_e$ . Электроды термодатчиков 2-4 устанавливались по нормали к поверхности измерения. Вывод проводов всех датчиков осуществлялся через отверстия диаметром  $0,8$  мм, заполненные каолиновой глиной. Внешние участки электродов имели одинаковую длину и изолировались керамическими кольцами.

При проведении экспериментов принималось, что термодатчик I показывает действительную температуру поверхности нагревателя  $T_0$ , а остальные термодатчики — температуры  $T_i$ , отличающиеся от действительной на величину поправки  $\Delta \theta = T_i - T_0$ , обусловленной искажением поля температур из-за теплопроводности электродов. Точность измерения в проведенных экспериментах составляла  $\pm 10^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 приведены зависимости поправок  $\Delta \theta$  от  $\theta_0$  — раз-

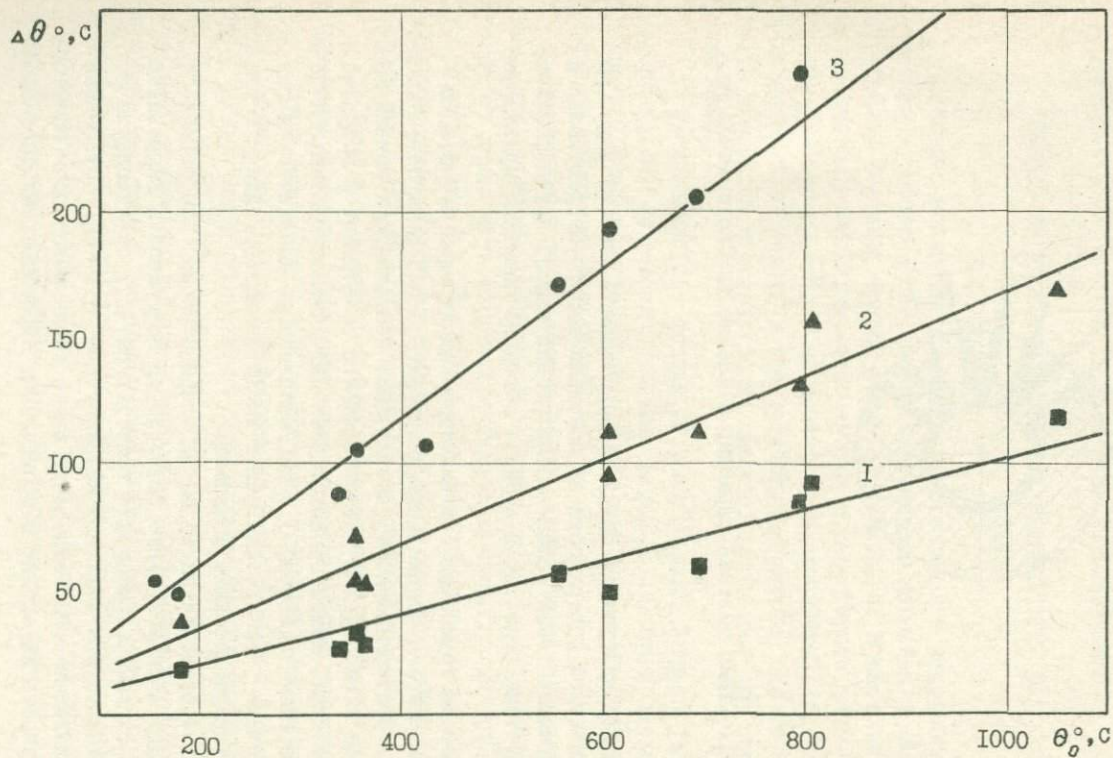


Рис. 2. Зависимость поправки  $\Delta\theta$  от  $\theta_0$  при различных диаметрах электродов термопар:  
I - 0,2 мм; 2 - 0,4 мм; 3 - 0,6 мм.

ности между действительной температурой поверхности нагревателя  $T_0$  и температурой среды  $T_{\text{ср}}$ . Представленные данные подтверждают аналитическое обоснование линейности этой зависимости (7). Как видно из рис. 2, величины поправок  $\Delta \theta$  в описанных условиях оказались существенными. При увеличении  $d_2$  от 0,2 до 0,6 мм они возрастали от 10 до 30%, а при изменении диаметра контейнера в пределах 23–40 мм оставались практически постоянными. Было установлено, что с увеличением числа датчиков и диаметра их проводов показания термопары I заметно уменьшаются при постоянных значениях всех остальных параметров. Так, например, увеличение  $d_2$  измерителей 2–4 от 0,2 до 0,6 мм снижает  $\theta_0$  на 20–25%, а монтаж дополнительной термопары  $d_2 = 0,4$  мм — на 10–15%.

### В ы в о д ы

1. При измерении температуры в рабочей зоне аппаратов высокого давления необходимо вводить поправки  $\Delta \theta$ , обусловленные теплопроводом по электродам термопар.

2. Зависимость  $\Delta \theta$  от приведенной температуры нагревателя  $\theta_0$  близка к линейной.

3. В ячейках высокого давления с диаметрами нагревателей 10 мм и контейнеров 23 и 40 мм величина  $\Delta \theta$  возрастает от 10 до 30% при увеличении диаметра электродов термопар от 0,2 до 0,6 мм.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Свенсон. Физика высоких давлений. ИЛ, М., 1963.
2. M. Zallmand, J. Bielles, D. Vidal, P. Malbrunot, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **6**, 1052 (1973).
3. D. Zazaws, R. N. Jeffery, J. D. Weiss, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 371–3 (1971).
4. R. E. Hanneman, H. M. Strong, *J. Appl. Phys.* **37**, 612–62 (1966).
5. I. C. Gettling, G. C. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4552–62 (1970).
6. Л. Ф. Верещагин и др. Патент Бельгии, № 760788.
7. Н. А. Ярышев. Теоретические основы измерения нестационарных температур. "Энергия", Л., 1967.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ РЕЖИМОВ ЯЧЕЙКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Сложный характер процессов теплообмена в аппаратах твердофазного давления типа наковален со сферическими углублениями на рабочих поверхностях (I) обусловлен наличием в них системы тел с внутренним источником тепла. Теоретический анализ температурных режимов и установление закономерностей, управляющих пространственно-временным температурным полем ячейки высокого давления, в аппаратах этого типа затруднены.

На испытательном стенде (2) нами экспериментально проведены исследования тепловых характеристик ячейки высокого давления (ВД) в которой нагрев объекта осуществлялся электрическим током, проходящим через цилиндрический графитовый стержень диаметром 10 мм и высотой 14 мм, помещенный в катлинитовый контейнер с наружным диаметром 23 мм. Требуемая мощность нагрева устанавливалась с помощью трансформаторов напряжения РНО-250-10 и ОСУ 20/0,5 и поддерживалась постоянной стабилизатором напряжения КРС-С-3,0. Сила тока измерялась прибором Д552 через измерительный трансформатор УТ16М, а падение напряжения - универсальным прибором Ц4311. Массовый расход охлаждающей воды в аппарате во всех опытах оставался постоянным и равным 0,01 кг/сек. Температура окружающей среды и охлаждающей воды во время проведения опытов находилась в пределах 20-25°C.

Измерения температурных полей ячейки проводились хромель-алюмелевыми термопарами с диаметрами электродов 0,2 мм. Электроды термопар укладывались в специально проточенных канавках 0,5 x 0,5 мм и в отверстиях диаметром 0,3 мм, приклеивались высокотемпературным клеем и изолировались каолиновой глиной. Горячие спаи термопар устанавливались в ячейке ВД, как указано на рис. 1.

При монтаже термопар предусматривалась их тщательная тепло- и электроизоляция. Для слятия помех магнитного поля в измерительную цепь были включены фильтры. При измерениях учиты -

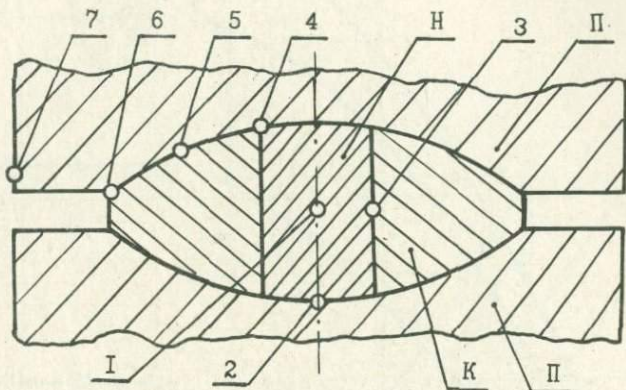


Рис. 1. Схема расположения термопар (№ I-7) в ячейке. Буквами К, П, Н соответственно обозначены: контейнер, пуансоны и нагреватель.

валась погрешность, обусловленная отводом тепла по электродам термопар (2). Запись показаний датчиков в переходных процессах производилась светолучевым осциллографом Н-700, а в стационарных режимах — потенциометром Р 2/1. Общая относительная погрешность эксперимента в диапазоне от 1,0 до 2,2 квт составляла 3,5%.

На рис. 2 представлен график изменения температурного поля ячейки вД во времени при скачкообразном наборе мощности нагрева от 0 до 1,0 квт. Изменение температуры в точках I-6 характеризуется незначительным запаздыванием (на 0,5-3,0 сек), резким подъемом в пределах 30 сек и постепенным ростом до стационарного значения в течение 45 мин. Температура пуансона плавно возрастает до установившейся величины на всем участке. Инерционность ячейки значительно меньше инерционности пуансона. Величины температурных градиентов резко возрастают в течение 30-60 сек, а далее остаются практически постоянными.

Как видно из рис. 3, зависимости температур в точках I-4

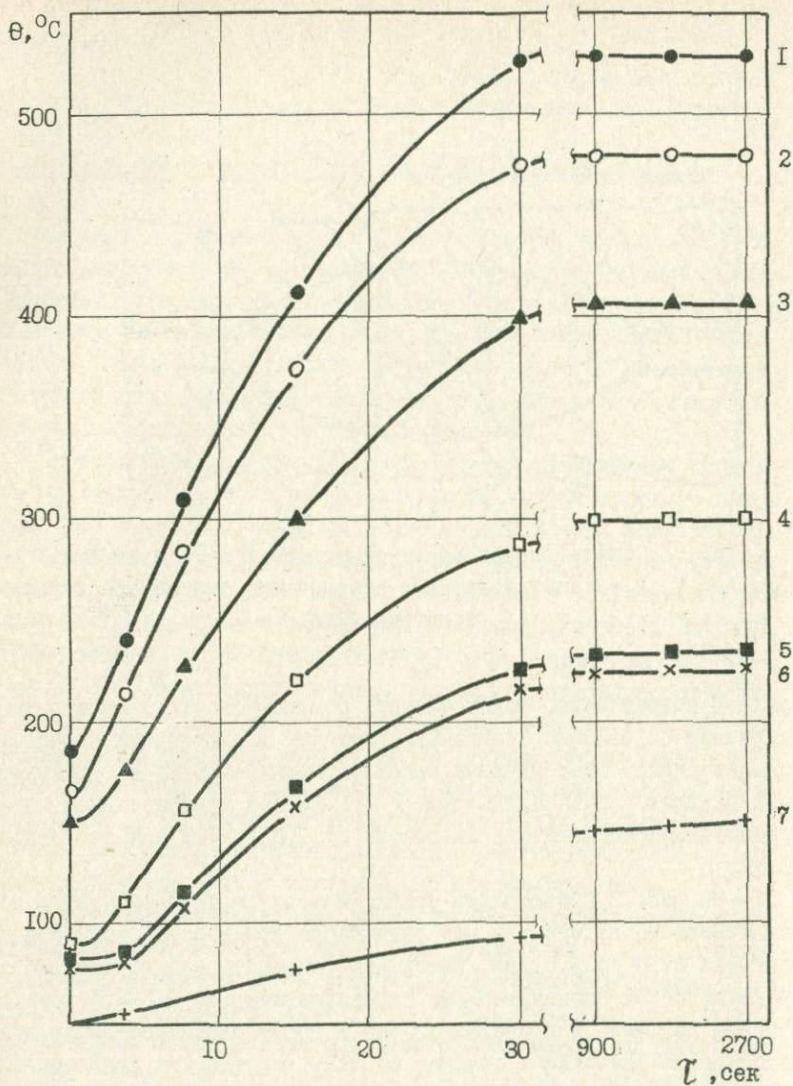


Рис. 2. Распределение температур в ячейке при скачкообразном наборе мощности нагрева от 0 до 1,0 кВт (цифрами 1-7 на графике обозначены номера термопар).

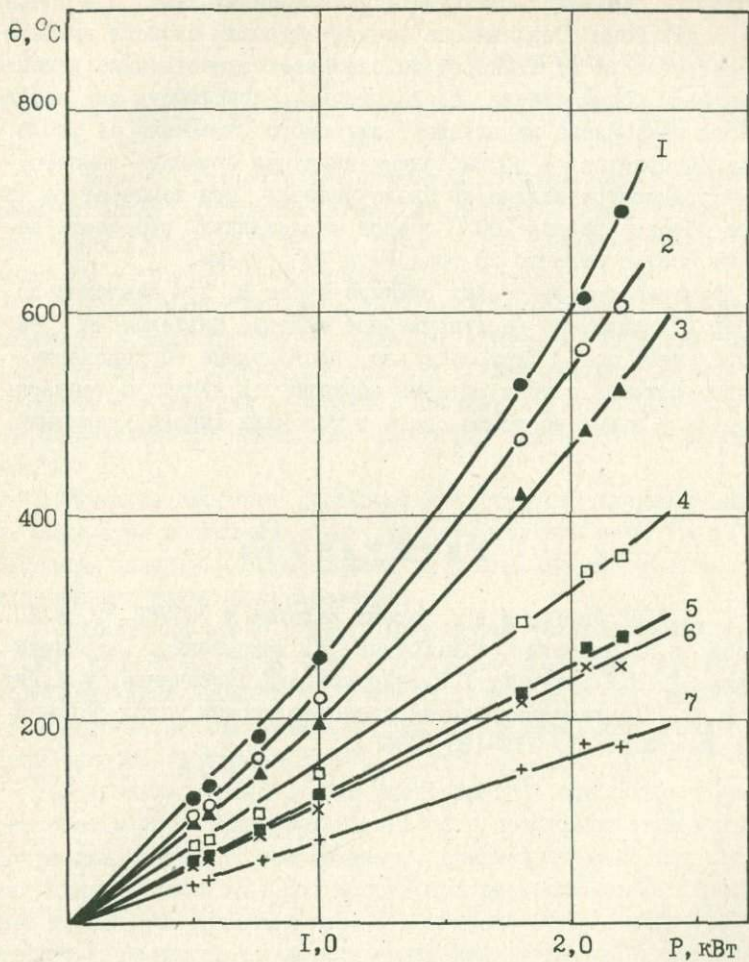


Рис. 3. Зависимость температурного поля ячейки от мощности нагрева (цифрами I-7 на графике обозначены номера термопар).

от мощности оказались близкими к экспоненциальным, а в точках 5-7 - к динейным. Зависимость теплофизических свойств графитового нагревателя от температуры оказывает существенное влияние на тепловой режим ячейки, а аналогичная зависимость для катлитового контейнера не вызывает ощутимого изменения её тепловых характеристик. С возрастанием нагрузки величины температурных градиентов нелинейно увеличиваются. При температуре в центре объекта равной  $700^{\circ}\text{C}$  осевой и радиальный градиенты достигают соответственно 20 град/мм и 40 град/мм.

Изучение температурных режимов ячеек ВД при давлении до 35 кбар (3) показало несущественное влияние давления на её температурное поле. Следовательно, проведенные исследования тепловых режимов ячейки ВД дают возможность судить о температурном поле в ней во время опыта в условиях высоких давлений.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1 .Л.Ф.Верещагин и др. Патент Бельгии № 760788. 2. А.П. Ряпосов, В.А.Соломыкин, Ю.М.Ротнер, В.С.Мазуренко. Настоящий сборник. 3. В.П.Бутузов, Г.Н.Безруков, А.Г.Давыдченко, Ю.А.Литвин. В сб. "Физиомеханические свойства горных пород верхней части Земной коры", II9-I23. (1968).

## КОНТРОЛЬ ГЛУБИНЫ ПОГРУЖЕНИЯ ЗОНДА В ВИБРАЦИОННОМ ВИСКОЗИМЕТРЕ

Измерение вязкости вибрационным методом производится с помощью зонда, погруженного на определенную глубину, при этом положение уровня жидкости на ножке зонда поддерживается постоянным в течение всего периода измерений.

Уровень жидкости может колебаться в процессе измерения вязкости в зависимости от различных факторов (изменения температуры печи, образования пузырей в жидкости и др.), что увеличивает погрешность измерений. Поэтому перед каждым измерением производится контроль и коррекция глубины погружения зонда.

Одним из способов коррекции является нахождение максимума амплитуды колебаний зонда при погружении в жидкость (I). Максимум амплитуды определяется визуально на включенном в измерительную схему гальванометре.

Применение этого способа ограничено исследованием мало вязких жидкостей (типа воды), у которых максимум амплитуды колебаний ярко выражен и позволяет определять его визуально (графическая запись изменений амплитуды колебаний зонда в этом способе не применяется).

Изменения в конструкции вискозиметра, описанные в настоящей статье упростили контроль глубины погружения зонда и его коррекцию. Подъемник вискозиметра, предназначенный для погружения зонда в жидкость, был оборудован реверсивным электроприводом и электрическим датчиком перемещения зонда вдоль оси. Для записи зависимости амплитуды колебаний зонда (АКЗ) от величины перемещения зонда в жидкости использовался двухкоординатный самописец. Реверс электродвигателя позволял установить нужное положение зонда в жидкости, следя за его перемещением по кривой на самописце. На записываемых кривых одновременно наносились визуально определяемые точки касания и отрыва верхней кромки зонда от поверхности жидкости.

На рисунке приведены полученные на самописце кривые изме-

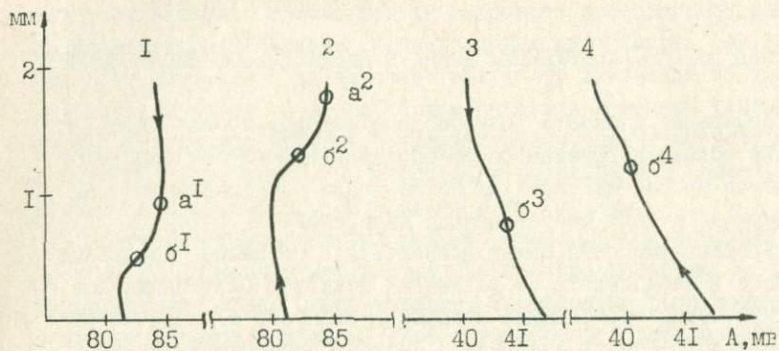


Рис. 1. Зависимость амплитуды колебаний зонда от величины перемещения при выходе зонда из жидкости (кривые 1, 3) и погружении (кривые 2, 4). 1, 2 - кривые для воды, 3, 4 - для глицерина.

нения АКЗ для воды (кривые 1, 2) и глицерина (кривые 3, 4). Стрелки на рисунке указывают направление движения пера самописца. При выходе ножки зонда из маловязкой жидкости амплитуда колебаний растет за счет уменьшения площади соприкосновения зонда с жидкостью (начало кривой 1). С приближением верхней кромки зонда к поверхности жидкости до  $\sim 1$  мм АКЗ начинает уменьшаться, образуя максимум (точка  $a^1$ ), в результате появления поверхностных волн в жидкости. В момент касания кромки зонда о поверхность жидкости скорость изменения АКЗ максимальна (точка перегиба  $\sigma^1$  кривой выхода зонда 1). При дальнейшем выходе кромки зонда из жидкости АКЗ начинает увеличиваться (конец кривой 1).

При погружении верхней кромки зонда в жидкость происходит обратный процесс изменения АКЗ с образованием на кривой (кривая погружения 2) точки перегиба  $\sigma^2$ , соответствующей моменту отрыва около половины мениска жидкости от кромки зонда, и точки

максимума АКЗ  $a^2$ .

Соответствующие точки перегиба  $\sigma^3$ ,  $\sigma^4$  образовались и на кривых выхода и погружения зонда для глицерина, тогда как максимумы АКЗ появились только после нагревания его выше  $60^{\circ}\text{C}$  с уменьшением вязкости.

Точки перегиба кривых использовались для контроля глубины погружения зонда в жидкость графическим способом.

За счет образования мениска жидкости на зонде касание и отрыв верхней кромки зонда от поверхности жидкости происходят на разной высоте, в результате чего характерные точки кривых выхода зонда  $a^1$ ,  $\sigma^1$ ,  $\sigma^3$  не совпадают по величине перемещения с соответствующими точками кривых погружения  $a^2$ ,  $\sigma^2$ ,  $\sigma^4$  (например, точка  $a^1$  с точкой  $a^2$ ).

Беличина мениска при погружении верхней кромки зонда в жидкость зависит от смачиваемости зонда жидкостью. Поэтому положение характерных точек кривых погружения на оси перемещения зонда меняется. Наоборот, положение характерных точек кривых выхода зонда от величины мениска жидкости меняется мало. В результате более точным является контроль положения зонда в жидкости по характерным точкам кривых выхода зонда из жидкости (кривые 1, 3).

Таким образом, контроль глубины погружения зонда в жидкость может осуществляться графическим способом по точке перегиба на кривой АКЗ, соответствующей моменту касания о поверхность верхней кромки выходящего из жидкости зонда.

#### ЛИТЕРАТУРА

И. В.Н.Генрих, А.Б.Каплун. Сб. "Исследования теплофизических свойств веществ", Новосибирск, 1970.

## БЕСПЛАМЕННОЕ АТОМНО-АБСОРБИЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ

В большом числе объектов, в том числе и в воздухе, ртуть с успехом определяют на атомном абсорбциометре в кварцевой кювете (I-9). В связи с работой с особо чистыми веществами перед нами стояла задача - разработать беспламенные атомно-абсорбционные методики определения следовых количеств ртути в воздухе, сере и серебре. Работы по определению ртути таким путем в сере и серебре нам не известны. Измерения проводились на приборе Перкин-Эльмер 403 при  $\lambda = 257,3 \text{ nm}$ .

Работа с кварцевой кюветой. За основу принята методика описанная в руководстве, приложенном к прибору (I0). Однако количество всех применяемых реактивов и, соответственно, исходный рабочий объем были уменьшены вдвое. Прямая пропорциональность между количеством ртути и поглощением света наблюдалась в диапазоне 0,02 - 0,4  $\mu\text{g}$  Hg в определяемом объеме. Минимально обнаруживаемое количество ртути 0,01  $\mu$ .

Определение ртути в воздухе. Анализ воздушной среды на содержание ртути не представляет трудности, если оно выше предела обнаружения. В противном случае дело осложняется необходимостью предварительного концентрирования (8-I0). Наиболее простым нам представляется последний - (I0), путем поглощения ртути 100 мл 1% раствора перманганата в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При использовании на анализ ртути аликвоты концентрата от 0,5 до 5,0 мл. результаты получались удовлетворительными: наблюдалась прямая пропорциональность между количеством найденной ртути и взятым объемом; ртуть в количестве 0,04 - 7,8  $\mu\text{g}$  поглощалась 100 мл раствора 1% перманганата и затем извлекалась из него на 85-90%. Однако, когда на анализ брали весь концентрат или даже его половину, то обычное определение ртути нарушалось: не хватало положенного количества гидроксилamina, появлялся коричневый осадок, вероятно двуокиси марганца, который мог частично собирать ртуть, связанная с этим невозможность использования всего объема концентрата естественно приводит к сни-

жению предела обнаружения ртути в воздушной среде. Поэтому мы предприняли попытку исследовать концентрирование ртути более разбавленными растворами перманганата. Установлено, что малые количества ртути 0,02-0,4  $\mu$  успешно поглощаются (на 90-95%) 0,1% раствором перманганата в 10%  $H_2SO_4$ . Относительный процент извлечения ртути из него составляет не менее 85-90% от исходного. Причем для анализа может быть использован весь объём без дробления на аликвоты.

Из изложенного выше видно, что при использовании предварительного концентрирования результаты анализа оказываются заниженными примерно на 10-15 относительных процентов. Это связано, во-первых, с тем, что часть ртути (~5%) не поглощается, а около 10% не извлекаются из концентрата.

Определение ртути в сере. Для определения ртути в сере, прежде всего необходимо было перевести серу в раствор. Для предотвращения улетучивания ртути разложение велось с обратным холодильником, имеющим выход для газов. Наиболее простым способом окисления серы представлялось разложение её смесью азотной кислоты и брома. Однако, последний имеет линии, близкие к линии поглощения ртути. Поэтому использование дейтериевого корректора, устраняющего лишь неселективные помехи, не могло ликвидировать этого влияния. После соответствующих поисков для разложения серы нами была выбрана смесь  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  (1:1:1). Навеска в 2 г разлагается такой смесью (~15мл) - 2 дня. Разложение ведется при постоянном наличии окислов азота. Если последние исчезают, то добавляют ещё 5-7 мл  $HNO_3$ . Если начинает возгоняться сера, то добавляют ещё 3-5 мл  $HClO_4$ . При больших навесках серы требуются большие количества кислот и времени разложения. Правильность методики проверялась приёмом "введено-найдено".

Из результатов таблицы I видно, что метод позволяет определять  $n \cdot 10^{-6}\%$  ртути в сере с относительной ошибкой не превышающей 30%. Занижение содержания ртути может быть связано с её потерей, но при желании этот эффект может быть учтен путем проведения одновременно анализа образцов с известным и неизвестным содержанием ртути.

Согласно данным (II) серебро не мешает определению ртути в кварцевой кювете. По нашим данным это влияние есть и,

Таблица I  
 Определение ртути в сере марки ОСЧ I6-4

№ пп	навеска сере г.	введено Hg г · 10 <sup>6</sup>	найдено Hg г · 10 <sup>6</sup>	относительная ошибка (%)
I	0.1	0.100	0.100	0.0
2	0.1	0.100	0.110	+ 10.0
3	0.5	0.100	0.070	- 30.0
4	2.0	0.050	0.046	- 8.0
5	2.0	0.050	0.043	- 14.0
6	2.0	0.025	0.022	- 12.0
7	2.0	0.0	0.000	0.0

Таблица 2  
 Определение ртути в серебре марки ОСЧ

№ пп	навеска г	добавлено Hg γ	найдено Hg γ	относительная ошибка (%)
I	1.0	-	0.1	-
2	1.0	1.2	1.3	+ 10
3	1.0	0.4	0.36	- 10
4	0.56	0.16	0.14	- 12
5	"-	"-	0.20	+ 25
6	"-	"-	0.20	+ 25
7	"-	"-	0.08	- 50
8	"-	"-	0.14	- 12

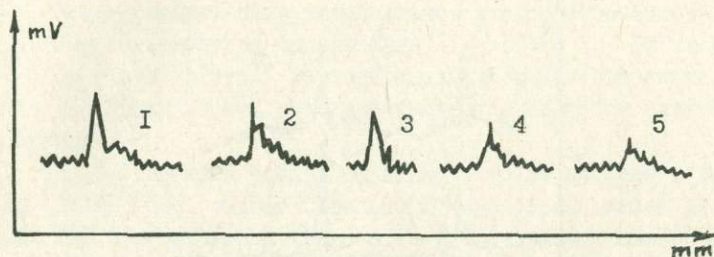


Рис. 1. Результаты определения ртути ( $0,03 \mu$ ) при различных количествах серебра: 1 -  $0,00$ ; 2 -  $0,01$ ; 3 -  $0,02$ ; 4 -  $0,05$ ; 5 -  $0,10 \mu$  Ag.

чем ниже содержание ртути, тем сильнее влияние одного и того же количества серебра. Так, в присутствии  $0,1 \mu$  Ag относительные проценты занижения ртути при её количествах  $0,5$ ,  $0,1$  и  $0,03 \mu$  были соответственно  $10\%$ ,  $40\%$ ,  $55\%$ . С увеличением количества серебра влияние его на определение ртути увеличивается (рис. 1)

2. Определение ртути в графитовой кювете. Графитовая кювета снабжена программным устройством (7 программ), позволяющим задавать температуру сушки, разрушения и атомизации. Программа I в отличие от остальных (имеющих  $t^\circ$  сушки  $100^\circ$ ) имеет на этой стадии  $t = 60^\circ$  (прибор Перкин-Эльмер 403).

Учитывая большую летучесть ртути (расчет по уравнению Ленгмюра (12) показал, что с поверхности ртути в  $0,01 \text{ см}^3$  при  $100^\circ$  и  $60^\circ$  испаряется соответственно  $3,7$  и  $0,7 \mu$  /сек Hg) выбрали программу I, чтобы обеспечить максимальный выход ртути в момент атомизации. Действительно на программе I при сушке испарялось Hg меньше, чем при сушке на других программах.

Однако, следует отметить, что при работе с кислыми стандартными растворами ртути иногда появлялись пики ртути до атомизации. Причем величина сигнала до- и во время атомизации

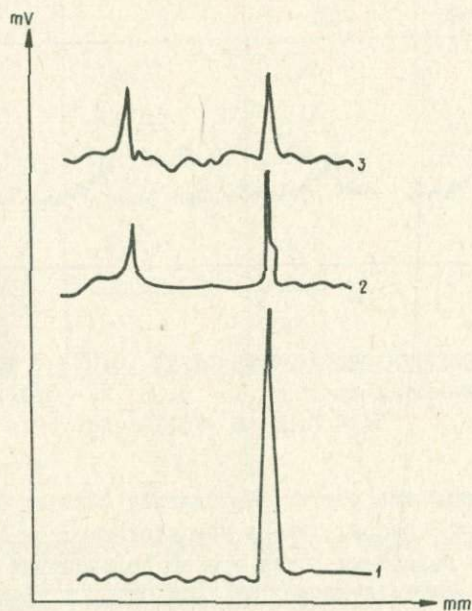


Рис. 2. Зависимость сигнала от способа ввода  $10 \mu\text{l}$  раствора ртути.

- 1 - у входа в кювету;
- 2 - в среднюю часть кюветы;
- 3 - на заднюю стенку кюветы.

зависела от способа ввода пробы в кювету (рис. 2).

При работе с сильно аммиачными растворами ( $pH > 10$ ) сигналы на регистрограмме до атомизации практически отсутствовали, что вероятно, связано с образованием ртутно-аммиачного комплекса.

Исследованием было установлено, что серебро вплоть до  $0,5 \text{ г/мл}$  не влияет на определение  $1 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ г Hg}$ . В связи с этим ртуть в серебре определяли без отделения последнего. Правильность методики проверяли способом "введено-найдено".

Из результатов таблицы 2 видно, что на пределе обнаружения ( $3 \cdot 10^{-5} \% \text{ Hg}$ ) ошибка отдельного определения может достигать 50% относительных. Однако, с увеличением числа определений и тем более с увеличением количества ртути ошибка уменьшается.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.М.Игошин, Л.Н.Горусевич. *Гидрохим. материалы*. 47, 150 (1968).
2. W. Ronald, L. Welland. *Analyst. Chem.* 40, № 14, 2085 (1968).
3. L. Douglas. *Anal. Chem.* 43, № 8, 1127 (1971).
4. H. Omang. *Anal. chim. acta*, 53, № 2, 415 (1971).
5. A. Montiel. *Analisis*, I, № 1, 66 (1972).
6. R. Nakagawa, Р.Ж., *Химия*, 15Г, 271 (1974).
7. Р.А.Виткун, Ю.В.Зелькова, Н.С.Полуэктов. *Заводская лаборатория*. № 40, № 8, 949 (1974).
8. P. Scaringelli, C. Puzak, J. Bennett. *Anal. Chem.* 46, № 2, 278 (1974).
9. J. Lech, D. Siemer, R. Woodriff, *Spectrochim acta*, B28, № 1, 435 (1973).
10. *Instructions mercury analysis system, Perkin-Elmer corporation*. II. H. Omang. *Anal. Chim. acta*, 56, № 3, 393 (1971).
12. А.Н.Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. Изд. АН СССР, М., 1961.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИТИЗОНА ПРИ АНАЛИЗЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Для работы с особо чистыми веществами и для разработки методик анализа этих веществ важное значение имеет чистота используемой посуды, воды, реактивов и контроль их качества. На наш взгляд приемлемым для этой цели является высокочувствительный дитизоновый метод, который может с достаточной точностью осуществляться не только на приборах, но и визуально. Именно этим можно объяснить большое число публикаций по применению этого метода при работе с микропримесями (1,2,5). Многие авторы рекомендуют делать очистку дитизона (1,2,3) и растворителей для него (2,4,7). Четыреххлористый углерод считается пригодным для аналитических целей, если разложение 25 мкМ раствора дитизона растворенного в нем за сутки составляет не более 1% (1). Дитизон марки ч.д.а. по данным Г.Иванчева (1) должен содержать не более 2% примесей. Однако нет данных о том, сколько же реально побочных продуктов находится в таком дитизоне и, соответственно не ясно, каково влияние последних на анализ.

Перед нами стояла задача применить дитизоновый метод при анализе особо чистых веществ и количественно оценить влияние побочных продуктов дитизона на результаты определения, сделать количественную оценку чистоты посуды после мытья различными способами и т.д.

Применяемые растворители, кислоты, аммиак были либо квалификации о.с.ч., либо дополнительно очищены. Дитизон использовали марки ч.д.а., который хранился в лаборатории семь лет. Нам не удалось получить устойчивого раствора дитизона, пригодного для работы и очищенного по обычной методике (1). Поэтому использовалась методика (3), которая позволяет получить очищенный продукт дитизона в твердом виде. Проверка устойчивости титра 25мкМ растворов дитизона в хлороформе показала, что их концентрация за 30 дней может измениться не более, чем на 7% относительных (табл. 1).

Из результатов таблицы 2 видно, что применяемый исходный

Таблица I  
Устойчивость очищенного дитизона со временем  
( $\lambda = 605 \text{ nm}$ ;  $l = 50 \text{ mm}$ )

№ пп	Время хранения (сутки)	Оптическая плотность	Концентрация (мкМ)
I	0	0,480	24
2	3	0,480	24
3	8	0,470	23,5
4	30	0,450	22,5

Таблица 2  
Сравнительные данные по чистоте исходного и очищенного дитизона ( $\lambda = 605 \text{ nm}$ ;  $l = 50 \text{ mm}$ )

Образец	Оптическая плотность	Концентрация (мкМ)		Относительный % по - осочных про- дуктов
		по навеске	найденно спектрофот.	
Исходный	0,278	24	13,9	42,0
Очищенный	0,460	24	23,0	4,0

Таблица 3  
Устойчивость дитизона в очищенном и неочищенном  $\text{CCl}_4$  ( $\lambda = 620 \text{ nm}$ ;  $l = 10 \text{ mm}$ )

№ пп	Дитизон	Время хранения (сутки)	Оптическая плотность	Концентрация (мкМ)
I	Неочищенный	0,5	0	0
2	Очищенный	I	0,34	20,9
3	- " -	8	0,34	20,9
4	- " -	15	0,34	20,9

дитизон содержал большое количество побочных продуктов, которые необходимо учитывать, в противном случае, это может привести к занижению результатов на 42% относительных.

Все предлагаемые способы очистки четыреххлористого углерода ( $C Cl_4$ ), как правило, заканчиваются перегонкой. Известно, что кислоты (I) и щелочи (7) из растворителя можно извлечь промывкой водой. Нами же для очистки  $C Cl_4$  применен видоизмененный метод (4), где конечная стадия - перегонка заменена отмывкой водой в соотношении (1:4). На очищенном таким способом растворителе приготовлены 25мк М растворы дитизона и проверена их устойчивость (табл. 3).

Из результатов таблицы 3 видно, что дитизон, растворенный в неочищенном  $C Cl_4$ , полностью разлагается за сутки, в то время, как в случае очищенного - дитизон не изменяет своей концентрации в течение 15 суток. Таким образом, предложенный упрощенный способ очистки  $C Cl_4$  позволяет получить растворитель, который по своей устойчивости превосходит рекомендованный (I).

После приготовления очищенных и пригодных для работы дитизона и растворителей, приступают к очистке и количественному контролю тяжелых примесей в воде, реактивах и т.д.

Известно, что при работе с особо чистыми веществами обычный способ для мытья посуды (хромовой смесью) заменяют различными кислотами, в частности, смесью концентрированных азотной и серной кислот (1:1) (5), а также горячей азотной кислотой (1:1) (I). Однако, в литературе нет данных о том, какой способ позволяет наиболее полно избавиться от тяжелых металлов. Нами были опробованы последние два способа. Проверку вымытой посуды проводили по методике (I). Оказалось, что явной разницы в обоих вышеуказанных вариантах нет. Существенным является тот факт, что после мытья кислотами на стенках посуды оставались примеси. В лучшем случае их количество равнялось ~0,3 мкг, а в худшем достигало ~10 мкг. Из этого следует, что микропримеси прочно удерживаются стеклом и не смываются полностью не только хромовой смесью, но и кислотами.

Использование дитизона позволяет не только оценить количество оставшихся элементов, но и очистить от них посуду, так как дитизон образует устойчивые внутрикомплексные соединения с тяжелыми металлами. Обработку посуды повторяют до тех пор,

Таблица 4

Содержание тяжелых примесей в различных водах

№№ пп	Характеристика вод	Найдено мкг/л в пересчете на Zn	
		II - 1974 г.	XI - 1974 г.
I	Водопроводная	-	100-120
2	Дистиллат № I	25	30
3	Дистиллат № 2	15	22
4	Дистиллат № 3	20	17
5	Бидистиллат № 3	15	-
6	Тридистиллат № 3	5-6	10
7	Деионизованная	10	14

Таблица 5

Сравнительные данные по определению примесей

№№ пп	Реактивы	Количество примесей в пересчете на Рв (%)	
		по ГОСТУ (6)	найденно с дитизоном
I	$\text{CH}_3\text{COONa}$ , ч.д.а.	0,0005	0,0005
2	Гидроксиламин солянокислый, ч.д.а.	0,0005	0,0005
3	$\text{KNa C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ч.д.а.	0,0005	-
4	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (перекристалл.)	-	0,0003

пока раствор дитизона будет окрашен в зеленый цвет, что соответствует концентрации элемента меньше, чем 0,1 мкг.

В литературе (1) имеются данные о том, что дистиллированная вода содержит до нескольких мкг тяжелых примесей. Но каково это количество не указано. Представляло интерес с помощью дитизона (1) оценить количество примесей в дистиллированной воде, а также в би- и тридистиллате (табл. 4). В таблице приводятся результаты определения дистиллата от трех различных дистилляторов. Эти данные показывают, что количество тяжелых примесей в ди- и бидистиллате составляет в среднем 15-30 мкг/л. Тридистиллат и деонизованная воды несколько чище, тем не менее в них содержится от 5 до 14 мкг/л. Поэтому эти воды требуют либо ещё дополнительной перегонки, либо очищаются с помощью дитизона.

С помощью дитизона проведена обработка некоторых реактивов, которая позволила получить не только чистые продукты, но и дать количественную оценку по содержанию тяжелых примесей в них. Полученные результаты определения примесей с дитизоном хорошо согласуются с паспортными (табл. 5).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.Иванчев. Дитизон и его применение. И.Л., М., 1961.
2. Е.Сендэл "Колориметрические методы анализа следов металлов". Мир, М., 1964.
3. А.И.Маркова. Зав.лаб., № 9, 1069 (1958).
4. O.Högl, H.Sulzer. *Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.* 42/43, Bern, 1951/1952.
5. Методы анализа веществ высокой чистоты, "Наука", М., 1965.
6. Ю.В.Карякин, И.И.Ангелов. "Чистые химические реактивы". Изд.научно-техн. лит. М., 1955.
7. R.W. Geiger, E.B. Sandell. *Analytica chim. Acta*, 8, Amsterdam, 197-208 (1953).

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ГРАФИТОВОЙ КЮВЕТЫ НГА - 70

Для контроля чистоты особо чистых веществ требуются высокочувствительные методы анализа. Наиболее перспективным (не считая активационного), на наш взгляд, является атомно-абсорбционный с использованием графитовой кюветы (I), которая применяется для анализа следов различных элементов в растворах (2), в атмосфере (3,4), в воде (5), в силикатах (6). Перед нами стояла задача отработать методики определения примесей с использованием графитовой кюветы не только в модельных растворах, но и в более сложных (в частности в серебре особой чистоты).

Работа проводилась на атомном абсорбциометре - 403 с графитовой кюветой НГА-70. Кювета снабжена программным устройством для различных режимов сушки ( $60-100^{\circ}$ ), разрушения образца ( $230-1100^{\circ}$ ) и атомизации до  $t - 2600^{\circ}$ . С помощью этого устройства можно задать продолжительность каждой из указанных операций. Сама кювета имеет диаметр 7 мм, длину 52 мм. В её средней части находится отверстие ( $d = 1-2$  мм) для ввода пробы. Во время анализа кювета должна охлаждаться проточной водой и находиться в атмосфере инертного газа. Изменение давления газа может вести к изменению сигнала, обусловленного поглощением атомов. Например, при определении серебра изменение давления аргона от 1,4 атм. до 0,6 атм. ведет к увеличению сигнала в 1,5 раза. Однако, изменение давления в пределах 1,4 атм. - 2,5 атм (рабочее давление) сигнал существенно не меняется (в пределах 5-10 относительных процентов).

Регистрация сигнала. В момент атомизации возникающие атомы поглощают часть света рабочего луча, проходящего через графитовую кювету. Интенсивность прошедшего излучения сравнивается с интенсивностью опорного луча и результат выдается на цифровое табло в виде оптической плотности "Д", причем возможно усреднение из 10 или 100 единичных сигналов. Практика показа-

да, что к усредненным значениям "Д" следует относиться как к ориентировочным, ибо из-за большой скорости атомизации и быстрого выноса атомизированного вещества из рабочей зоны кюветы значения "Д" могут занижаться вплоть до 25-30 относительных процентов. Более надежно о поглощении света можно судить по регистрации сигнала на самописце. Запись на самописце представляет собой кривую с явно выраженным максимумом ("пиком"), отражающую изменение поглощения во времени (рис. I). В большинстве случаев о количестве элемента судили по значению максимального поглощения. Однако, когда "пики" отличаются по форме, следует учитывать форму и площадь "пика".

Количественное определение в пробе проводили либо путем сравнения со стандартными образцами, либо использовали метод добавок, который в значительной степени позволяет уменьшить влияние матричного эффекта.

К прибору прилагается дейтериевый корректор, назначение которого устранить неселективные помехи, в частности помехи от свечения кюветы в момент атомизации. Исследования показали, что с помощью корректора действительно удается устранить влияние ряда кислот, солей. Сложнее обстоит дело с устранением сигнала от раскаленной кюветы. Увеличение скорости записи на самописце позволяет более надежно отделять полезный сигнал от свечения. Использование корректора полезно в случае легко атомизируемых элементов (Hg, As, Cd, Au), когда сигнал от их поглощения может появляться и до атомизации. В отсутствие корректора сигнал может быть принят за поглощение вызванное, например, легко летучими кислотами.

Ввод проб в атомизатор. Необходимые объемы (10-50  $\mu\text{l}$ ) вводились в кювету с помощью специально разработанных микродозаторов приготовленных следующим образом: из кварцевого или стеклянного капилляра (внутренний диаметр - 2 мм, внешний - 7 мм), оттягивали один конец таким образом, чтобы он свободно проходил через входное отверстие кюветы и чтобы объем в 10-50  $\mu\text{l}$  соответствовал бы длине оттянутого капилляра ~ 30-80 мм. Другой конец капилляра оставался широким, но на нем делалась "оливка", на которую одевался полиэтиленовый или фторопластовый баллончик. Калибровку капилляров проводили введением в них известного объема воды из микропипетки. Воспроизводимость

результатов с такими пипетками была около 5% относительных. Применение одного и того же капилляра для стандартного и неизвестного образцов обеспечивает правильность результатов, связанных с объёмом, в пределах тех же 5% относительных.

Увеличение объёма, вводимого в кювету от 10 до 50  $\mu\text{л}$ , позволяет снизить предел обнаружения определяемого элемента в пробе. Однако, не всегда строго выполняется прямая пропорциональность между увеличением объёма и увеличением сигнала. Поэтому необходимо соблюдать соответствие объёмов при сравнении стандартов и определяемых образцов. При исследованиях было установлено, что способ введения пробы иногда влияет на получаемый сигнал (рис. 1). Из рисунка видно, что при введении пробы на заднюю стенку кюветы или в её середину появляется дополнительный пик до атомизации. Уменьшение сигнала при атомизации на кривой 3 можно объяснить тем, что часть раствора не попадает в рабочий объём кюветы. Появление пика до атомизации можно ожидать у легколетучих элементов.

Определение ряда элементов в модельных растворах и в серебре. Условия атомно-абсорбционного анализа в основном брались из руководства по работе с графитовой кюветой (7), приложенного к прибору. Однако ни для одного элемента нет рекомендации об использовании программы I. Наши исследования показали, что эта программа весьма удобна при анализе легкоатомизируемых атомов. В этом случае меньшая вероятность появления сигналов до атомизации, которые не только снижают чувствительность определения, но и приводят к неустойчивым результатам.

В таблице I приводятся элементы, для которых нами были разработаны методики определения их в модельных растворах, в природных водах из горячих источников Камчатки (Zn, Cu, Fe), в растворах после опытов по синтезу сульфидов (Au, Ag), в особо чистом серебре (Hg, Cd, Pt, Pd, Au). В таблице указаны также диапазоны концентраций элементов, в которых сохранялась прямопропорциональная зависимость между поглощением и концентрацией элементов. Приводится также чувствительность определения в граммах на 1% поглощения.

Работы по определению примесей в серебре с использованием графитовой кюветы нам не известны. Поэтому мы прежде всего проверили влияние серебра на определение ряда примесей Pt, Pd, Au,

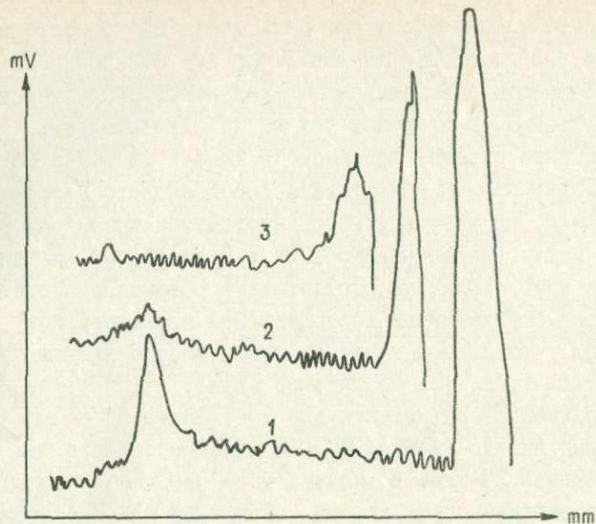


Рис. 1. Зависимость сигнала от способа ввода пробы:  
 1) на заднюю стенку кюветы;  
 2) в среднюю часть кюветы;  
 3) у входа в кювету.

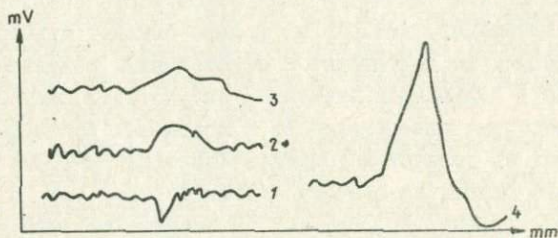


Рис. 2. Регистрограммы определения кадмия в серебре.  
 1 - 0,1 г/мл Ag; 2 -  $3,5 \cdot 10^{-9}$  г/мл Cd; 3 -  $3,5 \cdot 10^{-9}$  г/мл Cd +  
 + 0,1 г/мл Ag; 4 -  $1,8 \cdot 10^{-8}$  г/мл Cd + 0,1 г/мл Ag.

Таблица I

Определение элементов с графитовой кюветой НГА-70

Элемент	Диапазон пропорциональности г/мл·10 <sup>6</sup>	Чувствительность г/1% поглощения	
		Наши данные	Литературные (7)
Ag	0,01 - 0,3	4 · 10 <sup>-11</sup>	2 · 10 <sup>-11</sup>
Al	0,20 - 10,0	5 · 10 <sup>-10</sup>	2 · 10 <sup>-10</sup>
As	0,50 - 3,0	2 · 10 <sup>-9</sup>	2 · 10 <sup>-9</sup>
Au	0,05 - 0,5	2 · 10 <sup>-10</sup>	5 · 10 <sup>-11</sup>
Cd	0,002- 0,1	8 · 10 <sup>-12</sup>	3 · 10 <sup>-12</sup>
Co	0,05 - 1,0	2 · 10 <sup>-10</sup>	1,5 · 10 <sup>-10</sup>
Cu	0,05 - 1,0	5 · 10 <sup>-11</sup>	7 · 10 <sup>-11</sup>
Cz	0,05 - 2,0	8 · 10 <sup>-11</sup>	8 · 10 <sup>-11</sup>
Hg	0,10 - 2,0	1 · 10 <sup>-9</sup>	-
Fe	0,05 - 0,5	5 · 10 <sup>-11</sup>	5 · 10 <sup>-11</sup>
Mn	0,005- 0,5	1 · 10 <sup>-11</sup>	4 · 10 <sup>-11</sup>
Pb	0,20 - 5,0	5 · 10 <sup>-9</sup>	5 · 10 <sup>-10</sup>
Pd	0,05 - 1,0	2 · 10 <sup>-10</sup>	5 · 10 <sup>-10</sup>
Pt	0,10 - 6,0	5 · 10 <sup>-10</sup>	5 · 10 <sup>-10</sup>
Te	0,50 - 9,0	2 · 10 <sup>-9</sup>	-
Zn	0,01 - 0,1	5 · 10 <sup>-12</sup>	2 · 10 <sup>-12</sup>

Hg, Cd. Оказалось, что атомы серебра не поглощают свет при длинах волн, соответствующих вышеназванным элементам. Лишь при больших количествах серебра оно мешает вследствие неспецифического поглощения света образующимся "дымом" серебра.

Рекомендуемые температуры атомизации кадмия и серебра равны соответственно 1700 и 2600<sup>0</sup> (7). Такое различие в температурах предопределяет возможность анализа серебра, без его отделения на содержание кадмия, как в случае со ртутью (8).

На кривых, представленных на рис. 2, видно, что  $3,5 \cdot 10^{-9}$

г/мл кадмия дают явный сигнал в присутствии 0,1 г/мл серебра, что соответствует  $3,5 \cdot 10^{-6}\%$  кадмия. Причем величины сигналов от  $3,5 \cdot 10^{-9}$  г/мл кадмия в присутствии и отсутствии серебра примерно одинаковы (рис. 2, кривые 2 и 3). С увеличением концентрации кадмия в 5 раз (до  $1,8 \cdot 10^{-8}$  г/мл) площадь пика при атомизации также увеличивается в 5 раз (кривые 3 и 4).

Определение Pt, Pd, Au проводилось после отделения серебра из солянокислой среды (1:1) в виде  $AgCl$ , подобно тому, как при пламенноабсорбционном определении этих элементов (9, 10). Для снижения предела обнаружения фильтрат после отделения  $AgCl$  упаривался почти досуха, а затем остаток растворялся в 1 мл  $HCl$  (1:1). Пределы обнаружения Pd, Au, Pt при навеске серебра в 2 г были  $1-2 \cdot 10^{-5}\%$ . Проверка этого метода была сделана приемом "введено-найдено". Оказалось, что результаты получаются заниженные в среднем на 20-30 относительных процентов. Однако, если параллельно проводить анализ неизвестного образца и стандартов в присутствии серебра, то ошибку можно уменьшить.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B.V. Lvov. *Pure and Appl. Chem.*, 23, № I, II (1970).
2. E. Adriaenssens, P. Knopp. *Anal. Chim. Acta*, 68, № I, 37 (1974).
3. H. Omang. *Anal. Chim. Acta*, 55, № 2, 439 (1971).
4. J. Zacaux. *J. tech. atoms.*, 6, № I-3, 329 (1972).
5. W. Barnard, M. Fishman. *Atom. Absorpt. Newslett.*, 12, № 5, 118 (1973).
6. H. Heinrichs, J. Zange. *J. anal. Chem.*, 265, № 4, 256 (1973).
7. *Analytical Methods for flameless atomic absorption spectroscopy with the heated graphite atomizer Bodenseewerk PerkinElmer*, 1971.
8. В.И. Богданова, Л.Л. Грешнева, И.Ю. Иванченко. В настоящем сборнике, стр.
9. J. Gupta. *Pap. Geol. Can. Part B*, 1, 2 (1972).

В.И.Богданова, Л.Л.Грешнева,  
Л.М.Предеина

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ПОЛИКРЕМНЕВЫХ КИСЛОТ ПРИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КРЕМНИЯ

При спектрофотометрическом количественном определении кремния весьма существенным является форма его нахождения в растворе, ибо в реакцию вступает лишь мономер (I). Поэтому наличие полимеров приводит к занижению результатов.

По мнению ряда авторов (3,4) растворенный кремнезем не полимеризуется, если его концентрация ниже растворимости (растворимость  $SiO_2$  в воде при нормальных условиях и значениях pH от 1 до 9 составляет 120-140 мг/л). На основании этого считают, что в природных водах, содержащих кремнезем обычно меньше 30 мг/л, весь кремний находится в виде мономера. Если это действительно так, а именно, поликремневые кислоты отсутствуют в таких растворах, то спектрофотометрическое определение малых количеств кремния не требует дополнительных операций. Однако в (5), впервые, доказывалась возможность наличия устойчивых поликремневых кислот в растворах с низким содержанием кремния и в природных водах. В дальнейшем нами были обнаружены поликремневые кислоты в водопроводной воде и в воде Обского водохранилища (6). О наличии полимеров в некоторых гидротермальных и сточных водах сообщалось и другими исследователями (7). Таким образом, при спектрофотометрическом определении низких концентраций кремния необходимо учитывать возможность наличия и полимеров.

Представляло интерес исследовать какова степень полимерности поликремневых кислот. Для оценки степени полимерности кремнекислот, наряду со щелочным сплавлением проводили деполимеризацию в менее жестких условиях, а именно в 1N растворе  $Na_2CO_3$  (2), считая, что глубокозаполимеризованные кремнекислоты в этом случае не будут деполимеризоваться, а, следовательно, и не будут принимать участия в образовании кремнемолибденовой гетерополикислоты. После такой деполимеризации представляется возможность определить сумму малых- и среднеполимерных кремнекислот. Вычитанием малополимерных из этой суммы опреде-

Таблица  
 Определение различных форм кремния в некоторых  
 реках Сибири.

Образцы воды	Мономер			Средние полимеры		Крупные полимеры	
	мг/л	мг/л	отн. %	мг/л	отн. %	мг/л	отн. %
р. Иня	3,1	1,5	48	1,3	42	0,3	10
р. Обь (ниже г. Новосибирска)	6,4	4,7	73	0,5	8	1,2	19
р. Обь (выше г. Новосибирска)	7,4	5,0	68	0,3	4	2,1	28
Обское водохранилище.	8,0	6,0	76	1,5	19	0,5	6
р. Бердь	-	6,0	-	0,3	-	-	-
р. Зырянка	10,8	8,1	75	1,7	16	1,0	9
р. Ельцовка	12,1	11,2	92	0,9	8	н/о	н/о

ляется количество средних полимеров. Вычитая последние из всего количества полимеров, найденных после деполимеризации сплавлением, находят количество крупных полимеров (таблица I).

Из результатов таблицы I видно, что в речных водах наряду с мономером имеются и полимеры, различной степени полимерности.

Изучение скорости образования желтого кремнемолибденового комплекса в природных водах показало, что как средне- так и крупно полимерные кремнекислоты глубоко заполимеризованы и их константа скорости меньше чем  $10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ . Малополимерные формы кремния, наоборот, более чем на 97% представлены мономером с константой скорости  $2,4 \text{ мин}^{-1}$ . Относительное стандартное отклонение ( $n = 5$ ) при определении суммарного кремния составляет 0,04; при определении средне- и крупно- поликремневых кислот - достигает 0,3. Суммарное определение полимеров выполняется с большей точностью и она тем выше, чем больше разность между содержанием всего кремния, найденного после предварительного щелочного сплавления, и количеством малополимерных кремнекислот без предварительной щелочной деполимеризации.

Наличие углекислых солей практически не сказывается на

поведении желтого кремнемолибденового комплекса при  $\lambda = 410 \text{ nm}$ . С уменьшением длины волны наблюдается незначительное занижение поглощения этим комплексом. Если концентрация кремния в определяемых пробах достаточно велика, то целесообразно для спектрофотометрического определения кремния использовать поглощение желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты при  $\lambda = 410 \text{ nm}$ . При низких концентрациях кремния приходится пользоваться более чувствительной реакцией определения кремния по поглощению кремнемолибденовой сини. Следует иметь в виду, что коэффициент молярного поглощения синего кремнемолибденового комплекса при  $\lambda = 810 \text{ nm}$  в присутствии карбонатов ниже чем в его отсутствии ( $1,9 \cdot 10^4$  и  $2,1 \cdot 10^4$  соответственно). Однако, вид кривых зависимости поглощения от длины волны (в диапазоне 650–820 nm) в обоих случаях одинаков. Если не принимать во внимание занижения в результатах определения всего кремния из-за присутствия карбонатов, то количество полимерных кремнекислот будет заниженным, либо они, вообще, не будут найдены. Поэтому необходимо строго следить за соответствием концентраций карбонатов в рабочей пробе и в стандартах.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.И.Богданова. Изв.Сиб.отд. АН СССР, сер.хим, вып. 2, № 4, 82 (1970). 2. Е.Н.Егорова. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема, изд.АН СССР, М., 1959. 3. Г.Окамота, Т.Окуза, К.Гото. Свойства кремнезема в воде. В сб."Геохимия литогенеза", И.-Д., М., 1963. 5. В.И. Богданова, Н.А.Лизалек. Тр.Сибирского научн.исслед.Института геологии, геофизики и минерального сырья. Мин.геол.СССР, вып. 121, стр.157, Новосибирск, 1971. 6. В.И.Богданова. В сб. "Эксперим. исслед. по минералогии (1972–1973)", Новосибирск, 1974. 7. Л.В.Драчева, В.И.Кзензенко, Г.М.Варшал, Н.С.Замокина. "Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по химическим и инструментальным методам анализа сточных вод 29 октября – 1 ноября 1973 г., М., 81, 1973.

И.Ю.Малиновский

К АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ ТЕТРАЭДРА СОСТАВОВ.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ КОННОДЫ С ПЛОСКОСТЬЮ И  
КОЛИЧЕСТВЕННОГО СООТНОШЕНИЯ ФАЗ В ЭТОЙ ТОЧКЕ

При изучении фазовых соотношений в четырехкомпонентных системах нередко возникает необходимость определения точки пересечения конноды с заданной плоскостью и количественного соотношения фаз в этой точке. Решать эти задачи путем геометрических построений на плоской проекции тетраэдра обычно очень сложно. Но они легко решаются методами аналитической геометрии, которые вполне применимы к тетраэдру, как части трехмерного пространства с началом координат в одной из вершин тетраэдра и ограниченными по длине осями координат.

Коннода представляет собой отрезок прямой, заданный двумя точками - фазами 1 ( $x_1, y_1, z_1$ ) и 2 ( $x_2, y_2, z_2$ ) и выражается уравнением:

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} \quad [1]$$

Плоскость обычно задана тремя точками-фазами 3 ( $x_3, y_3, z_3$ ), 4 ( $x_4, y_4, z_4$ ) и 5 ( $x_5, y_5, z_5$ ) и выражается уравнением:

$$\begin{vmatrix} x - x_3 & y - y_3 & z - z_3 \\ x_4 - x_3 & y_4 - y_3 & z_4 - z_3 \\ x_5 - x_3 & y_5 - y_3 & z_5 - z_3 \end{vmatrix} = 0, \quad [2]$$

которое может быть приведено к виду

$$ax + by + cz + d = 0. \quad [2a]$$

Из теоремы о делении отрезка в данном отношении (1) следует, что

$$k = \frac{m_2}{m_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_0 - x_2} = \frac{y_1 - y_0}{y_0 - y_2} = \frac{z_1 - z_0}{z_0 - z_2}, \quad [3]$$

где  $x_0, y_0, z_0$  - координаты точки O пересечения конноды с плоскостью,  $m_1$  и  $m_2$  - относительное содержание фаз 1 и 2 в этой точке. Координаты точки O ( $x_0, y_0, z_0$ ) определяются совместным

решением уравнений 1 и 2.

Отношение содержания фаз в точке 0 находится по формуле:

$$k = -\frac{ax_1 + by_1 + cz_1 + d}{ax_2 + by_2 + cz_2 + d}, \quad [4]$$

где  $a, b, c, d$  - коэффициенты в уравнении плоскости [2a],  $x_1, y_1, z_1$  и  $x_2, y_2, z_2$  - координаты точек (фаз), связанных коннодой. При  $k < 0$  точка пересечения находится за пределами тетраэдра составов и физического смысла не имеет.

При необходимости определения точки пересечения двух коннод, расположенных в одной плоскости, задача без труда сводится к предыдущей, если провести вспомогательную плоскость через две точки (фазы) одной из коннод и третью произвольную точку (фазу) тетраэдра. Если в качестве последней взять вершину тетраэдра, соответствующую началу координат, в уравнении плоскости [2a] выпадает свободный член и выражение 4 несколько упрощается:

$$k = -\frac{ax_1 + by_1 + cz_1}{ax_2 + by_2 + cz_2} \quad [4a]$$

При геометрических построениях на плоской проекции тетраэдра точка пересечения конноды с плоскостью (или другой коннодой) наносится намного проще и точнее, используя отношение  $k$ , чем по координатам  $(x_0, y_0, z_0)$ , необходимость вычисления которых при этом отпадает. Следует также отметить, что отношение  $k$  [4, 4a] с успехом может быть использовано для определения состава реакционной точки в моновариантных реакциях типа  $A + B = C + D + E$ , и экстремальных реакциях типа  $A + B = C + D$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

Г. М. Я. Выгодский. Справочник по высшей математике. "Физматгиз", М., 1961.

## О Г Л А В Л Е Н И Е СУЛЬФИДЫ И СУЛЬФОСОЛИ

	стр.
<u>С.Н.Ненашева, А.А.Годовиков, Л.И.Григорьева, Б.Г.Ненашев.</u> Фазовая диаграмма части разреза $Ag_3AsS_3$ -S системы $Ag$ - $As$ - $S$ . . . . .	3
<u>А.А.Годовиков, Б.Г.Ненашев, В.К.Чимирев.</u> О синтезе прустита сплавлением простых веществ. . . . .	10
<u>А.А.Годовиков, Б.Г.Ненашев, В.К.Чимирев.</u> О ретроградном вскипании пруститового расплава. . . . .	14
<u>Р.Г.Куряева, А.А.Годовиков, Б.С.Воронцов, Б.Г.Ненашев.</u> Изменение давления насыщенного пара над расплавом прустита и трисульфида мышьяка. . . . .	19
<u>Ж.Н.Федорова, А.А.Годовиков.</u> Синтез линдстремита $Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$ . . . . .	23
<u>Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев, Р.П.Битейкина.</u> Об условиях образования молибденита и повеллита из гидротермальных растворов. . . . .	27
<u>Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев.</u> Гидротермальный синтез минералов молибдена в присутствии пирротина. . . . .	33
<u>Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев.</u> Спектрофотометрическое исследование влияния температуры на устойчивость тиокомплексов молибдена. . . . .	38
<u>А.Б.Птицын, Г.Р.Колонин, Р.П.Битейкина.</u> О процессе взаимодействия раствора хлорной меди с висмутином. . . . .	44
<u>А.Б.Птицын, Г.Р.Колонин.</u> О процессе образования висмутовых сульфосолей меди из простых сульфидов в растворе хлористого натрия. . . . .	50
<u>В.А.Киркинский.</u> О кристаллохимии халькогенидов $Uv$ подгруппы типа $A_2B_3$ . . . . .	54
<u>В.А.Киркинский.</u> Объёмные эффекты, энтропии и энтальпии плавления халькогенидов $Uv$ подгруппы типа $A_2B_3$ . . . . .	60

### ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ХИМИЯ СИЛИКАТОВ

<u>Д.В.Калинин.</u> О физических моделях и направлениях анализа кинетики гидротермальных реакций силикатообразования. . . . .	66
---	----

<u>Ю.В.Щурупов, Д.В.Калинин.</u> Зависимость скорости гидротермальной реакции образования андрагита от температуры. . . 72	
<u>В.А.Кляхин, Т.П.Рогозина.</u> Взаимодействие берилла с некоторыми гидротермальными растворами в изотермических условиях. . . . . 75	
<u>А.С.Лебедев.</u> Поведение берилла в гидротермальных растворах NaOH. . . . . 78	
<u>И.А.Белицкий, И.И.Федоров.</u> Поведение солей окклюдированных в (Al, Si)-O каркасе ломонтита. . . . . 83	
<u>И.И.Федоров, И.А.Белицкий.</u> Замещение кальция в ломонтите одновалентными ионами ( $Ca^{++} \rightarrow 2 Me^{+}$ ). . . . . 89	

### СИЛИКАТЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

<u>И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев.</u> Нижняя по давлению граница поля устойчивости пироба. . . . . 95	
<u>А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский.</u> Начало границы плавления пироба. . . . . 101	
<u>А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский.</u> Исследование моновариантной реакции энстатит + сапфирин = пироп + шпинель. . . 104	
<u>А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский.</u> К вопросу об устойчивости кноррингита. . . . . 106	
<u>И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев, Э.Н.Ран.</u> Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит. . . . . 110	
<u>А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский.</u> Устойчивость хромсодержащих кианитов при давлении до 40 кбар. . . . . 116	
<u>И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев.</u> Влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз ассоциации гранат + энстатит + шпинель + форстерит. . . . . 121	

### МЕТОДИКА И АППАРАТУРА

<u>Г.Ю.Шведенков, Э.Н.Ран, Д.В.Калинин, Б.Г.Рогозин, Л.Ф.Мокоенко, А.Г.Рогозин.</u> Установка для исследования силикатных систем под давлением воды и углекислоты. . . . 126	
<u>А.П.Ряпосов.</u> Контейнер высокого давления с упрочненным поршнем. . . . . 133	

<u>И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран.</u> Зависимость усилия внешней ступени "разрезной сферы" от числа пуансонов. . . . .	I39
<u>И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран.</u> Несферические многопуансонные аппараты с гидростатическим приводом. . . . .	I44
<u>Э.Н.Ран, /И.Ю.Малиновский.</u> Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. . .	I49
<u>И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран.</u> Оптимальные соотношения основных параметров контейнера и пресса в многопуансонных установках с гидростатическим приводом. . . . .	I55
<u>Э.Н.Ран, И.Ю.Малиновский, М.С.Паньков, А.М.Дорошев, Г.А.Росинский, Б.П.Токмин.</u> Характер разрушения твердо-сплавных деталей аппаратов типа "поршень-цилиндр" и некоторые рекомендации по повышению их стойкости. . . . .	I59
<u>Б.А.Фурсенко, В.А.Киркинский.</u> Влияние стандартов на определение сжимаемости рентгеновским методом. . . . .	I64
<u>В.А.Киркинский, Б.А.Фурсенко.</u> Способ задания фиксированного давления в экспериментах при высоких температурах. . . . .	I70
<u>В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, Д.А.Фурсенко.</u> О методике экспериментальной оценки $P_{O_2}$ гидротермальных растворов в автоклаве. . . . .	I75
<u>А.П.Ряпосов, В.А.Соломыкин, Ю.М.Ротнер, В.С.Мазуренко</u> Оценка погрешности измерения температуры в камере высокого давления. . . . .	I78
<u>В.А.Соломыкин, А.П.Ряпосов, В.С.Мазуренко, Ю.М.Ротнер.</u> исследование тепловых режимов ячейки высокого давления. . . . .	I82
<u>А.Ф.Мундус-Табакбаев.</u> Контроль глубины погружения зонда в вибрационном вискозиметре. . . . .	I87
<u>В.И.Богданова, Л.Л.Грещнева, И.Ю.Иванченко.</u> Бесплатное атомно-абсорбционное определение ртути. . . . .	I90
<u>Л.М.Предеина, В.И.Богданова.</u> Использование дитизона при анализе особо чистых веществ. . . . .	I96
<u>В.И.Богданова, В.М.Грика.</u> Атомно-абсорбционный анализ с использованием графитовой кюветы НГА-70. . . . .	201

<u>В.И.Богданова, Л.Л.Грешнева, Л.М.Предеина</u> . Опре- деление различных форм поликремневых кислот при низ- ких концентрациях кремния. . . . .	207
<u>И.Ю.Малиновский</u> . К аналитической геометрии тет- раэдра составов. Определение точки пересечения кон- ноды с плоскостью и количественного соотношения фаз в этой точке. . . . .	210

C O N T E N T S  
SULPHIDES AND SULPHOSALTS

<u>S.N.Nenasheva, A.A.Godovikov, L.J.Grigorjeva, B.G.Nenashev</u> Phase diagram of the part of $Ag_3AsS_3$ section of Ag-As-S system . . . . .	3
<u>A.A.Godovikov, B.G.Nenashev, V.K.Chimirev</u> Proustite synthesis by elements melting . . . . .	10
<u>A.A.Godovikov, B.G.Nenashev, V.K.Chimirev</u> Retrograde bubblind of proustite liguid . . . . .	14
<u>R.G.Kurjaeva, A.A.Godovikov, B.S.Voronsov, B.G.Nenashev</u> Measurment of the saturated vapor pressure over the proustite and arsenic trisulfide melts. . . . .	19
<u>Zh.N.Federova, A.A.Godovikov</u> The synthesis of lindstremite $Cu_2Pb_2(Bi_2S_4)_3$ . . . . .	23
<u>G.R.Kolonin, Ju.Laptev, R.P.Biteikina</u> . On On conditions of molybdenite and powellite bormation from hydrothermal solutions. . . . .	27
<u>G.R.Kolonin, Iu.V.Laptev</u> Hydrothermal synthesisís of molybdenum minerals in presence of pyrrhotite. . . . .	33
<u>G.R.Kolonin, Iu.V.Laptev</u> Spectrophotometric study of temperature influence on stability of the molubdeneum thiocomplexes. . . . .	38
<u>A.B.Ptizin, G.R.Kolonin, R.P.Biteikina</u> On process of interaction of cupric cñloride solution with bismuthinite. . . . .	44
<u>A.B.Ptizin, G.R.Kolonin</u> On process of bismuth cöpper sulphosalts formation from simple sulphides in NaCl solution . . . . .	50
<u>V.A.Kirkinskii</u> On the crystalchemistry of the V b group halcogenides of the $As_2B_3$ type. . . . .	54

V.A.Kirkinskii

Volume changes, entropies and enthalpies of melting  
for V b group halcogenides of the  $A_2B_3$  type. . . . . 60

Hydrothermal chemistry of silicates

D.V.Kalinin

On the physical models and analysis of hydrothermal  
reactions kinetics of silicateformation . . . . . 66

Iu.V.Shurupov, D.V.Kalinin

Dependence of rate hydrothermal reaction formation of  
andradite with temperature . . . . . 72

V.A.Kljkhin, T.P.Ragozina

Interaction of beryl with some hydrothermal solutions in  
isothermal condition . . . . . 75

A.S.Lebedev

Behaviour of beryl in hydrothermal solutions of NaOH . . 78

И.А.Белитский, I.I.Fedorov

The behavior of salts occluded in the (Al,Si)-O fram-  
work of laumontite . . . . . 83

I.I.Fedorov, I.A.Belitsky

The exchange of calcium in laumontite by monovalent  
catinns ( $Ca^{++} \rightarrow 2Me^{+}$ ) . . . . . 89

Silicates at high pressures

I.Ju.Malinovskii, A.M.Doroshev

Lower pressure boundary of pyrope stability field . . . . 95

A.M.Doroshev, I.Ju.Malinovskii

Beginnig of pyrope meltind boundary . . . . . 101

A.M.Doroshev, I.Ju.Malinovskii

Investigation of univariant reaction enstatite + sapphi-  
rine = pyropè + spinel. . . . . 104

A.M.Doroshev, I.Ju.Malinovskii

On knorringite stability . . . . . 106

I.Ju.Malinovskii, A.M.Doroshev, E.N.Run

Stability of chrome-containing garnets of the join pyrope-  
-knorringite. . . . . 110

<u>A.M. Doroshev, I. Ju. Malinovskii</u> Stability of chrome-containing kyanites at high pressures up to 40 kbar. . . . .	176
<u>I. Ju. Malinovskii, A. M. Doroshev</u> Effect of temperature and pressure on the compositions of chrome-containing phases from association garnet + enstatite + spinel + forsterite. . . . .	121
Methods and apparatuses	
<u>G. Ju. Svedenkov, E. N. Run, D. V. Kalinin, B. G. Rogozine, L. E. Mokoenko, A. G. Rogozine</u> Equipment for investigations of silicate systems under pressure of water and carbon dioxide. . . . .	126
<u>A. P. Rjaposov</u> High pressure vessel with strengthened piston. . . . .	133
<u>I. Ju. Malinovskii, E. N. Run</u> Effect of number of anvils at outer stage on the force produced with split sphere apparatus. . . . .	139
<u>I. Ju. Malinovskii, E. N. Run</u> Non-spherical multianvil apparatuses with hydrostatic loads. . . . .	144
<u>E. N. Run, I. Ju. Malinovskii</u> Hydrostatic two-stage cubic apparatus . . . . .	149
<u>I. Ju. Malinovskii, E. N. Run</u> Optimum relations of basic parameters of container and press for multianvil apparatuses with hydrostatic loads. . . . .	155
<u>E. N. Run, I. Ju. Malinovskii, M. S. Pan'kov, A. M. Doroshev, D. A. Rosinskii, B. P. Tokmin</u> Typical destructions of tungsten carbide details of piston-cylinder apparatuses and some recommendations for increasing of their strength. . . . .	159
<u>B. A. Fursenko, B. A. Kirkinskii</u> Effect of standards on the determination of compression by X-ray method. . . . .	164

V.A.Kirkinskii, B.A.Fursenko

The method of setting fiked pressure experiments at high temperatures. . . . . 170

V.A.Kljkhin, A.S.Lebedev, D.A.Fursenko

On the method of experimental estimation  $P_{O_2}$  of hydrothermal solutions in the autoclave. . . . . 175

A.P.Rjaposov, V.A.Solomykin, Yu.M.Rotner, V.S.Masurenko

Estimation of error of temperature measurement in high pressure camera. . . . . 178

V.A.Solomykin, A.P.Rjaposov, V.S.Masurenko, Yu.M.Rotner

Study of thermal regimes of high pressure cell. . . . . 182

A.F.Mundus-Tabacajev

Controle of depth of plung zond in vibric Viscosimetr. . . 187

V.I.Bogdanova, L.L.Greshneva, L.Yu.Ivanchenko

Flamenless atomic absorption determination of Qucksilber. . 190

L.M.Predeina, V.I.Bogdanova

Use of dithizone in analysés of specific pure substances . 190

V.I.Bogdanova, V.M.Greaka

Atomic absorption analysis using grafite tube HGA-70 . . 201

V.I.Bogdanova, L.L.Greshneva, L.M.Predeina

Determination of different forms of polysilica acids at lower concentrations of silicon . . . . . 207

I.Ju.Malinovskii

On analiticaI géometry of composition tetrahedron. Cross of connection line with plane and quantative relation of the phases in it. . . . . 210

Технический редактор *Л. А. Панина*

---

Подписано к печати 25. VIII. 1975г. МН 03034.  
Бумага 60x84/16. Печ. л. 13,75. Уч.-изд. л. 12,90.  
Тираж 500. Заказ 247. Цена 90 коп.

---

Институт геологии и геофизики СО АН СССР  
Новосибирск, 90. Ротапринт.

Цена 90 коп.

1937