

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ  
ПО ТЕОРЕТИЧЕСКИМ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

НОВОСИБИРСК-1976

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

2040

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ  
ПО ТЕОРЕТИЧЕСКИМ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК · 1976



АННОТАЦИЯ

В сборнике приведены результаты экспериментальных исследований силикатных и рудных систем, моделирующих природные процессы.

Сборник состоит из двух разделов. В статьях первого раздела рассматриваются сухие и гидротермальных рудные системы, кинетика реакций, ионный обмен и фазовые превращения в силикатных системах, а также теоретические и экспериментальные результаты по высоким и сверхвысоким давлениям.

Во втором разделе освещены аппаратурные и методические разработки.

Сборник представляет интерес для широкого круга геохимиков и геологов, интересующихся экспериментальными исследованиями процессов минералообразования.

Ответственный редактор  
доктор геол.-мин. наук

А.А. Годовиков

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

© Институт геологии и  
геофизики СО АН СССР  
1976 г.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

	стр.
А.А.Годовиков, Н.А.Ильяшева, Р.Г.Куряева, С.Н.Ненашева, Ж.Н.Федорова. Исследование сухих сульфидных систем. . . . .	5
В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Г.Якушев Исследование диаграмм состояния и закономерностей образования сульфидов при высоких давлениях. . .	28
Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев, А.Б.Птицын, Г.П.Широносова Минеральные равновесия в гидротермальных рудных системах. . . . .	49
Д.В.Калинин Исследование механизмов и кинетики гидротермальных реакций силикатообразования, динамики природных про- цессов и разработка технологических основ получения волоконистых силикатов. . . . .	67
В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, Т.П.Рагозина, А.Я.Родионов Поведение берилла в гидротермальных растворах. .	82
И.А.Белицкий, И.И.Федоров, Г.П.Валуева, О.Н.Никуличева Изучение минералого-физико-химических свойств природных цеолитов. . . . .	107
И.Ю.Малиновский, А.А.Годовиков, А.М.Дорошев, Э.Н.Ран Силикатные системы при высоких температурах и дав- лениях в связи с петрологией верхней мантии и нижних слоёв земной коры. . . . .	135
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И АППАРАТУРЫ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРА- ЛОВ И РУД	
И.Ю.Малиновский, А.А.Годовиков, Э.Н.Ран, А.М.Дорошев Разработка новой аппаратуры сверхвысокого давления.	147
В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, Б.А.Фурсенко Разработка аппаратуры и методики исследования фазовых равновесий при высоких давлениях. . . . .	150
В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, Д.А.Фурсенко Методика экспериментальной оценки $P_{02}$ гидротер- мальных растворов в автоклаве. . . . .	156

В.И.Богданова, А.А.Годовиков, Л.М.Предеина, В.М.Грика, Л.Л.Грешнева	Исследования, связанные с разработкой методик контроля качества исходных веществ. . . . .	I58
В.И.Богданова, А.А.Годовиков, М.Г.Чульжанова Т.А.Калинина	Методика определения газов над синтезированным веществом. . . . .	I69
В.И.Богданова, Л.М.Предеина	О состоянии растворенных кремнекислот и их коли- чественном определении. . . . .	I77
Библиография работ, опубликованных сотрудниками Отдела экспериментальной минералогии за 1971-1975 годы. . . .		I76

А.А.Годовиков, Н.А.Ильяшева, Р.Г.Куряева,  
С.Н.Ненашева, Ж.Н.Федорова

## ИССЛЕДОВАНИЕ СУХИХ СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМ

### В В Е Д Е Н И Е

Исследование сухих сульфидных систем, включающее в себя синтез сульфидов и изучение соответствующих фазовых диаграмм, проводилось с целью:

1. Получения синтетических минералов, в том числе синтеза новых соединений, неизвестных пока в природе, для определения их физических свойств (в первую очередь диагностических) и предела температурной устойчивости.

2. Исследования последовательности образования отдельных сульфидов при изменении состава системы, механизма реакции образования сульфосолей из более простых исходных веществ.

3. Выяснения форм нахождения интересных в промышленном отношении элементов, встречающихся в виде примесей в широко распространенных сульфидах.

В прошедшее пятилетие помимо ранее принятых направлений по исследованию фазовых диаграмм классическими методами (I-3) начали развиваться:

1) Определение упругости пара над сульфидами для перехода от T-X к P-T-X - диаграммам.

2) Исследование состава газовой фазы, образующейся при синтезе сульфидов. Кроме того возникла необходимость проведения методической работы для определения возможности применения флюсов галогенных солей и окиси бора при синтезе сульфидов и исследования их диаграмм состояния.

Выполнявшиеся исследования многократно обсуждались с сотрудниками ИГЕМ, ИЭМ, МГУ. Исследование физических свойств полученных веществ в ряде случаев проводилось в МГУ, ИФП СО АН СССР и других организациях Союза. Из зарубежных учреждений наиболее тесные связи установлены с лабораторией кристаллографии и минералогии университета в г.Берн, Швейцария. по этой тематике в

отделе работали стажеры и аспиранты из МГУ и Болгарии.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходными веществами для приготовления образцов служили особо чистые металлы: медь (класс В-3), серебро (класс В-3), свинец (класс В-3), висмут (марка В-000), сурьма (марка СУ-000 и СУ-экстра), мышьяк (осч-2I-5) и сера (I6-5, I4-4, 25-3). Мышьяк для удаления окислов подвергался дополнительной очистке возгонкой под вакуумом, сера переплавлялась под вакуумом для удаления сорбированной влаги и органических примесей.

Для изучения диаграмм состояния сульфидных систем образцы готовили как из элементов, так и из крайних предварительно синтезированных сульфидов, которые перед использованием в дальнейшей работе обязательно проверялись на гомогенность.

Образцы для исследований готовились разными путями:

а) Сплавление навески и медленное охлаждение по заданной программе, что позволяет проследить последовательность выделения фаз при охлаждении, но обычно наблюдаемая гравитационная дифференциация и рост довольно крупных кристаллов затрудняют достижение равновесия при последующем отжиге.

б) Сплавление навески и быстрое охлаждение (закалка) в холодной воде или на воздухе с последующим отжигом при заданной температуре позволяет получить образец, однородный по составу во всем объеме, ускоряет достижение равновесия, но не дает информации о путях кристаллизации расплава.

в) Твердофазная реакция между сульфидами, взятыми в определенной пропорции, совместно перетертыми и спрессованными в таблетки, выдержанными при заданной температуре.

г) В случае необходимости проведения твердофазной реакции в парах серы последнюю помещали в ампулу с растертым в порошок образцом в отдельной пробирке, что способствовало равномерному распределению серы.

Длительность опытов диктовалась необходимостью достижения равновесия и колебалась от двух недель до 9 месяцев. Равновесие считалось достигнутым, если число фаз в образце удовлетворяло правилу фаз, а фазовый состав образцов одного состава, полученных разными методами, совпадал.

Синтез образцов проводился в кварцевых ампулах или ампулах из стекла "пирекс", предварительно вакуумированных до  $10^{-3}$  мм рт. ст. Для уменьшения свободного объема в ампулы с веществом помещали кварцевый стержень.

С целью ликвидации нежелательного влияния свободного объема при исследовании диаграмм состояния и синтезе сульфидных соединений изучалась возможность использования расплавов окиси бора и хлоридов щелочных металлов в качестве инертной жидкости, заполняющей свободный объем ампулы. Установлено, что в ряде случаев окись бора может использоваться как инертная жидкость. Однако, она не универсальна и требует проверки в каждом конкретном случае. Расплавы же хлоридов щелочных металлов могут растворять сульфиды даже инконгруэнтно (виттихенит); в сульфидах в очень незначительных количествах могут растворяться хлориды. Использование расплавов хлоридов в качестве жидкой пробки над сульфидами нежелательно. Но хлориды повышают скорость взаимодействия отдельных компонентов и позволяют проводить синтез соединений в более короткое время.

Синтез при температурах до  $1000^{\circ}\text{C}$  проводили в тигельных печах ТП-1, при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$  образцы синтезировали в силитовых печах, печах типа СНОЛ или трубчатых печах Т40/600. Отжиг при низких температурах порядка  $150-350^{\circ}\text{C}$  проводился в сушильных шкафах СНОЛ. Для синтеза образцов с последующей закалкой в воде были использованы трубчатые печи Т40/600.

Регулирование температуры печей ТП-1 осуществлялось с помощью специальных автоматических систем регулирования за счет автоматического снижения и повышения силы тока нагревателя. Сигнал от регулирующей термопары подается на электронный потенциометр ЭПВ-2-06. Сигнал от контролирующей термопары - на самопишущий потенциометр ПС-1-09. Точность регулирования температуры  $\pm 0,5\%$ . Кроме того, использовались высокоточные регуляторы температуры ВРТ-2 и ВРТ-3.

Термический анализ выполнен на установке, сконструированной и собранной Б.А.Алабужевым, позволяющей записывать кривые ДТА и ПТА. Чаще всего использовался метод ПТА как более чувствительный, при котором регистрируется кривая  $\frac{d\Delta t}{d\tau} = f(\tau)$ , где  $\Delta t$  - разность температур эталона и образца,  $\tau$  - время.

Полученные образцы в первую очередь исследовались оптически

на микроскопах МИН-9, а также "Nli" фирмы К.Цейсс, Иена, ГДР и "MeF" фирмы Райхерт, Австрия. Аншлифы для исследования приготовлены после запрессовки образцов в полистирол. При необходимости избежав нагрева образцы монтировались в полистироловую шашку с помощью зубного цемента. Хрупкие и порошкообразные образцы перед запрессовкой в полистирол проваривались в канифоли.

При рентгенографическом исследовании в основном был использован метод Дебая-Шеррера. Химический состав определялся с помощью химического анализа и рентгеноспектрального микроанализатора фирмы "Камека", Франция, в кабинете электронного микрозондирования и рентгеноспектрального анализа под руководством Ю.Г. Лаврентьева. Микротвердость измеряли на микротвердометре, прилагаемом к микроскопу "MeF".

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 1. СУХИЕ СУЛЬФИДНЫЕ СИСТЕМЫ

#### 1. Системы $AgSbS_2 - PbS$ и $AgBiS_2 - PbS$

По данным термического анализа в высокотемпературной части системы  $AgSbS_2 - PbS$  (рис. 1) существует непрерывный ряд твердых растворов. При температурах, близких к плавлению, наблюдается разупорядочивание твердых растворов. Построены кривые перехода порядок-беспорядок, выпуклые в сторону высоких температур. Упорядоченные твердые растворы имеют составы  $Ag_3PbSb_3S_7$ ,  $AgPbSbS_3$ ,  $Ag_{17}Pb_3Sb_{17}S_{37}$ .

В низкотемпературной части системы  $AgSbS_2 - PbS$  (рис. 2) установлено: а) два самостоятельных соединения, одно из которых -  $Ag_3PbSb_3S_7$  - устойчиво в интервале температур 275-352°C, другое -  $AgPbSbS_3$  - от 220 до 325°C. При температурах выше 352° и 325°C фазы  $Ag_3PbSb_3S_7$  и  $AgPbSbS_3$  (соответственно) переходят в высокотемпературный твердый раствор  $AgSbS_2 - PbS$ ; ниже 275°C соединение  $Ag_3PbSb_3S_7$  распадается на твердый раствор на основе моноклинного миаргирита и фазу  $AgPbSbS_3$ , которая в свою очередь ниже 220°C распадается на твердые растворы на основе моноклинного миаргирита и на основе галенита.

б) Три неинвариантных горизонталей, отвечающих трем трехфазным реакциям эвтектоидного типа. Их температуры 320, 300 и 293°C. Это реакции эвтектоидного превращения кубических твердых растворов

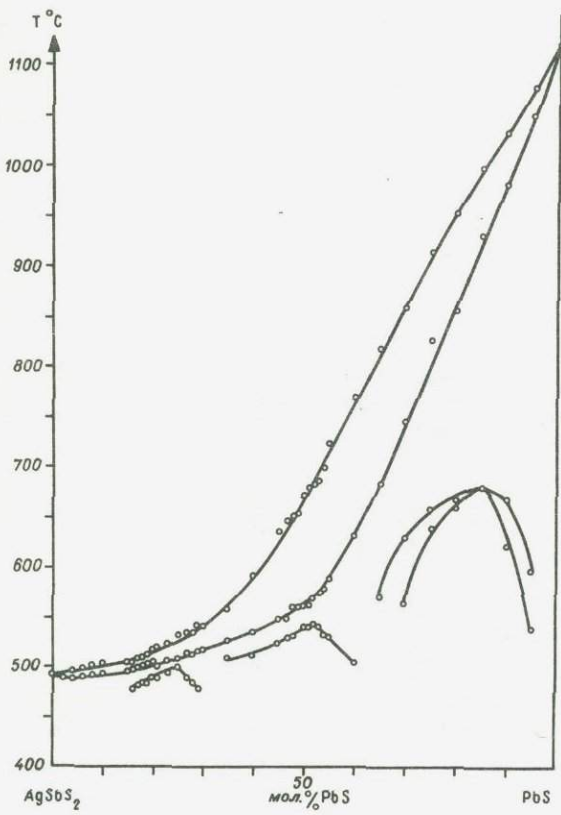


Рис. I. Фазовая диаграмма высокотемпературной части системы  $AgSbS_2 - PbS$

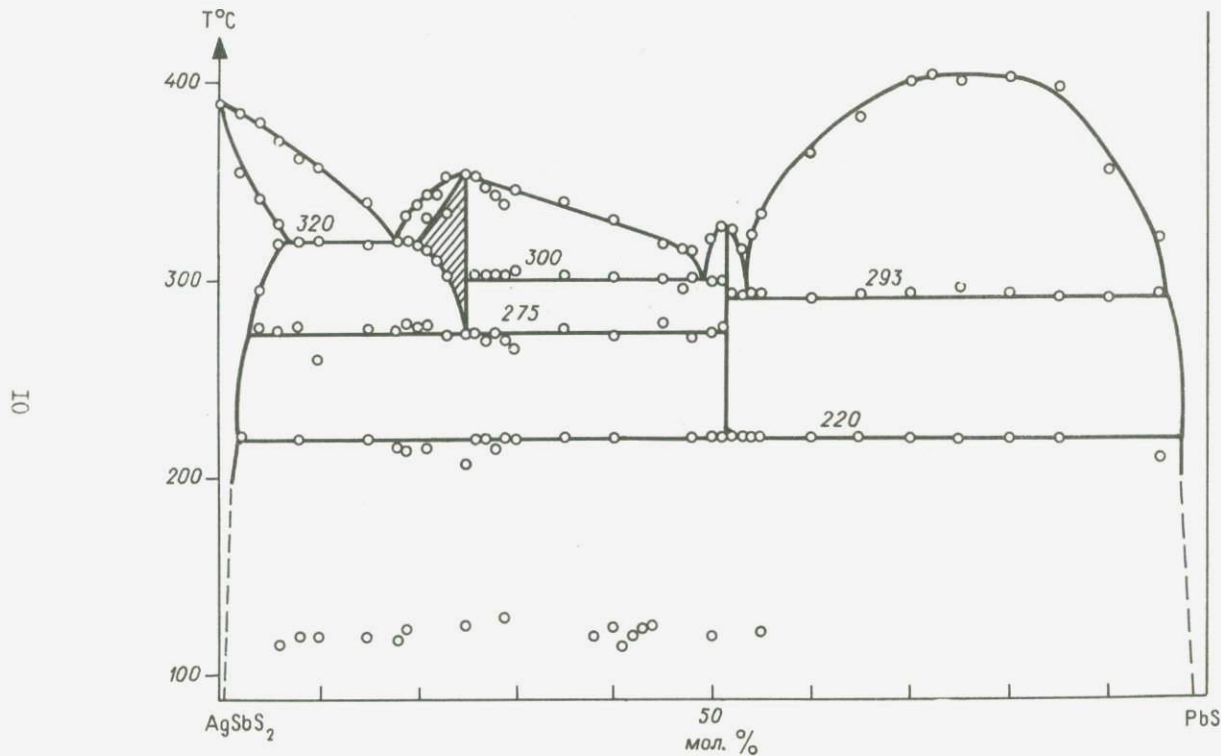


Рис.2. Фазовая диаграмма низкотемпературной части системы  $AgSbS_2 - PbS$

воров  $AgSbS_2 - PbS$ , содержащих соответственно 18, 49, 53,5 мол.%  $PbS$ , в (I) твердые растворы на основе моноклинного миаргирита, содержащего 6,5 мол.%  $PbS$  и на основе фазы  $Ag_3PbSb_3S_7$ , доходящего до состава  $Ag_4PbSb_4S_9$ , (2) фазу  $Ag_3PbSb_3S_7$  и  $AgPbSbS_3$  (3) фазу  $AgPbSbS_3$  и твердый раствор  $AgSbS_2$  в  $PbS$ , содержащий 4 мол.%  $AgSbS_2$ .

в) Область несмешивающихся твердых растворов переменного состава на основе кубического миаргирита и галенита, существующих в интервале температур от 293 до 400°C и составов 53,5 и 96 мол.%  $PbS$ .

Фазовая диаграмма системы  $AgBiS_2 - PbS$  (рис. 3) в высоко-температурной области характеризуется непрерывным рядом твердых растворов от матильдита до галенита. В субсолидусной части очень близко к плавлению происходит упорядочение твердого раствора для состава  $Ag_4PbBi_4S_9$ .

Упорядоченный твердый раствор закладывает основу соединения  $Ag_4PbBi_4S_9$ , выделяющегося при температуре ниже 220°C. Это соединение образует эвтектоид с  $\beta$ -матильдитом при 180°C и с твердым раствором на основе галенита при 150°C. В интервале концентраций от 40 до 95 мол.%  $PbS$  и температур 150–220°C существует два несмешивающихся кубических твердых раствора переменного состава на основе  $\alpha$ -матильдита и галенита.

## 2. Системы $Cu_2S - Sb_2S_3$ и $Cu_2S - Sb_2S_3 - S$

Диаграмма состояния, построенная в результате исследования (рис. 4), отличается от известных в литературе главным образом тем, что на ней вместо конгруэнтного тетраэдрита состава  $Cu_3SbS_3$  присутствует инконгруэнтный стибивиттихенит указанного состава. На участке  $Cu_2S - Cu_3SbS_3$  разрез оказался псевдобинарным. Состав дигенита, находящегося в равновесии со стибивиттихенитом, несколько обогащен серой по сравнению с составом  $Cu_2S$ , вследствие чего в синтезированных образцах присутствует третья фаза - металлическая сурьма. Кроме стибивиттихенита в системе  $Cu_2S - Sb_2S_3$  имеется халькостит  $CuSbS_2$ , конгруэнтно плавящийся при 555°C и образующий эвтектику со стибивиттихенитом при  $542 \pm 3^\circ C$  и 45 мол.%  $Sb_2S_3$  и с антимонитом при  $492 \pm 3^\circ C$  и 78 мол.%  $Sb_2S_3$ .

Для системы  $Cu_2S - Sb_2S_3$  характерно то, что пути кристаллизации из расплава значительно зависят от скорости охлаждения.

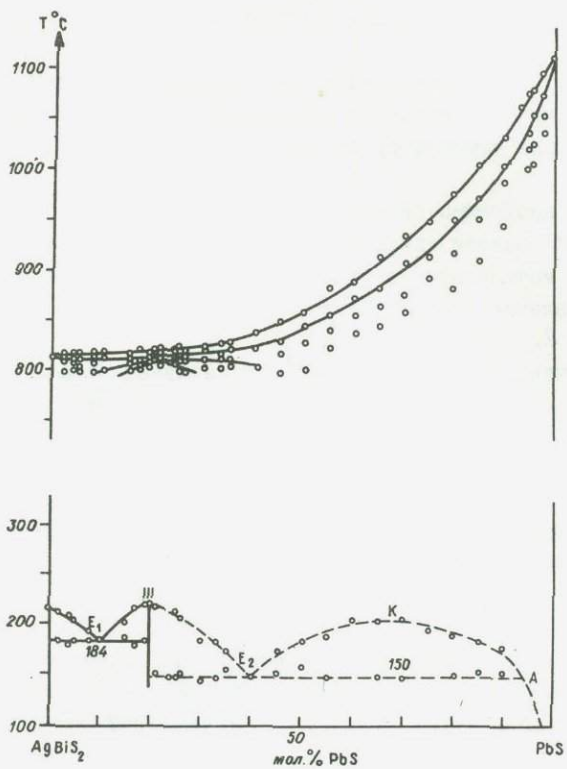


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы  $AgBiS_2 - PbS$

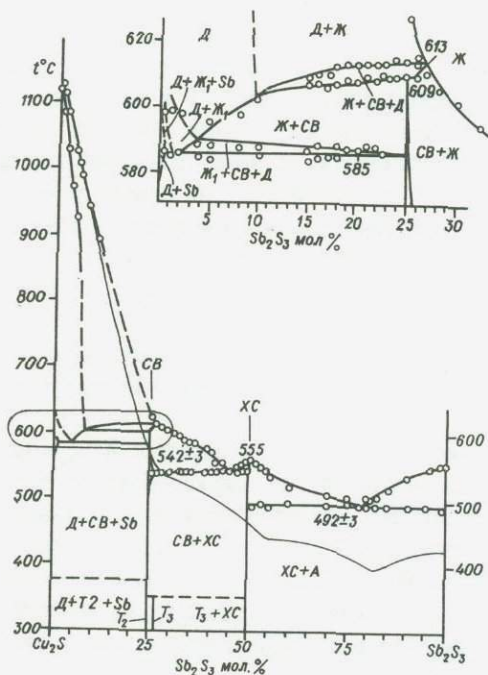


Рис. 4. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  (толстые линии) и температуры начала кристаллизации при скорости охлаждения  $100^\circ/\text{час}$  (тонкая линия)

При охлаждении расплава со скоростью примерно  $100^{\circ}/\text{час}$  кристаллизация стибивиттихенита не наступает. В образцах составов, близких к стибивиттихениту, первичный дигенит оказывается окруженным трехслойной структурой из фаз, отчетливо отличающихся друг от друга под микроскопом, но в целом близких к тетраэдриту и названных по порядку расположения относительно первичного дигенита фазами Т1, Т2, Т3. Дебаеграмма фазы Т2 соответствует природному тетраэдриту (4), а фазы Т1 и Т3 очень близки к нему и отличаются лишь некоторыми деталями. Фаза Т2 обладает наибольшими пределами устойчивости, занимая довольно широкую область составов от  $Cu_3Sb_2S_3$  до состава, очень близкого к  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ . Самая высокотемпературная точка фазы лежит в интервале температур  $550-575^{\circ}$  и имеет состав примерно 8 мол.% S в координатах  $Cu_2S-Sb_2S_3-S$  и соотношение  $Cu:Sb = 3:1$ . Формула фазы Т1 не определена; пределы колебания её состава в мол.% :  $Cu_2S \approx 73-75$ ,  $Sb_2S_3 \approx 21-23$ ,  $S \approx 1-4$ , формула фазы Т3 -  $7Cu_2S \cdot 3Sb_2S_3$  или  $5Cu_2S \cdot 2Sb_2S_3$  (по данным микрорентгеноспектрального анализа). Фазы Т1 и Т3 относительно низкотемпературные, при повышении температуры они распадаются на стибивиттихенит и дигенит и стибивиттихенит и халькостибит соответственно. Объяснить пути образования слоистой структуры оказалось возможным при изучении системы  $Cu_2S-Sb_2S_3-S$  (рис. 5). При охлаждении  $100^{\circ}/\text{час}$  халькостибит затвердевает как инконгруэнтное соединение. Значит при охлаждении из расплава со скоростью выше  $100^{\circ}/\text{час}$  формирование фазового состава образцов происходит в метастабильных условиях.

Исследование диаграммы состояния системы  $Cu_2S-Sb_2S_3-S$  проводилось как путем построения изотермических сечений на основе изучения фазового состава образцов, отожженных или синтезированных при данной температуре, так и путем обработки результатов термического анализа.

Для этой диаграммы (рис. 6) характерно существование широкой области расслаивания жидкой фазы на две составляющие: богатую сульфидами и богатую серой.

В области существования расплава, богатого сульфидами, имеется шесть полей первичной кристаллизации фаз: 1 - дигенита, 2 - фаматинита, 3 - стибивиттихенита, 4 - тетраэдрита, 5 - халькостибита и 6 - антимонита, разделенных линиями трехфазных

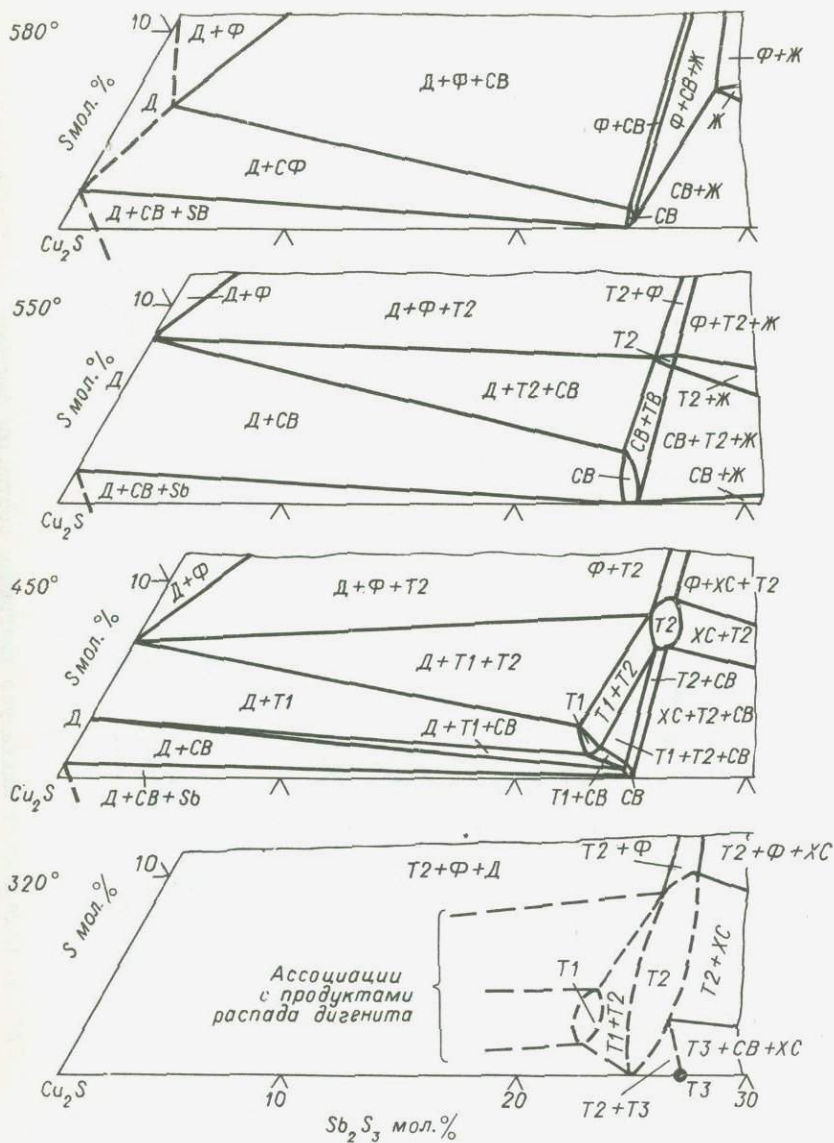


Рис. 5. Изотермические разрезы системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{S}$

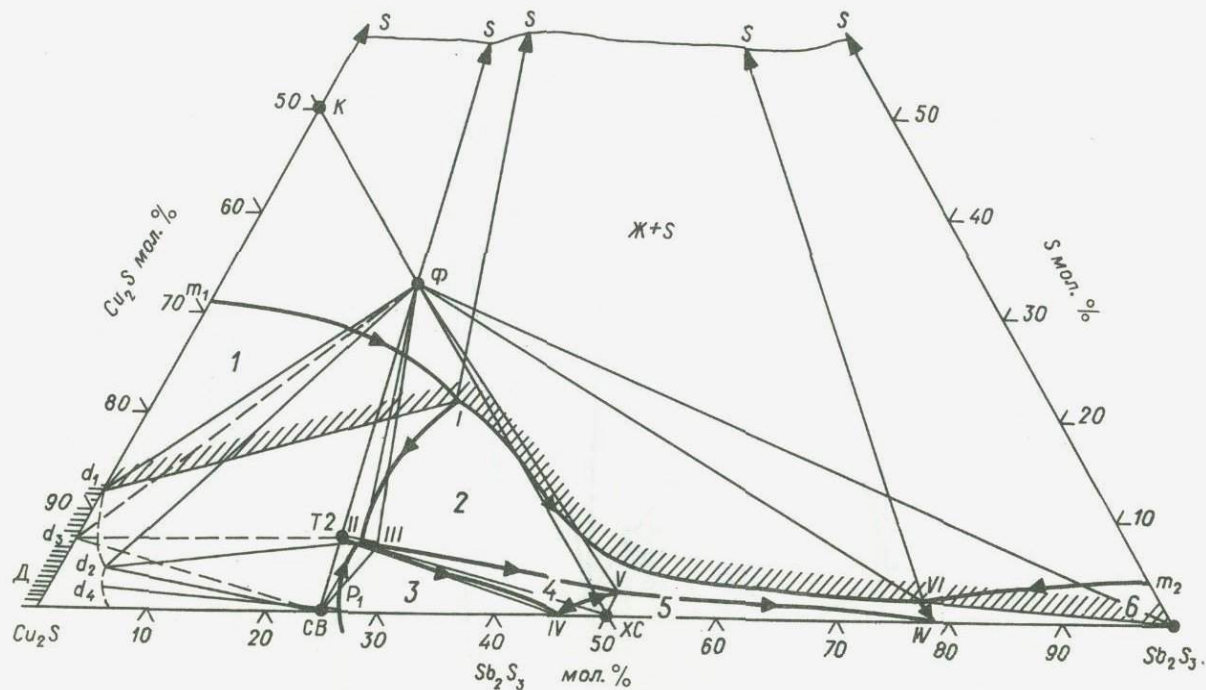


Рис. 6. Поверхность ликвидуса диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{S}$

Таблица I

Характеристика неинвариантных точек диаграммы  
состояния системы  $Cu_2S-Sb_2S_3-S$

Точка	Температура растворения	Реакция
I	$625 \pm 5$	$D + Ж + S \rightleftharpoons \Phi$
2	$585 \pm 5$	$D + Ж \rightleftharpoons \Phi + CB$
3	$575 \pm 5$	$Ж + CB + \Phi \rightleftharpoons Ж + T2$
4	$538 \pm 5$	$Ж \rightleftharpoons T2 + CB + XC$
5	$541 \pm 5$	$Ж + T2 \rightleftharpoons \Phi + XC$
6	$508 \pm 5$	$Ж + S \rightleftharpoons \Phi + A$
7	$472 \pm 5$	$Ж \rightleftharpoons \Phi + XC + A$

D - дигенит ( $Cu_{2-x}S$ ), Ж - расплав, обогащенный сульфидами, S - расплав, обогащенный серой,  $\Phi$  - фаматинит ( $Cu_3SbS_4$ ), CB - стибюветтитхенит ( $Cu_3SbS_3$ ), T2 - тетраэдрит ( $Cu_3SbS_3+x$ ,  $0 \leq x \leq 0,25$ ), A - антимонит ( $Sb_2S_3$ ), XC - халькостибит ( $CuSbS_2$ ).

равновесий и находится семь неинвариантных точек (табл. I).

Для системы  $Cu_2Sb_2S_3-S$  также, как и для  $Cu_2S-Sb_2S_3$  характерно, что при охлаждении образцов со скоростью выше  $100^\circ/\text{час}$  реальные пути кристаллизации отличаются от описываемых диаграммой состояния.

### 3. Системы $Cu_2S-Bi_2S_3$ и $PbS-Cu_2S-Bi_2S_3$

При экспериментальном исследовании системы  $Cu_2S-Bi_2S_3$  установлено (рис. 7), что она является псевдобинарной и в ней обнаружено 10 фаз. Фаза I - твердый раствор на основе кубической модификации халькозина. Она существует выше  $435^\circ\text{C}$ , имея максимальное содержание 3 мол.%  $Bi_2S_3$  при  $620 \pm 2^\circ\text{C}$ . Эта фаза не закаливается, при комнатной температуре образует очень мелкую структуру распада и всегда находится в ассоциации с висмутом металлическим, что свидетельствует о смещении состава этой фазы от разреза  $Cu_2S-Bi_2S_3$  в сторону серы. Фаза II является твердым раствором на основе гексагональной модификации халькозина. Вхождение  $Bi_2S_3$  повышает верхнюю температуру её устойчивости от  $435^\circ\text{C}$  для чистого халькозина до  $620^\circ\text{C} \pm 2^\circ$  (при мак -

симальном содержании висмутин  $\text{I0}$  мол.%). Кроме того, вхождение  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  стабилизирует эту фазу, и она становится закалываемой. Фаза III образуется по перитектической реакции при  $642 \pm 2^\circ\text{C}$  и получена при кристаллизации из расплава. В состав фазы III может входить  $\text{I2,05}$  мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $600^\circ\text{C}$  и  $\text{I6,3}$  мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  при  $550^\circ\text{C}$ . Фаза IV – незакалываемая высокотемпературная фаза, распадающаяся при охлаждении на виттихенит и на один из сульфидов меди. Ниже  $500^\circ\text{C}$  в системе  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$  эта фаза не обнаружена. Фаза V – виттихенит – распадается по перитектической реакции при  $512 \pm 2^\circ\text{C}$ ; имеет область твердых растворов, границы существования которой с повышением температуры изгибаются в сторону висмутин. При  $500^\circ\text{C}$  гомогенные образцы содержат  $27\text{--}29$  мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , при  $450^\circ\text{C}$  –  $26\text{--}27$  мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а при  $350^\circ\text{C}$  виттихенит содержит  $25$  мол.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Фаза VI – эмплектит ( $\text{CuBiS}_2$ ), верхняя граница устойчивости его лежит где-то в интервале температур  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ . Выше этой температуры он разлагается на виттихенит (фаза V) и купробисмутит (фаза VII). Фаза VII – купробисмутит – содержит  $45\text{--}43$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; устойчива до  $458 \pm 1^\circ\text{C}$ , выше этой температуры разлагается на виттихенит и догначкаит. Фаза VIII – догначкаит. Эта фаза склонна к образованию твердых растворов и в состав её может входить от  $25$  до  $42$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{S}$ . С понижением температуры растворимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  в догначкаите резко снижается. При  $500\text{--}515^\circ\text{C}$  в нем содержится  $25\text{--}42$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{S}$  при  $430^\circ\text{C}$  – гомогенный образец, содержащие  $25\text{--}27,5$  %  $\text{Cu}_2\text{S}$ , а при  $400^\circ\text{C}$  гомогенным оказался только образец, содержащий  $25$  мол.%  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Фаза IX – висмутин ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ). В данной системе встречается только в ассоциации с догначкаитом. Фаза X – висмут металлический (Bi) – встречается в образцах системы в виде очень мелких вкрапленников. Обычно он приурочен к составам, богатым медью, и встречается чаще всего в ассоциации с дигенитом.

При насыщении серой образцов, соответствующих по составу эмплектиту ( $\text{CuBiS}_2$ ), была синтезирована новая фаза  $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$  с параметрами решетки  $a = 31,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,94 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . На дебаеграмме в качестве диагностических линий для этой фазы можно отметить  $2,75 - 2,77$  ( $J = \text{I0}$ ),  $2,86 - 2,89$  ( $J = 9\text{--}\text{I0}$ ),  $3,52$  ( $J = 5\text{--}6$ ). На термограмме отмечается два эффекта: при  $486^\circ\text{C}$  (перитектическая реакция) и при  $573^\circ\text{C}$  (окончательное плавление).

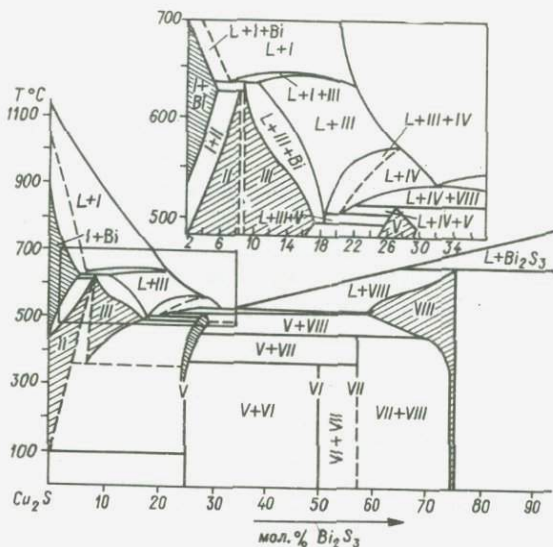


Рис.7. Диаграмма состояния системы  $Cu_2S - Bi_2S_3$

При изучении образцов, лежащих в ряду виттихенит-сера, установлено, что для системы  $Cu_2S - Bi_2S_3 - S$  характерно присутствие широкой области несмешивающихся жидкостей, одна из которых обогащена сульфидом ( $\mathbb{J}_1$ ), вторая ( $\mathbb{J}_2$ ) - серой.

Нонвариантные точки в халькозиновом углу этой системы представлены в таблице 2.

В системе  $Cu_2S - Bi_2S_3 - PbS$  помимо фаз, характерных для двойных систем  $PbS - Bi_2S_3$ ,  $Cu_2S - Bi_2S_3$  и  $Cu_2S - PbS$ , обнаружено два тройных соединения, одно из которых соответствует по составу айкиниту  $CuPbBiS_3$ , а второе - линдстремиту  $CuPbBi_3S_6$ . Кроме того отмечены две широкие области твердых растворов - на основе лиллианита и на основе догначкаита.

На основе термографических данных построена проекция поверхности ликвидуса тройной системы  $Cu_2SPbS - Bi_2S_3$  (рис.8). Для нее характерны неинвариантные равновесия, представленные в таблице 3.

Таблица 2

Характеристика невариантных точек в системе  $Cu_2S-Bi_2S_3-S$ 

№ пп	Температура	Реакция
1	513	$\mathbb{X}_I + \Phi\mathbb{Ш} \rightleftharpoons \text{Диг} + \text{Вт}$
2	503	$\text{Диг} + \mathbb{X}_I \rightleftharpoons \text{Вт} + \mathbb{X}_2$
3	500	$\text{Вт} + \mathbb{X}_2 \rightleftharpoons \text{К} + \mathbb{X}_I$
4	483	$\text{Дч} + \mathbb{X}_I \rightleftharpoons Cu_3Bi_3S_7 + \text{Вт}$
5	475	$\mathbb{X}_I \rightleftharpoons \text{Вт} + \text{К} + Cu_3Bi_3S_7$

$\mathbb{X}_I$  - расплав, обогащенный сульфидом,  $\Phi\mathbb{Ш}$  - фаза Ш, охарактеризованная при описании системы  $Cu_2S-Bi_2S_3$ , Диг - дигенит, Вт - виттихенит,  $\mathbb{X}_2$  - расплав, обогащенный серой, К - ковеллин, Дч - догначкаит.

Таблица 3

Невариантные равновесия в системе  $PbS-Bi_2S_3-Cu_2S$ 

№ пп	Температура °С	Реакции
I	690	$\mathbb{X} + \Gamma\Gamma \rightleftharpoons \Gamma_{\text{тр}} + \text{ЛЛ}_{\text{тр}}$
2	670	$\mathbb{X} + \text{К} \rightleftharpoons \text{ГБ} + \text{ВН}$
3	640	$\mathbb{X} + \text{ВН} \rightleftharpoons \text{ГБ} + \text{Д}_{\text{тр}}$
4	620	$\mathbb{X} + \text{ГБ} + \text{ЛЛ}_{\text{тр}} \rightleftharpoons \text{ЛН}$
5	575	$\mathbb{X} + \text{ГБ} \rightleftharpoons \text{Д}_{\text{тр}} + \text{ЛН}$
6	550	$\mathbb{X} + \text{ЛН} \rightleftharpoons \text{ЛЛ}_{\text{тр}} + \text{Д}_{\text{тр}}$
7	530	$\mathbb{X} + \text{ЛЛ}_{\text{тр}} + \Gamma_{\text{тр}} \rightleftharpoons \text{АК}$
8	520	$\mathbb{X} + \text{ЛЛ}_{\text{тр}} \rightleftharpoons \text{АК} + \text{Д}_{\text{тр}}$
9	500	$\mathbb{X} + \text{X} \rightleftharpoons \Phi\mathbb{Ш} + \Gamma_{\text{тр}}$
IO	490	$\mathbb{X} + \text{Д}_{\text{тр}} \rightleftharpoons \text{Вт} + \text{АК}$
II	480	$\mathbb{X} + \Gamma_{\text{тр}} \rightleftharpoons \Phi\mathbb{Ш} + \text{АК}$
I2	470	$\mathbb{X} \rightleftharpoons \text{АК} + \Phi\mathbb{Ш} + \text{Вт}$

$\mathbb{X}$  - расплав,  $\Gamma\Gamma$  - гунгаррит,  $\Gamma_{\text{тр}}$  - твердый раствор на основе галенита,  $\text{ЛЛ}_{\text{тр}}$  - твердый раствор на основе лиллианита, К - канницарит ( $PbS \cdot 2Bi_2S_3$ ), ВН - висмутин, ГБ - галенобисмутит,  $\text{Д}_{\text{тр}}$  - твердый раствор на основе догначкаита, ЛН - линдстремит, АК - айкинит, X - халькозин,  $\Phi\mathbb{Ш}$  - соответствует фазе Ш в системе  $Cu_2S-Bi_2S_3$ , Вт - виттихенит.

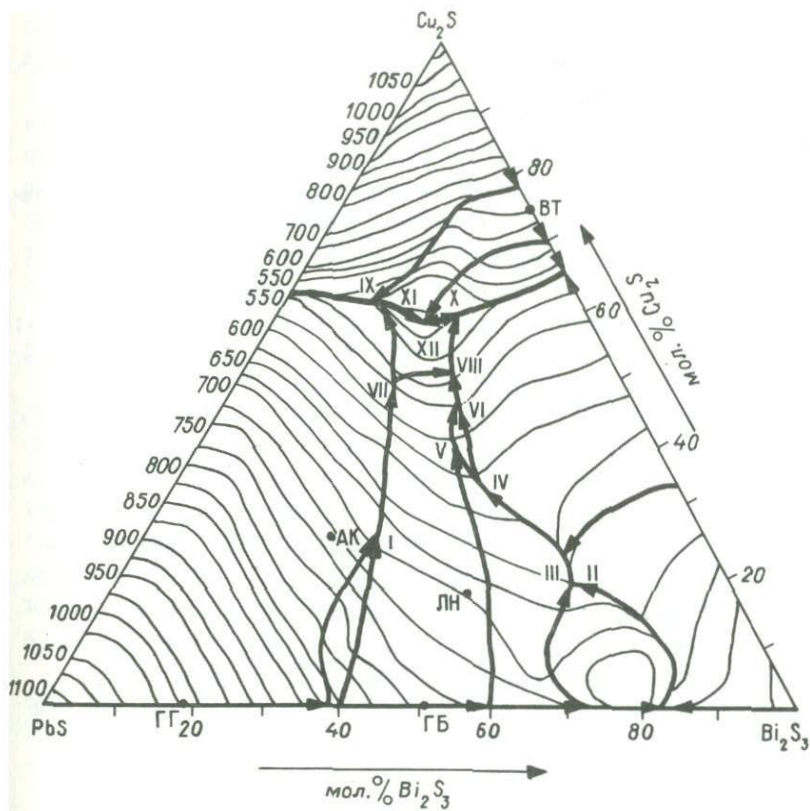


Рис. 8. Проекция поверхности ликвидуса системы  $PbS - Bi_2S_3 - Cu_2S$

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА И СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФОСОЛЕЙ СЕРЕБРА

Исследование механизма и скоростей реакций образования сурьмяных и мышьяковых сульфосолей серебра проводилось на образцах, синтезированных методом Г.Зоммерлада: за счет реакций взаимодействия хлоридов металлов с сульфидами полуметаллов, приводящих к образованию сульфосоли и хлорида полуметалла, который дистиллируется в процессе опыта. Этот метод интересен тем, что

позволяет получить сульфосоли при более низких (250–350°), наиболее обычных для гидротермальных процессов температурах, при которых их образование пирсинтезом либо невозможно, либо происходит очень медленно.

Исследование реакций образования пираргирита и прустита взаимодействием  $AgCl$  с  $X_2S_3$  ( $X = Sb$  или  $As$ ):  $3AgCl + X_2S_3 \rightarrow Ag_3XS_3 + XCl_3$ , показало, что она описывает лишь окончательный результат. На первых стадиях в опытах с  $Sb_2S_3$  наряду с пираргиритом образуются акантит —  $Ag_2S$ , полибазит —  $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ , миаргирит —  $AgSbS_2$ , в опытах с  $As_2S_3$  — наряду с пруститом — акантит (мало), пирсеиты I и II —  $Ag_{16}As_2S_{11}$  и смитит —  $AgAsS_2$ :  $6AgCl + X_2S_3 \rightleftharpoons 3Ag_2S + 2XCl_3$ ,  $48AgCl + 11X_2S_3 \rightarrow 3Ag_{16}X_2S_{11} + 16XCl_3$ ,  $3AgCl + 2X_2S_3 \rightleftharpoons 3AgXS_2 + XCl_3$ .

Далее происходят реакции:  $3AgCl + 3AgXS_2 \rightarrow 2Ag_3XS_3 + XCl_3$ ,  $3Ag_{16}X_2S_{11} + 5X_2S_3 \rightarrow 16Ag_3XS_3$ ,  $Ag_{16}X_2S_{11} + 5AgXS_2 \rightarrow 7Ag_3XS_3$ ,  $AgXS_2 + Ag_2S \rightarrow AgXS_3$ ,  $3Ag_2S + X_2S_3 \rightarrow 2Ag_3XS_3$ .

Итак, при взаимодействии  $AgCl$  с  $As_2S_3$  или  $Sb_2S_3$  первыми продуктами реакции являются  $Ag_2S$  и наиболее богатые серебром (из всех возникающих этим путем) сульфосоли: полибазит и пирсеиты. Затем они уступают свое место миаргириту, смититу, пираргириту, пруститу и, наконец, в продуктах реакций преобладают пираргирит и прустит. Подобное явление скорее всего связано с высоким сродством серебра к сере, значительно более сильным, чем сродство сурьмы и мышьяка к сере.

Таким образом, механизмы реакций образования прустита —  $Ag_3AsS_3$  и пираргирита —  $Ag_3SbS_3$  почти одинаковы, но при синтезе пираргирита во всех опытах отмечается образование  $Ag_2S$ , тогда как при синтезе прустита акантит установлен лишь в опытах при низкой температуре, либо очень кратковременных. Это говорит о том, что в этих условиях  $Ag_2S$  значительно быстрее расходуется на дальнейшие реакции. По-видимому,  $Ag_2S$  легче реагирует с  $As_2S_3$ , чем со  $Sb_2S_3$ , т.е. устойчивость аналогичных сульфосолей мышьяка больше.

Выдержка исходной смеси с  $AgCl$  на свету в случае реакций со  $Sb_2S_3$  позволила получить  $Sb$ -биллингслеит —  $Ag_7SbS_6$ :  $2AgCl \rightarrow 2Ag + Cl_2$  (под действием света),  $7AgCl + 2Sb_2S_3 + 4Cl_2 \rightarrow Ag_7SbS_6 + 3SbCl_5$ . Серебро, образовавшееся по первой реакции, взаимодействуя со  $Sb_2S_3$ , выделяло элементарную сурьму и переходило в  $Ag_2S$ .

Взаимодействием миаргирита -  $AgSbS_2$  - с  $PbCl_2$  и  $Sb_2S_3$  были получены  $Ag_3PbSb_3S_7$  и  $AgPbSbS_3$ . Сульфосоли  $AgPbSbS_3$  аналогична природному фрейслебениту.

Для подтверждения установленной последовательности образования отдельных сурьмяных сульфосолей и выяснения скоростей их образования и изменения применялся дифракционно-абсорбционный способ количественного рентгенографического анализа с использованием дифрактометра ДРОН-1. Исследовался состав продуктов синтеза, выполненного при  $300^{\circ}C$ , с выдержкой в 1, 3, 10, 15, 24, 72 и 216 часов.

В смеси из шести компонентов - пираргирита, миаргирита, акантита, полибазита и кераргирита рентгеновским анализом определялись четыре первых компонента. Количество кераргирита устанавливалось пересчетом по количеству отлетевшего  $SbCl_3$ , которое непосредственно взвешивалось. Количество полибазита определялось по разности. Относительная ошибка определения количества вещества в смеси различна для разных фаз. Для пираргирита и миаргирита она составляет в среднем 10%, для антимонита ошибка несколько меньше (около 8%). Наибольшая относительная ошибка характерна для акантита (30%), что объясняется его склонностью к текстурированию.

В результате изучены скорости образования и расходования сульфосолей в описанных выше реакциях, которые подтвердили сделанные ранее выводы о механизме взаимодействия  $AgCl$  с антимонитом и миаргиритом.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГОСТИ ПАРА НАД СУЛЬФИДАМИ

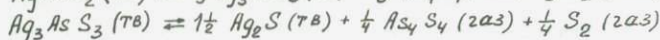
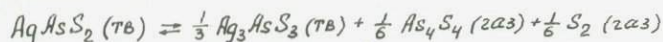
Проведено определение упругости пара над расплавом прустита и трисульфида мышьяка прямым статическим методом с использованием кварцевого мембранного манометра в интервале температур  $400-640^{\circ}C$  для  $As_2S_3$  и  $573-740^{\circ}C$  для прустита. Для работы использовался синтетический  $As_2S_3$ , полученный в виде стекла, и монокристаллический прустит высокого оптического качества. Перед измерением для удаления сорбированных влаги и газов материал прокаливался в вакууме при  $150^{\circ}C$  в течение 12 часов. Остаточное давление после охлаждения было 2-4 мм рт.ст. Полученные данные описываются уравнениями:

для расплава  $As_2S_3$ :  $\lg P$  (мм рт.ст) =  $-\frac{(4370 \pm 465)}{T} + (7,27 \pm 0,6)$ ,

а для расплава прустита:

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

Химический анализ конденсата показал, что состав газовой фазы приближается к  $As_2S_3$ . Методом Кнудсена В.В.Гуровым и И.В.Смняковым было измерено давление диссоциации твердых прустита (при 400–450°C) и смитита (при 310–360°C). Установлено, что газовая фаза над исследуемыми соединениями соответствует по составу  $As_2S_3$ . Кроме того, известно (5,6), что  $As_2S_3$  в газовой фазе разлагается и конденсируется в виде смеси  $\beta$ - $As_4S_4$  и  $S_2$ . Было установлено, что при частичном разложении прустита в образце появляется  $Ag_2S$ , а после разложения смитита – прустит. Поэтому было принято, что диссоциация исследуемых веществ проходит по следующей схеме:



Зависимость давления диссоциации от температуры выражается в этом случае уравнениями:

$$\lg P$$
 (мм рт.ст.) =  $-\frac{(9831 \pm 511)}{T} + (12,12 \pm 0,73)$  (прустит)

$$\lg P$$
 (мм рт.ст.) =  $-\frac{(8166 \pm 303)}{T} + (11,98 \pm 0,51)$  (смтит)

### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование систем  $AgSbS_2$ - $PbS$  и  $AgBiS_2$ - $PbS$  подтвердило самостоятельность соединений  $Ag_3PbSb_3S_7$ ,  $AgPbSbS_3$  и  $Ag_4PbBi_4S_9$ , известных в виде редких в природе минералов – фрейеслебенита, броньярдита и ширмерита соответственно, конкретизируя формулы указанных минералов, относительно которых в литературе имеются противоречивые суждения. Подтверждением правильности этих формул можно считать результаты рентгеноструктурного исследования фрейеслебенита, также приведших авторов к формуле  $Ag_3PbSb_3S_7$  (7).

Поскольку фазовые диаграммы систем  $AgSbS_2$ - $PbS$  и  $AgBiS_2$ - $PbS$  характеризуются непрерывным рядом твердых растворов при температурах выше 400 и 220°C соответственно, распадающихся при более низких температурах, следует ожидать, что галениты высоко-температурных месторождений могут содержать любое количество

серебра и висмута, входящих изоморфно в виде  $\alpha$ -матильдита. При температурах ниже  $150^{\circ}\text{C}$  носителями серебра и висмута в галените могут быть механические примеси ширмерита и  $\beta$ -матильдита.

Носителями серебра и сурьмы в галенитах, образовавшихся при  $400^{\circ}\text{C}$ , могут быть механические примеси  $\alpha$ -миаргирита (от  $293$  до  $400^{\circ}\text{C}$ ), фрейслебенита (от  $220$  до  $293^{\circ}\text{C}$ ),  $\beta$ -миаргирита при больших содержаниях  $\text{Ag}$  и  $\text{Sb}$ . Малая распространенность промежуточных членов систем  $\text{AgSbS}_2\text{-PbS}$  и  $\text{AgBiS}_2\text{-PbS}$  (броньярита, фрейслебенита, ширмерита) объясняется очень узким температурным интервалом их устойчивости.

Исследование механизма реакций образования пираргирита и прустита за счет взаимодействия хлорида серебра с сульфидами сурьмы и мышьяка показало, что этот процесс может привести к образованию смесей нескольких сульфосолей и последовательной смене их друг другом. Синтезированные ассоциации различных сульфосолей и сульфидов отвечают минералогическому составу многих серебряных месторождений. Поскольку хлориды являются одними из основных соединений, в виде которых транспортируются металлы в природе, представляется, что реакции указанного типа могут протекать при образовании серебро-сульфидных месторождений. Наличие воды, очевидно, изменит детали процесса (в частности вызовет гидролиз  $\text{SbCl}_3$  и  $\text{AsCl}_3$ ), но принципиальная его направленность, по-видимому, сохранится.

Методом Г. Зоммерлада удалось получить соединения, аналогичные редким в природе полибазиту, пирсеиту I и II, которые трудно получить иным путем. Указанные соединения образовались в начале опытов. Дальнейшее развитие реакций приводило к их быстрому исчезновению. Все это позволяет предположить, что и в природе образование полибазита и пирсеитов должно протекать при каких-то особых условиях: либо задержки реакций рассмотренного типа на первой стадии, либо преимущественного развития этой стадии. Ограничить же эти условия пока невозможно.

Присутствие в парагенезисе  $\text{Sb}$ -биллингслеита или биллитслеита должно считаться указанием на повышенный окислительный потенциал при образовании этих минералов.

Изучение систем  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-S}$  показало, что представление о облеклых рудах должно существенно измениться за счет выделения среди них ряда самостоятельных минералов, первым

из которых является аналог первоначально синтезированного нами, а затем обнаруженного в природе (8) скиннерита -  $Cu_3SbS_3$  (синтезированная нами фаза была названа стибивиттихенит). Кроме того, обнаружено, что среди тетраэдритов могут быть очень близкие по оптическим и рентгенографическим свойствам фазы, отмеченные нами как Т1, Т2, Т3, которые отличаются друг от друга по составу и поведением при нагревании. Полученные данные позволяют утверждать, что тетраэдрит Т2 - соединение переменного состава, а формулы  $Cu_3SbS_3$  и  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  соответствуют границам области гомогенности этого соединения по сере. Наличие "избыточного", тринадцатого атома серы характерно для чистого тетраэдрита и не является результатом замещения одновалентной меди двухвалентными катионами ( $Fe, Zn$  и т.д.). Обработка литературных данных о химическом составе блеклых руд позволила выявить некоторые особенности химического состава блеклых руд. Изоморфизм сурьмы и мышьяка ограничен, при этом для теннантитов характерно меньшее содержание примесей. Изоморфизм серебра также ограничен; при содержании, превышающем 1,2 формульные единицы (отнесенные к  $As+Sb+Bi = 4$ ), серебро может входить лишь в определенных соотношениях к другим компонентам. Изоморфизм ртути в тетраэдридах ограничен 1,2 формульными единицами. Количество двухвалентных катионов, замещающих медь ( $Fe+Zn+\dots$ ), может превышать 2 формульные единицы и доходить по меньшей мере до 3,5 формульных единиц.

Замещение меди на двухвалентные катионы может происходить как за счет изоморфизма в системе блеклая руда -  $MeS$  ( $FeS, ZnS, CuFeS_2$ ), так и путем замещения меди на  $Me^{2+}$ , сопровождающееся появлением добавочной серы, компенсирующей разницу зарядов.

Изучение диаграмм состояния систем  $Cu_2S-Bi_2S_3$  и  $Cu_2S-PbS-Bi_2S_3$  подтвердило самостоятельность существования минералов: виттихенита, купробисмутита, эмплектита, догначкаита, айкинита, линдстремита и позволило более надежно изучить их свойства. Установлено, что купробисмутит не является полиморфной модификацией эмплектита, а смещен по составу в сторону, более богатую  $Bi_2S_3$ . Кроме того, показано, что эмплектит и купробисмутит могут быть использованы в качестве максимального геотермометра; верхняя температура устойчивости их 350 и 455°C соответственно. Сравнение данных химического и рентгеноструктурного изучения

купробисмутита и нового минерала ходрушита (9) приводит к выводу об идентичности этих минералов.

При исследовании системы  $Cu_2S-PbS-Bi_2S_3$  отмечено существование широкой области твердых растворов на основе догначкаита. По результатам химического и рентгенографического анализа в пределы существования этой области при  $400^\circ C$  попадают многие минералы с Джидинского и Северо-Коунрадского месторождений (I0, II). В область существования твердых растворов на основе лиллианита по составу попадает наффилдит (I2), имеющий параметры решетки, подобные параметрам лиллианита. Кроме того, доказано отсутствие полного изоморфизма между минералами ряда висмутин-айкинит.

Данные по изучению диаграмм состояния многокомпонентных систем помимо всего дают информацию о максимальных температурах образования определенных парагенетических ассоциаций. Так, например, на основе изучения системы  $Cu_2S-PbS-Bi_2S_3$  (см. табл. 3) можно считать, что ассоциация айкинит + виттихенит + дигенит образовалась ниже  $470^\circ C$ , а лиллианит + айкинит + галенит - ниже  $530^\circ$ .

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, Н.А.Ильяшева. - "Геол.рудн.мест", 9, № 4 (1967); 2. А.А.Годовиков, С.Н.Ненашева, Р.М.Лейбсон. - В кн.: Матер.по генетич.и эксперим.минер., т.У, Новосибирск, "Наука", 1967; 3. А.А.Годовиков, В.А.Кляхин, Ж.Н.Федорова, Р.М.Лейбсон, там же; 4. L. G. Berry, R. M. Tompaon. The Geological Society of America. Memoir 85, (1962); 5. А.А.Годовиков, Б.Г.Ненашев, А.П.Андреев. - Докл. АН СССР, 212, № 5, 1196-1198, (1973); 6. F.M. Faure, M.J. Mitchell, R.W. Bartlett. - "High Temp. Science", 5, № 2, 128 (1973); 7. Ito Tensuzo, W. Nowacki, - "Z. Kristallogr.", 139, № 1-2, 85-102 (1974); 8. S. Karup-Møller, E. Makowički, - "Amer. Miner.", 59, № 9-10, 889-895 (1974); 9. M. Kodera, V. Kupčik, E. Makowički, - "Mineral. Mag.", № 37, p. 290 (1970); 10. Ю.С.Бородаев, Н.Н.Мозгова, О.Л.Свешникова. - "Изв. АН СССР, сер. геол.", № 4, с. 76-97, (1972); 11. Т.Н.Шадлун, Д.О.Онтаев, Г.В.Басова, Л.Н.Вяльсов, И.В.Муравьева. - "Зап.ВМО" 98, вып. 4, с. 452-463 (1969); 12. P.W. Kingston - "Canad. Miner.", 9, 4, p. 439, (1968)

В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов,  
В.Г.Якушев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

### В В Е Д Е Н И Е

Основной целью работы являлось исследование общих закономерностей полиморфизма и фазовых равновесий при высоких давлениях в соединениях со сложным характером химической связи на примере халькогенидов Ув подгруппы.

Соединения  $A_2^V B_3^V$  были выбраны в качестве объекта для изучения по ряду причин:

- 1) к этой группе относится несколько важных минералов;
- 2) кристаллы и стекла некоторых из них имеют ценные полупроводниковые, оптические и термоэлектрические свойства и находят широкое применение в современной электронике;
- 3) разнообразие кристаллических структур и низкие координационные числа атомов в них позволяли ожидать появление новых полиморфных модификаций, для которых также возможно обнаружение практически ценных свойств;
- 4) для двух соединений этой группы ( $Sb_2Te_3$  и  $Bi_2Te_3$ ) ранее (1,2) был обнаружен аномальный ход кривых плавления под давлением, причины которого были неясны;

5) выбор веществ с существенно ковалентным характером химической связи позволял провести сравнение с уже имеющимися в литературе данными по характеру изменения P-T диаграмм металлов одной и той же группы таблицы Менделеева и соединений с близким к ионному характером связи (галогениды типа AX, окислы типа AX<sub>2</sub>).

Экспериментальная и теоретическая работа по этой теме завершила начатые в предыдущем пятилетии исследования и в настоящем отчете приводятся итоговые результаты.

### М Е Т О Д И К А И С С Л Е Д О В А Н И Й

Исходные соединения готовились методом пиросинтеза в эвакуированных кварцевых ампулах из стехиометрических количеств элементов особой чистоты (с общим содержанием примесей менее 0,01%). Образцы нагревались по специальной программе до темпе-

ратуры на 50–100° выше точки плавления синтезируемого соединения, а затем отжигались в субсолидусной области 10–30 суток. Кроме того, использовался природный аурипигмент из Лухумского месторождения, проанализированный химически и спектрально. Контроль продуктов синтеза, а также исследование образцов после опыта проводились рентгеновским, термическим, оптическим и рентгеноспектральными методами.

Исследования при давлениях до 25 кбар проводились методом ДТА на установке, созданной авторами на базе мультипликатора с двойной механической поддержкой конструкции Г.П.Шаховского(3). В качестве среды, передающей давление, использовалась полисилоксановая жидкость.

Образец исследуемого вещества для предотвращения взаимодействия с жидкостью помещался в герметичную ампулу из нержавеющей стали, внутренние стенки которой футеровались инертным по отношению к образцу материалом (окись алюминия, кварц, графит, химически стойкое стекло № 23). Для увеличения чувствительности термопара приваривалась к ампуле. Применение таких ампул позволяет максимально стандартизировать условия эксперимента, полностью сохранять исходный химический состав исследуемого соединения, проводить на образцах после опыта измерения плотности, оптические и микрорентгеноспектральные исследования, исключить возможность влияния рабочей жидкости на температуру плавления соединения под давлением.

Кривые плавления строились по точкам, полученным при последовательном повышении давления на 1–2 кбар при каждой последующей плавке, а затем при ступенчатом снижении давления. Воспроизводимость результатов, полученных в циклах опытов при подъёме и снижении давления, служила критерием надежности эксперимента. Границы полей устойчивости фаз определялись методом отжига и закалки изолированных друг от друга образцов обеих модификаций.

Температура измерялась хромель–алюмелевой термопарой. Точность метода построения кривых плавления  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Давление определялось по изменению сопротивления манганиновой катушки с точностью  $\pm 1\%$ .

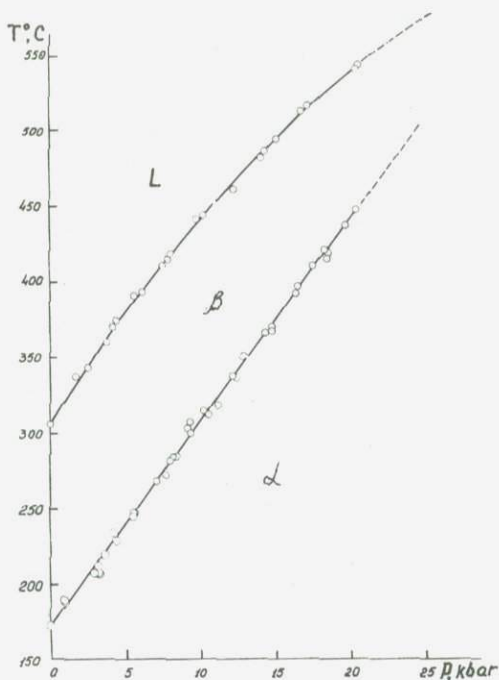


Рис. I. Фазовая P-T диаграмма сульфида мышьяка

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ Халькогениды мышьяка

Результаты исследования  $\text{As}_2\text{S}_3$  при гидростатических давлении до 25 кбар представлены на рис. I. Особенностью кривой плавления является довольно быстрое уменьшение наклона от 16 град/кбар при атмосферном давлении до 8 град/кбар при 20 кбар. Температура обратимого  $\alpha$ - $\beta$  перехода линейно растет с давлением ( $dT/dP = 14$  град/кбар).

Методом высокотемпературной рентгенографии показано (4), что дебаеграмма фазы лишь незначительно отличается от исходного аурипигмента (расщепление некоторых рефлексов, незначительное относительное смещение дифракционных максимумов). Таким об-

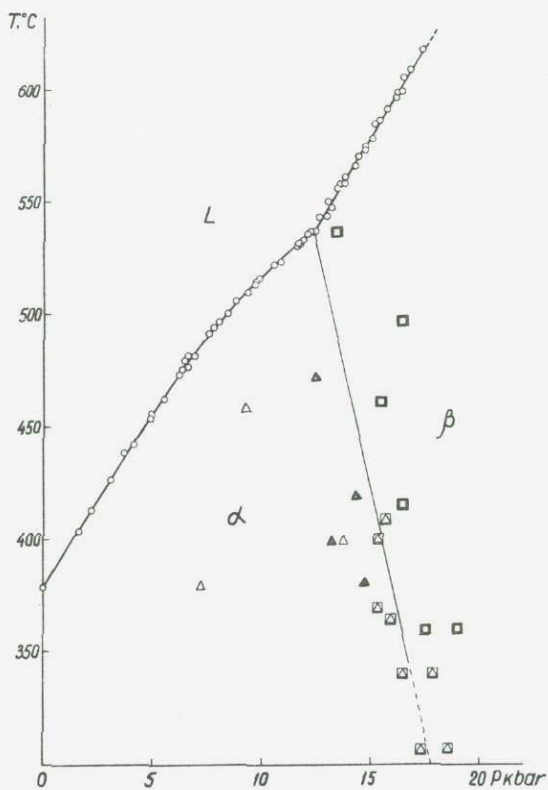


Рис. 2. Фазовая P-T диаграмма селенида мышьяка  $As_2Se_3$   
 $\Delta$  -  $\alpha$  модификация сохранилась при отжиге,  
 $\blacktriangle$  -  $\alpha$  модификация образовалась при отжиге  $\beta$   
 $\square$  -  $\beta$  модификация образовалась при отжиге  $\alpha$   
 $\boxtimes$  - обе модификации сохранились при отжиге  
 в течение 2 час.

разом, структура  $\beta\text{As}_2\text{S}_3$  отличается от структуры  $\alpha\text{As}_2\text{S}_3$  (аурипигмента) лишь небольшим изменением межатомных расстояний и некоторым искажением, но общее слоистое кристаллическое строение с координационным числом 3 для As и 2 для S, характерное для аурипигмента, безусловно сохраняется. Это заключение находится в согласии с небольшим увеличением объема при  $\alpha\text{-}\beta$  переходе (1,6%), рассчитанным нами исходя из энтальпии плавления  $\text{As}_2\text{S}_3$ , экспериментально определенных наклонов кривой плавления и  $\alpha\text{-}\beta$  перехода, и соотношением эффектов плавления и полиморфного превращения на термограммах.

При давлениях 50–60 кбар и температурах 800–1400°C была получена синтезированная ранее Тимофеевой и др. (5,6) модификация высокого давления  $\text{As}_2\text{S}_3$  в виде темно-красных радиально-лучистых кристаллов с совершенной спайностью. Название, данное для неё авторами,  $\beta$  фаза – является неудачным, т.к. такое же обозначение имеет намного раньше установленная Бородовским (7) высокотемпературная модификация  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Мы будем называть данную фазу высокого давления  $\epsilon$ -модификацией.  $\epsilon\text{As}_2\text{S}_3$  по нашим измерениям имеет плотность  $3,46 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>, что в пределах ошибки не отличается от плотности аурипигмента  $3,45 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>. Исходя из этого можно полагать, что координационное число атомов мышьяка в структуре  $\epsilon\text{As}_2\text{S}_3$  сохраняется равным 3.

В том же интервале давлений, но при более низких температурах (600–700°C) была получена ранее неизвестная фаза в виде светло-красных полупрозрачных кристаллов с алмазным блеском, слабым двуотражением и отражательной способностью, близкой к аурипигменту. Дебаеграмма новой модификации, названной нами  $\delta$ -фазой, отличается от всех известных фаз в системе As-S.  $\gamma$ -модификация  $\text{As}_2\text{S}_3$ , отмечаемая Тимофеевой и др. (6), в наших опытах получена не была.

Рентгеноспектральным анализом показано, что  $\delta$  и  $\epsilon$  фазы соответствуют исходному составу  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Показано также, что  $\alpha$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$  модификации имеют области стабильности при высоких давлениях, при этом  $\alpha$  фаза (аурипигмент) является самой низко-температурной.

Кристаллические структуры  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  модификаций  $\text{As}_2\text{S}_3$ , судя по дебаеграммам, низкосимметричны (моноклинная или триклинная сингония) и не имеют структурных аналогов среди других халько-

генидов Ув группы.

Начальный наклон кривой плавления  $As_2Se_3$  равен +16 град/кбар (рис. 2), т.е. близок к  $dT/dP$  для изоструктурного аурипигмента. При давлениях выше 12 кбар впервые получена новая полиморфная  $\beta$  модификация (8), для которой установлена пространственная группа  $C_{2v}^3 - C_{2v}^3/m$  (такая же как у  $As_2Te_3$ ) и рассчитаны параметры элементарной ячейки:  $a = 13,37 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,73 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,31 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95 \pm 2^\circ$ . При полиморфном  $\alpha-\beta$  переходе  $As_2Se_3$  половина атомов  $As$  переходит в шестерную (октаэдрическую) координацию, а вторая половина сохраняет обычное для мышьяка координационное число 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 координационных чисел сопровождается существенным увеличением плотности при  $\alpha-\beta$  переходе (на 8,1%).

Линия  $\alpha-\beta$  равновесия, определенная методом одновременного отжига и закалки образцов обеих модификаций, изолированных друг от друга, описывается уравнением  $P = 12,3 + \frac{538 - t}{43 \pm 8}$ . В точке пересечения линии равновесия с кривой плавления ( $P = 12,3$  кбар,  $t = 538^\circ\text{C}$ ) наклон последней возрастает с 7 до 17 град/кбар (рис. 2).

При давлениях 35-45 кбар синтезирована ещё одна ранее неизвестная высокотемпературная модификация  $As_2Se_3$  ( $\gamma$ ) (9). Экспериментально определенная плотность третьей модификации - 4,91 г/см<sup>3</sup> - на 5,7% меньше, чем у  $\beta$ - $As_2Se_3$ , следовательно линия равновесия  $\beta$  и  $\gamma$  фаз должна иметь положительный наклон на P-T диаграмме. Кристаллическая структура  $\gamma$ - $As_2Se_3$  не имеет аналогов среди других халькогенидов Ув подгруппы. Можно ожидать, что координационное число атомов  $As$  в структуре близко к 3.

Рентгеноспектральным анализом доказано соответствие  $\beta$  и  $\gamma$  фаз составу  $As_2Se_3$ . При отжиге при атмосферном давлении обе они превращаются в исходную  $\alpha$ -модификацию.

Начальный наклон кривой плавления  $As_2Te_3$  ( $dT/dP \approx 11$  град/кбар) монотонно снижается с давлением. Конгруэнтный характер плавления соединения сохраняется только до 8,5 кбар. Термографическое исследование ряда составов системы  $As - Te$  с последующим микроскопическим и рентгеноспектральным анализом показа-

ло, что при  $P > 8,5$  кбар теллурид мышьяка плавится инконгруэнтно по схеме  $As_2Te_3 \rightarrow As + \text{жидкость}$ . При охлаждении расплава наблюдается неравновесная кристаллизация ввиду того, что выпадающие первыми кристаллы мышьяка отделяются от жидкости теллуридом мышьяка, а из обогащенной теллуром жидкости кристаллизуется новая фаза в виде каймы вокруг кристаллов  $As_2Te_3$  и эвтектики с теллуром. По данным микрорентгеноспектральных определений на анализаторе М. С. 46 фирмы "Lamesa" состав каймы соответствует в пределах погрешности анализа соединению  $AsTe_2$ .

Новое соединение было синтезировано также путем отжига предварительно расплавленного состава  $AsTe_2$  при давлении 16 кбар и температуре  $450^\circ\text{C}$ . При отжиге в тех же условиях состава  $As_2Te_3$  получена смесь соединения  $AsTe_2$  и теллура (около 10%). Судя по данным термографического исследования, соединение  $AsTe_2$  под давлением плавится также инконгруэнтно.

При высоких давлениях и температурах получена ранее неизвестная полиморфная модификация  $As_2Te_3 (\beta)$  и построена линия равновесия её с исходной формой  $P = 8,5 + \frac{455 - t}{6}$  (10). Различие плотностей модификаций ( $d_{\alpha As_2Te_3} = 6,23 \text{ г/см}^3$  и  $d_{\beta As_2Te_3} = 6,25 \text{ г/см}^3$ ) находится в пределах погрешности наших измерений  $\pm 0,02 \text{ г/см}^3$ . 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. На рис. 3 приведен характер изменения диаграммы состояния бинарной системы  $As$ - $Te$  под давлением.

#### Халькогениды сурьмы

Температура плавления  $Sb_2S_3$  практически линейно растет с давлением (+ 16 град/кбар). При сходном начальном значении ( $dT/dP = 15 \text{ град/кбар}$ ) наклон кривой плавления  $Sb_2S_3$  незначительно падает с ростом давления (рис. 4).

Совершенно иначе ведет себя теллурид сурьмы. Малый начальный наклон 5 град/кбар с ростом давления ещё более снижается, при 16,9 кбар и  $659^\circ\text{C}$  наблюдается пологий максимум. При более высоких давлениях температура плавления очень медленно уменьшается (рис. 4). Полученные нами результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными (2), где для координат максимума даются

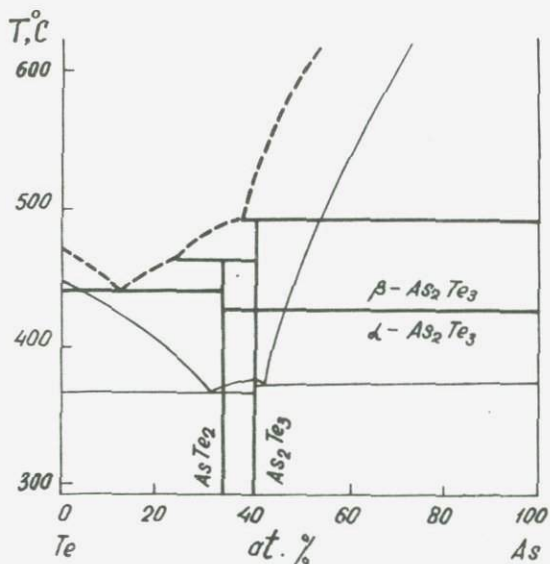


Рис. 3. Фазовые отношения в системе AS - Te при  $P = 1$  бар (тонкие линии),  $P = 16$  кбар (толстые сплошные и штриховые линии)

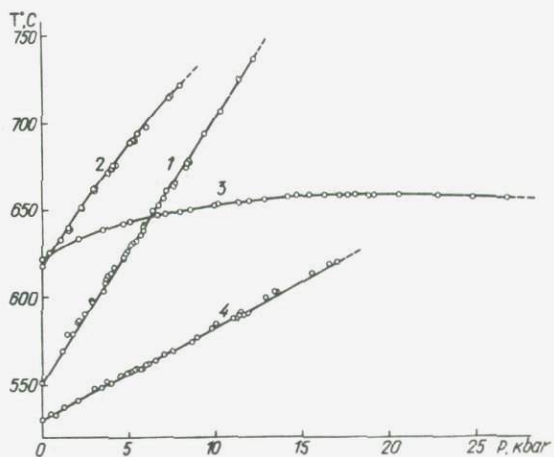


Рис. 4. Кривые плавления халькогенидов сурьмы  
1 -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , 2 -  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , 3 -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,

значения  $P = 16500 \text{ кг/см}^2$  (16,8 кбар) и  $t = 662^\circ\text{C}$ . Исследования расплава и кристаллической фазы вблизи максимума кривой плавления при максимальной чувствительности ДТА не обнаружили дополнительных термических эффектов и подтвердили сохранение конгруэнтного характера плавления  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

В интервале гидростатических давлений (до 30 кбар) все халькогениды сурьмы сохраняли свои исходные кристаллические структуры.

При давлении 60 кбар и температуре около  $1500^\circ\text{C}$  для сульфида сурьмы получена новая полиморфная модификация ( $\beta \text{Sb}_2\text{S}_3$ ), отличающаяся от исходной более темным цветом и сильным блеском. Утражательная способность  $\beta \text{Sb}_2\text{S}_3$  выше, а двуотражение слабее, чем у исходного антимонита. Отчетливо проявлены эффекты анизотропии, имеются желто-красные внутренние рефлексии.

Плотность  $\beta \text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $4,51 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ ) в пределах ошибки измерения не отличается от плотности  $\alpha \text{Sb}_2\text{S}_3$ , следовательно линия равновесия  $\alpha$  и  $\beta$  модификации либо параллельна оси давлений, либо имеет очень небольшой наклон ( $\beta$ -фаза является фазой высоких давлений и высоких температур).

Дифракционная картина  $\beta \text{Sb}_2\text{S}_3$  выглядит значительно более простой, чем у  $\alpha$ -фазы, что свидетельствует о повышении симметрии при  $\alpha$ - $\beta$  переходе. Несмотря на олизость плотностей обеих модификаций в данном случае трудно сделать заключение о координационных положениях атомов в структуре  $\beta \text{Sb}_2\text{S}_3$ , так как даже не очень сильное искажение структуры антимонита может привести к изменению координационных многогранников.

#### Халькогениды висмута

Начальный наклон кривой плавления сульфида висмута составляет 7 град/кбар и слабо уменьшается с давлением (рис. 5). При действии давлений вплоть до 100 кбар и температур до  $1000^\circ\text{C}$  висмутин не претерпевал необратимых полиморфных превращений. В интервале гидростатических давлений (до 20 кбар и температур от 200 до  $800^\circ\text{C}$ ) не обнаружено дополнительных эффектов, свидетельствующих об обратимом полиморфном или инконгруэнтном плавлении.

Фазовая диаграмма селенида висмута  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при давлениях до 25 кбар приведена на рис. 5. Для кривой плавления характерен ма-

льный начальный наклон (+ 4,1 град/кбар), уменьшающийся до I-I,5 град/кбар при I6 кбар. Для выяснения характера фазовых равновесий при  $P > I6$  кбар составы  $BiSe$ ,  $Bi_2Se_5$ ,  $Bi_2Se_{3-x}$  были изучены методами ДТА и отжига и закалки в различных участках P-T диаграммы с последующим микроскопическим и рентгеноспектральным исследованием образца. Установлено, что при давлениях выше I6 кбар плавление  $Bi_2Se_3$  становится инконгруэнтным, однако ни одна из фаз, известных в системе  $Bi-Se$  при атмосферном давлении, не является продуктом разложения. Инконгруэнтное плавление в области высоких давлений происходит по схеме  $Bi_2Se_3 \rightarrow Bi_2Se_{3-x} + \text{жидкость}$ , где  $0,15 < x < 0,4$ . Определить состав этой новой для системы фазы более точно не удалось в связи с трудностью её закалки.

Впервые синтезированная Л.Ф.Верещагиным и сотр.(II) при 65-120 кбар ромбическая модификация  $Bi_2Se_3$  была получена нами при значительно более низких давлениях. Построенная линия равновесия с тригональной модификацией описывается уравнением  $P \text{ кбар} = I9,3 + \frac{750 - t}{56}$  ( $t$  в  $^{\circ}C$ ). При пересечении с этой линией кривая перитектики претерпевает небольшой излом. Изучена кинетика взаимного превращения полиморфных форм. Более точно определена плотность ромбической модификации  $Bi_2Se_3$ :  $d = 7,75 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ , что на I,4% выше плотности исходной формы.

Построенная нами по методике, исключаяющей взаимодействие с рабочей жидкостью, кривая плавления теллурида висмута находится в хорошем согласии с ранее полученными данными (I,2). Характерен самый малый из всех халькогенидов Ув подгруппы начальный наклон: 2,2 град/кбар и максимум на кривой плавления.

Методами ДТА и отжига и закалки не было обнаружено обратимого и необратимого полиморфизма, а также признаков разложения соединения во всей изученной P-T области.

#### ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ P-T ДИАГРАММ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СОЕДИНЕНИЙ



Классификация кристаллических структур  $A_2^V B_3^VI$

На основе рассмотренных экспериментальных данных и результатов других исследований (5,6,II,I2,I3,I4) можно предположить следующую классификацию кристаллических структур полиморфных

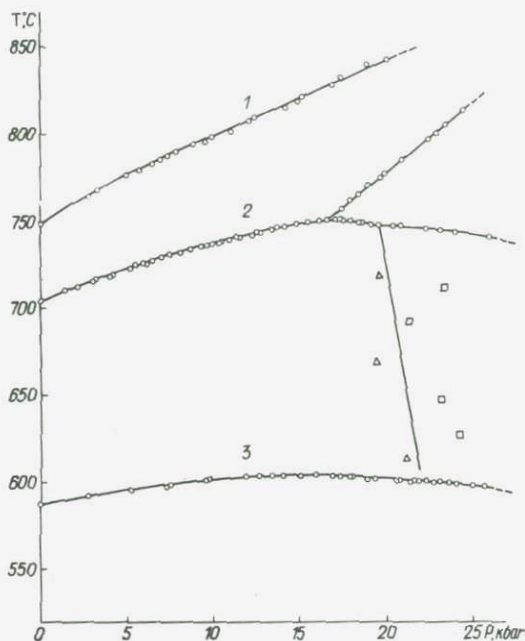


Рис. 5. Фазовые равновесия халькогенидов висмута под давлением

1 - кривая плавления  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;

2 - кривая плавления  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ;

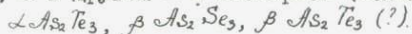
при  $P > 16,5$  кбар низкотемпературная кривая соответствует началу перитектического плавления по реакции  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_{3-x} + L$ , высокотемпературная линия - ликвидус. Линия равновесия полиморфных модификаций построена по переходам при отжиге III - I ( $\Delta$ ) и I в III ( $\square$ ). Экспериментальные точки при  $t < 600^\circ\text{C}$  не нанесены на диаграмму;

3 - кривая плавления  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

модификаций халькогенидов Ув подгруппы, исходя из координационных положений атомов.

1. Структуры с тройной координацией катионов (атом металла является вершиной треугольной пирамиды, в основании которой находятся атомы элементов VI группы) и двойной координацией анионов:  $\alpha As_2 S_3$ ,  $\beta As_2 S_3$ ,  $\alpha As_2 Se_3$ ,  $\varepsilon As_2 S_3$ ,  $\delta As_2 Se_3$  (?).

2. Структуры с двумя координационными положениями катионов, в одном из которых они находятся в вершинах треугольной пирамиды, а в другом - в шестерной (октаэдрической) координации:



3. Структуры с октаэдрической координацией катионов и анионов и их послойным чередованием (тип тетрадимита):  $\alpha Sb_2 Te_3$ ,  $Bi_2 Te_3 I$ ,  $Bi_2 Se_3 I$ ,  $Bi_2 Te_3 S$ . Очень близка в этому типу структура метастабильной модификации  $Bi_2 Te_3 IV a$  (IЗ).

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 ( $\alpha Sb_2 S_3$ ,  $Sb_2 Se_3$ ,  $Bi_2 S_3$ ,  $Bi_2 Se_3 III$ ).

5. Структуры типа анти- $Zn_2 P_2$  с координационным числом 6 для катионов и 4 для анионов:  $Bi_2 Se_3 IV$ ,  $Bi_2 Se_3 IV a$ .

Структурные данные для фаз  $\delta As_2 S_3$ ,  $\beta Sb_2 S_3$ ,  $Bi_2 Se_3 II$ ,  $Bi_2 Te_3 II$ , III и IV пока отсутствуют.

Особенности кристаллохимии и характера химической связи

1. 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 и тетрадимита  $\alpha As_2 Te_3$ ). Показательно, что из 14 новых полиморфных модификаций этих веществ, полученных под давлением, только три оказались изоструктурными ранее известным.

2. В кристаллических структурах халькогенидов Ув подгруппы атомы связаны прочной существенно 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. Характерной чертой строения большинства фаз является сочетание ковалентной или ковалентно-металлической (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 и тетрадимита, проявлена и в фазах, синтезированных под давлением:  $\delta$ ,  $\epsilon$   $As_2S_3$ ,  $\beta$   $As_2Se_3$ ,  $\alpha$   $As_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  IVa и др.

4. 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.

5. Модификации, синтезированные при высоких давлениях, имеют более высокую отражательную способность и металлический блеск, менее прозрачны (4,5,10). Прямые измерения электропроводности при высоких давлениях и температурах для  $Bi_2Te_3$  (I5) показывают уменьшение сопротивления как в полях устойчивости модификаций, так и при полиморфных переходах, происходящих при увеличении давления. Для  $Bi_2Te_3$  IV (I5) и  $Bi_2Se_3$  IV (I4) наблюдается положительный термический коэффициент сопротивления. 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.

6. Морфотропный переход в ряду халькогенидов мышьяка при уменьшении отношения радиусов катиона и аниона происходит с увеличением координационных чисел 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.

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, стоящему как ниже ( $\beta$   $As_2Se_3$ ), так и выше ( $Bi_2Se_3$  <sup>iii</sup>) в таблице Менделеева. В ряде случаев фазы, устойчивые при высоких параметрах, вообще не имеют структурных аналогов ( $\delta$ ,  $\epsilon$   $As_2S_3$ ,  $i$   $As_2Se_3$ ,  $\beta$   $As_2Te_3$ ,  $\beta$   $Sb_2S_3$ ).

#### Объёмные и термические эффекты фазовых превращений

На основе уравнения Клаузиуса-Клапейрона рассчитаны объёмные эффекты плавления  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$ ,  $As_2Te_3$ ,  $Sb_2Se_3$ ,  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2S_3$  и  $Bi_2Te_3$ . Для трех халькогенидов мышьяка и сульфида висмута получено хорошее согласие рассчитанных нами и определенных экспериментально изменений плотности при плавлении. Рассчитанное  $\Delta V_{пл} As_2S_3$  (II, I%) в пределах погрешности пикнометрических измерений совпадает с различием плотностей стекла и аурипигмента (10,9%). Расчетная величина  $\Delta H_{пл} Sb_2S_3$  находится между двумя сильно отличающимися экспериментальными значениями (19,20,21) и близка к энтальпии плавления для других соединений с антимонитовым типом структуры  $Sb_2Se_3$  и  $Bi_2S_3$ .

Полученные данные позволяют выявить некоторые общие закономерности изменения объёмных эффектов, энтропий и энтальпий в данной группе соединений.

Как видно из табл. I 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  $\Delta V_{пл}$  наблюдается также при переходе к соединениям с более тяжелым катионом (с одним исключением). Минимальные значения скачков объема 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 замещении на более тяжелый элемент, и наибольшие значения  $\Delta S_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$  наблюдаются у теллуридов и селенидов висмута и сурьмы со структурой типа тетрадимита.

Отмеченные закономерности объёмных и термических эффектов обусловлены усилением металлической составляющей химической связи, явлениями разупорядочения катионов и анионов в расплаве при переходе к соединениям более тяжелых элементов, а также особенностями кристаллических структур соединений.

#### Кривые плавления под давлением

Снижение объёмных эффектов и рост энтропий плавления при переходе к соединениям более тяжелых элементов обуславливает отчетливо выраженную тенденцию уменьшения начальных наклонов кривых плавления от халькогенидов мышьяка к халькогенидам сурьмы и висмута и от сульфидов к селенидам и теллуридам (табл. I). При анионном замещении на более тяжелые элементы растет также вторая производная температуры по давлению.

Отмеченная тенденция также обусловлена увеличением степени металличности связи в соединениях более тяжелых элементов, что сопровождается уменьшением потенциала отталкивания. Показатель степени  $n$ , характеризующий зависимость сил отталкивания от расстояния, связан с константой "с" уравнения Симона  $P + P_0 = V T_{пл}^C$  соотношением  $n = \frac{3}{c-1}$ . Следовательно, снижение  $n$  приводит к уменьшению  $dT_{пл}/dP$ .

Из рис. I-4 и табл. I четко видна ещё одна закономерность в изменении характера кривых плавления. Изоструктурные соединения имеют близкие значения  $dT_{пл}/dP$ , при переходе к соединению с иным типом кристаллической структуры наклоны кривых и их кривизна существенно изменяются.

Соединения наиболее тяжелых элементов, обладающие тетрадимитовым типом структуры, имеют наименьшие наклоны и наибольшую скорость их уменьшения с давлением. Очень характерной чертой является наличие максимумов на кривых плавления  $Sb_2Te_3$  и  $Bi_2Te_3$ . Можно было бы ожидать, что и третье соединение из этой группы, имеющее тетрадимитовую решетку -  $Bi_2Se_3$ , под давлением ведет себя подобным же образом. Как было показано выше, действительно селенид висмута имеет малый начальный наклон плавления и тенденцию к максимуму, однако знак  $dT/dP$  не изменяется, т.к. при меньших параметрах плавление становится инконгруэнтным. Максимум в данном случае наблюдается на линии перитектического плавления.

Таблица I

Объёмные и термические эффекты при плавлении соединений  $A_2 B_3$  при атмосферном давлении

Объёмные эффекты плавления  $\Delta V_{sp} / V_{sp} \%$

A	B	S	S <sub>c</sub>	T <sub>e</sub>
As		11,1	12,6	11,1
Sb		13,1	10,6	5,5
Bi		7,1	4,1	2,8

Энтропии плавления (кал/моль·град)

A	B	S	S <sub>c</sub>	T <sub>e</sub>
As		11,65	15,2	20,65
Sb		16,9	14,7	23,6
Bi		18,5	23,3	33,0

Энтальпии плавления (ккал/моль)

A	B	S	S <sub>c</sub>	T <sub>e</sub>
As		6,85	9,75	13,35
Sb		13,8	12,97	26,6
Bi		18,97	18,1	28,35

Наклоны кривых плавления  $dT/dP$  (град/кбар) при P=1бар

A	B	S	S <sub>c</sub>	T <sub>e</sub>
As		16	16	11
Sb		16	15	5
Bi		7	4,1	2,2

# ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

## Устойчивость полиморфных форм халькогенидов Uv подгруппы в природе

К исследованной группе соединений относятся минералы: аурипигмент, антимонит, висмутин, парагуанахуатит (гуанахуатит), теллурантимонит и другие, представляющие собою твердые растворы или соединения промежуточного состава. Все они имеют гидротермальное происхождение, а аурипигмент, кроме того, образуется в вулканических эксгальциях. Необходимость исследования полиморфизма и устойчивости минералов при давлениях, превышающих обычно реализующиеся в гидротермальных месторождениях, вызвана возможностью кристаллизации фаз вне полей их равновесного существования и смещением фазовых границ при образовании твердых растворов.

Из исследованных халькогенидов  $As_2S_3$  и  $Bi_2Se_3$  имеют полиморфные превращения в области малых давлений. Как показали наши эксперименты, красная модификация сульфида мышьяка устойчива только при температурах выше  $170^{\circ}$  и не может быть закалена. Изоморфные примеси в природных аурипигментах также не оказывают стабилизирующего действия на структуру  $\beta$ - $As_2S_3$ . Таким образом, несмотря на то, что сульфид мышьяка в природе может кристаллизоваться в виде  $\beta$ -формы, нахождение его в виде этой модификации невозможно. Ввиду близости кристаллических структур обеих модификаций (4) превращение не сопровождается разрушением монокристаллов. Возможным признаком первоначальной кристаллизации  $As_2S_3$  в  $\beta$ -модификации (т.е. при температуре выше  $170^{\circ}C$ ) является зеленоватый оттенок аурипигмента, который появляется у образцов, претерпевших обратимый полиморфизм в искусственных условиях.

В связи с сильно выраженной склонностью  $As_2S_3$  к стеклообразованию при плавлении аурипигмента возможно образование стекла. Такую природу, по-видимому, имеет стеклообразный минерал джеромит - сульфид мышьяка с примесью селена, найденный в колчеданном месторождении штата Аризона (США), которое подвергалось действию подземного пожара (22).

Сохранение аурипигмента в метаморфизованных гидротермальных месторождениях указывает на верхнюю температурную границу пострудного метаморфизма, которая может быть определена по кривой плавления минерала под давлением (рис.1).

Обратимое полиморфное превращение  $Bi_2Se_3$  зафиксировано пока только по скачку электросопротивления (12). Влияние изоморфных примесей на равновесные параметры перехода и его кинетику не изучено; для фазы, устойчивой при повышенных температурах и давлениях, пока нет рентгеновских данных. Поэтому вопрос о возможности нахождения ее в природе остается открытым.

Как показывает фазовая диаграмма  $Bi_2Se_3$  (рис.5), ромбическая модификация чистого селенида висмута не может образовываться в природных гидротермальных процессах. Данные по системе  $Bi_2S_3 - Bi_2Se_3$  при атмосферном давлении (23,24) и проведенная нами оценка смещения границ твердых растворов под влиянием давления позволяет полностью согласиться с заключением Годовикова и Кляхина (23) о том, что богатые селенидом составы этой системы в природе должны кристаллизоваться в тригональной форме, а богатые серой - в ромбической, и выделение двух минеральных видов - гуанахуатита и селенистого висмутита - обосновано как разрывом смесиемости в ряду, так и в структурном отношении.

Исследование  $Sb_2S_3, Bi_2S_3, Sb_2Te_3$  и  $Bi_2Te_3$  при высоких давлениях и температурах свидетельствует о большой устойчивости структур антимонита, висмутита и тетрадимита и однозначно доказывает невозможность нахождения этих соединений в других полиморфных модификациях, даже в присутствии изоморфных примесей, характерных для них.

Существенно различная кристаллохимия халькогенидов мышьяка, с одной стороны, и халькогенидов сурьмы и висмута - с другой, является одной из причин ограниченной изоморфной смесиемости  $As_2S_3, Sb_2S_3$  и различного структурного положения этих элементов при вхождении в один и тот же минерал (например, гетчелит  $As_2SbS_3$ ).

Закономерности изменения P-T диаграмм в группах химически однотипных соединений с различными типами химической связи

Как показывает анализ литературных данных по фазовым диаграммам элементов IV, V и VI группы и окислов типа  $AX_2$ ,

P-T диаграммы элементов и соединений одной группы имеют топологически сходное строение, при этом поля устойчивости изоструктурных модификаций с увеличением атомного номера элемента перемещаются в область меньших давлений и температур. Предсказанные исходя из аналогии фазовых диаграмм полиморфные переходы и структуры модификаций высокого давления простых веществ, фторидов и окислов (см., например, 26, 27, 28) позже были подтверждены экспериментально.

Анализ фазовых равновесий в соединениях со сложным характером химической связи, к которым относятся изученные халькогениды Ув подгруппы, показывает, что сходство диаграмм состояния фактически ограничивается подобием кривых плавления изоструктурных фаз, а положение областей устойчивости полиморфных модификаций на P-T диаграммах изменяется от соединения к соединению более сложным образом. Таким образом, для соединений с существенно ковалентным характером связи характерно разнообразие кристаллического строения и отсутствие прямой зависимости между полиморфизмом и морфотропией в рядах химических аналогов. Для таких соединений очень трудно достоверно предсказать кристаллическую структуру модификаций высокого давления и области их устойчивости на P-T диаграммах даже в тех случаях, когда известны фазовые диаграммы соединений-аналогов.

#### Кристаллохимические правила полиморфизма

Уменьшение при полиморфизме координационных чисел с ростом температуры и увеличение их под давлением впервые было отмечено Гольдшмидтом (29) и получило название координационных правил температуры и давления (30). Эти правила были установлены на сравнительно небольшом экспериментальном материале на соединениях с простыми кристаллическими структурами и существенно ионным характером связи. Впоследствии они с успехом применялись для предсказания возможных структурных превращений элементов и соединений при высоких температурах и давлениях, хотя и были выявлены некоторые исключения (см. ниже). Эмпирический характер правил требует проверки их приложимости для соединений с другими типами химической связи.

Проведенное систематическое исследование халькогенидов Ув

подгруппы выявило существенные ограничения этих правил.

Повышение координации в фазах, устойчивых при более высоких температурах, неоднократно отмечалось даже для простых ионных соединений. Для халькогенидов Ув подгруппы такие случаи являются обычным явлением (например, переходы  $As_2Se_3$ ,  $i-II Bi_2Se_3$ ). Отрицательные значения  $dT/dP$  для линий равновесия модификаций с неизвестными структурами также свидетельствуют о возможности увеличения координации в высокотемпературных фазах. Таким образом, координационное правило температуры в формулировке Гольдшмидта (29) в общем не выполняется. Можно лишь утверждать, что уменьшение координационных чисел в фазах, устойчивых при более высоких температурах, наблюдается чаще, чем случаи снижения координации.

Значительно лучше выполняется "координационное правило давления". Нарушения его были обнаружены лишь в некоторых металлах и были связаны либо с электронным переходом (иттербий) (31), либо с большей сжимаемостью фазы с низким координационным числом (стронций) (32).

При исследовании халькогенидов Ув подгруппы выявились дополнительные осложнения в применении этого правила. При полиморфном переходе  $Bi_2Se_3$  из тригональной в ромбическую модификацию рост общей координации катионов под давлением с 6 до 7 сопровождается снижением числа атомов в ближайшем окружении от 6 до 5 и 3. Таким образом, для соединений со сложными структурами следует ввести более строгий критерий оценки координационных чисел.

При полиморфных переходах Ув подгруппы нарушается также "гомологическое правило давления" (27), в соответствии с которым в ряду гомологов с одинаковыми структурами фаз высокого давления давление перехода падает с увеличением атомного номера (или роста отношения радиусов катиона к аниону).

Таким образом, применение кристаллохимических правил полиморфизма к соединениям со сложными гетеродемическими структурами и сложным характером химической связи требует большой осторожности.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. Ball - "Inorg. Chem."* I, 805, (1962); 2. С.М.Стишов, М.А. Тихомирова. - "Письма в ЖЭТФ", I, 20, (1975). 3. Г.П.Шаховский. - "ПТЭ", 5, 95, (1960); 4. В.А.Киркинский. - В кн.: Эксперим.исслед.по минералогии (1968-1969), Новосибирск, 1969; 5. Н.В.Тимофеева и др. - "Докл.АН СССР", 190, № 4, 902, (1970); 6. Н.В.Тимофеева и др. - В кн.: Современные проблемы физической химии, т.6, М., МГУ, 1972; 7. В.А.Бородовский. - "Протоколы общества естествоиспытателей при Юрьевском университете", 14, 2, 155, (1905); 8. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев. - "Докл.АН СССР", 182, 5, 1083, (1968); 9. В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Г.Якушев. - "ФТТ", II, 8, 2382, (1969); 10. В.Г.Якушев, В.А.Киркинский. - "Докл.АН СССР", 186, № 4, 882, (1969); 11. Л.Ф.Верещагин, Е.С.Ицкевич, Э.Я.Атабаева, С.В.Попова. - "ФТТ", 6, № 7, 223, (1964); 12. Э.Я.Атабаева, Н.А.Бенделиани, С.В.Попова. - "ФТТ", 15, № 12, 3508, (1973); 13. Э.Я.Атабаева, Е.С.Ицкевич, С.А.Машков, С.В.Попова, Л.Ф.Верещагин. - "ФТТ", 10, № 1, 62, (1968); 14. Л.Ф.Верещагин, Э.Я.Атабаева, Н.А.Бенделиани. - "ФТТ", 13, 2452, (1971); 15. Е.С.Ицкевич, Э.Я.Атабаева, С.В.Попова. - "ФТТ", 6, № 6, 1765, (1964); 16. Е.С.Ицкевич, С.В.Попова, Э.Я.Атабаева. - Докл. АН СССР, 153, № 2, 306, (1963); 17. В.М.Глазов, Н.М.Глаголева, С.Б.Евгеньев. - "Изв.АН СССР, сер.Неорг.материалы", 5, № 7, 1181, (1969); 18. М.П.Вукалович, А.А.Александров, В.С.Охотин. - В кн.: Теплофизич. свойства твердых веществ, "Наука", 1971; 19. *J. Thomson - "Thermochemistry", London*, 1908; 20. Термические константы веществ, вып. III, М., "Наука", 1968; 21. *M. B. Meyers, & J. Felty - "Journal of Electrochem. Soc"*, 117, N 6, 810, (1970); 22. *Lausen - American Mineralogist*, 13, N 6, 227, (1928); 23. Дьячкова. - "Труды ИМПРЭ", вып. 7, (1961); 24. А.А. Годовиков, С.Н.Ненашева. - В кн.: Материалы по генетич.и экспер. минералогии, вып. 3, (1965); 25. А.А.Годовиков, В.А.Кляхин. - "Геология и геофизика", № 7, 67, (1966); 26. В.В.Евдокимова. - "Успехи физ.наук", 88, № 1, 94, (1965); 27. В.А.Киркинский. - "Ж. НХ", 10, № 9, 1966, (1965); 28. С.С.Кабалкина. Автореферат диссертации на соискание уч. степ.доктора физ-мат.наук. М., 1974; 29. В.М.Гольдшмидт. - Кристаллохимия. ОНТИ (1936); 30. *A. Neuhaus - "Chimia"*, 18, 93, (1964); 31. *M. T. Hall, J. Merrill - "Inorg. Chem."* 2, 618, (1963); 32. *D. B. Mc Whan, A. Jayaraman - "Phys. Rev."*, 132, (1963).

Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев,  
А.Б.Птицын, Г.П.Широсова

## МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РУДНЫХ СИСТЕМАХ

### В В Е Д Е Н И Е

Основной задачей являлось получение новых экспериментальных данных о физико-химических условиях образования рудных минералов из гидротермальных растворов. Исследования проводились в следующих направлениях:

1. Минеральные равновесия в гидротермальных сульфидных системах.
2. Гидротермальный синтез сульфидов и сульфосолей.
3. Формы нахождения основных рудных компонентов в гидротермальных растворах.

Поскольку экспериментальные исследования процессов рудообразования ведутся в ряде других институтов АН СССР, при составлении планов работ учитывалась тематика смежных организаций и лабораторий, осуществлялась координация этих планов, а в ряде случаев — и прямое сотрудничество. Например, использовалась техническая документация по установке для гидротермальных исследований с возможностью пробоотбора, разработанной в ИЭМ АН СССР (Черноголовка). С другой стороны, лаборатория оказывала помощь консультациями и чертежами организациям, развивающим экспериментальные исследования (ИГН АЧ Каз. ССР, СВКНИИ ДВНЦ). Научные связи с Северо-Восточным комплексным научно-исследовательским институтом оформлены в виде долгосрочного договора о научном сотрудничестве. Постоянные рабочие контакты налажены с лабораторией экспериментальной геохимии Института геохимии СО АН СССР: координируется и взаимно учитывается как конкретная тематика проводимых исследований, так и используемые при этом физико-химические методы. В частности, в ИГиГ СО АН СССР основной упор сделан на спектрофотометрический метод исследования гидротермальных растворов, тогда как в Институте геохимии — на кондуктометрический и потенциометрический методы.

Лаборатория совместно с кафедрой минералогии Геологического факультета МГУ проводила экспериментальные исследования отдельных вопросов минералогии и геохимии золота, результаты которых были изложены в двух публикациях. Совместное изучение условий образования минералов ртути из гидротермальных растворов было выполнено с Институтом кристаллографии АН СССР (лаб. гидротермального синтеза). Тесные контакты имели место с отдельными институтами Новосибирского научного центра (ИНХ, лаборатория химии комплексных соединений; ИК, отдел гомогенного катализа), с которыми проводились и проводятся совместные исследования комплексообразования золота и свинца в растворах при повышенных температурах.

### М Е Т О Д И К А И С С Л Е Д О В А Н И Й

Работы лаборатории в первых двух направлениях имели следующие методические особенности: 1) перед опытами проводился термодинамический анализ условий устойчивости ожидаемых фаз в отношении физико-химических параметров, существующих в гидротермальном растворе; 2) по возможности полно изучался состав быстро охлажденных растворов после каждого эксперимента, поскольку в большинстве случаев он достаточно хорошо отражает состав раствора в момент равновесия; 3) опыты проводились в автоклавах, футерованных фторопластом-4 (до 300°C), в кварцевых ампулах или в золотых вкладышах (при 400°C).

В процессе работы было сконструировано несколько типов автоклавов, футерованных фторопластом, обеспечивающих надежность герметизации и удобство в эксплуатации. Была отработана методика проведения опытов в золотых "плавающих" вкладышах с усиленной кромкой. Для их уплотнения применяются гофрированные крышки из золотого листа, технология изготовления которых также была отработана.

Для химического определения состава растворов после опытов были освоены методы анализа на содержание в растворах сульфидной и сульфатной серы, железа, кальция, вольфрама, молибдена, меди, висмута, серебра и золота. Освоен также метод рентгеновского анализа твердофазных продуктов опытов (на дифрактометрах ДРОН-1,0 и 1,5), а также методы рентгенографического прецизионного определения железистости фаз переменного состава (пирротина, вольфрамита).

В направлении изучения форм нахождения рудообразующих ме-

таллов в гидротермальных растворах были разработаны, изготовлены и освоены спектрофотометрические установки для регистрации ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения растворов при температурах до  $280^{\circ}\text{C}$ . Особый интерес представляет установка для использования в комплексе с автоматическим регистрирующим спектрофотометром "Спекорд" (ГДР), чертежи на которую запрашиваются сейчас рядом научно-исследовательских институтов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ I. Минеральные равновесия в гидротермальных сульфидных системах

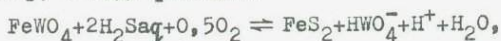
Методами термодинамических расчетов проведен анализ условий гидротермального рудообразования из растворов, содержащих Ag, Bi, Cu, Fe, Hg, Mo, Pb, Sn, .., Zn. Расчеты проводились в интервале температур  $25-300^{\circ}\text{C}$  с использованием систем согласованных термохимических констант. В результате намечены условия устойчивости главных минералов вышеперечисленных элементов и факторы, влияющие на их выделение в виде сульфидов, окислов или самородных металлов. Рассчитаны зависимости растворимости основных сульфидов от температуры, кислотности-щелочности и сульфидности растворов, а также влияние хлорокомплексов на растворимость. Проанализированы некоторые факторы, определяющие условия образования и состав сульфосолей. Определены условия устойчивости некоторых главных вольфрамов и молибдатов (ферберит, шеллит, повеллит) и причины замещения их сульфидами или окислами слагающих элементов. Проведенная работа представляет одну из первых попыток широкого рассмотрения физико-химической обстановки при гидротермальном минералообразовании для комплекса основных рудных элементов и является хорошей основой для целенаправленного планирования экспериментальных исследований.

Одной из первых экспериментальных работ, выполненных в этом направлении, явилось выяснение условий равновесия висмутин с металлическим висмутом. Из термодинамических расчетов следует, что при  $250^{\circ}\text{C}$  при  $\text{pH} > 9$  даже в концентрированных сульфидных растворах должен быть устойчив металлический висмут. Действительно, опыты показали, что при сульфидности порядка  $n \cdot 10^{-2}\text{M}$  и  $\text{pH} > 8$  происходит восстановление висмутин до висмута, тогда как при  $\text{pH} < 8$  имеет место интенсивная переработка металлического висмута в висмутин. В интервале исходных  $\text{pH}$  от 7,5 до 8,5 уста-

новлено сосуществование обеих висмутовых фаз, которое можно выразить в виде реакции:



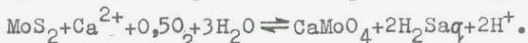
Условия равновесия ферберита с сульфидами железа (пирит, пирротин) изучались в нескольких экспериментальных вариантах. В частности, ферберит подвергался воздействию сульфидных растворов. С другой стороны, проводились опыты по обработке пирита растворами вольфрамата Na. Наконец, выяснялись условия образования тех или иных минералов за счет FeO при переменных отношениях вольфрама и сульфидной серы в растворе. В соответствии с рассчитанными термодинамическими диаграммами было установлено, что при увеличении щелочности сульфидных растворов происходит замещение ферберита пиритом с одновременным переходом вольфрама в раствор. Конкретное значение pH равновесия, которое можно записать, например, в виде реакции:



определяется прежде всего соотношением активностей серы и вольфрама. Например, при неизменном исходном pH было зафиксировано резкое увеличение концентрации вольфрама в растворах с возрастанием в них содержания сульфидной серы.

В кислых растворах, где равновесие ферберита с пиритом не зависит от pH (и сульфидная сера, и вольфрам в этих условиях находятся в виде недиссоциированных молекул кислот) были рассчитаны активности вольфрама в растворах при заданных в эксперименте концентрациях сульфидной серы. При этом в выражение предварительно найденной термодинамической константы равновесия подставлялось значение летучести кислорода, минимально возможное для равновесия  $\text{FeS}_2/\text{FeWO}_4$ , которое соответствует значению  $f_{\text{O}_2}$  на линии  $\text{FeS}_2/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Рассчитанные термодинамическим путем активности вольфрама оказались в хорошем согласии с концентрациями вольфрама в растворах после опытов (табл. I).

При 300 и 400°C было также изучено равновесие между повеллитом и молибденитом, которое можно выразить в виде реакции:



В этом случае также использовалось несколько экспериментальных вариантов: повеллит подвергался воздействию сульфидных растворов, в том числе в присутствии пирротина; Ca-содержащие раство-

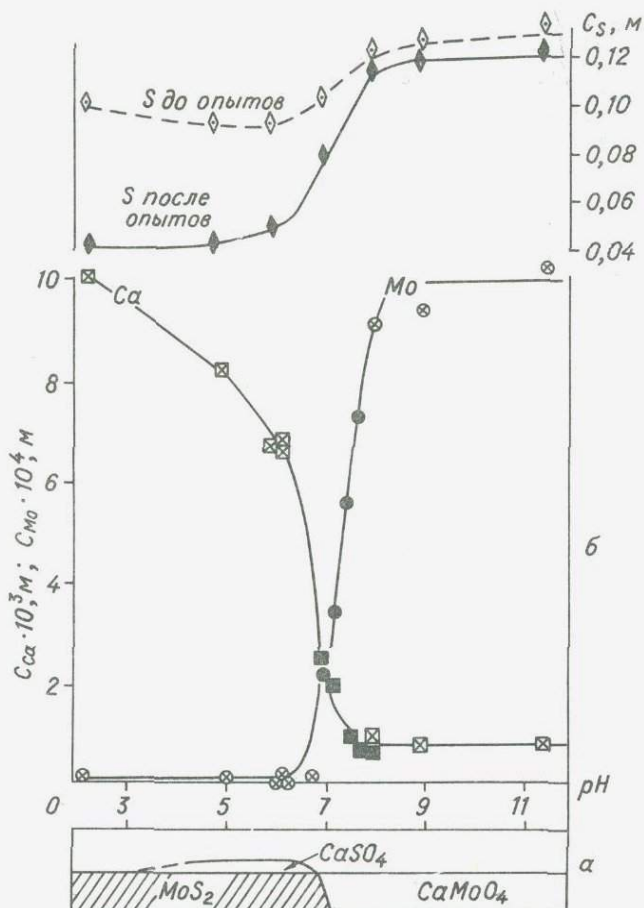


Рис. 1. Зависимость от pH соотношения твердофазовых продуктов (а) в опытах с растворами  $H_2S+CaCl_2$  при  $300^\circ C$  с использованием  $MoO_3$ . Показаны также концентрации кальция, молибдена, сульфидной серы (б), сравнение величины pH до и после опытов (в)

Таблица I

Концентрация вольфрама в растворах после опытов и его термодинамически рассчитанные активности

pH	Концентрации $H_2S$ после опыта, моль/л	Концентрация вольфрама в растворе после опыта, г-ион/л	Рассчитанная активность вольфрама, г-ион/кг $H_2O$
5,3	0,07	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
5,3	0,06	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
5,2	$0,48 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
5,2	$0,53 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

ры молибдата Na реагировали с пирротинном как источником серы, трехокись молибдена  $MoO_3$  выдерживалась в насыщенных сероводородом растворах, содержащих  $CaCl_2$ . Эксперименты по последнему варианту проводились как в присутствии пирротина, так и без него.

Результаты, полученные в случае использования  $MoO_3$  в качестве источника молибдена представляются нам наиболее интересными по той причине, что здесь условия для достижения равновесия были особенно благоприятными. В этих опытах было установлено, что при отсутствии пирротина  $MoS_2$  не образуется из растворов при исходных  $pH > 7,25$ . Если присутствует пирротин, то область кристаллизации молибденита расширяется до  $pH = 8$ . В более щелочных условиях молибден кристаллизуется из растворов в виде повеллита. Зависимость минеральной формы выделения молибдена от pH раствора хорошо подтверждается кривыми содержания Mo и Ca в растворах после опытов. Концентрация Mo резко уменьшается с возрастанием кислотности, начиная с  $pH = 7,75$ , свидетельствуя об образовании очень плохо растворимого дисульфида молибдена (рис. I). Вместе с тем, вследствие кристаллизации сначала ангидрита  $CaSO_4$ , а затем повеллита значительное уменьшение концентрации Ca происходит при повышении щелочности раствора, особенно при  $pH > 7,25$ . Обнаружено, что в щелочных условиях концентрация Mo в растворе даже в присутствии больших количеств сульфидной серы (порядка 0,1 M) при  $300^\circ C$  может составлять  $10^{-3} M$ . В результате опытов, проведенных при  $400^\circ C$ , оказалось возможным оценить характер влияния температуры на равновесие  $CaMoO_4/MoS_2$ ,

а именно сокращение области кристаллизации  $\text{MoS}_2$  на единицу рН, т.е. до  $\text{pH} \leq 6$ .

Изучение взаимоотношений пирита с пирротинном интересно не только в связи с практически повсеместным распространением этих минералов в гидротермальных месторождениях, но и с точки зрения использования этой пары, а также одного пирротина как фазы переменного состава, в качестве буферов или индикаторов летучести серы и кислорода. Можно предполагать, что в гидротермальных условиях на состав пирротина оказывают влияние некоторые специфические свойства растворов, в частности, активность железа, которая в сухих системах принимается равной единице. На зависимость состава пирротина, сосуществующего с пиритом, от рН раствора указывали, например, результаты наших предварительных экспериментов.

Равновесие пирита с пирротинном исследовалось при  $300^\circ\text{C}$  и 500 атм в сульфидных растворах с исходной концентрацией  $\text{H}_2\text{S}$  от 0,04 до 0,10 М в интервале первоначальных значений рН от 3 до 12. Опыты проводились с гексагональным пирротинном, специально синтезированным для этих целей гидротермальным методом в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $400^\circ\text{C}$ . Использовались как сернистые пирротины (состав их в отдельных сериях опытов составлял 46,5, 46,6 и 47,05 ат. % Fe), так и пирротины существенно железистые (49,7, 49,36 и 49,05 ат. % Fe). Смеси пирротина и пирита, также предварительно синтезированного гидротермальным методом, выдерживались длительное время в автоклаве, а затем определялся состав переработанного пирротина. Для этого использовалась хорошо известная зависимость межплоскостного расстояния (102) от содержания Fe в гексагональном пирротинном. Съёмка производилась на дифрактометрах ДРОН-1,0 и ДРОН-1,5 с внутренним стандартом в виде NaCl или Ge. Специальные методические исследования показали, что ошибка внутри одной серии опытов не превышает  $\pm 0,05$  ат. % Fe, а абсолютная погрешность, включая колебания температуры между сериями опытов в пределах  $\pm 2^\circ\text{C}$  и неопределенность в литературных данных по зависимости  $d/n$  от состава, составляет  $\pm 0,1$  ат. % Fe.

Было обнаружено, что в условиях экспериментов с пиритом сосуществует гексагональный пирротин состава  $47,38 \pm 0,1$  ат. % Fe, что хорошо согласуется со значением  $47,4 \pm 0,15\%$  Тулмина и Бар-

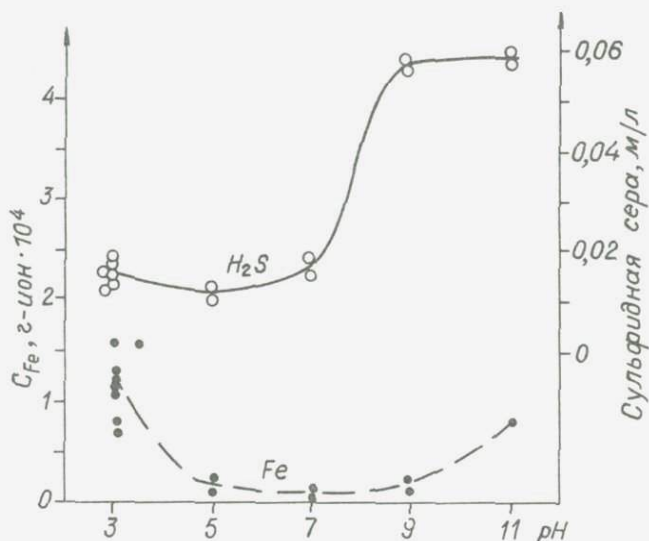


Рис. 2. Содержание сульфидной серы и железа в охлажденных растворах, сосуществовавших с пиритом и пирротинном при  $300^{\circ}\text{C}$

тона (I), найденным экстраполяцией от более высокотемпературных экспериментальных данных для сухой системы. Близкая величина  $47,45 \pm 0,1\%$  приводится в работе (2) для гидротермального пирротина, полученного при  $300^{\circ}\text{C}$  в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Синтезированные нами пирротины, сосуществующие с пиритом, в пределах указанной ошибки не изменяли свой состав в зависимости от pH раствора.

Вместе с тем установлено, что при подходе "сверху" (от существенно сернистого пирротина) имеет место систематическое завышение на  $0,03 - 0,05$  ат. % железистости конечных пирротинов по сравнению с фазами, полученными при подходе "снизу" (от существенно железистых пирротинов). Обнаружено также влияние степени измельчения исходного пирротина на результаты опытов. При тонком растирании уже через I сутки твердофазовые продукты состоят из пирита и пирротина, состав которого близок к равновесному. Никаких изменений в фазовом составе в этих случаях не наблюда-

ется вплоть до 30-суточной выдержки. При более грубом измельчении ( $\sim 0,25$  мм) даже в продуктах 30-суточных опытов помимо пирита и пирротина фиксируется магнетит, а отклонения состава пирротинов от равновесного могут достигать нескольких десятых %.

Одновременно были получены данные по содержанию железа и серы в закаленных растворах, сосуществовавших с пирротин-пиритовой ассоциацией. Содержание сульфидной серы в них сильно зависит от pH и повышается от  $1-2 \cdot 10^{-2}$  М в кислых-близнеутральных растворах до  $6 \cdot 10^{-2}$  М в щелочных. Повышение же содержания железа в растворе происходит в противоположном направлении - от  $\sim 10^{-5}$  г-ион/л при  $\text{pH} = 5-7$  до  $\sim 10^{-4}$  г-ион/л при  $\text{pH} = 3$  и при  $\text{pH} = 11$  (рис. 2).

### П. Гидротермальный синтез сульфидов и сульфосолей

С целью выяснения принципиальных условий, при которых из гидротермальных растворов вольфрам может выделяться в сульфидной форме (тунгстенит  $\text{WS}_2$  хотя и исключительно редко, но все же встречается на отдельных месторождениях), были проведены опыты по синтезу дисульфида вольфрама. При выборе условий экспериментов учитывались результаты термодинамического анализа устойчивости  $\text{WS}_2$ .

В соответствии с расчетными данными это соединение было синтезировано при  $300^\circ\text{C}$  в растворах с высокой концентрацией сульфидной серы ( $0,05-0,2$  М) и вольфрамата Na (больше  $0,002$  М) при введении в них значительных количеств HCl (от  $0,001$  до  $2,25$  М после пересчета на всю массу раствора) и создании сильно восстановительной обстановки. Кислота вводилась в момент эксперимента, поскольку первоначально она находилась или в запаянных ампулах, лопавшихся при нагревании, или в отдельных кварцевых пробирках, содержимое которых смешивалось с основным раствором при повышении температуры. Восстановительные условия создавались разными способами: а) использованием титановых автоклавов без футеровки, стенки которых взаимодействовали с HCl с образованием водорода; б) помещением в автоклав металлического кальция, первоначально изолировавшегося от раствора фторопластовой пленкой (в этих случаях  $\text{WS}_2$  образовывался в ассоциации с шеелитом); в) взаимодействием сероводородного раствора вольфрамата с реактивом FeO, содержащим примесь металлического Fe

(возникла ассоциация ферберита с тунгстенимом).

Анализ растворов после опытов на вольфрам показал, что его содержание составляет  $\sim 10^{-4}M$ . Учитывая, что растворы были насыщены сероводородом, эта величина рассматривается как минимально необходимая для кристаллизации  $WS_2$  при  $300^{\circ}C$ . Редкость тунгстения в природе, очевидно, говорит о необычности одновременного сочетания в рудообразующих растворах резко восстановительных условий, высоких содержаний серы и вольфрама и достаточной кислотности.

В связи с тем, что физико-химическая обстановка в природных растворах при образовании сульфосолей и непосредственные причины их появления изучены явно недостаточно, были поставлены эксперименты по синтезу висмутовых сульфосолей меди как путем взаимодействия  $Cu_2S$  и  $Bi_2S_3$  в растворах  $NaCl$  с различными исходными рН, так и за счет реакции растворов  $CuCl_2$  с  $Bi_2S_3$  также при различных рН. В результате этих опытов были синтезированы виттихенит  $Cu_3BiS_3$ , купробисмутит  $CuBiS_2$  и три сульфосоли, не имеющие аналогов среди природных минералов. Поскольку эти фазы получены в растворах  $CuCl_2$  и, очевидно, содержат в своем составе двухвалентную медь, то их отсутствие в природе доказывает, что медь в рудообразующих растворах находится преимущественно в одновалентной форме.

Установлено, что образование равновесных ассоциаций сульфосолей происходит в результате нескольких параллельно-последовательных реакций, причем первыми появляются сульфосоли, богатые медью, прежде всего виттихенит. Присутствие меди в исходном растворе значительно ускоряет процесс. Особенно интенсивно сульфосоли образуются в сильнокислых растворах по сравнению с умеренно кислыми и тем более нейтральными.

### Ш. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ОСНОВНЫХ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Помимо термодинамических расчетов конкретных форм нахождения основных рудообразующих металлов в хлоридных растворах при различных температурах и концентрациях хлор-иона с использованием основных положений теории ступенчатого комплексобразования, изучено влияние температуры на устойчивость иона  $AuCl_4^-$ , хлорокомплексов свинца, тиокомплексов молибдена и вольфрама.

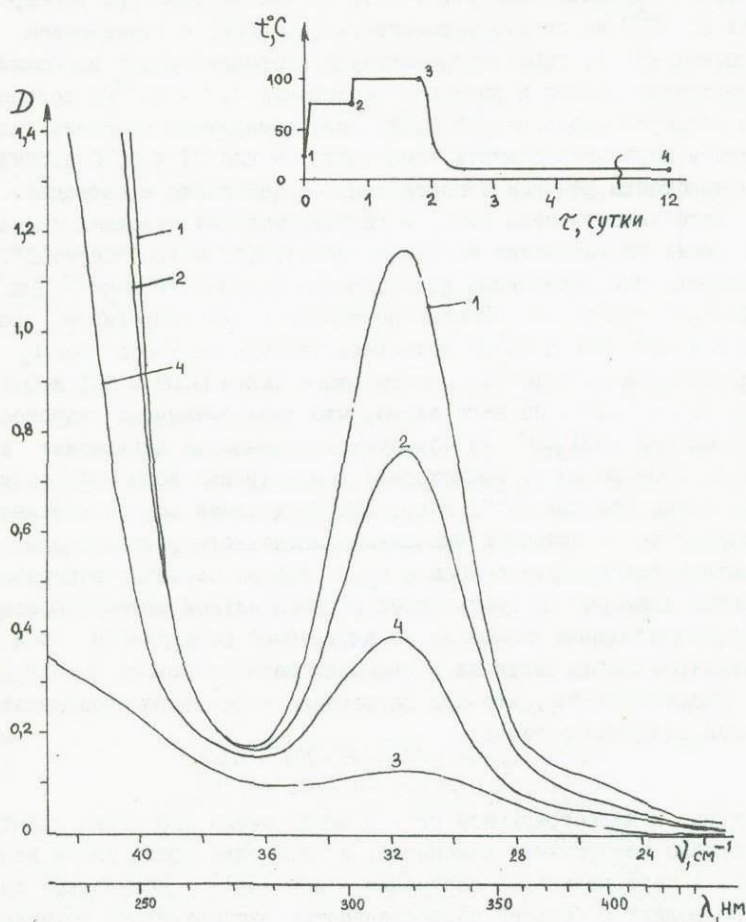
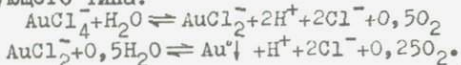


Рис. 3. Изменение спектра поглощения раствора  $\text{NaAuCl}_4$  при нагревании и последующем охлаждении. Вверху справа показана кривая изменения температуры в опыте и моменты снятия приведенных спектров

Гидролиз  $\text{AuCl}_4^-$  с образованием смешанного комплекса  $\text{AuCl}_3\text{OH}^-$  изучался спектрофотометрическим методом при температурах до  $90^\circ\text{C}$  на спектрофотометре VSU-2 (ГДР) с применением кварцевых кювет, герметизированных фторопластовыми пробками. Концентрация золота в растворе составляла  $2,2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , ионная сила поддерживалась равной 0,02. Было обнаружено усиление гидролиза в изученной области температур, а для 2I и  $50^\circ\text{C}$  рассчитаны константы реакции и определены её энтальпия и энтропия.

Устойчивость иона  $\text{AuCl}_4^-$  в гидротермальных условиях изучалась также на установке на основе спектрофотометра "Спекорд". Оказалось, что уменьшение концентрации указанного иона при нагревании может быть связано не только с его гидролизом. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры раствора  $\text{HAuCl}_4$  концентрацией  $2,07 \cdot 10^{-4}\text{M}$ , содержавшего также 0,09 M KCl и 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,26). Из него видно, что хотя смешанный гидроксохлоркомплекс  $\text{AuCl}_3\text{OH}^-$  не образуется (повышения поглощения в области 250–280 нм не происходит) концентрация иона  $\text{AuCl}_4^-$  резко уменьшается уже при  $75^\circ\text{C}$ , а при  $100^\circ\text{C}$  он почти совсем исчезает. В результате 10-суточной выдержки охлажденного раствора при комнатной температуре полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 315$  нм частично восстанавливается примерно на треть своей первоначальной интенсивности. После раскручивания кюветы на её внутренней поверхности под бинокляром видны частички и примазки металлического золота.

Представляется, что при нагревании в растворе происходят реакции следующего типа:



Очевидно, в иллюстрируемом рис. 3 опыте около 2/3 всего золота претерпело необратимые изменения, и лишь одна треть снова вернулась в первоначальное состояние – ион  $\text{AuCl}_4^-$ . Полученные данные позволяют с большей определенностью рассматривать возможные формы миграции золота в рудообразующих растворах.

Комплексообразование  $\text{Pb(II)}$  детально исследовалось спектрофотометрическим методом на установке на основе спектрофотометра VSU-1 (ГДР) при концентрациях NaCl до 0,1 M при температурах 2I, 100, 150 и  $200^\circ\text{C}$ . Ионная сила равная 0,1 поддерживалась с помощью  $\text{NaClO}_4$ . Полученные экспериментальные данные после соответствующей математической обработки позволили вычислить кон-

Таблица 2

Константы образования первого и второго хлорокомплексов свинца при ионной силе 0,1

Константы	C			
	2I	100	150	200
$K_1$ (без разложения спектров)	$14,1 \pm 0,7$	$58,5 \pm 1,4$	$116 \pm 4$	$221 \pm 11$
$K_1$ (с разложением спектров)	$8,4 \pm 2$	$20,5 \pm 4$	$40,8 \pm 5$	$105 \pm 13$
$K_2$ (с разложением спектров)	$0,5 \pm 0,15$	$4,0 \pm 0,7$	$7,5 \pm 3$	$29 \pm 10$

станту образования комплекса  $PbCl^+$  в указанном температурном интервале (табл. 2 первая строка).

Поскольку в спектрах растворов  $Pb(II)$  имеет место частичное наложение полос от одновременно сосуществующих форм свинца, на следующем этапе работы был использован математический метод разложения с помощью ЭВМ спектров на индивидуальные гауссовы полосы, соответствующие одному конкретному иону. Анализ интегральных интенсивностей гауссиан индивидуальных полос позволил не только с большей точностью определить константу  $K_1$  образования комплекса  $PbCl^+$ , но и оценить значение константы  $K_2$  комплекса  $PbCl_2$ . Эти значения также приведены в табл. 2. В качестве примера на рис. 4 показаны результаты разложения одного из спектров.

В целом проведенное исследование показывает значительное увеличение прочности хлорокомплексов  $Pb(II)$  при нагревании растворов и является одним из первых экспериментальных определений констант комплексообразования в столь широком интервале температур.

Влияние температуры на устойчивость тиокомплекса и оксотиокомплексов  $Mo(VI)$  и  $W(VI)$  изучалось на установке на основе спектрофотометра "Спекорд" (ГУР). Были проведены эксперименты с раствором, содержащим  $1,8 \cdot 10^{-4} M Na_2MoO_4$  и  $8,6 \cdot 10^{-3} M H_2S$  ( $pH = 8,5$ ) при температурах до  $195^\circ C$ , а также опыт по взаимодействию с повеллитом  $CaMoO_4$  раствора  $H_2S$  концентрацией  $0,12 M$ , оттитрованного  $NaOH$  до  $pH = 8,2$  (температура в этом случае повн -

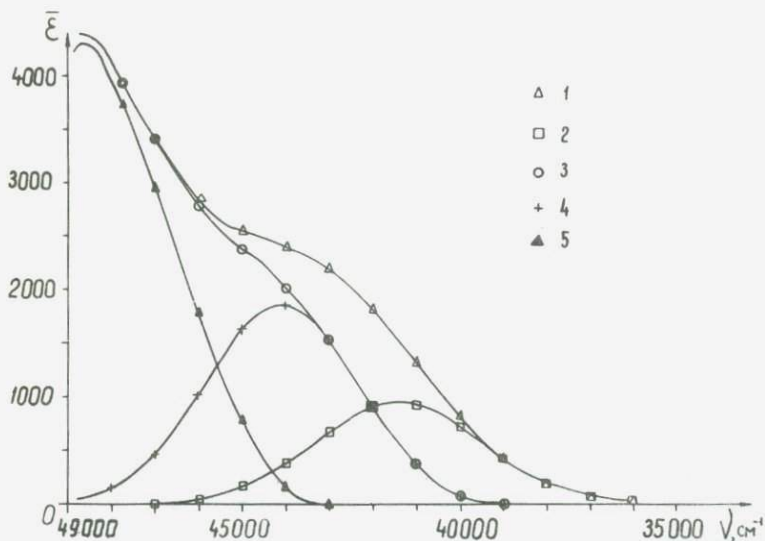


Рис. 4. Разложение спектра поглощения раствора, содержащего  $1,35 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{PbCl}_2$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{NaCl}$  ( $t = 200^\circ\text{C}$ )

1 - экспериментальная кривая

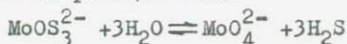
2 - полоса поглощения  $\text{PbCl}_2^\circ$  с  $\lambda_{\text{max}} = 41400 \text{ cm}^{-1}$

3 - остаток после вычитания полосы, принадлежащей  $\text{PbCl}_2^\circ$

4 - остаток после вычитания полосы  $\text{PbCl}^+$ , приписанный полосе иона  $\text{Pb}^{2+}$

шалась до  $224^\circ\text{C}$ ).

Основные результаты по исследованию спектров поглощения при нагревании первого раствора сводятся к тому, что начиная с  $95^\circ\text{C}$  полосы, соответствующие ионам  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoS}_4^{2-}$ , уменьшаются и полностью исчезают к  $195^\circ\text{C}$ , свидетельствуя о разложении комплексов по реакции типа:



При последующем охлаждении раствора полосы поглощения начинают восстанавливаться в интервале температур  $140-100^\circ\text{C}$ . При комнат-

ной температуре они, за исключением полосы от иона  $\text{MoS}_4^{2-}$ , достигают исходной интенсивности. Количество же указанного иона остается ничтожным, что предположительно объясняется изменением рН раствора (после опыта оно составляет  $\sim 6-7$ ).

В целом аналогичное явление наблюдалось в сероводородном растворе в присутствии повеллита, хотя из-за гораздо более высоких концентраций сульфидной серы и молибдена в этом случае даже при  $224^\circ\text{C}$  сохраняются ещё небольшие количества комплексных ионов.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Расчетные и экспериментальные данные по условиям устойчивости ряда главных минералов  $\text{Bi}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Fe}$  и др. существенным образом проясняют некоторые основные черты процесса гидротермального рудообразования. Эти данные являются хорошим дополнением к тем выводам, которые были сделаны на основании изучения нерудных минералов и околожильных вмещающих пород (3-5). Так устойчивость часто находящихся в едином парагенезисе висмута, ферберита (вольфрамит) и молибденита в кислых-нейтральных растворах является прямым доказательством достаточно низких значений рН растворов при образовании высокотемпературных редкотальных месторождений и на ранних стадиях многих сульфидных месторождений. Такое заключение находится в полном соответствии с фактами широкого развития в генетической связи с указанным парагенезисом процессов околожильного кислотного выщелачивания (окварцевание, греизенизация, березитизация и др.).

В то же время одно повышение щелочности растворов при прочих равных условиях должно приводить к изменению минерального состава образующихся рудных парагенезисов - появлению шеелита вместо вольфрамит, молибдосеелита и повеллита вместо молибденита, самородного висмута вместо висмутина, пирротина, вместо пирита. Такие парагенезисы действительно характерны прежде всего для месторождений, пространственно и генетически связанных со скарнами. Гипогенный повеллит установлен также на поздней щелочной стадии формирования месторождений настуран-молибденитового типа.

2. Полученные данные дают возможность лучше понимать и

прогнозировать характер распределения отдельных рудных минералов в конкретных телах и жилах. В частности, для вольфрамитовых месторождений Забайкалья и Боливии характерным является наличие обратной вертикальной зональности, проявляющейся в уменьшении с глубиной количества вольфрамита при увеличении роли сульфидов. Установленное нами разложение вольфрамита и ферберита с образованием сульфидов при повышении щелочности раствора позволяет предложить физико-химический механизм возникновения подобной зональности в результате преимущественного преобразования в сульфиды вольфрамита в прикорневых частях рудных тел более поздними относительно щелочными растворами. Насыщаясь вольфрамом, эти растворы по мере продвижения вверх теряли свою агрессивную способность по отношению к вольфрамиту.

С другой стороны, присутствие в растворах достаточных количеств кальция или марганца будет препятствовать выносу вольфрама на поздней стадии образования сульфидов из относительно щелочных растворов, а приведет к его переотложению в виде шеелита (что весьма характерно для вольфрамитовых месторождений) или гюбнерита.

Ещё одним примером, позволяющим применить полученные экспериментальные данные для объяснения минералого-геохимических явлений, имеющих не только теоретическое, но и практическое значение, является описанное в литературе разубоживание молибденовых руд на отдельных стадиях процесса рудообразования. В Первомайском карьере Джидинского месторождения имеется огромный блок породы, не тронутый при разработке из-за малых содержаний молибдена. В работе (6) его происхождение объясняется разубоживанием руд в центре рудного тела в результате интенсивного процесса пострудной микроклинизации. Такое объяснение получает дополнительное обоснование с точки зрения экспериментальных данных о неустойчивости молибденита в щелочных растворах, которые производили микроклинизацию уже после формирования штокверка молибденовых руд.

3. В свете полученных экспериментальных данных приобретает новую трактовку и ряд других вопросов рудообразования, в частности, условия кристаллизации сульфосолей. Считается (7,8), что сульфосоли являются продуктом щелочных растворов. Вместе с тем встречаются случаи нахождения сульфосолей (например, айкинита)

в парагенезисе с высокотемпературными минералами редкометалльных грейзеновых месторождений. Наблюдавшееся интенсивное образование висмутовых сульфосолей меди в сильно кислых растворах ограничивает предполагавшуюся роль щелочности как фактора, вызывающего появление в растворе сульфосольных радикалов, а следовательно и самих сульфосолей.

4. На примере хлорокомплексов тяжелых металлов была показана возможность и конкретные способы учета ступенчатого комплексобразования для реакций растворения-осаждения самородных металлов, сульфидов, окислов, сульфосолей. Использование таких величин, как закомплексованность (функция Ледена) и "стехеометрические коэффициенты активности индивидуальных ионов", введенные Г.Хелгессоном (9), позволяют значительно точнее и в общем виде учитывать характер взаимодействия минералов с раствором. Подобный подход имеет и более широкое значение, поскольку полученные расчетные данные для хлорокомплексов могут уточняться и дополняться учетом новых типов комплексов, для которых количество констант при повышенных температурах в настоящее время очень ограничено (гидроксокомплексы, гидросульфидные, фторидные, карбонатные комплексы и т.д.).

Полученные в лаборатории экспериментальные данные конкретизируют представления о возможных формах гидротермального транспорта золота, свинца, вольфрама, молибдена.

Например, для молибдена, практически закрывается возможность его переноса в виде тио- и окситиокомплексов при высоких температурах, в течение многих лет дискутировавшаяся в геохимической литературе. Вместе с тем при  $\text{pH} > 7-8$  концентрация молибдат-иона даже в присутствии предельно возможных для природных условий концентраций сульфидной серы (порядка  $0,1 \text{ M}$ ) достигает величины  $10^{-3} \text{ M}$ , что более чем достаточно для переноса молибдена. Экспериментально доказана также неустойчивость комплекса  $\text{AuCl}_4^-$  при повышенных температурах, а следовательно, небольшая роль  $\text{Au(III)}$  в гидротермальном процессе.

Приведенные выше экспериментальные данные проясняют также и некоторые более общие, принципиальные особенности влияния температуры на комплексобразование: резкое упрочнение хлорокомплексов, усиление гидролиза, в том числе образование в отдельных случаях смешанных хлорогидроксокомплексов (золото),

разрушение тиокомплексов (молибден-вольфрам).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П.Тулмин Ш, П.Б.Бартон. - В кн.: Термодинамика постмагматических процессов, "Мир", 1968; 2. Л.В.Чернышев и др., - "Геол.рудн. месторожд.", 9, № 3, с.50-64, (1968); 3. Д.С.Коржинский. - В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования, т.П, Прага, 1965; 4. В.А.Жариков. - В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений, "Недра", 1968; 5. Ч.Мейер, Д.Хемли. - В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений, "Мир", 1970; 6. Б.А.Малиновский. - "Геол.рудн. месторожд.", 1960, № 3, с. 63-70; 7. Г.О.Григорян. - "Геохимия", 1960, № 1, с.60-67; 8. Г.Н.Гамянин. - "Геология и геофизика", 1965, № 7, с.130-137; 9. H. Helgeson - "Am. J. Sci"., 1969, 267, N 7, p. 729-804.

Д.В.Калинин

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ  
СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЯ, ДИНАМИКИ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И РАЗРАБОТКА  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Основные научные задачи лаборатории гидротермального синтеза силикатов в пятилетии были:

1. Всестороннее экспериментальное исследование механизмов и кинетики гидротермальных реакций образования наиболее распространенных силикатов, представляющих интерес с геологической и прикладной позиций.

2. Теоретический анализ полученных экспериментальных кинетических закономерностей и создание теоретической основы кинетики гидротермальных реакций с выделением их типов по физической модели области протекания, определения лимитирующих ступеней и построение схем микромеханизма реакций.

3. Исследование каталитического и минерализующего действия растворов щелочно-галогидных солей в гидротермальных реакциях синтеза силикатов.

4. Теоретический анализ процессов минералообразования (на примере развития метаморфизма и метасоматоза); рассмотрение правомерности принципа локального равновесия при анализе метасоматоза на основе экспериментальных кинетических данных.

5. Методические разработки приемов изучения минеральных равновесий в гидротермальных условиях, основанные на кинетических исследованиях.

6. Исследования механизмов и кинетики реакций образования волокнистых амфиболов, механизмов роста волокон и генезиса асбестовой минерализации в природе. Решение технологических задач получения амфиболовых асбестов.

7. Совершенствование методических приёмов исследования кинетики гидротермальных реакций (создание новых конструкций печей и автоклавов, обеспечивающих быстрый вывод систем в режим опыта); приёмов оценки выхода фаз и изучения микромеханизма реакций (количественный, рентгеноструктурный анализ и электронная

микроскопия).

Изучение механизмов и кинетики гидротермальных реакций силикатообразования является новым научным направлением. Систематических работ по этой теме в СССР и за рубежом не проводится. Но, поскольку в этих исследованиях могут быть использованы достижения химической кинетики, они обсуждались в рамках официальных контактов (объединенные семинары, лекции, ознакомление с результатами) с сотрудниками Института химической кинетики СО АН. Интерпретация геологических процессов на базе кинетических исследований проводилась в сотрудничестве со специалистами ИГиГ СО АН СССР и ВИМС (В.Н.Шарапов, В.С.Голубев). Конкретные результаты экспериментальных работ и теоретический анализ обсуждались с сотрудниками ГЕОХИ АН СССР (Э.Э.Сендеров, Н.М.Хитаров, А.А.Кадик) и ИХМ АН (В.А.Жариков, В.И.Фонарёв).

## М Е Т О Д И К А      И С С Л Е Д О В А Н И Й

Кинетика и механизм реакций изучались ампульным вариантом прямого кинетического метода. В работе использовались тонкостенные автоклавы объемом около  $10 \text{ см}^3$ , изготовленные из жаропрочных антикоррозионных сплавов, и ампулы из драгметаллов. Для быстрого вывода сосудов в режим опытов (2-3 минуты) применялась конструкция из двух печей - рабочей и вспомогательной, в которой осуществлялся быстрый разогрев автоклавов до температуры опыта. Температура и давление поддерживались в ходе экспериментов с точностью  $\pm 5^\circ\text{C}$  и  $\pm 10$  атм соответственно. Для количественной оценки выхода образующихся силикатов использован количественный рентгеноструктурный анализ на дифрактометрах УРС-50ИИМ и ДРОН-1. Предварительно изучались искусственные смеси фаз, состоящие из исходных или промежуточных веществ и конечных продуктов реакции и строились калибровочные кривые зависимости интенсивностей главных дифракционных максимумов от содержания фазы в смеси. Кроме того широко использовался метод внутреннего стандарта. Ошибка определения выхода фаз рентгеновскими методами не превышала 5 мол.%. Глубина протекания реакций гидратации оценивалась параллельно двумя методами - рентгеновским и термографическим. Точность определения выхода фаз последним составляет

Таблица I

Перечень изученных гидротермальных реакций

№ пп	Уравнение реакции (запись сокращена)	Интервал температур (°C)	Интервал давлений (атм)
I	$3\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{CO}_2$	500-600	250-2000
2	$\text{MgO} + \text{CaO} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	500-600	500
3	$\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2$	500-600	500
4	$2\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	450-500	500
5	$5\text{MgO} + 5\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	500-650	500
6	$3\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{SiO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	500	500
7	$3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{CO}_2$	620	500
8	$3\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 3\text{CO}_2$	620-700	500-800
9	$3\text{CaSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	500	500
10	$\text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{MgSiO}_3$	700	300
11	$\text{CaCO}_3 + \text{Fe} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{CO}_2$	420-600	600
12	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 (\text{зел}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	425-575	1000
13	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	490-520	1000
14	$3\text{MgSiO}_3 + 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	700-780	400
15	$3\text{CaO} + 5\text{Fe} + 10\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	500-550	500
16	$2\text{NaF} + 5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$	460-550	200-400
17	$2\text{CaMgSiO}_4 + 2\text{CaSiO}_3 + 2\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_3 +$ $+ 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4 + \text{SiO}_2$	440-500	1400

около 7 мол.%. Все операции по подготовке и хранению исходных веществ, проведению опытов, рентгенографическому и термографическому изучению продуктов были стандартизированы.

Кристаллические фазы изучались **оптически**, рентгенографи-

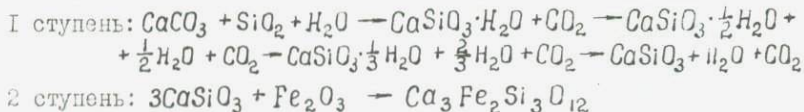
ческим, химическим, термографическим и электронномикроскопическим методами.

Разработка методов синтеза амфиболовых асбестов выполнялась с применением сосудов объёмом от 150 см<sup>3</sup> до 12 литров, соответствующих им печей и контролирующей нагрев аппаратуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

За пятилетний период с различными целями изучено более полутора десятков гидротермальных реакций силикатообразования, приведенных в таблице I. Ниже кратко сформулированы основные результаты и выводы из приведенных исследований согласно основным задачам указанным выше.

Макромеханизм гидротермальных реакций сложен и состоит из ряда ступеней включающих промежуточные твердые фазы. Последовательный и параллельно-последовательный механизм гидротермальных реакций имеют место при использовании исходных веществ с различной скоростью растворения и очередностью насыщения раствора реагирующими компонентами, что определяет последовательность образования фаз. Поскольку скорости растворения в свою очередь зависят от температуры и давления раствора, механизм протекания гидротермальных реакций силикатообразования может изменяться с изменением этих параметров. Наиболее изученной является реакция образования андрадита (рис. I) протекающая по схеме



Последовательный механизм гидротермального взаимодействия может быть обусловлен также тем, что образование конечной стабильной фазы лимитируется при данных P-T условиях скоростью её зародышеобразования и кристаллизации, тогда как синтез промежуточной фазы лимитируется скоростями растворения исходных веществ.

### Лимитирующая стадия реакций

Каждая из отмеченных ступеней состоит в свою очередь из элементарных стадий включающих растворение, транспорт вещества, реакцию веществ в растворе, зародышеобразование и рост новых фаз.

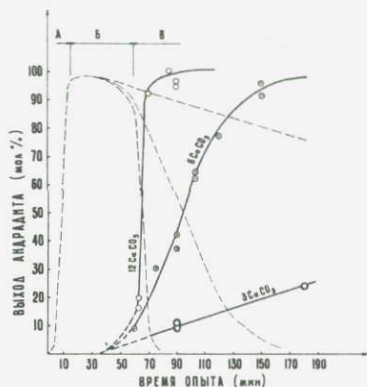


Рис. I. Кинетические кривые последовательной реакции образования андраита в системе  $6\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2$ ; пунктиром показан выход силикатов кальция. Давление 5% р-ра  $\text{NaCl}$  500 атм, температура  $500^\circ\text{C}$

Любая из этих стадий может лимитировать реакцию и определять наблюдаемую кинетику её протекания и физическую модель процесса. Реакции образования безводных силикатов в термодинамически благоприятной обстановке лимитируются скоростями растворения исходных веществ; реакции синтеза низкоэнтропийных фаз и реакции в непосредственной близости от условий равновесия – зародышеобразованием; реакции гидратации – скоростями взаимодействия веществ в растворе; реакции, проводимые в условиях высоких пересыщений – скоростями роста кристаллов.

#### Физические модели кинетики гидротермальных реакций

В зависимости от характера лимитирующей стадии скорость реакций описывается различными уравнениями, основанными на физической модели процесса. Для реакций, лимитируемых растворением, физическая сущность процесса описывается уравнением:

$$K_1 = \frac{S}{V} \left( \frac{f}{f_i + f} \right) u \quad /I/$$

где  $S$  – поверхность твердой фазы,  $V$  – объём раствора участвующе-

го в реакции,  $f_1$  и  $f_2$  - 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 предложено дифференциальное уравнение кинетики растворения. Анализ этого уравнения при избытке растворителя и изометричной форме растворяемого материала приводит его к виду:

$$Kt = (1 - (1-x)^{1/3}) \quad /2/$$

$x$  - выход продукта реакции,  $t$  - время реакции. Это уравнение, известное как уравнение "сжимающейся сферы", основывается на предположении о локализации реакции на поверхности раздела фаз. Для расчета могут быть также использованы эмпирические уравнения вида  $F(x) = A(t/t_{0,5})^n$ , которые для процессов, протекающих на поверхности раздела фаз, имеют вид (I):

$$F(x) = 1 - (1-x)^{1/3} = (u/r)t = 0,2063(t/t_{0,5}) \quad /3/$$

$$F(x) = 1 - (1-x)^{1/2} = (u/r)t = 0,2929(t/t_{0,5}) \quad /4/$$

где  $r$  - радиус частиц сферической формы в первом уравнении и плоских дисков во втором. Значения функции  $F(x)$  позволили провести аппроксимацию этих уравнений для наших конкретных случаев, а знание из опыта размеров и форм реагирующих частиц дают возможность рассчитать  $u$  и затем  $K$  по уравнению /I/. В табл. 2 в качестве примера приведены значения экспериментальных и расчетных констант скоростей ряда изученных реакций.

Кинетика реакций, лимитируемых ростом кристаллов (рост волокнистых кристаллов амфиболов), может определяться диффузионными явлениями на границе фазового раздела и скоростью собственного химического взаимодействия на растущей грани. В общем случае, когда не ясно, что является определяющим в кинетике роста, уравнение, связывающее константу скорости реакции и константу скорости диффузии, имеет вид:  $\beta(C-C') = K f(C')$ , 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  $C' = \beta/\beta + K$ . Эти же реакции формально могут быть описаны кинетическими уравнениями первого порядка и константы скоростей,

Таблица 2

Константы скорости реакции образования андрадита и диопсида

№ пп	Р е а к ц и я	K(сек <sup>-1</sup> ) эксперим.	K(сек <sup>-1</sup> ) рассчитан.
1	Синтез андрадита 500°C, 500 атм (дисперсность Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 микрон)	2,42 · 10 <sup>-5</sup>	1,39 · 10 <sup>-5</sup>
2	Синтез андрадита 600°C, 500 атм (дисперсность Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20 микрон)	3,8 · 10 <sup>-4</sup>	3,02 · 10 <sup>-4</sup>
3	Синтез андрадита 500°C (дисперсность Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 микрон)	7,69 · 10 <sup>-4</sup>	
4	Синтез диопсида 600°C	1,15 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-4</sup>

рассчитанных с его помощью, находятся в хорошем согласии с константами скоростей, полученными с использованием полуэмпирических уравнений, кажущиеся значения энергии активации гидротермальных реакций синтеза силикатов находятся в пределах от 6 до 50 ккал/г моль, т.е. занимают промежуточное положение между значениями энергии активации диффузионных твердофазных реакций и реакций, протекающих в кинетической области.

Скорость реакций образования безводных фаз либо не испытывает значительных изменений с повышением давления воды, либо замедляется. Это обстоятельство может служить указанием на молекулярный характер взаимодействия частиц в лимитирующую стадию процесса.

Для реакций образования безводных силикатов в поле их устойчивости (пироксены, гранаты) скорость процесса растет с повышением температуры. Скорость обратимых реакций гидратации (образование водосодержащих фаз - амфиболов, слюд) проходит через максимум (рис. 2). Наличие этого максимума отвечает физико-химической особенности реакций гидратации силикатов. Связь кинетических характеристик и термодинамических величин для обратимых реакций гидратации показана с помощью теории переходного состояния, которая для прямой или обратной реакции дает в упрощенном

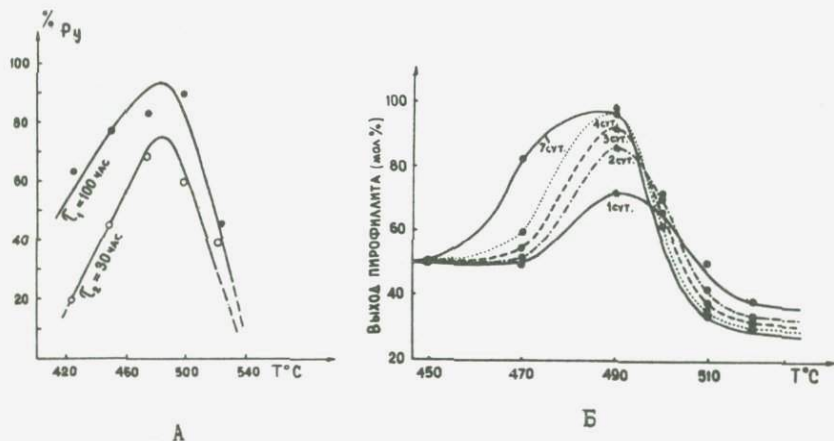


Рис. 2. Изохронные кинетические кривые выхода пиррофиллита при реакции: А - соосажденного геля состава пиррофиллитов; Б - моновариантной смеси пиррофиллит + андалузит + кварц. Давление воды 1000 атм.

виде:

$$K_I = \frac{K_B T}{h} K_P^+$$

Здесь  $K_P^+$  - константа равновесия реакции образования активированного комплекса,  $K_B$  - константа Больцмана,  $h$  - постоянная Планка. Если выразить  $K_P^+$  через термодинамические величины, то для константы скорости  $K_I$  получим:

$$K_I = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^+}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^+}{RT}\right)$$

В итоге для эффективной константы скорости обратимой реакции гидратации будем иметь:

$$\log K_{эфф} = \log(K_1 - K_2) = \log\left[\exp\left(\frac{\Delta S_1^+}{R} - \frac{\Delta H_1^+}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\Delta S_2^+}{R} - \frac{\Delta H_2^+}{RT}\right)\right]$$

Здесь  $\Delta S_1^+$  и  $\Delta H_1^+$ , отвечают изменению энтропии и энтальпии при образовании активированного комплекса (при гидратации), а  $\Delta S_2^+$  и  $\Delta H_2^+$  изменению энтропии и энтальпии при распаде активированного комплекса (при дегидратации). Приняв во внимание, что для гидротермальных систем энтропии активации меняются с температу-

рой не только по величине, но и по знаку, мы теоретическим путем можем получить кривую изменения скорости обратимой реакции гидратации от температуры с максимумом, аналогичную экспериментальным зависимостям.

Для объяснения микромеханизма образования (и разрушения) промежуточных силикатных фаз предложена схема протекания процесса, включающая существование нескольких активированных комплексов промежуточных силикатных структур. Для реакции образования андрадита из смеси  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по полученным данным можно предположить, что первым продуктом взаимодействия между кремнеземом и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в растворе (и первой ступенью дегидратации) должен быть пломбьерит, а структура и конфигурация активированного комплекса I близки к нему. Образующейся затем в ходе дегидратации волластонит находится некоторое время в метастабильном равновесии с активированным комплексом I и не претерпевает изменений до появления в растворе достаточных концентраций  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Этот период времени отражается на кинетических кривых.

Начало второй ступени процесса следует связывать с появлением в растворе в сфере реакции достаточных количеств железа, способных вызывать нарушение отмеченного выше равновесия волластонита с активированным комплексом I. Сдвиг равновесия в сторону разложения волластонита возможен только в том случае, если железо, появляющееся в растворе, реагирует с активированным комплексом I с образованием более стабильных частиц активированного комплекса II, идущих на постройку кристаллов андрадита. Иными словами, промежуточные продукты (активированный комплекс I) при синтезе волластонита и граната на определенном этапе процесса должны быть общими (рис. 3).

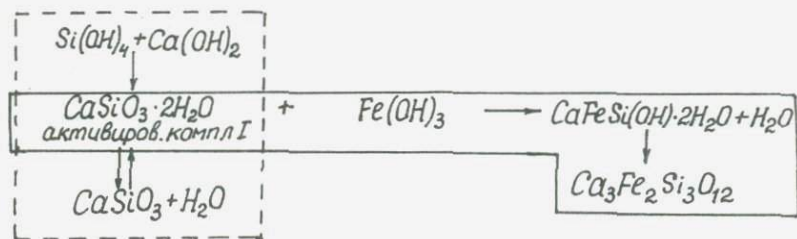


Рис. 3. Схема микромеханизма образования андрадита

Эта логическая схема микромеханизма гидротермального взаимодействия экспериментально подтверждена на примере реакции образования волластонита через следующие промежуточные водные силикаты: исходные вещества  $\rightarrow$  **пломбьерит**  $\rightarrow$  **тоберморит**  $\rightarrow$  **риверсайдит**  $\rightarrow$  **ксонотлит**  $\rightarrow$  **волластонит**; на примере реакции образования диопсида: исходные вещества  $\rightarrow$  **хризотил**  $\rightarrow$  **сепиолит**  $\rightarrow$  **талък**  $\rightarrow$  **диопсид** и на примере реакции синтеза рихтерита: исходные вещества  $\rightarrow$  **керолит**  $\rightarrow$  **сепиолит**  $\rightarrow$  **талък**  $\rightarrow$  **рихтерит**.

### Катализ галлоидными солями

Впервые получены количественные данные по ускорению гидротермальных реакций силикатов лимитируемых скоростями растворе - ния в растворах NaCl по сравнению с реакциями в воде и показано, что эти соли действуют, как катализаторы реакции, снижая энергию активации реакций. При этом скорость **взаимодействия** пропорциональна концентрации соли в растворе, но с достижением 5-10% концентрации не испытывает дальнейших изменений, либо замедляется. Каталитическое действие растворов галоидных солей интерпретируется с позиции их гидролитического высокотемпературного разложения в паре невысокой плотности и увеличения скорости растворения исходных веществ при их реакции с продуктами гидролиза. Рассмотрен механизм катализа ряда реакций и механизмы некаталитического ускорения процесса.

### Анализ динамики метасоматоза на основе кинетических данных

Скорость гидротермальных реакций лимитируется различной скоростью растворения исходных минералов. Это означает, что уравнение метасоматоза и кинетики несовместны по концентрациям компонентов в растворе и дает возможность получить распределение фаз в метасоматической колонке без учета уравнения макро-массопереноса. Оно будет определяться решением системы дифференциальных уравнений первого порядка. Общее выражение  $\Delta_i$  для концентраций твердого продукта, возникающего за время  $t = \frac{M-x}{u}$  за счет последовательной реакции в  $n$  ступеней имеет вид:

$$1 - d_i = \alpha^0 \left[ \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_i}{(K_2 - K_1)(K_3 - K_1) \dots (K_{i+1} - K_1)} \exp(-K_1 t) \dots + \right. \\ \left. + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_i}{(K_1 - K_2) \cdot (K_3 - K_2) \dots (K_{i+1} - K_2)} \exp(-K_2 t) \dots + \right. \\ \left. + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \dots K_i}{(K_1 - K_{i+1}) \cdot (K_2 - K_{i+1}) \dots (K_i - K_{i+1})} \exp(-K_{i+1} t) \right]$$

Здесь  $M$  — мощность колонки измененных пород,  $u$  — скорость движения раствора. При пространственном разобщении ступеней последовательной реакции за счет движения реагирующего раствора или движения фронта реакции с постоянным вовлечением все новых объемов пород (причем это движение опережает протекание реакций до конца) могут возникнуть зоны, мощность которых определяется скоростью движения потока (фронта реакции)  $u$  и времени максимального выхода промежуточных минералов:  $M_g = u(t_{i+1}^* - t_i^*)$ , где  $M_g$  — мощность зоны  $t_i^*$  и  $t_{i+1}^*$ , определяется из условия максимального выхода промежуточного продукта  $\left. \frac{\partial d_i}{\partial t} \right|_{t=t_i^*} = 0$ .

#### Кинетические исследования в синтезе амфиболовых асбестов

Синтетические волокна амфиболовых асбестов представляют собой резко вытянутые по оси  $C$  монокристаллы, для роста которых необходимо обеспечение высокой активности в системе ионов группы  $X$ ,  $Y$  и высокого пересыщения. С кинетической точки зрения, необходимы условия при которых процесс синтеза лимитируется скоростью роста кристаллов. То и другое достигается использованием в экспериментах активных растворителей (галогидные соли, щелочи). При значительных пересыщениях анизотропия энергии связей в амфиболоах проявляется в резкой анизотропии роста по различным направлениям, следствием чего является волокнистый габитус кристаллов. Рост волокон осуществляется путем двумерного зародышеобразования или путем присоединения к растущей по поверхности крупных комплексных группировок — частично полимеризованных гидратированных окислов. В последнем случае находит удовлетворительное объяснение влияние температуры и давления на рост волокнистых форм. Энергия активации реакций (25–27 ккал/моль)

и размеры вектора Бюргерса дислокаций (до 50 Å) согласуются с представлением об участии в реакциях силикатообразования гидратированных частиц.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Полученные экспериментальные результаты могут служить основой для рассмотрения генетических вопросов минералообразования, моделирования динамики геологических процессов и методологических основ оценки достижения равновесий в эксперименте, а также непосредственное народнохозяйственное значение:

1. Высокие скорости кристаллизации минералов приводят к неупорядоченности структур, появлению аномального двупреломления в гранатах, аномальному содержанию воды в силикатах, габитусным изменениям, обилию дислокаций. Наличие этих особенностей в природных минералах может свидетельствовать не только о высоких скоростях процессов, но и о быстрой смене физико-химической обстановки, способствующей их сохранению, как метастабильных состояний.

2. Оценка соотношения скорости реакции и скорости перемещения растворов сквозь породы, условия реализации в природе последовательных реакций, каталитическое действие солевых растворов дают возможность утверждать, что основной постулат Д.С. Коржинского о достижении локального равновесия (реакция проходит до конца прежде чем раствор изменит существенно состав локального объема системы) является справедливым. Для случая весьма редкого обратного соотношения скорости движения раствора и скорости реакции, на основе экспериментальных данных о механизме гидротермальных реакций и их причинах, нами предложена модель образования зональности в метаморфических и метасоматических породах, как результата последовательной реакции с образованием конечного равновесного продукта через промежуточные состояния с различной скоростью (кинетическая зональность). Эта аналитическая модель позволяет по мощности минеральных зон, их количественному и качественному составу и экспериментально полученным константам скоростей реакций рассчитать динамику всего процесса для определенных физико-химических условий.

## Классификационная генетическая таблица амфибол-асбестовой минерализации

	Тип асбестовой минерализации (по механизму образования)	Механизм роста волоконистых агрегатов	Структура амфибол-асбестовых агрегатов	Наличие компонентов в растворе	Роль вмещающих пород	Генетические типы по классификации Ю.Р. Андреева
I	2	3	4	5	6	
Ростовые механизмы образования амфиболовых асбестов	Асбест направленного замещения	Реакция раствора с вмещающей породой. Зародышеобразование на стенке трещины.	Параллельноволокнистая	Компоненты разобщены (в растворе Na, Si; во вмещающей породе Mg, Fe).	Часть компонентов асбеста (Mg, Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> ) заимствуются из вмещающих пород.	Контактово-реакционный; метаморфогенно-метасоматический
	Асбест направленной кристаллизации	Рост в трещинах из порового раствора породы при его резком пересыщении в результате просачивания в трещину.	Параллельноволокнистая	Все компоненты находятся в поровом растворе вмещающих пород.	Вмещающие породы представляют все асбестообразующие компоненты	Тип "альпийских жил".

	I	2	3	4	5	6
Ростовые механизмы образования амфиболовых асбестов	Асбест беспорядочной кристаллизации а) спутанно-волокнистый	Массовое зародышеобразование и беспорядочно ориентированная кристаллизация по всему объему раствора (полости, трещины).	Спутанно-волокнистая	Все компоненты асбеста находятся в растворе поступающем в трещину	Состав пород чужд составу асбеста, но порода является осадителем	Инфильтрационный
	б) радиально-лучистый, звездчатый.	Зародышеобразование по всему объему породы. Центры кристаллизации частицы вмещающей породы.	Радиально-лучистая, звездчатая	Компоненты разобщены (в растворе $Na, Si; Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}$ во вмещающей породе)	Часть компонентов ( $Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}$ ) заимствуется из вмещающих пород. Порода имеет рыхлую структуру, скорость асбестообразования меньше скорости растворения вмещающей породы.	
Неростовые механизмы образования	Асбест расщепления	Переход массивных амфиболов за пределами их поля устойчивости в асбесты, либо улучшение волокнистости амфиболовых асбестов.	Любая в зависимости от исходной структуры амфиболовой породы.	Все компоненты находятся на месте	Вмещающие породы не играют существенной роли в процессе асбестизации амфиболов.	

3. В гидротермальных системах, включающих водные силикаты, объём системы является фактором равновесия и при небольших объёмах системы использование метода моновариантных смесей становится затруднительным ввиду малых скоростей реакций и незначительной глубины превращения. Метод оказывается также малочувствительным, когда скорость реакций около линий равновесия лимитируется растворением исходных веществ. Максимумы на изохронных кинетических кривых реакции гидратации следует использовать для оценки равновесий только при условии обязательного доказательства метастабильности водной фазы на отрицательной ветви кривой.

Скорость протекания обратимых реакций гидратации и глубина превращения в закрытой системе от давления воды и объёма системы, являющихся здесь фактором равновесия.

4. В истекшей пятилетке выполнен основной объём исследований, направленных на разработку методов синтеза амфиболовых асбестов, опробование этих методов на укрупнённом оборудовании и испытание полученного материала в различных изделиях. В итоге разработано несколько оригинальных методов синтеза спутанно-волоконистой амфиболовой массы с размером волокон от долей мм до 5 мм при толщине десятые и сотые доли микрона и метод синтеза параллельноволокнистых агрегатов с длиной волокон до 10 мм.

Результатом проведенных работ, имеющим непосредственное геологическое значение, является нижеприведенная генетическая классификация типов амфибол-асбестовой минерализации, отражающая условия и механизм формирования амфибол-асбестовых агрегатов (табл. 3).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

J. H. Sharp, L. W. Brindley, B. N. Narahari Achar. - "J. Amer. Ceram. Soc.", 49, 7, (1966)

## ПОВЕДЕНИЕ БЕРИЛЛА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

## В В Е Д Е Н И Е

Стремление вырастить изумруд ювелирного качества издавна стимулировало развитие исследований по синтезу берилла и его разновидностей различными методами, включая гидротермальный (1, 2). Изучение системы  $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (2) показало, что в присутствии чистой воды берилл устойчив в интервале температур  $485\text{--}850^\circ\text{C}$  и давлении по крайней мере до 2000 бар. Ниже температуры  $485^\circ\text{C}$  стабильной становится ассоциация берtrandита с пиррофиллитом, а выше  $850^\circ\text{C}$  берилл начинает разлагаться с образованием стекла и фенакита. Большинство исследователей пошли по пути синтеза берилла из стекол и стехиометричных смесей в присутствии различных минерализаторов  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (3),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (4),  $\text{HCl}$  (5) и поэтому данные по поведению берилла в различных гидротермальных растворах малочисленны (6,7). До конца не ясен процесс взаимодействия берилла с растворами щелочей, фторидными, хлоридными и боратными растворами. Практически не изучено поведение берилла в растворах сульфатов, нитратов, фосфатов. Таким образом, для более целенаправленных работ по выращиванию берилла представлялось необходимым последовательно изучить характер его взаимодействия с гидротермальными растворами различного состава.

## М Е Т О Д И К А Э К С П Е Р И М Е Н Т О В

Исследования проводились по обычной автоклавной методике, которая была создана с появлением надежных конструкций гидротермальных реакторов и в настоящее время широко применяется при гидротермальном синтезе (8-10).

В наших исследованиях использовались автоклавы с самоуплотняющимся конусным затвором конструкции Института кристаллографии АН СССР, изготовленные из нержавеющей стали IX18NiOT. Наружный диаметр автоклава 80-90 мм, внутренний - 29 мм. В зависимо-

сти от длины их внутренний объем составлял 50 или 165 см<sup>3</sup>. Основные технические данные таких автоклавов приведены в работах А.П.Ряпосова и Л.И.Кучера (II), Б.И.Литвина и Д.Л.Тулеса (IO). Большинство опытов проводилось непосредственно в автоклавах, а часть из них в плавающих вкладышах из меди, серебра и платины объемом 55 см<sup>3</sup>.

При изучении взаимодействия берилла с гидротермальными растворами в изотермических условиях оказалось удобным использовать золотые и платиновые пробирки диаметром 6-8 мм и высотой 100-80 мм. В качестве нагревателей применялись шахтные печи на **четыре** автоклава с двумя независимыми обмотками, конструкция которых была выработана практикой лаборатории.

Регулировка температуры производилась с помощью стандартных высокоточных регуляторов температуры ВРТ-3, обеспечивающих точность регулировки  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Температура внешних стенок автоклавов регистрировалась хромель-альмелевыми термопарами с помощью электронно-автоматического потенциометра КСП-4. Общая точность поддержания температуры составляла  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . Вывод в заданный режим осуществлялся в течение 4-5 часов, продолжительность экспериментов составляла семь-десять суток.

Для оценки давления в экспериментах с растворами хлоридов натрия, лития, калия, кальция, аммония, а также карбонатами кальция, магния и едким натром использовались Р-Т-Р-С графики Л.И. Самойлович (I2), Н.Ю.Икорниковой и В.М.Егорова (I3), Г.Г.Лемлейна и П.В.Клевцова (I4). Для сульфатных растворов использовались данные М.Н.Равича (I5), а в растворах с углекислотой данные Н.И.Хитарова и С.Д.Малинина (I6), С.Д.Малинина и А.Б.Канукова (I7). Много экспериментов было проведено в щелочно-фторидных растворах, для которых данных по Р-Т-Р зависимости практически не имеется. Поэтому реально существующее давление может отличаться от расчетного в зависимости от температуры и коэффициента заполнения на 50-150 атмосфер.

Исходными материалами для опытов служили природный берилл, а также стандартные химические реактивы марок "ч", "чда" и "хч". В качестве шихты использовался светло-зеленый берилл, раздробленный до фракции 3-5 мм, а для затравок и опытов в пробирках применялся олирково-зеленый, распиленный на прямоугольные плас-

Таблица I

## Химический состав бериллов

Компоненты	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	64,98	64,64	64,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,89	20,10	18,38
BeO	12,92	12,24	13,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	1,02	0,23
FeO	-	0,07	-
MgO	0,07	0,04	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,06
CaO	0,70	0,54	0,40
K <sub>2</sub> O	-	0,06	-
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,20	1,16
Li <sub>2</sub> O	-	0,03	0,30
H <sub>2</sub> O	0,16	0,03	0,90
П.п.п.	0,72	0,82	-
F	0,02	0,03	-
Сумма	99,77	99,85	100,25
	аналитики: О.Григорович, Л.Чижикова	аналитик М.Е.Казакора	

Примечание: 1 и 2 - олигово-зеленый берилл, 3 - светло-зеленый берилл

тины. В таблице I пригедены составы используемых бериллов.

Обработка полученных результатов сводилась к фазовому анализу новообразованных продуктов, определению их относительного количества. Диагностика велась рентгенографическим и оптическим методами. Все продукты изучались методом Дебая-Шерера в камере РКД диаметром 57,3 мм в кобальтовом фильтрованном излучении на аппарате УРС-60. Расчитанные порошковые диаграммы идентифицировались с эталонами приведенными в справочниках (20,21). Оптические исследования проводились иммерсионным методом. Определение показателей преломления осуществлялось под микроскопом МИН-8 в белом свете по способу Бекке (22). Количественная оценка велась визуально под микроскопами МЕС-2 и МИН-8 с сетчатым окуляром. С этой целью продукты опыта разделялись промывкой на две фракции: круп-

ную с хорошо раскристаллизованными продуктами и тонкокристаллическую. Крупнокристаллическая фракция изучалась под бинокляром, а тонкокристаллическая в иммерсионных препаратах под микроскопом. Точность принятой количественной оценки содержания синтезированных фаз этим методом обычно составляет 5-10% (10). В ряде случаев только устанавливалось относительное количество синтезированных продуктов. В приведенных ниже таблицах в графе "Состав вновь образованных фаз" фазы расположены в порядке уменьшения их содержания.

В таблицах приняты следующие сокращения названий синтезированных фаз:

Ад - адуляр	Клс - кальсилит	Ст - стекло
Алб - альбит	Кор - корунд	Сп - сподумен
Ан - анортит	Кр - криолит	Та - тальк
Бе - берилл	Либ - либерит	Топ - топаз
Бр - бромеллит	Ндв - натродэвин	Хр - хризоберилл
Брл - берлинит	Не - нефелин	Хи - хиолит
Брн - бериллонит	Ноз - нозеан	Фа - фаялит
Брт - бертрандит	Пе - петалит	Ф <sub>Fe</sub> - фторсиликат железа
		Фе - фенакит
Гсд - гидросодалит	Прф - пиррофиллит	Чк - чкаловит
Грц - герценит	Прг - паргонит	Эвд - эвдидимит
Кв - кварц	Сл - слюда	Эвк - эвкриптит

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### I. Изучение взаимодействия берилла с гидротермальными растворами в условиях температурного перепада

Первоначально было проведено изучение поведения берилла с растворами различного состава для выяснения общих закономерностей образования ассоциации в зависимости от характера анионной и катионной частей растворителя. Большинство опытов проводилось в автоклавах из стали IX18Ni10T объемом 160-170 см<sup>3</sup>, на дно которых загружалось по 35 г берилла и изучаемые растворители, а в верхней части подвешивались заправки. Половина свободного объема автоклава заливалась водой или раствором кислоты. Низ авто-

Таблица 2

Условия проведения и результаты экспериментов  
по взаимодействию берилла со щелочными растворами

№ пп	Исходные вещества и их количество в г-молях	рН после опыта	Изменение веса затравки в %	Состав вновь образовавшихся фаз
1	0,07Be+0,01LiOH+4,05 H <sub>2</sub> O	6,2	- 15	Пе+Фе+Хр
2	0,07Be+0,15LiOH+4,00 H <sub>2</sub> O	9,2	-100	Эвк+Сп+Либ+Фе
3	0,07Be+0,01NaOH+4,22 H <sub>2</sub> O	6,2	- 10	Алб+Бр+Фе+Хр
4	0,07Be+0,07NaOH+4,13 H <sub>2</sub> O	7,3	- 60	Не+Алб+Бр+Хр+Фе
5	0,07Be+0,15NaOH+4,00 H <sub>2</sub> O	9,3	-100	Не+Чк+Эвд+Бр
6	0,07Be+0,01 KOH+4,03 H <sub>2</sub> O	6,2	- 15	Ад+Бр
7	0,07Be+0,01 KOH+4,03 H <sub>2</sub> O	6,7	- 30	Ад+Бр+Фе
8	0,07Be+0,01 KOH+4,03 H <sub>2</sub> O	8,6	-100	Клс+Фе

клава нагревался до 600°C. При этом перепад по внешней стенке автоклава поддерживался в пределах 40–60°C. Продолжительность экспериментов составляла 10 суток. Все случаи отклонений от этих параметров оговорены ниже в тексте или таблицах.

#### а) Поведение берилла в растворах щелочей

Изучалось взаимодействие берилла с гидротермальными растворами LiOH, NaOH и KOH. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Полученные данные показали, что в присутствии щелочей берилл во всех случаях растворяется инконгруэнтно, а характер образующихся фаз в значительной мере определяется концентрацией и щелочными свойствами катиона. В присутствии 0,01 моля гидрата окиси лития берилл замещается петалитом. Образование небольшого количества хризоберилла и фенакита свидетельствует о некоторой подвижности бериллия, алюминия и кремния в этих условиях. В растворах с такими же количествами гидроокиси натрия и калия, которые являются более сильными щелочами, берилл также замещается щелочными алюмосиликатами: альбитом, адуляром, но при этом

образуется труднорастворимое в этих условиях соединение  $\text{BeO}$  (бромеллит), которое свидетельствует о весьма незначительной подвижности бериллия в растворе. И если в растворе  $\text{NaOH}$  некоторая часть бериллия ещё образует фенакит и хризоберилл, то в растворах  $\text{KOH}$  их практически нет. Увеличение количества  $\text{KOH}$  до 0,1 г-моля приводит к замещению берилла кальсилитом, а высвобождающиеся в результате этой реакции бериллий и кремний образуют небольшое количество фенакита. В растворах  $\text{NaOH}$  и  $\text{LiOH}$  примерно той же концентрации берилл также замещается щелочными алюмосиликатами с радикалами меньшей кислотности: нефелином,  $\alpha$ -эвкрипитом,  $\beta$ -сподуменом, но в отличие от калиевых растворов вместо фенакита в них идет интенсивное образование бериллосиликатов: чкаловита, эвидимита и либерита. Полученные результаты согласуются с данными (6) о преимущественном выносе бериллия в раствор при разложении берилла в калиевых растворах, в которых он не образует щелочные бериллосиликаты, а также не может полностью связаться в составе хризоберилла или фенакита в условиях недостатка алюминия и кремния. Далеко идущий процесс разложения берилла в щелочных растворах не подтвердил данные (12) о возможности перекристаллизации в них берилла. Дополнительные эксперименты по взаимодействию равных мольных количеств берилла и гидроксида натрия в течение различного промежутка времени (таблица 3) показали, что интенсивное образование щелочных бериллосиликатов и нефелина в первые несколько суток приводит к понижению концентрации натрия в растворе, понижению pH и при последующем взаимодействии их с бериллом исчезают сначала щелочные бериллосиликаты, а затем и нефелин.

Появление единичных кристаллов берилла приурочено к моменту разложения нефелина, когда в растворе повышается активность алюминия. По-видимому, в это же время происходит образование незначительного количества хризоберилла. Таким образом подтвердилась возможность появления единичных кристаллов берилла в процессе взаимодействия исходного берилла с гидроксидом натрия. Однако рост берилла в этих условиях не связан с прямой перекристаллизацией шихты, а происходит в результате разложения нефелина в условиях наличия в растворе кремния и бериллия. В пользу этого свидетельствует факт отсутствия вновь образовавшегося берилла при взаимодействии шихты с раствором  $\text{NaOH}$  очень малой

Таблица 3

Условия проведения и результаты экспериментов по  
взаимодействию берилла с раствором NaOH

№ пп	Исходные вещества и их количество в г-молях	Время в час	Состав вновь образовавшихся фаз
1	0,07Be+0,07NaOH+4,19 H <sub>2</sub> O	48	He + Чк + Эвд + Бр
2	0,07Be+0,07NaOH+4,16 H <sub>2</sub> O	240	He + Алб + Бр + Хр + Фе
3	0,07Be+0,07NaOH+4,04 H <sub>2</sub> O	360	Алб + Хр + Фе + Бр + Бе
4	0,07Be+0,07NaOH+4,10 H <sub>2</sub> O	240	Алб + Фе + Бр + Хр

концентрации (опыт 4).

#### б) Взаимодействие берилла с карбонатными растворами

Эта серия опытов была выполнена для изучения влияния карбонат-иона на поведение берилла в присутствии катионов щелочных, щелочноземельных металлов, а также аммония. Результаты экспериментов приведены в таблице 4. Они показывают, что при взаимодействии с карбонатами щелочных металлов, тенденция разложения берилла с образованием щелочных алумосиликатов сохраняется. Одна-

Таблица 4

Условия проведения и результаты экспериментов по взаимодействию берилла с карбонатными растворами

Исходные вещества и их количество в г-молях	pH раствора	Изменение веса затравки в %	Состав вновь образовавшихся фаз
0,07 Be+0,03 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +4,24 H <sub>2</sub> O	5,4	-100	Пе + Фе + Хр
0,07 Be+0,04 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +4,18 H <sub>2</sub> O	8,1	-100	Алб+He+Фе+Эвд+Ндв
0,07 Be+0,03 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +4,81 H <sub>2</sub> O	6,1	-100	Ад + Фе + Бр
0,07 Be+0,08(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +4,44 H <sub>2</sub> O	8,5	0	Берилл устойчив
0,07 Be+0,12 CaCO <sub>3</sub> +4,32 H <sub>2</sub> O	5,1	0	Берилл устойчив
0,07 Be+0,11 MgCO <sub>3</sub> +3,90 H <sub>2</sub> O	4,9	-10	Та + Хр - Фе

Таблица 5

Условия проведения и результаты опытов по взаимодействию берилла с неорганическими кислотами ( $T=500^{\circ}\text{C}$ , коэф. заполнения  $F = 0,3$ )

№ пп	Исходные вещества и их количество в г-молях	pH после опыта	Изменение веса за равки в %	Состав вновь образовавшихся фаз
1	0,07Be+0,1 $\text{CO}_2$ +2,4 $\text{H}_2\text{O}$	5,8	0	Берилл устойчив
2	0,07Be+0,1 $\text{H}_3\text{BO}_3$ +4,0 $\text{H}_2\text{O}$	4,8	0	Берилл устойчив
3	0,07Be+0,05 $\text{H}_2\text{SO}_4$ +4,1 $\text{H}_2\text{O}$	1,2	2	Берилл устойчив
4	0,07Be+0,05 $\text{HCl}$ +4,1 $\text{H}_2\text{O}$	1,4	0	Берилл устойчив
5	0,07Be+0,05 $\text{HNO}_3$ +4,1 $\text{H}_2\text{O}$	0,5	0	Берилл устойчив
6	0,07Be+0,05 $\text{HF}$ +4,2 $\text{H}_2\text{O}$	3,1	-10	Топ + Брт + Фe
7	0,07Be+0,07 $\text{HF}$ +4,1 $\text{H}_2\text{O}$	2,8	-30	Топ + Брт + Фe
8	0,07Be+0,11 $\text{HF}$ +4,0 $\text{H}_2\text{O}$	2,8	-100	Фe + Брт + Кв + Хи
9	0,07Be+0,26 $\text{HF}$ +4,0 $\text{H}_2\text{O}$	1,4	-100	Фe + Брт + Кв + Хи
10	0,07Be+0,13 $\text{AlF}_3$ +4,2 $\text{H}_2\text{O}$	3,0	-100	Топ + Брт + Кв

ко уменьшение количества образующегося бромеллита свидетельствует о повышении растворимости бериллия в этих растворах по сравнению со щелочными. По-видимому, это связано с образованием в растворах комплексов типа  $\text{Me}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$ . В растворах  $\text{CaCO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  берилл оказался практически устойчив, а в присутствии  $\text{MgCO}_3$  медленно разлагался с образованием талька, хризоберилла и незначительного количества фенакита.

#### в) Взаимодействие берилла с неорганическими кислотами

С целью изучения влияния различных анионов на поведение берилла в гидротермальных растворах была проведена серия экспериментов с кислотами. Двухокись углерода загружалась в автоклав в твердом виде. Полученные данные, представленные в таблице 5 свидетельствуют об устойчивости берилла во всех изученных растворах кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и растворов фтористоводородной кислоты. В присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  наблюдается очень слабое растворение берилла практически

Таблица 6

Условия проведения и результаты опытов по взаимодействию берилла с различными солями натрия и калия

№ пп	Исходные вещества и их количество в г-молях	pH после опыта	Изменение веса затравки в %	Состав вновь образовавшихся фаз
1	0,07Be+0,03Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +4,1 H <sub>2</sub> O	4,5	- 40	Алб + Фе + Хр
2	0,07Be+0,04Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +4,2 H <sub>2</sub> O	4,6	- 60	Алб + Фе + Ноз
3	0,07Be+0,02Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +4,1 H <sub>2</sub> O	-	- 20	Алб + Брл + Брн
4	0,07Be+0,03NaNO <sub>3</sub> +4,2 H <sub>2</sub> O	2,8	- 30	Алб + Фе + Бр
5	0,07Be+0,03NaCl+4,3 H <sub>2</sub> O	5,0	- 30	Сл+Хлб+Фе+Фа
6	0,07Be+0,03NaF+4,2 H <sub>2</sub> O	4,5	-100	Алб + Хи + Фе
7	0,07Be+0,07KCl+4,2 H <sub>2</sub> O	3,0	- 40	Сл+Ад+Фа+Бр

без разложения, а в растворах содержащих 0,05 г-моля HF берилл частично разлагается с образованием мелкокристаллического топаза и кристаллов бертрандита, фенакита. С увеличением концентрации HF интенсивность разложения резко увеличивается. Вместо топаза появляются коричневые кристаллы фторсиликата железа, описание структуры которого дано В.В.Бакакиным и Л.П.Соловьевой (23). Образуются кристаллы кварца, бертрандита, а также хиолита (за счет натрия в исходном берилле). Образование крупных (до 1-5 мм) кристаллов кварца, бертрандита, фторсиликата железа свидетельствует о достаточно высокой подвижности кремния и берилля в этих растворах. Но факт замещения берилла мелкокристаллическим топазом и образование достаточно устойчивых в этих растворах алюмофторидных комплексов говорит о низкой активности алюминия. Добавление избытка алюминия в виде AlF<sub>3</sub> приводит к исчезновению фтор-силиката железа и интенсивному процессу образования мелкокристаллического топаза с небольшим количеством кварца и бертрандита.

г) Поведение берилла в растворах Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, NaF

В этой серии экспериментов выяснялось влияние различных анионов на характер взаимодействия берилла с содержащими катион щелочного металла растворами. Результаты экспериментов, пред -

ставленные в таблице 6, свидетельствуют о сохранении тенденции разложения берилла с образованием щелочных алюмосиликатов, но проявляется она уже значительно слабее. Так, в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  уже не образуются щелочные бериллосиликаты и нефелин, которые свидетельствуют о повышенной щелочности раствора. Отсутствие  $\text{BeO}$  в растворах изученных солей (кроме  $\text{NaNO}_3$ ) свидетельствует о хорошей растворимости бериллия в этих условиях. Следует отметить резкое увеличение интенсивности разложения берилла в растворах  $\text{NaF}$  по сравнению с другими растворами этой группы. Хорошая раскристаллизация продуктов опытов в присутствии фтор-, хлор-, нитрат-, сульфат- и тетраборат-ионов говорит о более высокой подвижности бериллия, алюминия и кремния в них в отличие от растворов  $\text{NaOH}$ . В присутствии фосфат-иона появляются труднорастворимые фосфаты бериллия и алюминия: бериллонит и берлинит, которые значительно ухудшают подвижность этих элементов. Следует отметить появление фаялита в хлоридных растворах, что является следствием интенсивного растворения стенок автоклава в присутствии хлора.

д) Взаимодействие берилла с различными алюмо-фторидно-карбонатными растворами

Предыдущие эксперименты подтвердили данные (6,7) об интенсивном разложении берилла в присутствии фтора и щелочных катионов. Опираясь на эти результаты были проведены серии экспериментов по взаимодействию берилла с алюмо-фторидно-карбонатными растворами, содержащими различные катионы: литий, калий, магний, кальций и аммоний. Результаты опытов представлены на рис. 1-5. Согласно полученным данным поведение берилла в этих растворах, а также состав и относительное количество вновь образующихся фаз определяется атомным отношением фтора к щелочному катиону ( $F/Kt$ ) в исходном растворе и зависит от щелочных свойств катионов. При низких значениях этого отношения в калиевых и литиевых растворах происходит разложение берилла с образованием щелочных алюмосиликатов, т.е., в общих чертах, направление процесса совпадает с описанным выше случаем щелочных растворов без фтора. Однако присутствие фтора препятствует интенсивному процессу замещения берилла адуляром и эвкрипитом из-за образования прочных

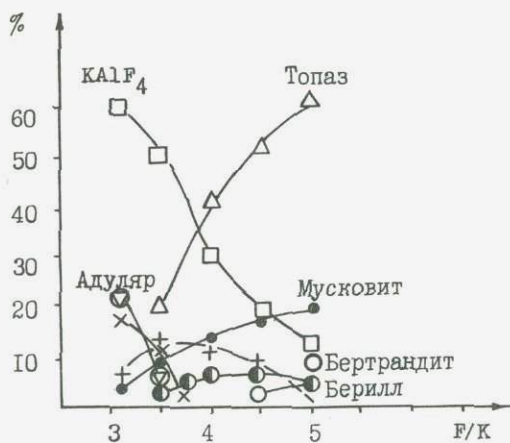


Рис. 1. Количественные отношения вновь образовавшихся фаз при взаимодействии 35 г Be + 11,2 г  $AlF_3$  + n  $K_2CO_3$

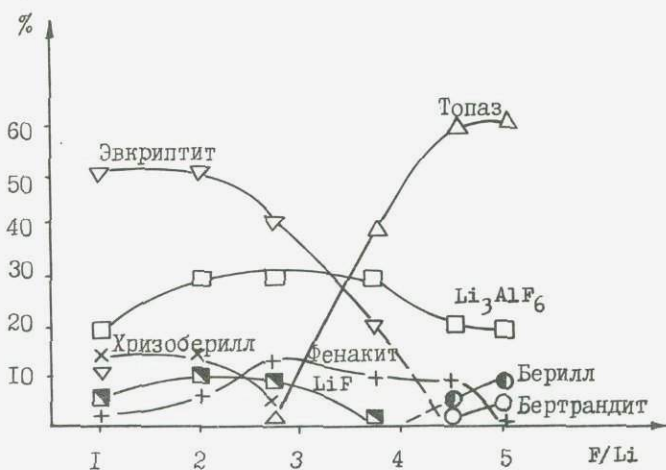


Рис. 2. Количественное отношение вновь образовавшихся фаз при взаимодействии 35 г Be + 11,2 г  $AlF_3$  + n  $Li_2CO_3$

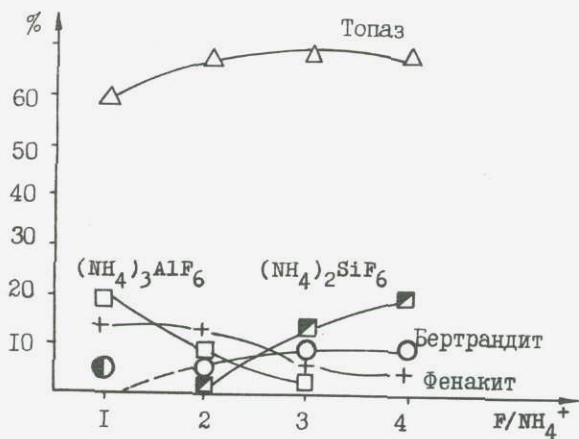


Рис. 3. Количественное отношение вновь образовавшихся фаз при взаимодействии 35г Be + n AlF<sub>3</sub> + 9,0г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>

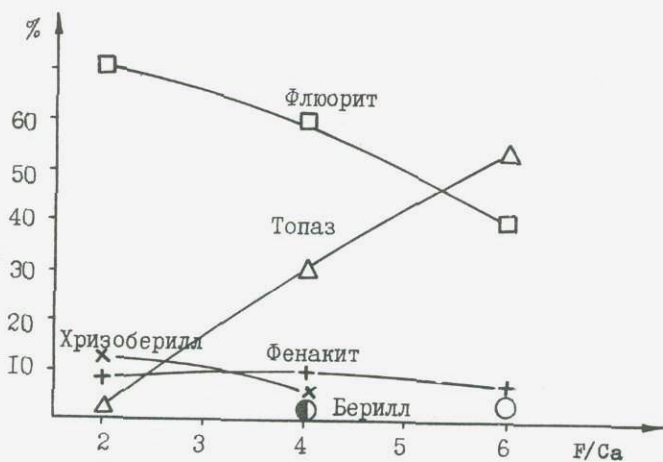


Рис. 4. Количественное отношение вновь образовавшихся фаз при взаимодействии 35 г Be + 11,2 г AlF<sub>3</sub> + n CaCO<sub>3</sub>

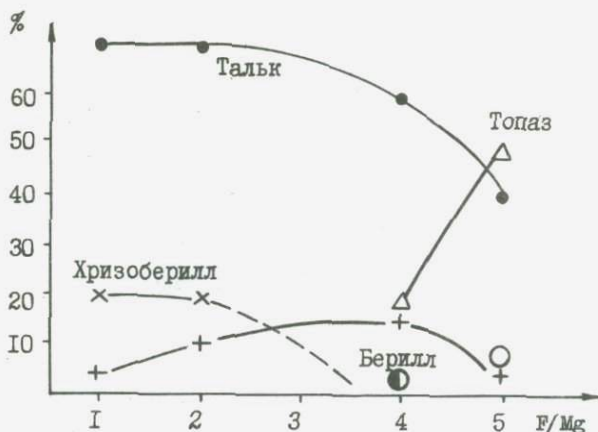


Рис. 5. Количественное отношение вновь образовавшихся фаз при взаимодействии 35 г Be + II, 2 г  $AlF_3$  + n  $MgCO_3$

Условные обозначения к рис. I - 5:

- |                                      |                             |                |
|--------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| □ - $KAlF_4$ , $CaF_2$ , $Li_3AlF_6$ | ■ - $LiF$ , $(NH_4)_2SiF_6$ | ⊙ - адуляр,    |
| + - фенакит                          | ▼ - сподумен                | ▽ - эвкрипит   |
| x - хризоберилл                      | △ - топаз                   | ● - берилл     |
| • - мусковит, тальк.                 |                             | ○ - берtrandит |

малодиссоциированных алюмо-фторидных комплексов типа  $KAlF_4$ ,  $Li_3AlF_6$ , снижающих активность щелочного катиона. При увеличении отношения фтор/катион щелочные алюмосиликаты исчезают и вместо них начинается образование топаза с берtrandитом - ассоциация характерной для уже рассмотренных выше алюмо-фторидных растворов. На границе смены полевошпатово-хризоберилловой ассоциации и ассоциации топаза с берtrandитом происходит перекристаллизация берилла на затравку. При этом в составе конечных продуктов присутствуют фенакит, топаз или полевоый шпат, которые свидетельствуют о первоначальном инконгруэнтном растворении берилла.

Поведение берилла в алюмо-фторидно-карбонатных растворах аммония, кальция и магния имеет свои особенности. А м м о - н и й не склонен к образованию собственных силикатов и в его алюмо-фторидно-карбонатных растворах большое распространение получают комплексы типа  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , фиксирующиеся в виде самостоятельных фаз. Образование топаза в этих растворах начинается уже при сравнительно низких отношениях  $\text{F}/\text{NH}_4$ , что говорит о повышенной активности фтора в присутствии аммония. Постепенное исчезновение комплексов  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и появление комплексов  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  при увеличении отношения фтор/аммоний свидетельствует о возрастании активности кремния по отношению к алюминию. С этим согласуется также последовательная смена состава бериллий-содержащих фаз от хризоберилла до берилла и бертрандита, полученная в других алюмофторидных растворах при увеличении отношения фтор/катион в исходной шихте. В к а л ь - ц и й содержащих алюмо-фторидно-карбонатных растворах образуется труднорастворимый в этих условиях флюорит, который связывает фтор и кальций в отношении 2/1. Поэтому с увеличением отношения фтор/кальций  $> 2/1$  происходит интенсивное образование топаза в условиях избытка фтора, а с понижением этого отношения процесс разложения берилла затухает (как в опыте с  $\text{CaCO}_3$  без фтора). В алюмо-фторидно-карбонатных растворах м а г н и я происходит довольно активное разложение берилла с образованием талька во всем изученном интервале отношений фтора к магнию. Однако общая для всех изученных растворов закономерность смены бериллиевых минералов сохраняется.

Наиболее благоприятными для перекристаллизации берилла на затравку являются литий-, натрий-, калий-, и аммоний, содержащие алюмо-фторидно-карбонатные растворы с отношением  $\text{F}/\text{Li}(\text{K})$  3-5 и  $\text{F}/\text{NH}_4 \leq 2$ . В них, по-видимому, образуются подвижные фторо-комплексные соединения алюминия, бериллия и кремния, которые обеспечивают совместный перенос всех компонентов берилла в зону роста.

Проведенные эксперименты по взаимодействию берилла с различными гидротермальными растворами в условиях температурного перепада показали, что

1. Берилл активно взаимодействует только с растворами, содержащими катионы щелочных металлов и фтор, в которых он раст-

воряется инконгруэнтно. При этом характер образующихся фаз в значительной мере определяется активностями щелочного катиона и фтора.

2. Перестроение берилла достигается в различных алюмофторидных растворах на границе смены ассоциации щелочных алюмосиликатов с хризобериллом на ассоциацию топаза с берtrandитом.

3. Наиболее благоприятными для перекристаллизации берилла являются алюмофторидные растворы, содержащие катионы щелочных металлов или аммония. Это связано с образованием достаточно подвижных щелочно-фторидных комплексов бериллия, алюминия и кремния.

4. Подтверждаются данные А.А.Беуса и Ю.П.Дикова (6), что конгруэнтная растворимость берилла в алюмо-фторидных растворах достигается в условиях наименьшей закомплексованности алюминия.

## П. Взаимодействие берилла с гидротермальными растворами в изотермических условиях

Предыдущие исследования по поведению берилла в различных гидротермальных растворах были проведены в стальных автоклавах с температурным перепадом, в условиях которого может происходить дифференциация вещества. Кроме этого, появление в растворе железа за счет растворения стенок автоклава приводит к усложнению картины взаимодействия берилла с растворителем. Для выяснения влияния этих факторов на общую картину взаимодействия берилла с раствором были проведены эксперименты в ампулах объёмом 2-4 мл.

### а) Взаимодействие берилла с гидротермальными растворами при 500 и 600<sup>0</sup>С

Изучалось взаимодействие берилла с растворами хлоридов, фторидов, нитратов и карбонатов. Опыты проводились в изотермических условиях при температуре 500 и 600<sup>0</sup>С и давлении около 1200 атмосфер.

В ампулу помещался блок берилла весом 0,3 г, навеска соли и вода. Коэффициент заполнения ампул составлял 0,36 при 600<sup>0</sup>С и 0,5 при 500<sup>0</sup>С. Исходные данные и результаты опытов приведены в таблице 7.

Полученные результаты показали, что в присутствии карбоната

Таблица 7

Условия проведения и результаты экспериментов по поведению берилла в гидротермальных растворах в изотермических условиях

№ пп	Растворитель	Концентрация, моль/л	Т°С	рН после опыта	Состав образовавшихся фаз
I	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,15	500	7,0	Чк + Ндв
2	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1,0	500	8,0	Чк + Ндв
3	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,2	600	6,4	Чк + Ндв
4	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1,0	600	7,7	Чк + Ндв
5	$\text{NaHCO}_3$	0,5	500	6,9	Чк + Ндв
6	$\text{NaHCO}_3$	3,0	500	8,3	Чк + Ндв
7	$\text{NaHCO}_3$	2,2	600	9,3	Чк + Ндв
8	$\text{NaNO}_3$	0,2	500	3,9	Алб + Бр
9	$\text{NaNO}_3$	1,5	500	3,2	Алб + Бр
IO	$\text{NaNO}_3$	2,5	600	1,7	Алб + Бр
II	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,3	500	0,65	Кор + Хр
I2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1,7	500	1,7	Кор + Хр
I3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2,3	600	1,8	Кор + Хр
I4	$\text{NaCl}$	0,4	500	4,4	Алб + Фе + Хр
I5	$\text{NaCl}$	1,7	600	2,8	Алб + Фе + Хр
I6	$\text{NaCl}$	0,3	600	2,6	Алб + Фе + Хр
I7	$\text{AlF}_3$	0,3	500	1,8	Топ + Брт
I8	$\text{AlF}_3$	0,5	600	2,3	Топ + Брт
I9	$\text{AlF}_3$	2,5	600	2,0	Топ + Брт
20	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	0,1	500	5,9	Алб + Фе + Хр + Хи
2I	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	0,1	500	3,7	Алб + Фе + Хр + Кр + Хи
22	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	0,4	600	5,8	Алб + Фе + Хр + Кр + Хи

и бикарбоната натрия берилл интенсивно замещается натродэвином, чкаловитом. Эти данные подтверждают предположение (II) об образовании чкаловита при взаимодействии берилла с 0,5 М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В присутствии нитрата и хлорида натрия доминирует процесс образования альбита, но поведение бериллия в этих растворах различно. В присутствии хлорида натрия бериллий образует фенакит и хризоберилл, а в растворе нитрата натрия бериллий малоподвижен

и выпадает в виде окиси-бромеллита. С раствором  $Al(NO_3)_3$  берилл взаимодействует очень слабо. Азотнокислый алюминий легко гидролизуется в условиях эксперимента с образованием корунда и азотной кислоты, понижающей pH раствора. При растворении берилла в условиях повышенной активности алюминия появляется незначительное количество хризоберилла. Иная картина наблюдается при взаимодействии берилла с фтористым алюминием. В присутствии фтора происходит интенсивное разложение берилла с образованием топаза и бертрандита. В то же время, когда алюминий и фтор находятся в растворе в виде криолита образование топаза не происходит, а отмечается появление альбита, фенакита и небольшого количества хризоберилла, как и в случае взаимодействия берилла с хлоридом натрия.

б) Взаимодействие берилла с криолитом при  
разной температуре

Для изучения влияния температуры на характер взаимодействия берилла с криолитом в изотермических условиях была проведена серия экспериментов в платиновых ампулах объемом  $3 \text{ см}^3$  и толщиной стенок  $0,25 \text{ мм}$  (таблица 8). Длительность опытов составляла 5 суток, коэффициент заполнения  $F = 0,5$ .

Результаты опытов показали, что при температуре  $450^\circ\text{C}$  берилл растворяется с образованием рыхлой слоистоподобной корки, в составе которой обнаружен бертрандит и хризоберилл. С повышением

Таблица 8  
Результаты экспериментов по взаимодействию берилла с  
 $0,1 \text{ M}$  раствором  $Na_3AlF_6$

№№ пп	$T^\circ\text{C}$	Состав образовавшихся продуктов	№№ пп	$T^\circ\text{C}$	Состав образовавшихся продуктов
1	450	Брт+Хр+Прг+Сл	4	600	Алб + Фе + Хр
2	500	Алб + Фе + Хр	5	650	Алб + Фе + Хр
3	550	Алб + Фе + Хр	6	700	Фе + Ст

температуры до 500°C состав конечных продуктов резко меняется. Вместо берtrandита и слюды начинается образование ассоциации фенакита с альбитом и с незначительным количеством хризоберилла. Эта ассоциация остаётся устойчивой в пределах температур 500 – 650°C, выше которой берилл начинает оплавляться. При 700°C в составе конечных продуктов было найдено осевшее на дне пробирки стекло, которое по данным полуколичественного анализа содержит значительное количество кремния, натрия, алюминия, а также бериллий и железо, в количестве менее одного процента.

Сравнение результатов опытов, проведенных в изотермических условиях, с аналогичными опытами в автоклавах из стали IX18N10T при температурном перепаде показывают, что существенных различий в интенсивности протекания процессов и составе вновь образовавшихся фаз не наблюдается. Исключением являются хлоридные растворы, которые весьма активно растворяют стенки автоклава с образованием труднорастворимых железосодержащих фаз: герценита, фаялита и др., что в значительной мере влияет на активность алюминия и кремния в растворе. Результаты, полученные при изучении взаимодействия берилла с криолитом при различных температурах, согласуются с данными (2) по системе  $BeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Однако присутствие натрия и фтора вносит свои особенности в состав образующихся ассоциаций. Так, при 450°C вместо пирофиллита совместно с берtrandитом и хризобериллом образуется парагонит, а при 500–650°C совместно с фенакитом и хризобериллом появляется альбит. Начало оплавления берилла при 700°C также, по-видимому, связано с наличием щелочного катиона в системе.

### III. Взаимодействие берилла с хлоридными растворами

Учитывая важную роль хлора в процессах природного минералообразования, а также последние данные Э.Фланиген (4) и Янкей (5) о синтезе берилла в высококонцентрированных хлоридных растворах, представлялось интересным более детально изучить взаимодействие берилла с различными хлоридами в гидротермальных условиях. Ранее проведенные опыты в хлоридных растворах показали, что хлор весьма интенсивно растворяет автоклавы из стали IX18N10T и медные уплотнительные кольца. Это значительно усложнило изучение высокотемпературных хлоридных систем на первом этапе работ и потребо-

Таблица 9

Условия проведения и результаты экспериментов по взаимодействию берилла с хлоридными растворами

№№ п/п	Растворитель, г/л	Т <sup>о</sup> С	Концентрация в моль/л	Коэф. заполнения	Продолжительность в сутках	рН после опыта	Состав конечных продуктов
I	HCl	600	0,3	0,5	10	0,6	Фе + Хр
2	HCl	600	1,6	0,5	8	0,75	Фе + Хр
3	KCl	500	0,4	0,5	10	4,15	Ад + Хр + Фе
4	KCl	600	0,3	0,36	10	4,0	Ад + Хр + Фе
5	KCl	600	1,6	0,36	10	2,6	Ад + Фе + Хр
6	CaCl <sub>2</sub>	500	0,4	0,5	10	3,2	Ан + Фе + Хр
7	CaCl <sub>2</sub>	500	1,6	0,5	10	3,4	Ан + Фе + (Хр)
8	CaCl <sub>2</sub>	600	0,25	0,36	10	2,5	Ан + Фе + (Хр)
9	CaCl <sub>2</sub>	600	1,6	0,36	10	2,1	Ан + Фе + Хр
10	AlCl <sub>3</sub>	500	0,3	0,5	10	0,6	Кор + Хр + (Фе)
II	AlCl <sub>3</sub>	600	1,7	0,5	10	0,75	Кор + Хр
12	AlCl <sub>3</sub>	600	2,6	0,36	10	0,75	Кор + Хр + Фе

вало применения **ЗОЛОТЫХ** или платиновых сосудов.

а) Взаимодействие берилла с растворами HCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub>

Опыты проводились в золотых и платиновых ампулах объемом 4 см<sup>3</sup> при изотермических условиях. Условия проведения и результаты экспериментов приведены в таблице 9.

Полученные результаты показали, что соляная кислота слабо растворяет берилл с образованием небольшого количества фенакита и хризоберилла. В присутствии хлорида алюминия процесс протекает аналогично, однако повышенное содержание алюминия приводит к преимущественному образованию хризоберилла. С введением хлоридов кальция и калия начинается довольно интенсивное замещение берилла анортитом и адуляром. При этом бериллий связывается в фенаките и хризоберилле.

Таблица 10

Поведение берилла в хлоридных растворах в присутствии избытка его компонентов

Исходный состав шихты и раствора в молях		№ пп	Т°С	Поведение затравки берилла	Состав вновь образовавшихся фаз
$0,1\text{Be}(\text{OH})_2 + 0,06\text{Al}(\text{OH})_3 + 0,23\text{SiO}_2$	1М р-р HCl	1	600	растет	Be+Xp+Fe+Fa+Грц
	1М р-р AlCl <sub>3</sub>	2	600	растет	Xp+Fe+Be+Fa+Грц
	2М р-р CaCl <sub>2</sub>	3	600	растет	Ан+Be+Xp+Fe+Fa+Грц
	5М р-р LiCl	4	400	без изм.	Сл+Брт+Xp+Прф
	3М р-р LiCl	5	600	растет	Пе+Be+Xp+Fe+Fa+Грц
	5М р-р NaCl	6	400	без изм.	Гсд+Xp+Брт
	3М р-р NaCl	7	600	растет	Алб+Be+Xp+Fe+Fa+Грц
	2М р-р KCl	8	600	растет	Xp+Fe+Fa+Грц
	2М р-р NH <sub>4</sub> Cl	9	600	растет	Be+Xp+Fe+Грц+Fa

б) Поведение берилла в хлоридных растворах в присутствии избытка его компонентов

Проведенные эксперименты показали, что берилл в хлоридных растворах проявляет заметную устойчивость по сравнению с аналогичными фторидными растворами. Хлор-ион сам по себе не образует труднорастворимых соединений алюминия, бериллия, кремния и может являться хорошим катализатором гидротермальных реакций. Известны также данные по успешному синтезу берилла в хлоридных растворах (4,5). Поэтому была поставлена серия экспериментов для уточнения поведения берилла в хлоридных растворах в присутствии избытка составляющих его компонентов.

Для этих целей бралась смесь гидроокислов Be, Al и кварца, стехиометричная составу берилла, которая помещалась на дно автоклава, а блок берилла подвешивался сверху. Опыты проводились в стальных автоклавах объемом 160 см<sup>3</sup> с температурным перепадом 40–60°С. Исходные данные и результаты экспериментов представлены в таблице 10.

Как видно из полученных данных, берилл оказался устойчив во всех изученных растворах. В растворах соляной кислоты и хлорида алюминия, блок берилла рос, а из исходной смеси гидроокислов Al,

Ве и кварца образовалась тоннокристаллическая масса хризоберилла и герценита с отдельными кристаллами фенакита и берилла размером до 0,5 мм. Кроме этого на дне и стенках автоклава образовались друзы кристаллов фаялита, свидетельствующих об интенсивном растворении стали. При взаимодействии исходных продуктов с растворами хлоридов кальция, лития, натрия и калия при 600°C, берилл также отлагается на затравке, однако в составе конечных продуктов образовалось большое количество щелочных алюмосиликатов: адуляра, альбита, петалита и анортита, а количество хризоберилла и спонтанных кристаллов берилла резко уменьшилось. Процесс образования щелочного алюмосиликата наиболее интенсивно протекает в растворе хлорида калия, что согласуется с рядом активности катионов  $K > Na > Li > Ca$ . При этом блок берилла испытывал интенсивное растворение в первоначальной стадии, о чем свидетельствует уменьшение исходного веса блока на 0,18 г. В растворах хлоридов лития и кальция процесс образования петалита и анортита проявлен значительно менее интенсивно. В составе конечных продуктов присутствует заметное количество фенакита, хризоберилла и даже спонтанный берилл как и в опытах с  $HCl$  и  $AlCl_3$ . В растворах  $NH_4Cl$  состав конечных продуктов тот же, что и в растворе соляной кислоты. Затравочный блок покрылся слоем новообразованного берилла, а на дне образовались кристаллы спонтанного берилла.

С понижением температуры до 400°C рост берилла на затравку в растворах хлоридов лития и натрия прекращается. В шихте берилл также не синтезируется. Конечные продукты представлены рыхлой массой пирофиллита, слюда, бертрандита и хризоберилла.

Таким образом, берилл, будучи не устойчивым в хлоридных растворах, может легко синтезироваться в них после насыщения и понижения активности щелочных катионов за счет образования щелочных алюмосиликатов. Применение в качестве растворителя соляной кислоты и хлорида аммония позволяет избежать стадию образования щелочных алюмосиликатов.

#### в) Поведение берилла в хлоридных растворах с $CO_2$

По данным исследований газово-жидких включений в кристаллах бериллов (26) наряду с хлоридами щелочных металлов, углекисло-

Таблица II

Условия проведения и результаты опытов по взаимодействию берилла с хлоридно-углекислыми растворами

№№ пп	Исходные вещества и их количество в г/молях	pH после опыта	Состав вновь образовавшихся фаз
I	$4,0 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ Be}(\text{OH})_2 + 0,07 \text{ Al}(\text{OH})_3 + 1,6 \text{ CO}_2 + 2,4 \text{ H}_2\text{O} + 0,0007 \text{ Be} + 0,1 \text{ NaCl}$	4,5	Хр + Алб + Фе
2	$4,0 \text{ SiO}_2 + 0,1 \text{ Be}(\text{OH})_2 + 0,07 \text{ Al}(\text{OH})_3 + 1,5 \text{ CO}_2 + 2,6 \text{ H}_2\text{O} + 0,0007 \text{ Be} + 0,06 \text{ KCl}$	4,3	Хр + Ад + Фе

та постоянно участвует в процессах его кристаллизации. Для выяснения устойчивости берилла и возможности его кристаллизации в растворах хлоридов калия и натрия в присутствии  $\text{CO}_2$  была проведена серия экспериментов при  $500^\circ\text{C}$  и коэффициенте заполнения  $F=0,3$  (таблица II).

Полученные данные показали, что добавление значительного количества  $\text{CO}_2$  не приводит к заметному изменению поведения берилла в хлоридных растворах калия и натрия. Опять-таки ведущим является процесс образования полевого шпата в ассоциации с хризобериллом и фенакитом. Затравочный блок берилла оказался устойчив, но рос очень слабо. Эти результаты свидетельствуют о том, что углекислота при исследовавшихся физико-химических параметрах не обладает высокой минерализующей способностью, но, по-видимому, и не препятствует росту берилла.

Приведенные эксперименты по взаимодействию берилла с различными хлоридными растворами показали, что:

1. Берилл в хлоридных растворах, не содержащих щелочные катионы, проявляет значительную устойчивость и может легко синтезироваться из составляющих его компонентов.

2. В щелочно-хлоридных растворах берилл довольно интенсивно разлагается с образованием полевых шпатов. Однако в присутствии избытка составляющих его компонентов может кристаллизоваться на затравке после образования щелочных алюмосиликатов.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные по взаимодействию берилла со щелочно-фторидными растворами показали, что берилл образуется при умеренной активности щелочей и фтора. С повышением активности фтора берилл начинает разлагаться с образованием топаза и бертрандита, а при повышении активности щелочей устойчивой становится ассоциация щелочных алюмосиликатов с хризобериллом. Данные (I, II) о широкой области устойчивости хризоберилла и фенакита подтвердились, однако меньшая распространенность этих минералов по сравнению с бериллом в природных месторождениях вполне закономерна. Согласно экспериментальным данным при повышении активности щелочных катионов или фтора концентрация бериллия повышается и поэтому в открытой системе он будет мигрировать в виде бериллатных или фтор-бериллатных комплексов. В процессе взаимодействия с наиболее широко распространенными алюмосиликатными породами бериллиевые комплексы будут распадаться с образованием щелочных алюмосиликатов или топаза и в условиях снижения активности фтора и щелочей будет кристаллизоваться бериллсамый распространенный бериллиевый минерал гранитных пегматитов и грейзенов. Образование хризоберилла, фенакита и бертрандита возможно только в случаях высокой концентрации бериллия, либо дефицита кремния или алюминия в момент распада подвижных бериллиевых соединений. Эти условия реализуются при взаимодействии берилла с карбонатными породами и геологические данные (24, 25) свидетельствуют о широкой распространенности фенакита, бертрандита и хризоберилла среди флюоритовых метасоматитов в известняках и в скарновых месторождениях бериллия. Более обычны образования небольших количеств хризоберилла, фенакита и бертрандита при позднегидротермальном изменении берилла (26, 27). Эти процессы могут протекать при низких температурах, когда берилл метастабилен по отношению к бертрандиту и хризобериллу. Кроме того, экспериментальные данные по синтезу берилла и его взаимодействию с хлоридными растворами показывают, что если синтез берилла легко осуществляется в концентрированных растворах  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , то его перекристаллизации в этих растворах из-за инконгруэнтного растворения достичь не удастся. Это в полной мере объясняет образо-

вание по бериллу вторичных минералов и редкость случаев перекристаллизации берилла в природе. искусственно перекристаллизовать берилл удалось только в щелочно-фторидных растворах за счет образования в них подвижных и достаточно прочных щелочно-фторидных комплексов - бериллия, алюминия и кремния. По-видимому, подобные соединения играют важную роль и в природных гидротермах, где они являются не только носителями бериллия, алюминия, кремния, но и своего рода буферами, регулирующими активность щелочей и фтора. Действительно, в присутствии щелочных катионов значительное повышение активности фтора возможно только при полной закомплексованности щелочей и наоборот. Этим можно частично объяснить отмеченную на ряде месторождений (24,28) пространственную разобщенность берилла и топаза, берилла и полевого шпата.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Van. G.Praag. - "Geol.Mag"., 84, 2, 98-100 (1947); 2. B.Gan-guli., P.Saha. - "Trans.of Indian.Ceram.Soc"., 26, 4, 102-110, (1967); 3. Е.Н.Емелянова, С.В.Грум-Гржимайло, О.Н.Бокша, А.М.Варина. - "Кристаллография", 10, 1, с.59-62 (1965); 4. Flanigen Е.М. Hydrothermal process for growing crystals, having the structure of berul in an alkaline halide medium Пат. США № 3 № 3,567.643 заявл. 2.5.3. 1968, опубл.2.3.1973; 5. Vancey P.J. Hydrothermal process for crystals having the structure beryll in highly acid chloride medium Пат. США № 3.723.337 заявл. 3.8.70, опубл. 27.3.1971; 6. А.А.Беус, Ю.П.Диков. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. М., "Недра", 1967, 160 с.; 7. Ф.В.Сыромиятников, А.П.Макарова, И.И.Куприянова. - "Зап.Всес Минерал.о-ва", вып. 2, с. 222-225 (1971); 8. Р.Лодиз, Р.Паркер. Рост монокристаллов. М., "Мир", 1974, 540 с.; 9. К.Т.Вильке. Методы выращивания кристаллов. Л., "Недра", 1968, 123 с.; 10. Б.Н.Литвин, Д.А.Тулес. - В кн.: Гидротермальных синтез кристаллов. М., "Наука", 1968, с. 175-192; 11. А.П.Ряпосов, Л.И.Кучер. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. т.6, Новосибирск, "Наука", 1971, с. 296-307; 12. Л.А.Самойлович. Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов.

М., "ВНИИСИМС", 1969, 47 с.; 13. Н.Ю.Икорникова, В.М.Егоров. - В кн.: Гидротермальный синтез кристаллов. М., "Наука" 1968, с. 58-76; 14. Г.Г.Леммлейн, В.П.Клевцов. - "Геохимия", 2, с.133-142 (1961); 15. М.Н.Равич. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., "Наука", 1974, 151 с.; 16. Н.И. Хитаров, С.Д.Малинин. - "Геохимия", 3, с.18-27 (1956); 17. С.Д. Малинин, А.Б.Кануков. - "Геохимия", 9, с. 1067-1078 (1971); 18. К.А.Власов, Е.И.Кутукова. Изумрудные копи. М., Изд-во АН СССР, 1960, 252 с.; 19. Е.К.Лазаренко, В.И.Щавлишин, В.Т.Латыш, Ю.Г.Сорокин. Минералогия и генезис камерных пегматитов Воьлини. Львов, "Вища школа", 1973, 359 с.; 20. В.И.Михеев. Рентгенографический определитель минералов. М., Геостролтехиздат, 1957, 868 с.; 21. X-ray powder data fill. - "Amer.Soc. Test. Mater.", (1969); 22. М.С.Сахарова, Ю.А.Черкасов. Иммерсионный метод минералогических исследований. М., Изд.-во Моск.ун-та, 1970, 89 с.; 23. В.В.Бакакин, Л.П.Соловьева. - "Кристаллография", 14, 6, с. 1063-1064 (1969); 24. А.А.Беус. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960 330 с.; 25. И.Н.Говоров. - В кн.: Международный геол. конгресс. XXI сессия. Докл. сов.геологов. Проблема 14, Киев, изд-во АН УССР, 1960, с.80-95; 26. В.Г.Фекличев. Верилл. М., "Наука", 1964, 125 с.; 27. К.М.Калужная, В.А.Калужный. - "Минерал.об.Львовск.геол. о-ва". 17, с.135-147 (1963); 29. Н.Р. Bugster. - "J.Chem.Phys.", 26, 1760, (1957).

И.А.Белицкий, И.И.Федоров,  
Г.П.Валуева, О.Н.Никulichева

## ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГО-ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

### ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия природные цеолиты из минералогических редкостей превратились в полезное ископаемое с широким диапазоном применения в промышленности и сельском хозяйстве — молекулярные сита, адсорбенты, ионообменники. Благодаря большому разнообразию структур, составов и условий образования они успешно используются и в минералого-генетических исследованиях. Дальнейшее расширение сфер их применения, а также поиск практически интересных структур для синтеза требуют всестороннего изучения физико-химических свойств всех известных структурных типов природных цеолитов и близких к ним фельдшпатоидов.

В 1971—75 г. работа по теме заключалась в изучении практически интересных минералого-физико-химических свойств природных цеолитов и фельдшпатоидов и их модифицированных форм с целью выяснения различий этих свойств для различных типов (AI, Si) — O каркасов.

Часть работ проводилась совместно с Институтом физики СО АН СССР (диффузионная подвижность  $H_2O$ , структура каркаса и фазовые переходы), Дальневосточным и Московским университетами (адсорбция, кинетика дегидратации и структурных превращений при высоких температурах), Московским химико-технологическим институтом (технология промышленного применения цеолитов), Институтом химии силикатов АН СССР (исследование синтетических аналогов природных цеолитов), Геологическим институтом АН СССР и Сахалинским геологическим управлением (отработка метода полевого количественного определения цеолитов в породе), институтами неорганической химии (диффузионная подвижность  $H_2O$  и деформация каркаса в цеолитах при высоких давлениях) и катализа СО АН (каталитическая активность природных цеолитов) и СНИИГИМС (пиролитическая масс-спектрометрия аммонийных форм цеолитов).

Результаты приведенных по теме исследований изложены в 40 опубликованных и 3 подготовленных к печати работах, сообщены на 2 Международных и 3 Всесоюзных конференциях.

## М Е Т О Д И К А

Природные цеолиты и фельдшпатоиды выделялись из пород ручной отборкой под микроскопом или с помощью специально разработанных для этого схем обогащения. Диагностика и мономинеральность их проверялись методами микроскопии, рентгенографии, спектроскопии и термографии. Химический состав природных и модифицированных образцов определялся классическим химическим анализом, пламенной фотометрией и квантометрией.

Для изучения природы взаимодействий в системах:  $(Al, Si)-O$  каркас, обменные катионы ( $Me^+$ ,  $Me^{++}$ ) и "гостевые" молекулы ( $H_2O$ , окклюдированные соли) использовался комплекс физико-химических методов, включающий оптическую микроскопию, рентгенографию (ДРОН-1,5), термографию (дериватограф ОД-103, термогравиметр Beckman LM-600), высокотемпературную дилатометрию (приставка к ОД-103), калориметрию (микрокалориметр Кальве  $200^\circ C$ ), оптическую спектроскопию (ИК-спектрометры UR-20, Перкин-Эльмер 325 и 180), радиоспектроскопию (спектрометр ЯМР: INM-3H-60 и PH-2301), сорбцию и ионный обмен.

При выполнении темы разработаны и изготовлены: немагнитная бомба ЯМР для давлений до 10 кбар, экзоклав для давлений до 10 кбар, установка для изучения сорбции  $H_2O$  цеолитами изопиестическим методом, два типа электронных интеграторов к микрокалориметрам Кальве, ячейки к микрокалориметру для измерения теплот растворения твердых образцов. Разработаны и освоены методика измерения  $\Delta H_{диф}$  сорбции  $H_2O$  цеолитами методом погружения и метод приготовления однородных образцов для высокотемпературной дилатометрии из порошков высокой твердости без связующего.

Замещение обменных катионов в алмосиликатах производилось ионным обменом, главным образом, в расплавах нитратов, роданидов, реже хлоридов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$ . После замещения молекулы соли, адсорбированные на поверхности и окклюдированные в полостях  $(Al, Si)-O$  каркасов, отмывались горячей дистиллированной водой на водяной бане или фильтрационной колонке. При необходимости образцы автоклавировались с  $H_2O$  ( $140-240^\circ C$ ,  $\sim 600$  бар). Чистота отмывания, отсутствие при этом декатионирования-деалюминирования контролировались по химическим анализам, рентгенограммам, дериватограммам и ИК-спектрам.

При изучении ионообменных равновесий ампулы закачивались, а удаление солей производилось за 10–20 мин. Состав катионов в цеолите, соответствующий ионообменному равновесию, оставался при этом неизменным. При обработке экспериментальных данных, требующих трудоёмких расчетов (кинетические параметры дегидратации, диагонализация тензоров ГЭП по данным ЯМР и др.) использовались стандартные и специально составленные программы для ЭВМ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовались цеолиты и фельдшпатоиды, представляющие около 200 отечественных и зарубежных месторождений. В том числе анальцит, лейцит, поллунит, вайрацит, бикитаит, натролит, сколецит, мезолит, томсонит, гоннардит, эдингтонит, хабазит, гмелинит, эрионит, оффретит, левинит, филиппсит, гармотом, жисмондин, гарронит, морденит, дачиардит, феррьерит, содалит, фожазит, паулингит, гейландит, клиноптилолит, стильбит, стеллерит, эпистильбит, брюстерит, вгаваралит и ломонит.

### Дегидратация и регидратация цеолитов

Для большинства природных цеолитов термографически изучена дегидратация, образование метагидратов и метафаз, термическая устойчивость (Al, Si)-O каркасов, их аморфизация, кристаллизация и перекристаллизация новых фаз. Выделены три группы цеолитов с различными механизмами дегидратации, что связано со структурой ("гибкостью-жесткостью") каркаса.

На примере комплексной термограммы натролита (рис. I, кривые ТД и ДТД) показан сложный характер объёмных изменений в процессе дегидратации и фазовых превращений: натролит  $\xrightarrow{-H_2O}$   $\alpha$ -метанатролит  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -метанатролит. На кривой ДТД (производная от dilatометрической) максимум 440°C соответствует  $\alpha$ -метанатролиту, а 530°C  $\beta$ -метанатролиту. При снижении температуры  $\beta$ -метанатролит превращается в  $\alpha$ -метанатролит. Последний переходит в натролит при регидратации.

Способность к регидратации у цеолитов сильно варьирует. Одни цеолиты регидратируются после дегидратации при температурах, значительно превышающих температуру полного обезвоживания (мор-

денит, фожазит), в то время как другие не регидратируются уже при частичном обезвоживании (гейландит, стильбит, сколецит). Эти отличия обусловлены, главным образом, особенностями строения каркасов (их "жесткостью-гибкостью") и ролью в них молекул воды при распределении зарядов обменных катионов компенсирующих заряд анионного каркаса.

Найдены оптимальные условия обезвоживания, соответствующие максимальному сорбционному объёму по пару  $H_2O$  (при  $P/P_S = 0,42$  и  $25^{\circ}C$ ), а также определена предельная термостойкость каркасов большинства цеолитов.

Изучение изотермической адсорбции-десорбции пара  $H_2O$  (при  $25^{\circ}C$ ) цеолитами проведено в широком диапазоне относительных давлений пара воды ( $P/P_S = 3 \cdot 10^{-4} - 0,8$ ). При давлении пара  $H_2O$  соответствующего  $P/P_S = 0,066$  все цеолиты имеют заполнение сорбционного объёма более 80%. Особенно характерно это для волокнистых цеолитов (при  $P/P_S = 0,066$  заполнение  $\sim 95\%$ ), где в связи с узостью каналов условия адсорбции приближаются к адсорбции монослоя.

Изотермы десорбции  $H_2O$  цеолитами, полученные в тех же условиях, показали наличие значительного гистерезиса адсорбции-десорбции  $H_2O$  в области малых, а иногда и средних относительных давлений пара  $H_2O$ . У волокнистых цеолитов петля гистерезиса начинается уже около  $P/P_S = 0,40$ .

Определены интегральные и дифференциальные теплоты сорбции  $H_2O$  натролитом, эрионитом и клиноптилолитом, а также  $\Delta H$  превращения натролит  $\rightarrow \alpha$ -метанатролит.

В натролите в области содержания  $H_2O$  от насыщения (10,1 вес.%) до 5,5 вес.% сохраняется одна кристаллическая фаза, идентичная исходному натролиту. Энтальпия сорбции жидкой  $H_2O$  в этой области не зависит от содержания  $H_2O$  в натролите и равна  $(62,0 \pm 2,9)$  кДж/моль  $H_2O$  ж.

При среднем содержании  $H_2O$  меньшем 5,5 вес.% в натролите содержится безводный  $\alpha$ -метанатролит. Количество его, как при однократной, так и после многократной дегидратации-регидратации находится в определенном соответствии с количеством удаленной  $H_2O$ . Структурная перестройка каркаса, сопровождающая переход  $\alpha$ -метанатролит  $\rightarrow$  натролит при регидратации  $\alpha$ -метанатролита вносит заметный вклад в теплоту погружения в  $H_2O$ . В этой обла-

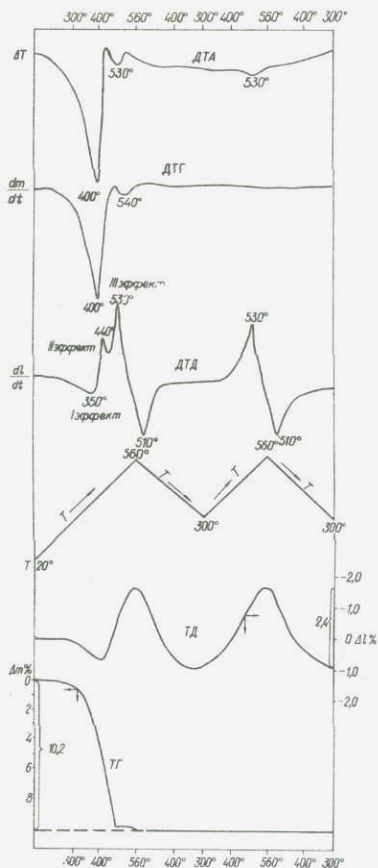


Рис. 1. Результаты комплексного термического анализа натролита. Кривые на рисунке: ТГ - термогравиметрическая, ТД - термодилатометрическая, Т - температура, ДТД - производная от ТД, ДТГ - производная от ТГ, ДТА - кривая дифференциального термического анализа.

сти среднего содержания  $H_2O$   $\Delta H$  диф. равна - 40 кдж/моль  $H_2O$  ж. Экспериментально определенная при комнатной температуре энтальпия перехода натролита содержащего 10,1 вес.%  $H_2O$  в безводный  $\alpha$ -метанатролит с выделением  $H_2O$  ж составляет  $(114,5 \pm 0,8)$  кдж/моль натролита, а рассчитанная для идеальной формулы натролита  $(106,2 \pm 11,5)$  кдж/моль натролита.

Зависимость теплоты погружения от содержания  $H_2O$  в эрионите показала, что в интервале от 17,75 вес.%  $H_2O$  до 9-6 вес.%  $H_2O$   $\Delta H$  диф. сорбции  $H_2O$  ж составляет около - 15 кдж/моль  $H_2O$ , а при

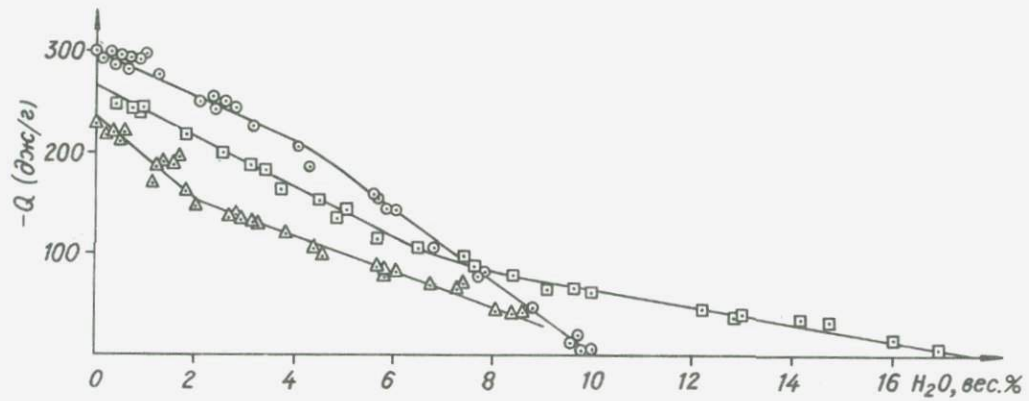


Рис. 2. Теплоты погружения цеолитов в воду -  $Q$  (дж/г) в зависимости от содержания в них  $H_2O$  (вес.%).

- - натролит,
- ◻ - эрионит,
- ▲ - клиноптилолит.

содержании меньше 6 вес.% она имеет прямолинейный характер и  $\Delta H$  равно - 44,9 кдж/моль  $H_2O$  ж. Наличие в эрионите двух типов воды подтверждается и рентгеноструктурными данными, также свидетельствующими о двух позициях локализации молекул  $H_2O$  в каркасе эрионита - более и менее предпочтительной. Молекулы  $H_2O$ , остающиеся при содержании воды менее 6 вес.%, занимают, по-видимому, более предпочтительные позиции.

Клиноптилолит имеет  $\Delta H$  диф. сорбции  $H_2O$  ж при минимальном содержании  $H_2O$ , до 2 вес.%, равное - 69 кдж/моль  $H_2O$  ж, а при содержании  $H_2O$  2-9 вес.% снижается до 32 кдж/моль  $H_2O$  ж.

Изучение теплот регидратации природных цеолитов получило прикладное развитие в изготовлении портативной цеолитной лаборатории (ЩЛ-I) для экспрессного количественного определения содержания цеолитов в горных породах в полевых условиях.

### Самодиффузия $H_2O$ в цеолитах

Подвижность молекул  $H_2O$  в различных типах (AI,SI)-O каркасов цеолитов исследовалась методом ядерного магнитного резонанса на природных поли- и монокристаллических образцах в интервале температур от - 130<sup>0</sup> до + 250<sup>0</sup>С.

Цеолиты с жестко связанной водой при комнатной температуре имеют широкие спектры ЯМР (около 20 э) с характерной дублетной структурой. Жесткая связь, "неподвижность", молекул  $H_2O$  (с точки зрения ЯМР) обусловлена тем, что движение их при комнатной температуре происходит с частотой не фиксируемой методом ЯМР ( $< 10^4$  гц). Спектры монокристаллических образцов представляют совокупность нескольких дублетов соответственно количеству неэквивалентных положений молекул воды в структуре цеолита. В эту группу входят натролит, сколецит, мезолит, томсонит, анальцим, вайрацит, поллудит, брюстерит. Все они, за исключением брюстерита, обладают одним типом воды - жестко связанной. В брюстерите же, наряду с жестко связанной, неподвижной водой, имеются подвижные молекулы  $H_2O$ .

Детально исследован механизм диффузии в монокристаллах основных представителей группы волокнистых цеолитов (натролит, сколецит, томсонит, эдингтонит). Изучение температурных зависимостей подвижности в них протонов и дейтеронов дало величины барьеров

Таблица I  
Характеристики диффузии молекул H<sub>2</sub>O (U<sub>0</sub>, D<sub>0</sub>)  
в волокнистых цеолитах

Цеолиты	Диффузия // "с" или кольцевая диффузия			Диффузия ⊥ "с"			Размер <sup>н</sup> приведенной ячейки (Å)
	t перех. (°C)	U <sub>0</sub> ккал/моль	D <sub>0</sub> (см <sup>2</sup> /сек)	t перех. (°C)	U <sub>0</sub> ккал/моль	D <sub>0</sub> (см <sup>2</sup> /сек)	
Навролит	+ 90	13,5	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	+140	15,5	2,9 · 10 <sup>-4</sup>	13, 1x13, 1x6, 6
Сколецит	-	-	-	+120	14,6	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	
Томсонит <sup>ж</sup>	+120	14,6	1,7 · 10 <sup>-4</sup>	+160	16,1	2,3 · 10 <sup>-4</sup>	13, 0x13, 0x6, 6
Эдингтонит <sup>жж</sup>	-50	8,3	6,8 · 10 <sup>-5</sup>	+ 50	11,9	1,1 · 10 <sup>-4</sup>	13, 7x13, 7x6, 6

<sup>ж</sup> Данные только для каналов, содержащих ионы кальция.

<sup>жж</sup> Относится к цеолитам с анизотропно подвижной водой.

(U<sub>0</sub>) и константы диффузии (D<sub>0</sub>) молекул воды в двух кристаллографических направлениях (таблица I).

Цеолиты с анизотропно подвижной водой имеют ширину спектров ЯМР, при наличии тонкой структуры, в 5-10 раз меньшую, чем у предыдущей группы. По характеру зависимости дублетных расщеплений спектров ЯМР от ориентации монокристалла в магнитном поле в данной группе выделяются три вида цеолитов. К первому виду относятся эдингтонит, гейландит, левинит, гмелинит, гармотом, феллиппсит, ломонтит и жисмондин. Второй вид представлен стильбитом и стеллеритом. К третьему виду относится один цеолит - эпистильбит.

Цеолиты с изотропно подвижной водой имеют очень узкие (~ 0,1 э) спектры ЯМР, свидетельствующие о высокой изотропной подвижности в них молекул H<sub>2</sub>O, характерной для жидкостей. В отличие от предыдущей группы эти цеолиты имеют кубическую симметрию (Al, Si)-O каркаса и большой объем полостей. В группу входят природный фожазит и синтетические цеолиты типов А, X, Y.

По спектрам ЯМР протонов и Al<sup>27</sup> в монокристалле эдингтони-

Таблица 2

Величины констант квадрупольной связи ( $\frac{eQq}{h}$ ) и коэффициентов асимметрии ( $\eta$ ) для  $Al^{27}$  в эдингтоните при различных давлениях (P) и температурах

	P = атмосферное				P= 9 кбар, + 20°C
	+ 20°C		- 130°C		
	$Al_{(I,2)}$	$Al_{(3,4)}$	$Al_{(I,2)}$	$Al_{(3,4)}$	$Al_{(I-4)}$
$\frac{eQq}{h}$ , кгц	2337,5±10	2334,5±10	2840±100	1960±100	2870±100
$\eta$	0,227±0,01	0,238±0,01	0,30±0,05	0,45±0,05	0,30±0,05

та было изучено влияние высокого давления (до 10 000 атм) на  $(Al, Si)-O$  связи в каркасе, анизотропию их деформации и подвижность  $H_2O$  в широком интервале температур. Были определены изменения констант квадрупольной связи (ККС) и коэффициентов асимметрии ( $\eta$ ) тензора градиента электрического поля (ГЭП), а также изменение ориентации главных осей тензора ГЭП на  $Al^{27}$  в зависимости от давления и температуры.

Полученные результаты показали, что особенностью ГЭП на ядрах  $Al^{27}$  является сильная температурная зависимость ККС (таблица 2). Эта зависимость обусловлена вкладом полей электрических дипольных моментов молекул воды в ГЭП, изменяющихся с изменением подвижности  $H_2O$ . Сильная зависимость ККС  $Al^{27}$  наблюдается также от давления (таблица 2).

Анализ спектров ЯМР эдингтонита, полученных при давлении 9 кбар обнаружил поворот главной оси тензора ГЭП вокруг оси  $[001]$  кристалла на угол  $5^\circ$  от направления  $[100]$ . При этом наблюдаются anomalно большое изменение величины ККС. Проведенные расчеты показали, что это изменение не может быть объяснено только сжатием образца, а связано с изменением валентных углов  $O-Al-O$  на величину около  $2^\circ$ . Таким образом, гидростатическое сжатие эдингтонита сопровождается двумя типами деформации каркаса: разворотом элементов структуры с изменением валентных углов  $(Si, Al)-O-(Si)$  у "шарнирных" атомов кислорода, соединяющих цепочки каркаса, и деформацией тетраэдров  $[(Al, Si)O_4]$

с изменением валентных углов  $O - Al - O$ .

Спектры ЯМР протонов в эдингтоните при высоких давлениях и комнатной температуре показывают существенное уменьшение скорости диффузии и возрастание величины потенциального барьера для  $H_2O$ . С точки зрения подвижности воды повышение давления эквивалентно понижению температуры, причем, давлению 9,5 кбар ( $+20^\circ C$ ) соответствует подвижность воды в эдингтоните такая же как при  $-10^\circ C$  и атмосферном давлении.

### Колебательные спектры цеолитов

Изучены ИК-спектры поглощения всех известных природных цеолитов в средней инфракрасной области ( $200-4000\text{ см}^{-1}$ ), а для части образцов и в дальней области ( $60-200\text{ см}^{-1}$ ). Анализ спектров в интервале собственных колебаний каркаса ( $200-1200\text{ см}^{-1}$ ) и сопоставление их с рентгеноструктурными данными отдельных минералов свидетельствует о наличии соответствия между определенными полосами поглощения спектров и геометрией вторичных строительных элементов каркаса (одинарные и двойные кольца, крупные многогранники из алюмокремнекислородных тетраэдров), а также степень упорядоченности Al и Si. Характеристичность формы ИК-спектров большинства цеолитов позволяет использовать их для диагностики. На основании особенностей ИК-спектров в области  $400-1200\text{ см}^{-1}$  выделен ряд групп, соответствующий современной кристаллохимической систематике цеолитов.

Область спектра  $60-200\text{ см}^{-1}$ , характерная для частот взаимодействия обменных катионов с окружением, наиболее богата полосами поглощения и специфична для цеолитов с узкими полостями, где обменные катионы слабо гидратированы и непосредственно взаимодействуют с анионным каркасом (натролит, содалит и др.).

Интервалы  $1200-1700\text{ см}^{-1}$  и  $2800-3800\text{ см}^{-1}$  спектра отвечают деформационным и валентным колебаниям молекул  $H_2O$ , характер проявления которых в спектрах (частота, тонкая структура) определяется силовым полем каркаса цеолита. При изучении особенностей структурного положения и типа OH-группировок в цеолитах использовались частичное и полное дейтерирование образцов и съёмка ИК-спектров при низких температурах (до  $-196^\circ C$ ).

Детальное изучение колебательных спектров проведено на мо-

нокристаллах натролита и содалита. Методом фактор-группового анализа для них получены полные колебательные представления, которые сопоставлены с ИК-спектрами поглощения, отражения и комбинационного рассеяния.

### Физико-химические свойства клиноптилолитовых туфов из месторождений СССР

Состав и физико-химические свойства цеолитовых туфов из вулканогенно-осадочных месторождений СССР Айдагского (Азербайджан), Дзегвинского (Грузия), Кермине (Узбекистан), Огоньковского (о.Сахалин), а также Родопского (Болгария) изучались методами рентгенографии, термографии, ИКС и сорбции. Для сравнения вместе с ними исследовались образцы аналогичных туфов из месторождений Гектор (Калифорния, США) и Рамой (Хоккайдо, Япония). Полученные результаты показали, что цеолиты в туфах представлены преимущественно клиноптилолитом. В качестве примесей могут присутствовать (в порядке убывания содержания) аморфное и частично структурированное стекло, кварц, монтмориллонит, слюда, полевои шпат. Сорбционные свойства клиноптилолитовых пород и обогащенных клиноптилолитовых фракций характеризуются высоким заполнением сорбционного объема паром  $H_2O$  уже в интервале низких относительных давлений (таблица 3).

Полученные результаты позволили рекомендовать клиноптилолитовые туфы Айдага и Дзегви в качестве дешевого производительного осушителя многократного действия для глубокой осушки газов и жидкостей в промышленности.

### Влияние природы обменных катионов на физико-химические свойства и структуру цеолитов и фельдшпатоидов

Цеолиты и фельдшпатоиды обладают способностью к частичному или полному замещению обменных катионов без разрушения  $(Al, Si)-O$  каркаса. Это позволяет применять их в качестве ионообменников, а также, используя обменные катионы различной природы, создавать на основе одного каркаса набор структур с различными практически необходимыми физико-химическими свойствами (адсорбционными,

Таблица 3

Адсорбционная характеристика клиноптилолитовых туфов и клиноптилолитовых фракций по воде (ммоль/г) при 25°C, в интервале относительных давлений пара H<sub>2</sub>O (P/P<sub>g</sub>)  $4 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$ .

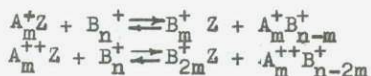
№ п/п	Образцы	P/P <sub>g</sub>					
		$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
1	Клиноптилолитовая фракция Айдаг, Азербайджан	2,46	2,94	3,50	3,97	4,16	4,20
2	Клиноптилолитовый туф, Айдаг, Азербайджан	2,36	2,96	3,27	3,62	3,68	3,73
3	Клиноптилолитовая фракция, Кермине, Узбекистан.	2,26	1,85	3,18	3,90	4,05	4,15
4	Клиноптилолитовая фракция, Гектор, США.	2,37	2,88	3,32	3,92	4,83	5,34
5	Клиноптилолитовая фракция, Хоккайдо, Япония.	2,15	2,68	2,97	3,64	3,78	3,88
6	Клиноптилолитовый туф, Родопы, Болгария.	1,97	2,31	2,74	3,40	3,40	3,40
7	Клиноптилолитовая фракция. Родопы, Болгария.	1,78	2,37	2,77	3,27	3,42	3,50

молекулярно-ситовыми, оптическими и т.п.).

Детально исследовались четыре (Al, Si)-O каркаса, выбранные нами в качестве модельных и представляющие основные структурные

типы встречающиеся среди природных цеолитов: хлор-содалит ("жесткий" каркас с узкими полостями), натролит ("гибкий" каркас с узкими полостями), ломонтит (объединяет элементы как "гибких" так и "жестких" каркасов) и эрионит (жесткий каркас с широкими полостями). Кроме перечисленных минералов замещение обменных катионов изучалось в анальците, гидросодалите, мордените, клино-птилолите, гейландите, стильбите, стеллерите.

Глубокое замещение катионов, в том числе в труднодоступных позициях каркасов, достигалось при высоких температурах в "сухих" солевых расплавах -  $\text{MeNO}_3$  и  $\text{MeCNs}$  ( $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+$  с ионными радиусами от 0,68 до 1,67 Å) путем замещения типа:



где Z - каркас алюмосиликата;  $A^+, B^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$  и т.п.;  $A^{++} = \text{Ca}^{++}$  и т.п.;  $m/n = 1/50$ .

Проведенное исследование показало, что возможность замещения обменных катионов, кинетика и равновесие ионного обмена связаны со структурными свойствами цеолитов и фельдшпатоидов, природой обменных катионов, а также способом и условиями замещения (среда, температура, соотношение обменных ионов в системе и т.д.).

Изовалентное замещение обменных катионов ( $\text{Me}_1^{+} \rightleftharpoons \text{Me}_2^{+}$ ) изучалось в хлор-содалите, натролите и анальците.

В "жестких" "узких" каркасах типа хлор-содалита стерические затруднения при обмене катионов возрастают с увеличением ионного радиуса замещающих катионов. В хлор-содалите  $\text{Na}^+$  полностью обменивается на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ag}^+$  после одноразового замещения. Полный обмен на  $\text{K}^+$  возможен лишь при температурах выше  $350^\circ\text{C}$  и многократном замещении. Обмен на  $\text{Rb}^+$  (85%) и  $\text{Cs}^+$  (40%) получен только путем многократного замещения при температурах, соответственно,  $400^\circ$  и  $450^\circ\text{C}$ . Многократным замещением при  $250^\circ\text{C}$  (общая длительность около 200 суток) приготовлен таллиевый хлор-содалит (80%).

В "гибких" "узких" каркасах типа натролита диаметр каналов в исходной Na-форме близок содалитовому ( $\sim 2,60 \text{ \AA}$ ), однако "гибкость" каркаса (легкость обратимой без перекристаллизации деформации) позволяет производить полное замещение обменных ка-

тионов на крупные катионы (до  $R_{\text{ион}}^+ = 1,67 \text{ \AA}$ ). В натролите  $\text{Na}^+$  полностью обменивается на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  после однократного замещения. Столь же легко и полностью замещается  $\text{Na}^+$  в анальците на  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ . Некоторые затруднения наблюдаются только при замещении  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ .

Для всех изученных алумосиликатов с одновалентными обменными катионами и "узкими" каркасами ни в одном случае не удалось получить гетеровалентное замещение ( $2\text{Me}^+ \rightleftharpoons \text{Me}^{++}$ ). Это обусловлено трудностью распределения компенсирующего каркаса заряда  $\text{Me}^{++}$  в узких каналах с сохранением допустимых для каркаса градиентов кристаллического поля.

Гетеровалентное замещение обменных катионов ( $\text{M}_2^{++} \rightleftharpoons 2\text{M}^+$ ) исследовалось в ломонтите и эрионите. В монокатионном ломонтите при температурах 270–340°C кальций полностью замещается на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  и частичное на  $\text{K}^+$  (60%),  $\text{Tl}^+$  (45%),  $\text{Rb}^+$  (25%). При 450°C около 10%  $\text{Ca}^{++}$  замещается на  $\text{Cs}^+$ . Неполнота замещения  $\text{Ca}^{++}$  в ломонтите на  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  связана с трудностью размещения соответственно большего объема одновалентных катионов в позициях компенсации заряда анионного каркаса.

В поликатионном ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) - эрионите  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  замещаются на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ , а  $\text{K}^+$  только на  $\text{Ag}^+$ . В отличие от  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$ , расположенных в широких, легко доступных полостях каркаса,  $\text{K}^+$  находится в труднодоступных "канкринитовых" ячейках. После однократного замещения  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Na}^+$  в эрионите полностью обмениваются на  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$ . При однократном обмене на  $\text{Li}^+$  обменивается 50%  $\text{Na}^+$ . После двухкратного замещения на  $\text{Na}^+$  обменивается 90%  $\text{Ca}^{++}$  на  $\text{Li}^+$  - 60%  $\text{Ca}^{++}$ .

Сравнение замещающей способности ионов показало, что при прочих равных условиях  $\text{Ag}^+$  ( $R_{\text{ион}} = 1,26 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Tl}^+$  ( $1,49 \text{ \AA}$ ) обладают значительно большей замещающей способностью, чем щелочные катионы с такими же ионными радиусами. В ломонтите на  $\text{Tl}^+$  замещается в два раза больше  $\text{Ca}^{++}$ , чем на  $\text{Rb}^+$  ( $R_{\text{ион}} = 1,47 \text{ \AA}$ ). Подобный характер обмена на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  наблюдается и в хлор-содалите.

Это объясняется положением  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  в кубоктаэдре хлор-содалита. Межатомные расстояния  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  с ближайшими тремя кислородами имеют на 15–20% меньшие значения, чем следует из

суммы их ионных радиусов с учетом изменения параметра элементарной ячейки). Это свидетельствует о существенном вкладе ковалентности в химическую связь  $Ag^+$  и  $Tl^+$  с кислородом каркаса. Именно последним, по-видимому, объясняется высокая замещающая способность  $Ag^+$  и  $Tl^+$  в различных типах (Al, Si)-O каркасов.

Катионзамещенные формы хлор-содалита ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ) сохраняют пространственную группу  $P43n$ . Увеличению ионного радиуса обменного катиона соответствует увеличение параметра элементарной ячейки, что обусловлено изотропным расширением каркаса за счет разворота (Al, Si)-O тетраэдров с увеличением валентных углов тетраэдрический катион - кислород-тетраэдрический катион (T - O - T). Изгиб кривой зависимости параметра элементарной ячейки от ионного радиуса обменного катиона (рис. 3) отвечает максимально возможному углу T - O - T в каркасе хлор-содалита. Аномальное положение точек соответствует  $Ag^-$  и  $Tl^-$  содалитам (рис. 3). Зависимость частот максимумов поглощения ИК-спектров хлор-содалита ( $400-1400\text{ см}^{-1}$ ) от параметров элементарных ячеек (рис. 4) свидетельствует об уменьшении частоты симметричных колебаний T - O - T связей в каркасе при увеличении параметра элементарной ячейки. Такая зависимость обусловлена увеличением расстояния T - T при увеличении углов T - O - T. Частота ассиметричных колебаний T - O связей с увеличением параметра ячейки увеличивается (рис. 4), что определяется уменьшением расстояния T - O при увеличении угла T - O - T.

В каркасе эрионита замена обменных катионов незначительно отражается на свойствах цеолита. Параметры элементарной ячейки и форма ИК-спектров ( $400-1400\text{ см}^{-1}$ ) различных катионзамещенных форм очень близки. Так как катионы в широких полостях эрионита координированы молекулами  $H_2O$ , создающими "буферную прокладку" между каркасом и катионами, замена последних, прежде всего, отражается на положении и содержании  $H_2O$ .

В анализе при замещении  $Na^+$  на  $Li^+$  и  $Ag^+$  последние располагаются в позициях натрия, оставляя неизменным (Al, Si)-O каркас и содержание в нем  $H_2O$ . При замещении  $Na^+$  на более крупные катионы -  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$  замещающие катионы располагаются не в позициях натрия, а в определенных позициях, находящихся рядом в непересекающихся каналах, проходящих в направлении

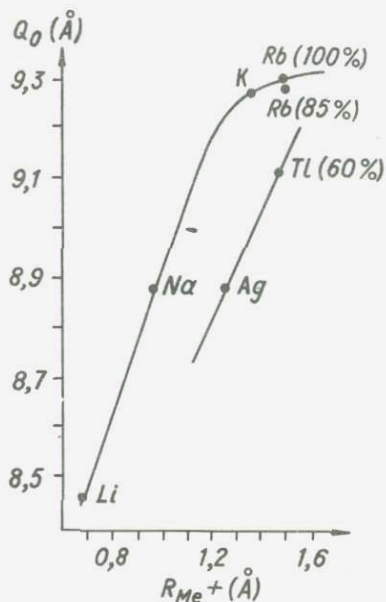


Рис. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки ( $a_0$ ) хлорсодалита от ионного радиуса обменного катиона ( $R_{Me^+}$ ). При неполном замещении натрия в скобках указан процент замещения. Параметр элементарной ячейки рубидиевого содалита со степенью замещения 100% получен линейной экстраполяцией на основании параметров элементарной ячейки рубидиевых хлор-содалитов со степенью замещения 50% и 85%.

осей  $C_3$ . При этом наблюдается незначительная деформация каркаса и вытеснение эквивалентного количества молекул  $H_2O$ , т.е. ( $Na^+ + H_2O \rightleftharpoons K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$ ). Рентгенограммы, ИК-спектры и термограммы К- и Cs-анализов отвечают, соответственно, лейциту и поллукиту. Замещение обратимо с возвращением к исходному анализу.

В натролите при замещении  $Na^+$  на  $Ag^+$  или  $Tl^+$ , размещающиеся в позициях  $Na^+$ , деформация структуры незначительна. Замещение  $Na^+$ -

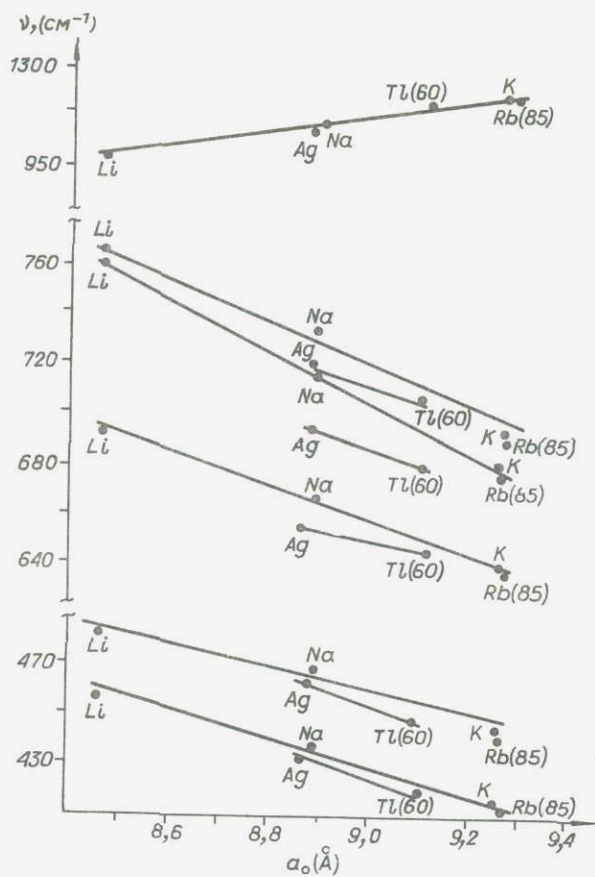


Рис. 4. Зависимость частот максимумов полос поглощения ( $\nu_0$ ) ИК-спектров природного и катионзамещенных хлор-содалитов от параметра элементарной ячейки ( $a_0$ ). При неполном замещении натрия в скобках указан процент замещения.

→  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$  сопровождается глубокими изменениями в структуре, однако без перекристаллизации. Рентгенограммы, термограммы и ИК-спектры  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ -натролитов резко отличаются от соответствующих данных для исходного натролита. Изменения обратимы с восстановлением структуры и физико-химических свойств исходного натролита.

Проведенное изучение позволило нам установить для цеолитов и фельдшпатоидов четыре основных типа обратимого замещения обменных катионов.

Изопозиционный – изовалентный обмен катионов, с незначительной изотропной деформацией каркаса, сохранением позиций катионов и пространственной группы симметрии в структуре. В плотных, "жестких" каркасах (хлор-содалит) разница ионных радиусов обменных катионов может быть существенной: ( $Li^+$  0,68 Å) – ( $Cs^+$  1,67 Å). В "гибких" каркасах такое замещение возможно только при обмене катионов с близкими радиусами ( $Li^+$  и  $Na^+$  в натролите, ломонтите).

Гетеропозиционный – изовалентное замещение обменных катионов на более крупные с определенным изменением их структурной позиции и несущественной деформацией (Al, Si)-O каркаса. Характерен для изометричных каркасов с узкими каналами (анальцит). Градиенты кристаллического поля остаются допустимыми для сохранения структуры каркаса (замещение  $Na^+$  в анальците на  $K^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ).

Сорбционный – изо- и гетеровалентное замещение обменных катионов в "жестких", изометричных каркасах с широкими полостями. Распределение потенциала и допустимая величина градиентов поля в полостях могут изменяться в значительных пределах. Природа обменных катионов слабо влияет на силовое поле каркаса, т.к. они частично или полностью отделены от каркаса молекулами  $H_2O$ . Замещение катионов сопровождается незначительной деформацией каркаса без существенного изменения его физико-химических свойств. Такой характер ионного обмена имеет некоторую аналогию с сорбцией. Этот тип замещения обычен для всех широкополостных цеолитов с "жестким", изометричным каркасом (включая широкие полости эрионита).

Деформационный – изо- и гетеровалентное замещение обменных

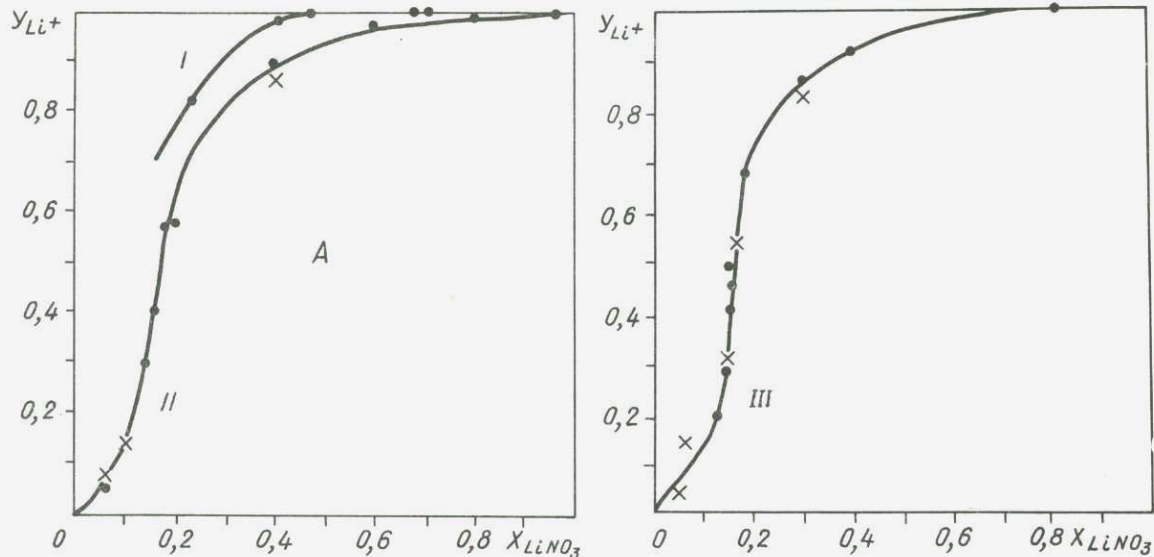


Рис.5. Изотермы ионного обмена  $Na^+ \rightleftharpoons Li^+$  в хлор-содалите в расплаве  $LiNO_3$   
 I - 285°C, II - 358°C, III - 324°C. • - замещение  $Na^+ \rightarrow Li^+$ , x - замещение  $Li^+ \rightarrow Na^+$   
 $X_{LiNO_3}$  - мольная доля  $LiNO_3$  в расплаве  $LiNO_3-NaNO_3$ ,  $Y_{Li^+}$  - ионная доля  
 лития в содалите  $\left( \frac{N_{Li^+}}{N_{Li^+} + N_{Na^+}} \right)$

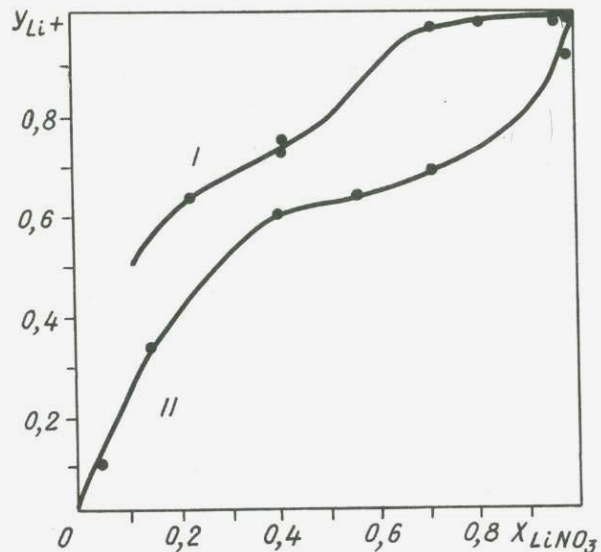


Рис.6. Изотермы ионного обмена  $Na^+ \rightleftharpoons Li^+$  в натролите в расплаве  $LiNO_3-NaNO_3$   
 I - 280°C; II - 345°C.  
 Y - ионная доля обменного катиона в натролите.  
 X - мольная доля соли в расплаве.

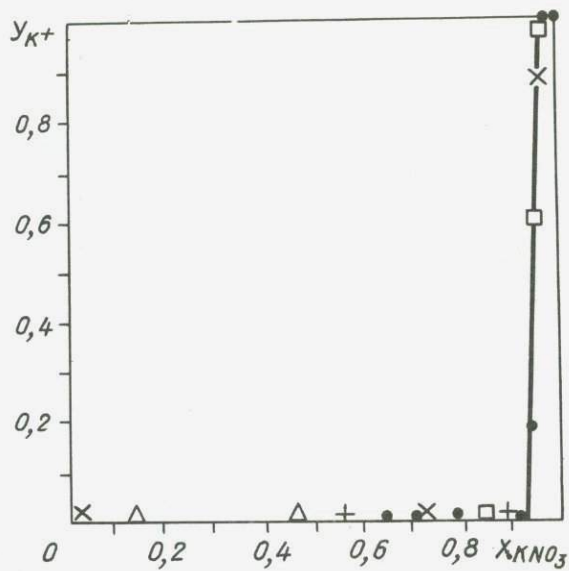


Рис.7. Изотермы ионного обмена  $Na^+ \rightleftharpoons K^+$  в натролите в расплаве  $KNO_3 - NaNO_3$ .  
 + - 310°C, открытая ампула,  $Na^+ \rightarrow K^+$   
 • - 345°C, открытая ампула, -"  
 □ - 365°C, автоклав, -"  
 Δ - 390°C, автоклав -"  
 x - 345°C, открытая ампула,  $K^+ \rightarrow Na^+$ .

Таблица 4

Логарифмы константы равновесия ( $\ln K$ ), свободная энергия ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H$ ) и энтропия ( $\Delta S$ ) замещения  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  в содалите (для мольной степени замещения 0,25 - 0,75).

$t(^{\circ}\text{C})$	$\ln K$	$\Delta G \left( \frac{\text{ккал}}{\text{г} \cdot \text{ион}} \right)$	$\Delta H \left( \frac{\text{ккал}}{\text{г} \cdot \text{ион}} \right)$	$\Delta S \left( \frac{\text{ккал}}{\text{г} \cdot \text{ион} \cdot \text{град}} \right)$
$314 \pm 5$	$1,91 \pm 0,02$	$-2,23 \pm 0,05$	$-2,0 \pm 1,5$	0
$358 \pm 5$	$1,80 \pm 0,02$	$-2,26 \pm 0,05$		

катионов на значительно отличающиеся размерами, в каркасах с высокой анизотропией связи ("гибкие" каркасы). Такое замещение обменных катионов ( $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$  в натролите,  $\text{Ca}^{++} \rightarrow 2(\text{K}^+, \text{Tl}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+)$  в ломонтите) сопровождается анизотропной деформацией каркаса (изменением валентных углов  $\text{T} - \text{O} - \text{T}$ ) в разных направлениях каркаса с образованием новой фазы (ионообменный синтез). Перекристаллизации при этом не происходит. При обратном замещении на первичный обменный катион ( $\text{K}^+, \text{Tl}^+ \rightarrow \text{Na}^+$  в натролите) восстанавливаются все свойства исходной фазы. По этому типу замещения происходит обмен катионов в ряде волокнистых и пластинчатых цеолитов.

В сложных каркасах цеолитов, состоящих из полостей различных размеров, включающих и "жесткие" и "гибкие" фрагменты, с рядом неэквивалентных позиций обменных катионов, механизм обмена катионов представляет комбинацию перечисленных типов замещения.

Изотермы ионного обмена в солевых расплавах изучались для изоморфного, гетеропозиционного и деформационного типов замещения обменных катионов.

Изотермы изоморфного замещения  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  в содалите и натролите показаны на рис. 5, 6. Все промежуточные ( $\text{Li}, \text{Na}$ )-формы содалита и натролита представлены однофазными соединениями с закономерно изменяющимися от степени замещения физико-химическими свойствами. Наблюдается высокая селективность содалита к литию. Термодинамические характеристики ионообменного равновесия  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  в содалите приведены в таблице 4.

Таблица 5

Константы квадрупольной связи ядер  $Al^{27}$  и параметры асимметрии тензора ГЭП в природной и катионзамещенных формах натролита.

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub>	K <sup>+</sup>		TI <sup>+</sup>	
							+20°C	-73°C	+20°C	-40°C
$\frac{eQq}{h}$	2,78 ±0,02	1,56 ±0,07	1,40 ±0,06	1,77 ±0,07	1,21 ±0,06	1,51 ±0,06	1,83 ±0,06	2,26 ±0,06	1,75 ±0,05	2,28 ±0,06
$\eta$	0,77 ±0,07	0,61 ±0,03	0,61 ±0,03	0,73 ±0,07	0,62 ±0,03	0,60 ±0,03	~1	0,69 ±0,02	0,65 ±0,02	0,73 ±0,02

Изотерма замещения деформационного типа  $Na^+ \rightleftharpoons K^+$  в натролите показана на рис. 7. Полное замещение происходит в узком интервале составов солевого расплава. В изученных пределах (указаны на рис. 7) изотерма не зависит от температуры, давления и анионного состава солевого расплава. Исследование промежуточных (Na, K)-натролитов показало, что они состоят из смеси монокатионных фаз: Na-натролита и K-натролита.

#### Физико-химические свойства катионзамещенных форм цеолитов и фельдшпатоидов

Природа обменных катионов существенно отражается на градиентах электрического поля и колебательных модах каркасов цеолитов и фельдшпатоидов, кинетике их дегидратации и термостойкости, самодиффузии в них молекул H<sub>2</sub>O и сорбционной способности.

Изменение силового поля в (Al, Si)-O каркасе при замещении обменных катионов исследовалось путем измерения градиента электрического поля на ядрах  $Al^{27}$  в ряде катионзамещенных форм натролита. Наблюдавшееся в них изменение констант квадрупольного взаимодействия (таблица 5) показало, что природа изменений константы квадрупольной связи  $Al^{27}$ , при замещении Na<sup>+</sup> на мелкие (Li<sup>+</sup>) или более крупные (Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, TI<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) одновалентные катионы, такая же как при приложении внешнего гидростатического давления (эдингтонит). Изменение ККС  $Al^{27}$  в каркасах катионзаме-

щенных форм связано с изменением валентных углов  $O - Al - O$  ( $\pm 1 - 2^\circ$ ), сопровождающим взаимный разворот тетраэдров  $[Al, Si]O_4$  и деформацию углов  $(Al, Si)-O - (Si)$ . При этом крупные катионы как бы "распирают" каркас, а мелкие дают возможность ему "сжиматься".

Наибольшие изменения ИК-спектров поглощения в области собственных колебаний каркаса ( $400-1400 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются для катионзамещенных форм натролита, меньшие для содалита, анальцима и совсем слабые для морденита, эрионита и клиноптилолита. Определяется это интенсивностью структурных искажений происходящих при замещении катионов. "Распирающее" каркас действие крупных катионов наблюдается по полосе валентных колебаний  $O - H$  связей ( $2800 - 3800 \text{ см}^{-1}$ ), чувствительных к межмолекулярному взаимодействию. По мере увеличения радиуса обменного катиона тонкая структура этой полосы в ИК-спектрах натролита исчезает, что указывает на утрату строгой определенности силового поля, в котором находятся молекулы  $H_2O$  в природном ( $Na^+$ ) и литиевом натролитах. Создаются условия для диполь-дипольных взаимодействий между рядом молекул  $H_2O$ , что приводит к высокой подвижности их уже при комнатной температуре. Форма ИК-спектров катионзамещенных форм содалита и анальцима сохраняется ( $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$ ), но с увеличением ионного радиуса замещающего катиона наблюдается сдвиг максимумов основных полос поглощения в область меньших частот. Это отражает увеличение параметров элементарной ячейки и, соответственно, расстояний между тетраэдрическими катионами. ИК-спектры цеолитов с "жестким" изометричным каркасом и широкими полостями, вмещающими по несколько молекул  $H_2O$ , типа морденита, эрионита и клиноптилолита, при замещении обменных катионов изменяются очень незначительно.

Кинетика дегидратации катионзамещенных форм цеолитов с разными типами каркасов в разной мере зависит от природы обменных катионов. Наиболее показательна эта зависимость для "гибкого" каркаса натролита. Природный натролит имеет максимум эндотермического эффекта дегидратации при  $400^\circ C$  ( $R_{мон}^{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}$ ), Li-форма при  $340^\circ C$  ( $R_{мон}^{Li^+} = 0,68 \text{ \AA}$ ), Ag-форма при  $310^\circ C$  ( $R_{мон}^{Ag^+} = 1,13 \text{ \AA}$ ), K-форма при  $215^\circ C$  ( $R_{мон}^{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ ), TI-форма при  $150^\circ C$  ( $R_{мон}^{TI^+} = 1,49 \text{ \AA}$ ) и Cs-форма около  $90^\circ C$  ( $R_{мон}^{Cs^+} = 1,67 \text{ \AA}$ ) (рис. 8). Сниже-

ние энергетического барьера дегидратации при увеличении радиуса катиона определяется уменьшением поляризующей способности и увеличением при этом сечения каналов за счет "распираия" каркаса. В цеолитах с более жесткими каркасами, содержащими крупные полости с рядом молекул  $H_2O$ , природа обменного катиона незначительно отражается на кинетике дегидратации. Девиватограммы катионзамещенных форм эрионита (а также морденита, клиноптилолита и др.) имеют близкую форму кривых и температуру максимума эффекта дегидратации. Различие выражается в содержании  $H_2O$ , которое зависит от отношения суммарного объема обменных катионов к объему полостей. Чем оно выше, тем меньший объем остаётся для  $H_2O$ . Влияние природы катиона на кинетику дегидратации ослабляется в таких цеолитах преобладанием взаимодействий молекул  $H_2O$  между собой и с кислородом каркаса.

Влияние природы обменных катионов на самодиффузию  $H_2O$  в цеолитах исследовалось для различных типов каркасов. Спектры ПМР катионзамещенных натролитов показали, что подвижность  $H_2O$  в  $Li$ -форме не отличается от природного натролита (с точки зрения ПМР она неподвижна - частота  $10^4$  герц). В  $Ag$ -форме подвижность  $H_2O$  увеличивается вдоль одной из систем каналов (по оси "с"). Интенсивная диффузия  $H_2O$  при комнатной температуре наблюдалась в  $K$ - и

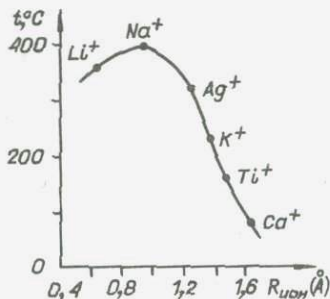


Рис. 8. Зависимость температуры максимума эндотермического эффекта дегидратации катионзамещенных форм натролита ( $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $K^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Ca^+$ ) от ионного радиуса обменного катиона

Таблица 6

Результаты изучения сорбции пара метанола на катионзамещенных формах клиноптилолита

Катионзамещенная форма клиноптилолита	По сорбции пара метанола (25°C)	
	$a_0$ (ммоль/г)	$\frac{V}{P/R_3} = 0,40$ (см <sup>3</sup> /г)
Li <sup>+</sup>	3,01	0,132
Na <sup>+</sup>	2,97	0,126
K <sup>+</sup>	2,72	0,119
Rb	2,20	0,085
Tl <sup>+</sup>	1,70	0,082
Cs <sup>+</sup>	1,56	0,069

Тl - натролите, что связано со значительным расширением каналов при замещении Na<sup>+</sup> → K<sup>+</sup> и Tl<sup>+</sup>. В цеолитах с широкими полостями интенсивность самодиффузии молекул H<sub>2</sub>O не зависит от вида обменного катиона. Замена катионов в широких каналах сопровождается изменением положений молекул H<sub>2</sub>O, что отражается на величине локального магнитного поля (ЛМП). Общий же мотив остается тем же. Так как характер сужения спектров ПМР определяется совокупностью всех реальных положений, занимаемых молекулами H<sub>2</sub>O в структуре цеолита и используемых ими при самодиффузии, локальные магнитные поля на протонах молекул воды, диффундирующих в цеолитах, несут информацию о положении их в структуре. Сравнение величин наибольшей компоненты ( $h_z$ ) тензора ЛМП и параметра асимметрии ( $\eta$ ) на протонах молекул H<sub>2</sub>O в природных и соответствующих катионзамещенных формах пластинчатых цеолитов позволило сделать вывод о изоструктурности стильбита и стеллерита, а также о значительности структурных различий между гейландитом и клиноптилолитом. Сопоставление характеристик ЛМП для различных катионзамещенных форм показало высокую чувствительность величины ЛМП на протонах в цеолитах к природе обменных катионов.

Зависимость сорбционного объема цеолитов (в основном по H<sub>2</sub>O и метанолу) от вида обменных катионов получена для ряда цеолитов с относительно широкими полостями - клиноптилолита, морденита,

гейландита, стильбита и др. Обратная зависимость сорбционного объема цеолита от объема обменных катионов представляет общую закономерность, аналогичную изученной для клиноптилолита (таблица 6).

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенная работа представляет всестороннее исследование минералого-физико-химических свойств большинства природных цеолитов из советских и зарубежных месторождений. Комплексность изучения позволила нам обнаружить ряд принципиальных особенностей их кристаллохимии, получить новые данные по физике "поверхности" (Al, Si)-O каркасов, выяснить микромеханизм взаимодействия основных типов каркасов с молекулами H<sub>2</sub>O. Полученные данные необходимы для дальнейшего поиска сфер практического применения цеолитов.

Исследование термостойкости, сорбционной способности и устойчивости в кислых средах позволило выделить среди природных цеолитов структуры с наиболее высокими показателями по этим практически важным свойствам. К ним относятся цеолиты групп морденита, хабазита, гармотома, а также клиноптилолит. Особое внимание привлекает уникальная термокислотостойкость относительно редкого в природе феррьерита. Промышленный синтез его представляет несомненный интерес.

Возможности модифицирования природных цеолитов замещением обменных катионов и особенности влияния последних на физико-химические свойства минералов изучены на большом разнообразии структур. Замещение обменных катионов в "сухих" солевых расплавах при высоких температурах (200 - 700°C) позволяет обмен катионов в самых малых, труднодоступных полостях каркаса (например, K<sup>+</sup> из E<sup>-</sup>ячеек в каркасе эрионита и др.). Таким методом были получены ионообменные формы цеолитов с высокой степенью замещения катионов (до 100%), которое было невозможно в гидротермальных условиях.

Высокая селективность ионного обмена на цеолитах в полика-

тионных расплавах, обнаруженная нами для ряда каркасов (извлечение цезия анализимом из расплава  $\text{CsNO}_3 - \text{NaNO}_3$ , лития содалитом из  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3$  и др.) позволяет применить их для выделения определенных ионов. Для этих целей могут успешно использоваться такие цеолиты как натролит, содалит, анализим, не представляющие интереса в качестве сорбентов.

Метод приготовления аммонийных форм цеолитов в сухом  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $350 - 390^\circ\text{C}$ ) позволил получить высокую степень замещения катионов при сохранении исходного отношения  $\text{Al/Si}$ . Водородные формы цеолитов, приготовленные прокаливанием таких форм, сохраняют исходную стехиометрию, что важно при практическом использовании цеолитов (катализ, сорбция).

Результаты изучения методом ЯМР поведения каркаса цеолита под высоким давлением (до 1000 атм), а также исследование катионзамещенных форм, указывают на возможность использования гидростатического давления в качестве тонкого регулятора селективности ионного обмена. Особенности изо- и анизотропной деформации ( $\text{Al, Si}$ )-O каркаса под действием внешнего давления, возникновение неравенства внешнего давления и "давления" в полостях каркаса позволяет предполагать возможность разделения ионов близких по природе.

Исследование физико-химических свойств катионзамещенных форм показало значительное различие влияния природы обменных катионов на структуру и свойства цеолитов в зависимости от степени жесткости его каркаса и ширины полостей. Для ряда модельных каркасов цеолитов ("жестких", "гибких", "широких", "узких") изучены закономерности изменения свойств в зависимости от размеров и строения электронной оболочки обменных катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ). Обнаруженное нами для катионзамещенных форм хлор-содалита закономерное смещение спектра флуоресценции, а также спектра поглощения в ИК области в зависимости от природы обменных катионов представляет практический интерес, т.к. позволяет изменять катодохромные свойства хлорсодалита.

Значительные усилия были направлены на организацию поисков, изучение и популяризацию промышленных запасов цеолитовых

туфов в СССР. Ряд записок по поводу возможностей применения природных цеолитов и перспективности поисков их месторождений в различных районах СССР был направлен в разное время (начиная с 1966 г.). Научному совету по адсорбентам АН СССР, Министру геологии СССР, Министру геологии Узбекской ССР, Сахалинскому обкому КПСС и Геологическому управлению.

С целью повышения эффективности поисково-разведочных работ на цеолиты нами для ряда геологических организаций были изготовлены портативные цеолитные лаборатории (ПЦД-1) позволяющие производить быстрое количественное определение цеолитов в горных породах в полевых условиях. Полевые испытания ПЦД-1, проведенные совместно с Сахалинским геологическим управлением, показали её надежность и высокую производительность (40-60 определений за 8 часов).

Клиноптилолитовые туфы из отечественных месторождений (в особенности, Дзегвинского и Айдагского) по нашим данным близки по своим свойствам клиноптилолитовым туфам из эксплуатирующихся зарубежных месторождений (Япония, Болгария, Венгрия). Без какой-либо предварительной обработки (помимо измельчения) клиноптилолитовые туфы представляют ценнейшее нерудное ископаемое, которое в ближайшее время найдет себе промышленное применение в СССР при глубокой осушке природного газа, очистке промышленных сбросов ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и др.), земледелии и животноводстве. Результаты, полученные в совместной работе с Институтом катализа, показали высокую перспективность использования клиноптилолитовых туфов в качестве дешевого эффективного катализатора в реакциях гидрокрекинга.

СИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И  
ДАВЛЕНИЯХ В СВЯЗИ С ПЕТРОЛОГИЕЙ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ И НИЖНИХ  
СЛОЕВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

В В Е Д Е Н И Е

Научно-исследовательские работы проводились в следующих основных направлениях:

1. Исследование силикатных систем, моделирующих основные парагенезисы пород верхней мантии (перидотиты, эклогиты и т.п.).

2. Исследование устойчивости хромсодержащих гранатов в связи с проблемой происхождения алмазов и обоснованием минералогических критериев оценки алмазоносности кимберлитовых трубок.

3. Разработка новой аппаратуры для обеспечения экспериментальных исследований в условиях более глубоких зон верхней мантии (до 150-200 кбар и выше).

Работы обеспечиваются в основном нестандартным оборудованием, созданным собственными силами и с помощью Опытного завода СО АН СССР. Имеется две силовых установки (усилием 500 и 2000 тонн), приводящие в действие серию аппаратов высокого давления. Большая часть экспериментального материала получена на аппарате типа "поршень-цилиндр" (до 40 кбар), освоенном в конце предыдущего пятилетия. Начаты систематические исследования на аппарате с поддержанным поршнем (до 60-70 кбар). В стадии освоения находятся многопуансонные аппараты с гидростатическим приводом типа "разрезная сфера" и "разрезной куб" (выше 100 кбар). Кроме того имеется ряд вспомогательных установок и оборудования (печи до 1600°C, установка с регулируемым парциальным давлением кислорода и т.п.), предназначенных для приготовления исходных материалов и исследования силикатных систем при атмосферном давлении.

Наиболее тесные контакты установлены с лабораторией мине-

ралов высоких давлений ИГиГ СО АН, основная тематика которой – анализ природных парагенезисов пород верхней мантии, а также с Институтом экспериментальной минералогии АН СССР (г.Черноголовка), где проводятся экспериментальные исследования в связи с проблемой происхождения магматических пород. Осуществляется широкое сотрудничество и в области аппаратурных разработок. Выполнен ряд заказов на изготовление аппаратов типа "поршень-цилиндр" и кубического многопуансонного аппарата для ИЭМ АН СССР (г.Черноголовка), ИГиГ СО АН СССР (г.Якутск), ИПМ АН УССР (г.Киев). Совместно с Чирчикским филиалом СКТБ "Оргпримтвёрдосплав" проведен ряд научно-исследовательских разработок по применению твердосплавных деталей в аппаратах высокого давления.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ОСНОВА ИССЛЕДОВАНИЙ

Методической основой исследования является экспериментальное моделирование основных парагенезисов пород верхней мантии путем изучения силикатных систем при высоких температурах и давлениях. Последовательное усложнение модельных систем дает возможность оценить влияние отдельных компонентов и интенсивных параметров на характер и эволюцию парагенезисов.

Экспериментальные исследования проводятся в основном, методом "закалки". Образец (20–30 мг), заключенный в платиновую ампулу, выдерживается необходимое время при данных температуре и давлении, затем он резко охлаждается (закаливается) и снимается давление. Анализ производится рентгенографическим и оптическим методами. Состав минералов переменного состава определяется, главным образом, по известной или специально изученной зависимости параметров элементарной ячейки и оптических свойств от содержания отдельных компонентов твердых растворов.

Планирование конкретных объектов исследования (границ полей ассоциаций, моновариантных реакций), а также контроль взаимной согласованности экспериментальных данных, проводится на базе топологического анализа Т-Р-Х диаграмм.

Конечным результатом исследования системы является Т-Р диаграмма, отражающая эволюцию фазовых соотношений и состава фаз в зависимости от температуры и давления. На основе Т-Р диаграмм модельных систем анализируются условия образования и устойчивости природных парагенезисов глубинных пород.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ, МОДЕЛИРУЮЩИХ  
ОСНОВНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ПОРОД ВЕРХНЕЙ МАНТИИ.

По общепринятым представлениям верхняя мантия Земли сложна, главным образом, основными и ультраосновными породами, состав которых более чем на 80-90% отражается системами  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  и  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . В этих системах образуются почти все основные фазы (оливин, орто- и клинопироксены, гранаты, шпинель) и ассоциации, моделирующие природные парагенезисы глубинных пород. Поэтому полное исследование данных систем является первоочередной задачей экспериментальной петрологии мантии.

Система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Экспериментальному изучению устойчивости фаз и моновариантных реакций данной системы всегда уделялось большое внимание и к настоящему времени накоплен обширный фактический материал. Однако, взаимная топологическая увязка этого материала сдерживалась рядом разногласий относительно некоторых важных границ и недостатком данных по характеру и положению связующих моновариантных реакций. Результаты наших исследований сводятся к следующему:

1) Проанализирован и обобщен экспериментальный материал по устойчивости основных фаз системы - пироба, сапфирина, кордиерита, глиноземистых энстатитов и др. В дополнение к ранее известным данным установлена граница поля устойчивости пироба  $Пир = Эн + Кор$  в области низких температур (ниже  $1000^\circ C$ ), а также начало границы плавления пироба  $Пир = Эн + Сапф + Ж$ . Экспериментально изучена верхняя по давлению граница поля устойчивости сапфирина  $Сапф = Пир + Шп + Кор$ .

2) Проанализированы экспериментальные данные по моновариантным реакциям данной системы. Проведена топологическая увязка основных узлов P-T диаграммы и экспериментально подтвержден ряд ранее неизученных моновариантных реакций: 1)  $Сапф + Сил = Пир + Кор$ , 2)  $Эн + Сапф = Пир + Шп$ , 3)  $Сапф + Сил = Эн + Кор$ , 4)  $Эн + Сил = Сапф + Ж$ , 5)  $Эн + Сил + Кв = Ж$ .

3) Общий топологический анализ системы обеспечил возможность увязать все известные моновариантные реакции и построить полную P-T диаграмму системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  в области температур  $800-1800^\circ C$  и давлений до 40 кбар (рис.1).



## Характерные особенности P-T диаграммы системы

### MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и их геологическое значение

В связи с петрологией верхней мантии наибольший интерес представляет область высоких давлений, к которой приурочены поля устойчивости пиропы и его ассоциаций. При температурах выше 600°C нижние по давлению границы устойчивости пиропы Пир=Эн + Сапф + Сил(Ки) и Пир = Эн + Кор расположены в области P = 15-22 кбар. Поэтому наличие в породах существенно пироповых гранатов, само по себе является бесспорным признаком образования этих пород при высоких давлениях. Границы полей устойчивости большинства двух и трехфазных ассоциаций пиропы совпадают с границами поля пиропы или расположены в непосредственной близости от них (в пределах 2-3 кбар). Но ряд ассоциаций, таких как Пир + Шп, Пир+ Фо, Пир + Шп + Кор имеют границы, значительно смещенные в сторону высоких давлений (более чем на 5-10 кбар). Особый интерес представляет реакция Эн + Шп = Пир + Фо, которая моделирует границу между шпинелевыми и гранатовыми перидотитами. Граница устойчивости граната с оливином, "зарождающаяся" в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> проявляется и в более сложных силикатных системах.

В противоположность пиропу, кордиерит и его ассоциация характерны для области низких давлений и в безжелезистой системе поля устойчивости этих минералов не перекрываются. С повышением давления ассоциации кордиерита вытесняются соответствующими ассоциациями сапфирина. Последний имеет очень широкое поле устойчивости (от 1 атм до 36 кбар), но поля большинства его ассоциаций значительно уже.

Особо следует отметить некоторые закономерности смены парагенезисов энстатита и характера изменения его глиноземистости. С повышением давления до границ Кд + Фо = Эн + Шп и Кд + Шп = Эн + Сапф (до 4-5 кбар) происходит быстрое увеличение растворимости глинозема в энстатите, которое замедляется в ассоциациях с сапфирином. С появлением ассоциаций энстатита с корундом и, в особенности, с пиропом, предельное содержание глинозема в энстатите находится в обратной зависимости от давления. Число парагенезисов энстатита при этом резко сокращается и после реакции Эн + Шп = Пир + Фо он может ассоциировать только с пиропом.

пом, форстеритом и кварцем.

Наиболее характерной особенностью ликвидусной области данной системы является такая эволюция полей первичной кристаллизации основных фаз, в результате которой в широком интервале давлений (от 4 до 30 кбар) существует только одна эвтектика ( $Эн + Сапф + Кв = Ж$ ). Вследствие того, что в этой эвтектике принимает участие кварц, открывается принципиальная возможность эволюции недосыщенных кремнеземом расплавов путем дифференциации в область составов, насыщенных кремнеземом. При давлениях выше 30–32 кбар возникают термические барьеры, препятствующие подобной эволюции, что связано с расширением поля первичной кристаллизации пиропа и появлением ряда дополнительных эвтектик с участием форстерита и шпинели.

В заключение следует отметить, что построенная P–T диаграмма системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  является одной из первых диаграмм трехкомпонентных систем породообразующих окислов, изученных в столь широкой области температур и давлений. Она имеет большое значение как база для более сложных модельных систем и вносит существенный вклад в развитие физико-химических основ петрологии.

Система  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Данная система значительно полнее моделирует природные парагенезисы основных и ультраосновных пород, чем предыдущая. Систематическое исследование её начато с изучения одного из опорных сечений – гранатов ряда пироп–гроссуляр при давлении 30 кбар. Путем топологического анализа на базе новых экспериментальных данных построена T–X диаграмма в интервале температур 900–1700°C (рис. 2). Эксперименты по синтезу контролировались опытами по разложению и превращению гранатов и соответствующих ассоциаций кристаллических фаз.

Наиболее характерной особенностью данного сечения является резкое сокращение области разрыва смесимости гранатов ряда пироп–гроссуляр с понижением температуры (от 60–65 мол.% при  $T = 1450^\circ C$  до 10–15 мол.% при  $T = 1000^\circ C$ ). При температуре около 900°C, вероятно происходит замыкание ряда твердых растворов пироп–гроссуляр по реакции экстремального типа  $Kp_{Tr} + Кор = Gr_{Tr}$ , которая в P–T координатах имеет положительный наклон  $dT/dP$ .

Полученные результаты по-новому освещают некоторые особенности физико-химических условий образования природных гра-

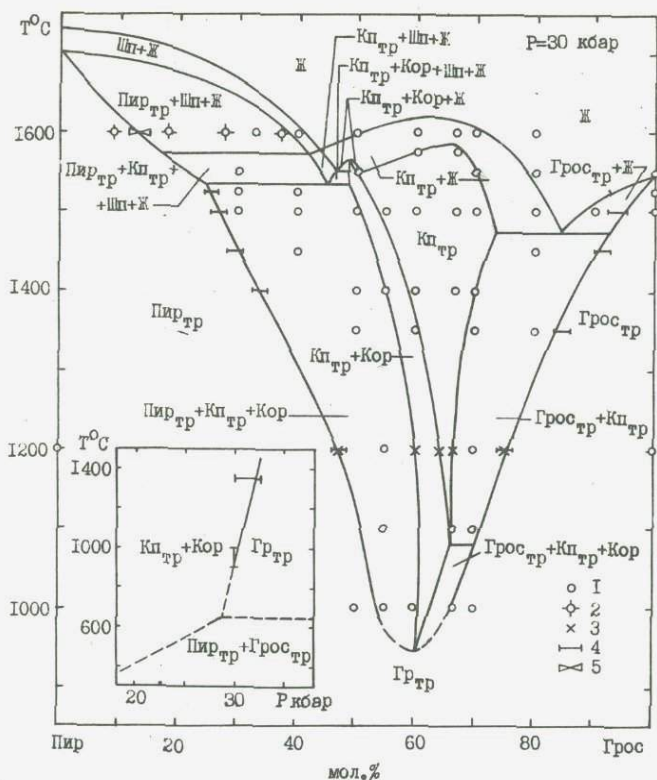


Рис.2. Сечение пироп-гроссуляр при  $P=30$  кбар.

Точки опытов: 1 - наши, 2 - O'Hara, Yoder, 1967 3 - границы по Boyd, 1970. Состав предельных гранатов: 4 - наши данные, 5 - данные O'Hara, Yoder, 1967.

натсодержащих парагенезисов глубинных пород, так как прежде априорно принималось, что разрыв смесимости магнезиально-кальциевых гранатов с понижением температуры должен увеличиваться. В частности, если подобный характер смесимости данных гранатов сохраняется и в области относительно низких давлений (ниже 15-20 кбар), то существующие оценки давления, при котором образуются низкотемпературные метаморфические эклогиты, могут оказаться значительно завышенными.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВ

В последнее время накоплен большой фактический материал по минеральному и химическому составу ксенолитов глубинных пород и включений в кристаллах алмаза, свидетельствующий о значительной роли хрома в составе ряда минералов. Особый интерес представляют хромсодержащие гранаты, состав которых может служить дополнительным источником информации для оценки условий образования алмаза и глубинных пород. Так как основными хромовыми компонентами этих гранатов являются кноррингит ( $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ ) и уваровит ( $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ ), была поставлена задача изучить влияние температуры и давления на устойчивость гранатов ряда пироп-кноррингит в системе  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$  и гранатов серии пироп-гроссуляр-кноррингит-уваровит в системе  $MgO-CaO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ . Основные результаты экспериментальных исследований сводятся к следующему:

1. Во всем изученном интервале давлений (до 50 кбар) кноррингит неустойчив, вместо него образуются либо энстатит с эсколаитом ( $P=8-50$  кбар), либо магнезиохромит с кварцем ( $P < 8-16$  кбар).

2. Твердые растворы гранатов ряда пироп-кноррингит ограничены узкой областью составов, приуроченной к пиропу (рис.3). При температуре  $1200^{\circ}C$  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 в диапазоне  $1000-1500^{\circ}C$  растворимость хромового компонента увеличивается на 1,5-2 мол.% на каждые  $100^{\circ}C$ . Таким образом, изолинии состава гранатов в предельной ассоциации гранат<sub>тр</sub>+энстатит<sub>тр</sub>+эсколаит<sub>тр</sub> имеют отрицательный наклон  $dT/dP$ . В последнее время на кубическом многоуансонном аппарате нами получены предварительные данные о том, что при давлении около 100-110 кбар и температуре  $1300-1400^{\circ}C$  предельное содержание кноррингитового компонента в гранатах возрастает до 72 мол.%. Параметр элементарной ячейки такого граната  $a_0=11,5602(6)$  Å, показатель преломления  $N=1,800(5)$ , цвет - светло-фиолетовый. По экстраполяции имеющихся данных можно предположить, что чистый кноррингит становится устойчивым при давлении 120-130 кбар.

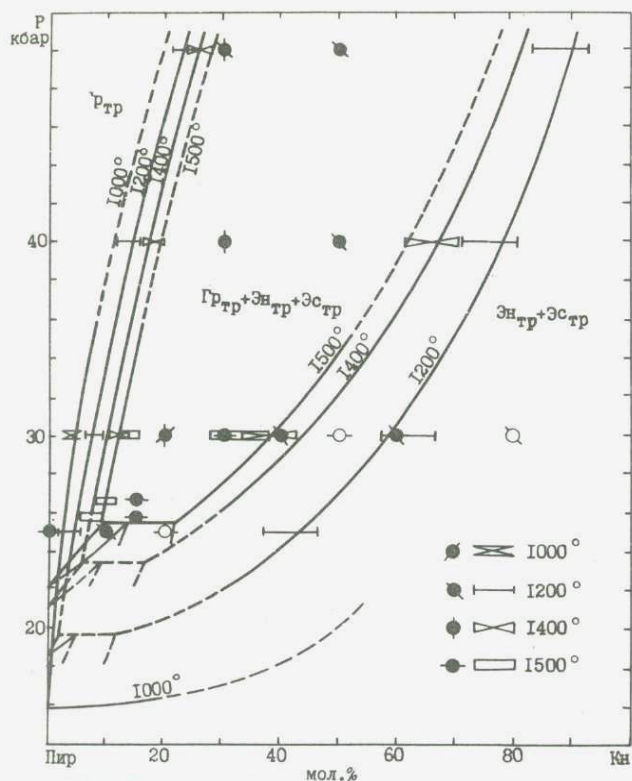


Рис.3. Сечение пироп-кноррингит.

Черные кружки:  $Gr_{Гр} + Эн_{Гр} + Эс_{Гр}$ ; белые:  $Эн_{Гр} + Эс_{Гр}$ .

3. Исследованы фазовые соотношения в системе  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$  в области температур 1000–1500°C и давлений 25–50 кбар. В частности, изучено влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз дивариантной ассоциации  $Gr_{Гр} + Эн_{Гр} + Шп_{Гр} + Фс$  (рис.4). Изолинии состава граната и шпинели имеют разный наклон  $dt/dp$ , что дает возможность определения температуры и давления по составу этих фаз.

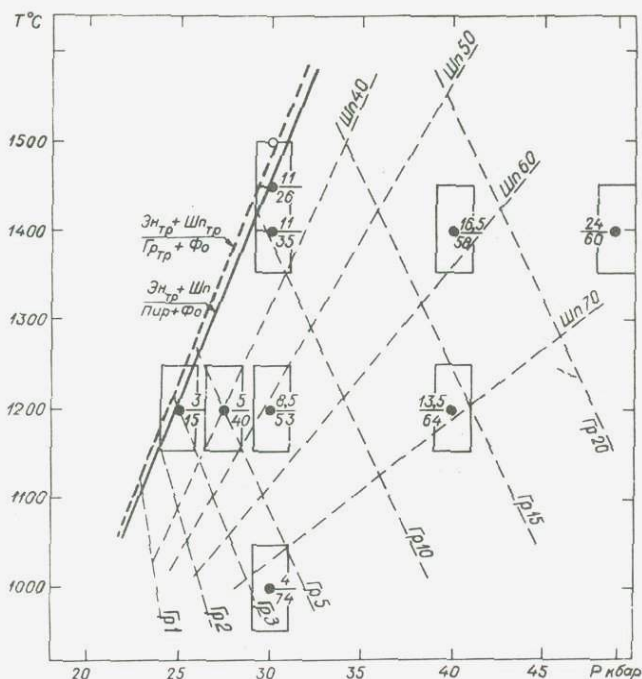


Рис. 4. Влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз в ассоциации гранат+энстатит+шпинель+форстерит системы  $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ . Числитель дроби - содержание кноррингитового компонента в гранате (мол.%), знаменатель - магнезио-хромитового в шпинели (мол.%).

4. При  $T=1200^{\circ}C$  и  $P=30$  кбар изучены фазовые соотношения в системе  $MgSiO_3-CaSiO_3-Al_2O_3-Cr_2O_3$  частным сечением которой является плоскость гранатов серии пироп-гроссуляр-кноррингит-уваровит. Поле твердых растворов граната приурочено, в основном, к области пироп-гроссуляр-уваровит (рис. 5). Одна граница этого поля проходит вблизи диагонали пироп-уваровит, отклоняясь от последней в центральной части на 20-25 мол.% в сторону гроссуляра. Другая граница, приуроченная к разрыву пироп-гроссуляровых гранатов, не выходит за пределы 20-25 мол.% хромового компонента.

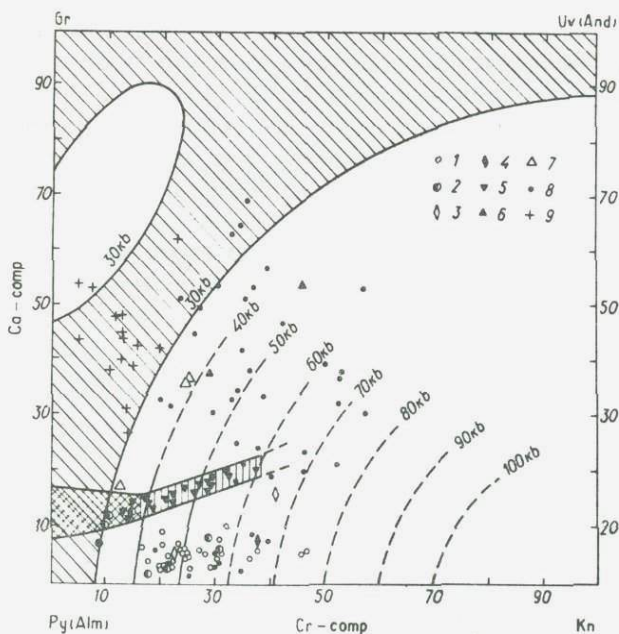


Рис.5. Особенности состава хромсодержащих гранатов из кимберлитовых трубок (по Соболеву, 1974) и положение изобар при  $T=1200-1300^{\circ}\text{C}$  в малокальциевой части системы пироп (Py) - кноррингит (Kn) - гроссуляр (Gr) - уваровит (Uv). Гранаты из: 1 - алмазов, 2 - сростков с алмазами, 3 - алмазосодержащих дунитов, 4 - дунитов, 5 - лерцолитов, 6 - верлитов, 7 - верлитового парагенезиса, заключенного в алмазах, 8 - от дельных зерен кимберлитового концентрата, 9 - гроспидитов и кианитовых эклогитов. Поле состава гранатов из парагенезиса с двумя пироксенами показано вертикальной и перекрещивающейся штриховкой. Последняя охватывает также поле составов, наиболее обычных для зерен гранатов из кимберлитовой массы. Косой штриховкой показано поле гранатов, устойчивых при  $T=1200^{\circ}\text{C}$ ,  $P=30$  кбар.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хромосодержащие гранаты из алмазов и гранатовых перидотитов обычно характеризуются невысоким содержанием железистого и других дополнительных компонентов (до 10–15 мол.%). Поэтому вполне достоверная оценка нижнего предела давления, необходимого для их образования, может быть сделана на базе полученных экспериментальных данных. Для образования гранатов с содержанием кноррингита 15–30 мол.%, наиболее характерных для включений в алмазах и глубинных гипербазитов, давление должно быть выше 40–50 кбар, а для гранатов с предельным известным содержанием кноррингита (50–55 мол.%) – не менее 75–80 кбар.

Следует отметить, что результаты проведенного исследования служат экспериментальным обоснованием возможности генетической связи хромосодержащих гранатов с алмазами, которая может быть использована как один из минералогических критериев для поиска алмазов и оценки алмазоносности кимберлитовых трубок (I).

Более полную информацию об условиях образования глубинных пород можно получить из анализа состава нескольких минералов одного парагенезиса. В связи с полученными экспериментальными данными особый интерес представляют гарцбургитовый парагенезис  $Фо_{тр} + Эн_{тр} + Шп_{тр} + Гр_{тр}$ , силикатные фазы которого обычно характеризуются низким содержанием железа и кальция. Шпинели отличаются значительной железистостью (до 30–50%), но в первом приближении можно допустить, что железо более или менее равномерно распределяется между хромовыми и алюминиевыми компонентами. Содержание кноррингитового компонента в гранатах колеблется от 10 до 35 мол.%, а хромистость шпинели в пределах 60–90%, что по диаграмме рис. 4 отвечает широкой области температур 1200–1400°C и давлений 35–60 кбар.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Соболев. Глубинные включения в кимберлитах и проб лема состава верхней мантии, Новосибирск, "Наука", 1974, с. 201;
2. M. J. O'Hara, H. S. Yoder, Scott. – "J. Geol.", 3(1), 67–117, (1967);
3. F. R. Boyd. – "Mineral. Soc. Amer. Spec. Papers", 3, 63–75, (1970).

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И АППАРАТУРЫ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ И РУД

УДК 539.893

И.Ю.Малиновский, А.А.Годовиков,  
Э.Н.Ран, А.М.Дорошев

РАЗРАБОТКА НОВОЙ АППАРАТУРЫ СВЕРХЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В связи с быстрым развитием многопуансонных аппаратов типа "разрезная сфера" открываются широкие перспективы для экспериментальных исследований в условиях глубинных зон верхней мантии (I-6). Поэтому нами уделяется большое внимание созданию и освоению подобных аппаратов.

В этом направлении достигнуты следующие результаты:

I) Для обоснования выбора оптимальной конструкции проведен теоретический анализ эффективности многопуансонных аппаратов с гидростатическим приводом. Сравнение проводилось по отношению эффективной площади пуансонов внешней ступени к полной поверхности сферы ( $S_0$ ), представляющей собой теоретический предел эффективной площади сферических и несферических аппаратов при числе пуансонов  $n \rightarrow \infty$ . Результаты расчета коэффициентов полезного действия аппаратов, имеющих форму правильных многогранников, при оптимальной ориентировке их в цилиндре контейнера ( $K_M = S_M/S_0$ ),

Т а б л и ц а I

Зависимость коэффициента эффективности многопуансонных аппаратов от формы и числа пуансонов внешней ступени

Форма	$n$	$K_M$	$K_{сф}$	$\Delta K(\%)$
Тетраэдр	4	0,552	0,745	- 25,1
Куб	6	0,955	0,831	+ 14,9
Октаэдр	8	0,827	0,866	- 4,5
Додекаэдр	12	0,959	0,917	+ 4,6
Икосаэдр	20	0,956	0,943	+ 1,1

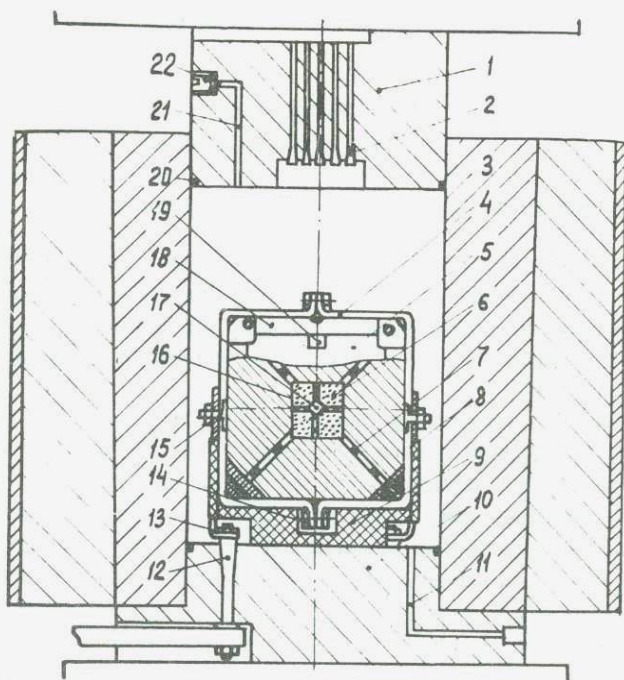


Рис. 6. Кубический 6/8 пуансонный аппарат с гидростатическим приводом

1 - поршень, 2 - выходы измерительных проводов, 3 - цилиндр контейнера, 4 - оболочка резиновая, 5 - пуансоны внешней ступени, 6 - пуансоны внутренней ступени, 7, 16 - прокладки электроизоляции - цинковые, 8, 9 - подставка, 10 - крышка нижняя, 11 - канал для подсоединения 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

а также аппаратов типа "разрезной сферы" ( $K_{сф} = S_{сф}/S_0$ ), показывают, что при  $n=4$  и  $8$  оптимальной внешней формой является сфера, а при  $n=6, 12$  и  $20$  - многогранник. В частности, эффективная площадь шестипуансонной "разрезной сферы" почти на  $15\%$  меньше, чем "разрезного куба". В целом, можно заключить, что оптимальной формой внешней ступени многопуансонных аппаратов с гидростатическим приводом является шестипуансонный куб, к.п.д. которого достигает  $95,5\%$ . К тому же кубические аппараты выгодно отличаются от остальных простотой изготовления и обслуживания.

2) Созданы многопуансонные аппараты для прессов: усилием  $500$  и  $2000$  тонн со сферическим и кубическим блоками сверхвысокого давления. Кубический аппарат, представленный на рис.6, способен почти полностью реализовать усилие пресса ДОО-43.

3) Отрабатывается методика экспериментальных исследований. Без нагрева достигнуто давление, необходимое для перехода в проводник таких типичных изоляторов как окись железа и алмаз. Экспериментами, в которых эти вещества исследовались совместно, установлено, что для перехода алмаза в проводящее состояние необходимо давление лишь немногим большее (около  $5-10\%$  по усилию), чем для окиси железа. При высоких температурах ( $1500-2000^\circ\text{C}$ ) в контрольных опытах получены такие фазы высокого давления как стивит,  $\beta$  и  $\gamma$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. N.Kawai, S.Mochizuni. - "Phys. Letters", 36, 1, 54 (1971);
2. N.Kawai, S.Mochizuni. - "Solid.State Comm.", 9, 1393 (1971);
3. N.Kawai, A.Nishiyama. - "Proc. Japan Acad.", 50, 1, 71 (1971);
4. M.Kumazawa, H.Sawamoto, E.Tohtani, K.Masaki. - "Nature", 247, 5440, 356 (1974); 5. K.Suito. - "J.Phys.Earth" 20, 225 (1972);
6. E.Ito, T.Matsumoto, K.Suito, N.Kawai. - "Proc. Japan Acad.", 48, 412 (1972).

## РАЗРАБОТКА АППАРАТУРЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Основной задачей являлась разработка аппаратуры высокого давления с увеличенными рабочими объемами, позволяющей значительно расширить возможности физико-химических исследований, а также синтеза и выращивания кристаллов практически ценных веществ. Кроме того, большое внимание было уделено методическим вопросам исследований при высоких давлениях, в особенности повышению точности измерения термодинамических параметров.

Ниже приводится краткое описание некоторых разработок.

Сконструирована и изготовлена камера, предназначенная для создания гидростатических давлений выше 20 кбар в объеме 150см<sup>3</sup> (рис. 1 )<sup>\*</sup>.

Камера состоит из оправки 1, конической втулки 2, конического сосуда высокого давления 7 с запирающим конусом 10, поршня низкого давления 3 и поршня высокого давления 4.

Отличительной особенностью конструкции является наличие над большим основанием конического сосуда цилиндрической камеры гидростатического давления, служащей для создания переменной поддержки сосуда и поршня высокого давления. Для этой цели в цилиндрической камере создается давление, составляющее примерно 25% от рабочего давления. Регулировка давления осуществляется ходом поршня низкого давления и стравливающим вентилем. В камере получены давления до 25 кбар, при использовании твердосплавного поршня этот предел может быть значительно повышен.

Данная конструкция имеет следующие преимущества:

1. Возможность использования аппарата в комплекте с одноплунжерным прессом. Это особенно важно при создании аппаратов с большим рабочим объемом, т.к. двухплунжерные прессы усилием более 200 тонн промышленностью не выпускаются. Кроме того, стоимость одноплунжерных аппаратов значительно ниже.

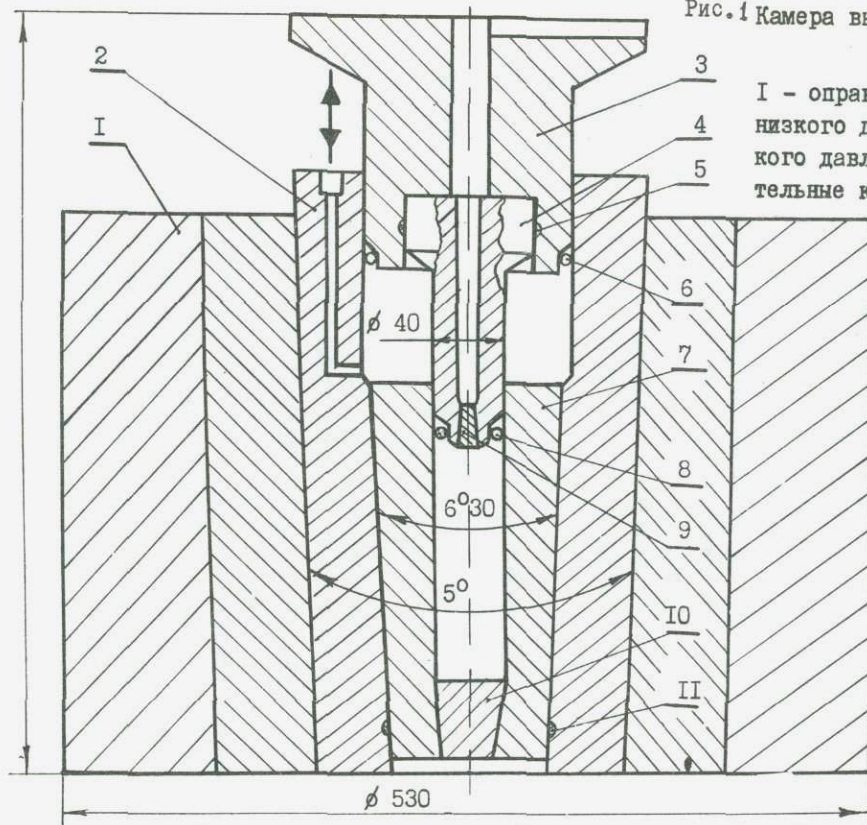
---

<sup>\*</sup> В конструировании камеры принимал участие Э.Н.Ган.

Рис. 1 Камера высокого давления с переменной поддержкой

I - оправка, 2 - втулка, 3 - поршень низкого давления, 4 - поршень высокого давления, 5, 6, 8, II - уплотнительные кольца, 7 - сосуд высокого давления, 9 - конус электроввода, 10 - запирающий конус

ISI



2. Отсутствие самоаклинивания системы за счет использования конусного сосуда с большим телесным углом.

3. Снижение общего усилия пресса на 40-50% по сравнению с аппаратами, имеющими гидроддержку поршня и использующими двух-плунжерные прессы или, соответственно, увеличение в 1,5 раза рабочего объема камеры высокого давления (при равных усилиях прессов).

Разработан и изготовлен контейнер, предназначенный для создания гидростатических давлений до 20 кбар в объеме 150 см<sup>3</sup> (рис. 2).

Сосуд высокого давления состоит из внутреннего автофретированного при 15 кбар конусного сосуда с диаметром отверстия 40 мм и высотой 200 мм, запрессованного в оправку с натягом. Поршень в отличие от обычных конструкций составной, что обеспечивает закалку его по всему сечению, ослабляет влияние масштабного эффекта и позволяет добиться более равномерных напряжений на торцах. Для длительных высокотемпературных экспериментов, а также для создания регулируемого градиента температур контейнер снабжен холодильным устройством.

Контейнер отличается малогабаритностью и малым весом благодаря применению механически упрочненных сталей. Увеличенный объем контейнера позволяет проводить более прецизионные измерения температуры, давления и различных физических свойств при высоких параметрах, повысить предел температуры до 800-1000° в гидростатических условиях, выращивать кристаллы фаз, устойчивых при высоких давлениях.

Для точного задания давления при высоких температурах и поддержания его постоянным в течение длительных экспериментов в аппаратах с твердой средой, передающей давление, предложен способ, основанный на использовании фазовых превращений со значительными объемными эффектами ( $\Delta V$ ) в качестве "буферов" давления. При данном  $\Delta V$  - необходимое количество буферной смеси подбирается так, чтобы изменения объема в ней могли полностью компенсировать объемные эффекты в исследуемом веществе и ячейке высокого давления. Наличие сосуществующих фаз низкого и высокого давления в буферном веществе после выдержки; достаточной для установления равновесия, указывает на то, что давление

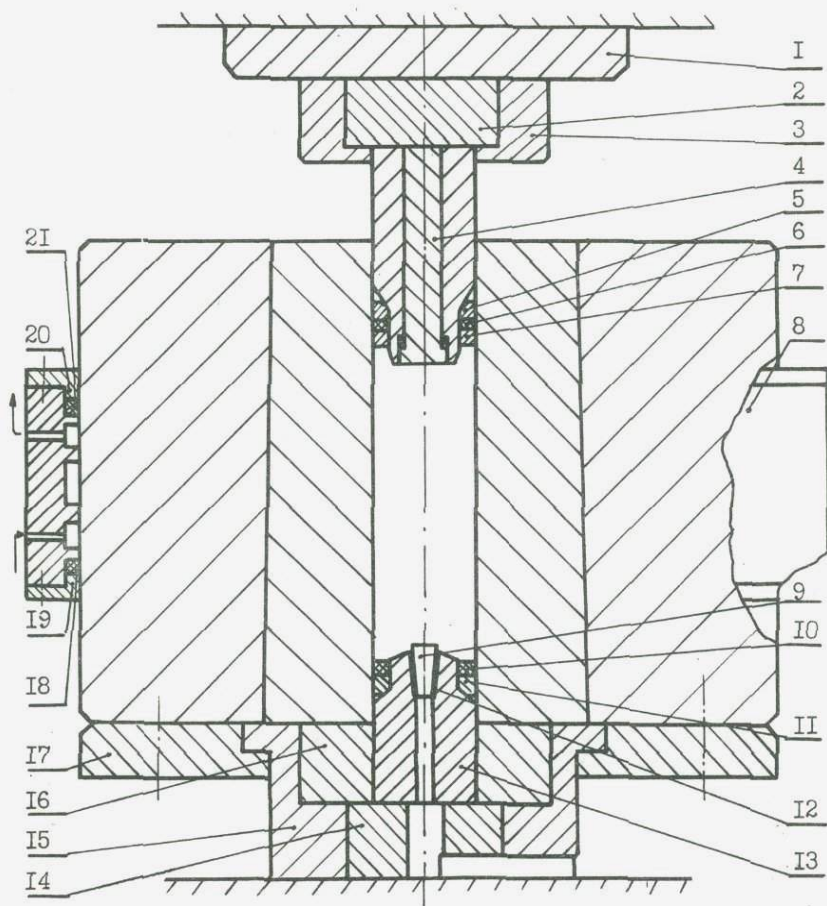


Рис.20. Общий вид контейнера высокого давления с упрочненным поршнем: I - опорный диск; 2,14 - вставки; 3,15 - оправки; 4 - составной поршень; 5-7,10,11,18,21 - уплотнительные кольца; 8 - кожух; 9 - конус электроввода; 12 - коническая электроизолирующая прокладка; 13 - корпус электроввода; 16 - поддерживающее кольцо; 17,19,20 - скрепляющие кольца.

в нем и в исследуемом веществе, расположенном в непосредственной близости точно соответствует точке превращения при данной температуре. Погрешность метода зависит от однородности распределения давления и температуры между буфером и веществом, точности измерения и поддержания температуры и надежности принятой стандартной линии равновесия. В качестве стандартных могут использоваться равновесия: кварц-коэсит, коэсит-стишовит, альбит = жадеит + кварц и др., достаточно хорошо изученные в настоящее время.

Совместно с кафедрой физических основ электронной техники Одесского государственного университета проведены исследования тепловых характеристик ячейки высокого давления в модифицированных наковальных Бриджмена. Получен график изменения температурного поля ячейки высокого давления во времени при скачкообразном наборе мощности нагрева от 0 до 1,0 квт. Изменение температуры в различных точках ячейки характеризуется постепенным ростом до стационарного значения в течение 45 минут. Величины температурных градиентов резко возрастают в течение 30-60 сек, а далее остаются практически постоянными. С увеличением мощности температурные градиенты в ячейке высокого давления возрастают нелинейно.

Измерены погрешности измерения температуры образца в модифицированных наковальных Бриджмена, обусловленные теплопроводом по электродам термопар. Измерения проводились в ячейках высокого давления с графитовыми нагревателями диаметром 10 мм и катодными контейнерами с диаметром 23 и 40 мм. Величины поправок  $\theta$  в описанных условиях возрастали от 10 до 30%, при увеличении диаметра электродов термопар от 0,2 до 0,6 мм. Зависимость  $\theta$  от приведенной температуры нагревателя описка к линейной. Таким образом, погрешность измерения температуры термопарами, при некоторых способах их монтажа может быть весьма значительной.

С помощью сконструированной в лаборатории высоких давлений рентгеновской камеры РКВД-3 (1,2) была изучена сжимаемость природных гранатов: пирропа, алмадина и гроссуляра до 200 кбар со стандартами.

Коэффициенты сжимаемости гранатов, определенные в РКВД-3 с твердосплавными наковальными по разным стандартам, существенно различаются между собой, при этом сжимаемость граната оказывается тем меньше, чем менее сжимаемым является используемый стан-

дарт. Наблюдающиеся расхождения кривых сжимаемости значительно превышают пределы экспериментальных ошибок и связаны с различием давлений, испытываемых исследуемым веществом и стандартом, находящимися в смеси. Относительное расположение кривых сжимаемости, найденных по разным стандартам, удовлетворительно описывается моделью Бобровски-Сато (3,4).

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. Не исключено также, что давления реперных переходов, найденные по сжимаемости, занижены вследствие того, что эффективное давление в хлористом натрии, окружающем образец металла, оказывается меньшим, чем давление в металле. Это предположение требует тщательной экспериментальной проверки ввиду важности вопроса о шкале давлений.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при изменении внешних термодинамических условий минералы кристаллических горных пород испытывают различное эффективное давление. При изменении внешнего давления, воздействующего 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. В.Н.Алямовский, В.А.Киркинский. - В сб. "Эксперим. исследования по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971; 2. В.Н. Алямовский, В.А.Киркинский, Б.А.Фурсенко. - "ПТЭ", № 6, с.166, (1971); 3. А. Bobrowsky. High pressure measurements. Washington, 1963;
4. J. Sato, S. Akimoto, K. Inone. "High Temp. - High Pressures", 5, 3, 289 (1973)

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ $P_{O_2}$ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В АВТОКЛАВЕ

При экспериментальных исследованиях условия образования минералов, содержащих элементы переменной валентности, нашел широкое применение метод поддержания необходимого значения  $P_{O_2}$  с помощью "кислородных" буферов - метод Югстера (1-2). Однако 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 равновесий. В этом случае 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.

С этой целью кислородные буферные смеси используются не для создания определенного значения  $P_{O_2}$  в системе, а для измерения  $P_{O_2}$  в ней. Поэтому несколько буферных смесей помещаются по отдельности в небольшие платиновые ампулы. При предварительной оценке  $P_{O_2}$  в автоклаве удобно использовать четыре буферные пары: (СТ) куприт ( $Cu_2O$ ) - тенорит ( $Cu_2O$ ), (НМ) гематит ( $Fe_2O_3$ ) - магнетит ( $Fe_3O_4$ ), (НВ) никель ( $Ni$ ) - нунзениит ( $NiO$ ), (МІ) магнетит ( $Fe_3O_4$ ) - железо ( $Fe$ ), которые разбивают всю область устойчивости воды в координатах  $lg P_{O_2}$ -T на четыре примерно равных поля. Для того, чтобы реакции в ампулах протекали быстро, буферные смеси берутся в небольшом количестве и обязательно доохлаждается катализатор. Нами использовались ампулы диаметром 5 мм с толщиной стенки 0,25 мм. в них помещались 0,1 г буферной смеси и 1М раствор  $NaCl$  (катализатор). Заваренные ампулы проверялись на герметичность в горячей воде. Экспериментально установлено, что при 500-600°C, продолжительности экспериментов 5-10 суток вполне достаточно для наступления полного равновесия в буферных системах. Предлагаемый способ был применен при изучении условий образования различных разновидностей берилла в гидротермальных растворах. Опыты проводились в автоклавах из стали ГХ18Н9Т сое-

Таблица  
Изменение окраски берилла в зависимости от  $PO_2$

№	Исходные буферные смеси	Содержание ампул после опыта	Режим $PO_2$ в автоклаве	Содержание Fe и Cu в вес. %	Цвет новообразованного берилла
1	MI	$Fe_3O_4$	Соответствует полю между NB и HM	Fe 0,80	голубой
	NM	$Fe_2O_3$		Cu 0,07	
	NB	NiO			
2	MH	$Fe_2O_3$	Соответствует полю CuO	Fe 1,85	светло-желтый
	NB	NiO		Cu 0,04	
	CT	CuO		Ni 0,12	
3	MI	$Fe_3O_4$	Соответствует полю между NB и HM	Fe 1,00	голубой
	NM	$Fe_2O_3$		Cu 0,23	
	NB	NiO			
4	MH	$Fe_2O_3$	Соответствует полю CuO	Fe 0,36	бирюзовый
	NB	NiO		Cu 0,85	
	CT	CuO			

Примечание. Голубая окраска кристаллов обусловлена полосой поглощения с  $\lambda = 810$  нм, характерной для  $Fe^{2+}$  (3,4), а бирюзовая - широкой полосой с  $\lambda = 750$  нм, связанной с  $Cu^{2+}$ .

мом  $170 \text{ см}^3$  и перекристаллизация осуществлялась в натрово-фторидных растворах, в которых создавался различный режим  $PO_2$ . Результаты некоторых опытов, иллюстрирующие применение методики на примере синтеза Fe и Cu -содержащих бериллов приведены в таблице.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J.S.Huebner. - В кн: Research techniques for high pressure and high temperature, Berlin-Heidelberg-New York, Springer, 1957 ; 2. И.Ю.Малиновский. - "Геология и геофизика", N 5, (1968); 3. D.L.Wood., K. Nassau. - "Amer. Miner.", 53, 777, (1968); 4. K.Schemetzek., W. Berdesinski, H. Bank. - "Z. deutsch. gemmol. Les." 2, 1, 5, (1974).

В.И.Богданова, А.А.Годовиков,  
Л.М.Предеина, В.М.Грика, Л.Л.Грешнева

## ИССЛЕДОВАНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С РАЗРАБОТКОЙ МЕТОДИК КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

В качестве исходных веществ для синтеза минералов часто используются особо чистые вещества после их дополнительной очистки. Классические методы анализа для контроля качества таких веществ, как правило, непригодны, поскольку содержание примесей в них составляет:  $10^{-6}\%$  -  $10^{-9}\%$  (1). В связи с этим наиболее перспективными методами, не считая активационного анализа, являются в этом случае амальгамная полярография с накоплением и атомная асорция в оеспламенном варианте. С успехом может быть использован спектрофотометрический метод с применением органических реагентов. Среди последних особое место занимает широко известный в аналитической практике дитизон (2,3).

В ряде случаев наряду с неорганическими примесями существенно знание содержания и органических. Этим была вызвана необходимость отработки методик определения битумов в сере и определения органических веществ в используемой для работы воде.

### 1. Спектрофотометрический метод

Применение дитизона: Применяемые растворители, кислоты, аммиак были либо квалификации "ОСЧ", либо дополнительно очищены. Дитизон использовали марки "ЧДА". Устойчивость дитизона, очищенного по распространенной методике (2), пригодного для работы, получить не удалось. Поэтому использовалась методика, которая позволяет получить дитизон в твердом виде (4). Проверка устойчивости титра  $25 \mu\text{л}$  М растворов дитизона в хлороформе показала, что их концентрация за 30 дней изменяется не более, чем на 7% относительных.

Исходный дитизон содержал большое количество побочных продуктов (табл.1), которые необходимо учитывать. В противном случае это может привести к занижению результатов почти на 50%.

Дитизон удобен тем, что с его помощью просто и быстро можно оценить количество тяжелых металлов в воде (табл.2), в реак-

Таблица 1

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

Образец	Оптическая плотность D	Концентрация (мкМ)		Относительный % побочных продуктов
		по навеске	найденно спектрофот.	
Исходный	0,278	24	13,9	42,0
Очищенный	0,460	24	23,0	4,0

Таблица 2

Содержание тяжелых примесей в различных водах

№ пп	Характеристика воды	Найдено $\gamma/\text{л}$ в пересчете на P8 в разное время	
		февраль 1974	ноябрь 1974
1	Водопроводная	-	100 - 120
2	Дистиллат № 1	25	30
3	Дистиллат № 2	15	22
4	Дистиллат № 3	20	17
5	Дистиллат № 3	15	-
6	Тридистиллат № 3	5 - 6	10
7	Деонизованная	10	14

Таблица 3

Сравнительные данные по определению примесей

№ пп	Р е а к т и в ы	Количество примесей в пересчете на P8 (%)	
		по ГОСТ'у	Найдено с дитизоном
1	$\text{CH}_3\text{COONa}$ чда	0,0005	0,0005
2	Гидроксиламин солянокислый чда	0,0005	0,0005
3	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ чда	0,0005	-
4	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (перекристалл)	-	0,0003

тивах (табл.3), а также - оставшихся на посуде после мытья ее без комплексообразователей. Более глубокая очистка посуды от примесей с использованием дитизона объясняется высокой прочностью образующихся при этом внутрикомплексных соединений. Обработку посуды повторяют до тех пор, пока раствор дитизона будет окрашен в чисто зеленый цвет, что соответствует концентрации элемента меньше, чем  $0,1 \mu$ .

В литературе (2) имеются данные о том, что дистиллированная вода содержит до нескольких  $\mu$  тяжелых примесей, но какое-то это количество, не указано. По нашим данным оно составляет в среднем 15-30  $\mu$ /л (табл.2). Тридистиллат и деонизованная вода несколько чище. Тем не менее в них содержится от 5 до 14  $\mu$ /л примесей. Поэтому эти воды требуют в случае необходимости либо дополнительной перегонки, либо очистки с помощью дитизона.

## 2. Атомно-абсорбционный анализ

Беспламенный атомно-абсорбционный анализ (5,6) проводился на приборе Перкин-Эльмер 403 с графитовой кюветой HGA-70. При разработке методик возникали большие трудности, так как работ по определению примесей в серебре и сере, которые необходимо было анализировать с применением графитовой кюветы, обнаружить не удалось.

Необходимые объемы (10-50  $\mu\text{л}$ ) вводились в кювету с помощью специально разработанных микродозаторов из кварцевого или стеклянного капилляра (внутренний диаметр - 2 мм, внешний 7 мм). Один конец капилляра оттягивался таким образом, чтобы он свободно проходил через входное отверстие кюветы и чтобы длина оттянутого капилляра (30-70 мм) соответствовала объему в 10-50  $\mu\text{л}$ . Другой конец капилляра оставался широким, но на нем делалась "оливка", на которую одевался полиэтиленовый или фторопластовый баллончик.

Анализ стандартных растворов. Условия атомно-абсорбционного анализа в основном брались из руководства по работе с графитовой кюветой, приложенного к прибору. Однако ни для одного элемента в нем нет рекомендации об использовании программы I. Наши исследования показали, что эта программа весьма удобна при анализе легкоатомизируемых атомов. Но не меньшая вероятность появления сигналов до атомизации, которые не только снижают чув-

Таблица 4  
 Определение As, Al, Ag, Fe, глицерина в рабочих растворах

Проба №/№	г · 10 <sup>-3</sup> глицерина	γ /мл					
		связанного с глицерином	свободного	суммарного	Al	Fe	Ag
2	17	28,3	3	36,3	0,5	1,2	0,8
3	40	66,7	3	70,0	3,0	14,0	0,4
4	4	6,6	1,3	7,9	1,1	1,7	0,3
5	3	4,0	1,8	6,8	1,2	0,1	0,3
6	0	0	0	0	10,0	0,6	0,4
7	0	0	0	00	н/опр	н/опр	0,7
8	0	0	0,4	0,4	"-	0,2	н/опр

ствительность определения, но и приводят к неустойчивым результатам. Прежде всего, были отработаны условия и чувствительность определения ряда элементов.

Полученные данные близки к литературным, что свидетельствует о правильности методик и работы прибора. Для ртути, теллура и галлия чувствительность не указывалась. Найденные данные показывают, что чувствительность определения этих элементов сравнительно низкая.

Анализ глицериновых растворов. Проведены исследования по поведению ряда элементов (As, Ag, Al, Fe) в растворах, содержащих глицерин, состав которых необходимо знать в связи с определенными этапами технологии при работе с особо чистыми веществами. Результаты первых исследований представлены в табл.4.

Определение примесей в серебре. Прежде всего, было исследовано влияние серебра на поведение ряда примесей ( Hg, Cd, Pt, Pd, Mn, Cu, Al и др.). Рекомендуемые температуры атомизации кадмия и серебра равны соответственно 1700 и 2600°C. Такое различие в температурах позволяет предположить возможность определения кадмия без отделения серебра, подобно определению ртути (см. дальше). Действительно, 3,5 · 10<sup>-9</sup> г/мл кадмия дают явный сигнал в присутствии 0,1 г/мл серебра, что соответствует 3,5 · 10<sup>-6</sup> кадмия.

Определение Pt, Pd, Au, Cr, Mn и др. удалось наладить после отделения серебра из сильноокислой среды (1:1) в виде  $AgCl$ . Для снижения предела обнаружения фильтрат после  $AgCl$  упаривали почти досуха, а затем растворяли в 1 мл  $HCl$  (1:1). Проверка результатов была сделана методом введено-найдено. Оказалось, что наблюдаются занижения в среднем на 20–30 относительных процентов. Однако, если одновременно проводить анализ стандартного и неизвестного образца и в присутствии серебра, то ошибка может быть уменьшена. Результаты беспламенного атомно-абсорбционного определения ряда примесей в различных пробах особо чистого серебра приведены в табл.5.

Беспламенное атомно-абсорбционное определение ртути. В связи с применением вакуумных насосов при работе с особо чистыми веществами необходимо было разработать методики определения ртути в воздушной среде, в особо чистых серебре и сере.

Прежде всего, была испытана применимость кварцевой кюветы (I7) для этих целей.

Анализ воздушной среды на содержание ртути не представляет трудности, если оно выше предела обнаружения. В противном случае дело осложняется необходимостью предварительного концентрирования. Наиболее простым нам представляется концентрирование путем поглощения ртути 100 мл 1% перманганата. 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  $\mu$  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 гидросиламина, появлялся коричневый осадок, вероятно, двуокиси марганца, который мог частично сорбировать ртуть. Связанная с этим невозможность использования всего объема концентрата естественно приводит к снижению предела обнаружения в воздушной среде. Поэтому концентрирование ртути было проведено более разбавленными растворами перманганата. Оказалось, что малые количества ртути 0,02–0,4  $\mu$  успешно поглощаются (~ на 95%) 0,1 раствором перманганата в 10%  $H_2SO_4$ . Относительный процент извлечения ртути из него составляет не менее 85–90% от исходного. При таком концентрировании для анализа может быть использо-

Таблица 5

Определение примесей в особо чистом серебре с использованием графитовой кюветы НГА - 70(%)

Элемент	Образцы серебра				
	1	2	3	4	5
Pt	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	-
Pd	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	-
Au	$7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	-
Cr	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-
Co	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Mn	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Al	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-
Cd	-	-	-	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Hg	-	-	-	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$

ван весь объем без дробления на аликвоты.

Для определения ртути в серебре необходимо было последнюю перевести в раствор. С целью предотвращения улетучивания ртути разложение велось с обратным холодильником, имеющим выход для газов. Было испытано разложение серы смесью азотной кислоты и брома. Однако, последний имеет линии, близкие к поглощению ртути. Поэтому использование дейтериевого корректора, устраняющего лишь неселективные помехи, не могло устранить этого влияния. После соответствующих поисков для разложения серы нами была выбрана смесь  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4$  (1:1:1). Правильность методики проверялась приемом введено-найденно (табл.6).

Согласно литературным данным, серебро не мешает определению ртути в кварцевой кювете (7). По нашим данным, напротив, чем ниже содержание ртути, тем сильнее влияние одного и того же количества серебра. Поэтому для определения ртути в серебре был необходим другой метод. Мы попытались определять ртуть в графитовой кювете на том же приборе (Перкин-Эльмер 403).

Таблица 6  
 Определение ртути в сере марки I6-4 (осч)

№ шп	навеска сере г	Введено Hg г · 10 <sup>6</sup>	Найдено Hg г · 10 <sup>6</sup>	Относительная ошибка в %
1	0,1	0,10	0,10	0,0
2	0,1	0,10	0,11	+10,0
3	0,5	0,10	0,07	-30,0
4	2,0	0,05	0,046	- 8,0
5	2,0	0,05	0,043	-14,0
6	2,0	0,025	0,022	-12,0
7	2,0	0,0	0,0	0,0

Таблица 7  
 Определение ртути в серебре (ОСЧ)

Навеска се- ребра (г)	Добавлено Hg(г)	Найдено Hg(г)	Относительная ошибка (%)
1,0	-	0,1	-
1,0	1,2	1,3	+ 10
1,0	0,4	0,36	- 10
0,56	0,16	0,14	- 12
0,56	0,16	0,20	+ 25
0,56	0,16	0,20	+ 25
0,56	0,16	0,08	- 50
0,56	0,16	0,14	- 12

Учитывая большую летучесть ртути (расчет по уравнению Ленгмюра (8) показал, что с поверхности ртути в 0,01 см<sup>3</sup> при 100 и 60°C испаряется соответственно 8,7 и 0,7 γ /сек · Hg), мы выбрали программу I, чтобы обеспечить максимальный выход ртути в момент атомизации. Изменение кислотности в диапазоне pH - 2,6 -10 существенно не изменяло пика при атомизации.

Исследованием было установлено, что серебро вплоть до 0,5 г/мл не влияет на определение 1 10<sup>-8</sup> - 2 10<sup>-6</sup> г Hg. В связи с этим ртуть в серебре определяли без отделения последнего. Правильность методики проверяли способом введено-найденно (табл.7).

### 3. Анодная полярография с накоплением

При анализе сложных объектов на примеси после отделения основы замечено, что анодные пики цинка в этом случае меньше, чем пики от такого же количества цинка в стандартных растворах. Это может свидетельствовать о влиянии сопутствующих элементов, находящихся в незначительных количествах.

В связи с этим поставлена работа по изучению полярографического поведения  $Zn$ ,  $Cu$  и  $Pb$  как в присутствии больших, так и особенно в присутствии примесных количеств следующих элементов:  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Ag^{+1}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $As^{+3}$ ,  $Bi^{+3}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Au^{+3}$ ,  $Se^{+4}$ ,  $Te^{+6}$  и  $Pt$  -элементов.

В качестве электрода применяли ртутный капельный, полученный электролитически на платиновом контакте диаметром 0,3 мм, впаянном в стеклянный капилляр. Фон создавал 0,5 М  $KNO_3$  виннокислый, электролиз вели при  $E = 1,6$  в течение 9 мин при контролируемом перемешивании аргоном и 1 мин без перемешивания. После этого проводили анодное окисление, изменяя потенциал от  $-1,6$  в до  $+0,1$  в со скоростью подачи потенциала  $5mV/сек$ , автоматически записыва кривую анодного окисления на полярографе  $УР - 60$ .

Изучение влияния сопутствующих элементов проводили на стандартных растворах  $Cu$ ,  $Pb$  и  $Zn$  с концентрацией их  $1-5 \cdot 10^{-6}$  М. Потенциалы полуволн были соответственно  $-1,0$  в,  $-0,5$  в,  $-0,1$  в. Они существенно не смешивались в присутствии посторонних элементов. В результате исследования было установлено, что количества  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  до 200-100  $\mu/мл$  не изменяли полярографического поведения  $Zn$ ,  $Pb$  и  $Cu$ ,  $As$ ,  $Sb$ ,  $Te$ ,  $Bi$ ,  $Cd$ ,  $Mn$  при измеримых количествах не изменяют высот анодных пиков последних.

В таблице 9 приводятся наиболее мешающие элементы и те их количества, начиная с которых происходит изменение анодных пиков на 10-30% относительных.

Сопутствующие элементы в меньшей степени влияют на поведение  $Pb$ , чем на  $Cu$  и  $Zn$ . По-видимому, это связано близостью потенциалов полуволн  $Cu-O_2$ ,  $Zn-H_2$ . Поэтому все факторы, влияющие на поведение кислорода и водорода, в той или иной степени окажут влияние на поведение  $Cu$  и  $Zn$ .

При изучении электрохимического поведения  $Zn$ ,  $Cu$  и  $Pb$  вы-

Таблица 8  
Количество сопутствующего элемента, изменяющего  
анодную волну Zn, Cu, Pb на 10-30% в  $\gamma/\text{мл}$

Элемент сопутствующий	Zn	Cu	Pb
Ni <sup>+2</sup>	2	10	200
Zr <sup>+4</sup>	6	6	-
Fe <sup>+3</sup>	3	6	-
Au <sup>+3</sup>	0,3	4	5
Co <sup>+2</sup>	0,4	1	70-100
Se <sup>+4</sup>	0,2	0,2	0,2
Pt <sup>+4</sup>	0,07	0,2	0,3
Pd <sup>+2</sup>	0,07	0,2	-
Rh <sup>+3</sup>	0,07	0,05	0,3
Ze <sup>+3</sup>	0,04	0,04	-

Таблица 9  
Определение битумов в технической сере

Навеска серы (г)	Весовым путем		Спектрофотометрическим	
	г $10^3$	% $10^2$	г $10^3$	% $10^2$
2,11	0,9	4,3	1,12	5,3
1,98	1,0	5,1	1,16	5,6
1,93	1,0	5,1	1,16	6,0
1,99	1,2	6,0	1,12	5,6
2,09	1,4	6,6	1,4	5,7
2,00	1,3	6,5	1,08	5,4
1,99	1,1	5,5	0,9	4,5

яснилось, что в присутствии ряда веществ изменяются не только высоты анодных пиков, но и форма кривых анодного окисления.

Кроме того, в ряде случаев происходит изменение платинового контакта и наблюдаются искаженные кривые анодного окисления в стандартных растворах, не содержащих мешающих элементов.

Закономерное изменение величины анодного пика цинка от концентрации элементов может быть использовано для количественно-

го определения (0,02-0,3  $\gamma$ /мл) этих элементов.

4. Определение органических веществ. Постоянной примесью в сере, даже в особо чистой, является битум. Для его определения за основу была взята методика (9). Сжигание серы осуществляли в кварцевых тиглях на плитке, прикрытой кварцевым кругом. Используемые реактивы были марки х.ч. или осч. Исходные навески серы составляли 2-5 г. После сжигания серы остаток обрабатывали последовательно азотной и серной кислотами при уменьшенном нагреве, а затем растворяли в концентрированной серной кислоте. Определение битумов спектрофотометрическим методом на приборе VSU-2P при  $\lambda = 340 \text{ nm}$  и  $l = 10 \text{ mm}$ . В качестве стандарта использовали битум, полученный из технической черенковой серы.

Битумы из черенковой серы и битумы, выделенные из особо чистой серы, плохо растворялись в органических растворителях, что позволяет отнести их к битумам С (10). Наряду с весовым путем, количество битумов в технической сере было определено и спектрофотометрически (табл. 10). Относительное стандартное отклонение определения из 7 опытов битумов весовым и спектрофотометрическими методами равны соответственно 0,15 и 0,10.

Спектрофотометрический метод хорошо согласуется с весовым методом и обладает лучшей воспроизводимостью (табл. 9). Определение битумов в сере осч вели только спектрофотометрически, поскольку последний метод является более чувствительным (табл. 10).

При работе с особо чистыми веществами является существенным наличие в используемой воде как неорганических, так и органических примесей. Для характеристики общего содержания органических веществ в воде определяют её окисляемость титрованием  $0,01 \text{ N KMnO}_4$  (10). Эта методика была взята за основу для

Таблица 10  
Определение битумов в сере (осч)

Марка серы	Внешний вид	Найдено битумов (%)
I5-3	порошок	$1,2 \cdot 10^{-3}$
I5-3	комки	$6,0 \cdot 10^{-4}$
I6-5	порошок	$4,5 \cdot 10^{-4}$
I6-5	комки	$4,6 \cdot 10^{-4}$

разработки более чувствительной. Повышение чувствительности достигается заменой визуального фиксирования конца титрования потенциометрическим, а также использованием микробреток, микропипеток. Предел обнаружения органических веществ таким путем соответствует 0,05 мг/л  $O_2$ .

На основе проведенных исследований разработаны методики контроля чистоты посуды, реактивов, а также методики определения примесей в исходных для синтеза веществах до и после их дополнительной очистки. Такой контроль является основой правильного выбора процесса технологии очистки.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е.А.Божевольнов. Получение и анализ веществ особой чистоты. М., 1968; 2. Г.Иванчев. Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961; 3. Е.Сэндел. Калориметрические методы анализа следов металлов. М., 1964; 4. А.И.Марков. - "Зав.лаб.", 1069, (1958); 5. Б.Славин. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Л., 1971; 6. Б.В.Львов. - "ИФХ", № 2, 44, (1959); 7. H. Omang, P. Paus. - "Anal. Chim. acta", 56, 393, (1971); 8. А.Н.Несмеянов. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961; 9. А.И.Алексеева, И.М.Шушканова. - "Зав.лаб.", 27, 811, (1961.); 10. В.Н.Флоровская. Люминесцентный битуминологический метод изучения и поисков нефтяных месторождений. М., 1954; 11. А.А.Резников, Е.П.Муликовская, И.Ю.Соколов. Методы анализа природных вод. М., 1963.

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ НАД СИНТЕЗИРОВАНЫМ ВЕЩЕСТВОМ

При синтезе минералов обычно не принимается во внимание, что в системе даже в эвакуированных ампулах помимо твердых конечных фаз присутствует газовая фаза, которая в случае исследования диаграмм состояния многокомпонентных систем, может влиять на равновесные взаимоотношения в системе, а в случае выращивания монокристалла — снижать его качество из-за образования пузырей (I). Работ, посвященных анализу газовой фазы над синтезированным веществом и способа вскрытия ампул для этих целей неизвестно.

## I. Способы вскрытия ампул

Из литературы известен способ вскрытия ампул при определении кислорода с последующим переводом его в  $SO_2$  в сульфиде сурьмы (2). Этот способ заключается в том, что ампула вскрывается в реагенте, который взаимодействует с  $SO_2$  с образованием окрашенного комплекса, количество которого определяют спектрофотометрически. Его достоинством является простота. Но он не удобен тем, что позволяет определять только один компонент. Кроме того предложенный способ нельзя считать удовлетворительным для ампул больших размеров, т.к. в этом случае требуется много реагента, а с увеличением количества реагента снижается чувствительность, если продукты синтеза должны подвергаться дальнейшим исследованиям и их контакт с реагентом нежелателен.

Перечисленные обстоятельства потребовали поисков других способов отбора газовой фазы на анализ.

На рис. I, а показан разбиватель, удовлетворяющий всем перечисленным требованиям. Ампула помещается в разбиватель и после того как проверена его герметичность, вскрывается бойком. Проба из разбивателя выдувается током инертного газа. Этот разбиватель рассчитан на однократное определение, которое удобно при малых количествах газовой фазы. Если же ампула содержит мно-

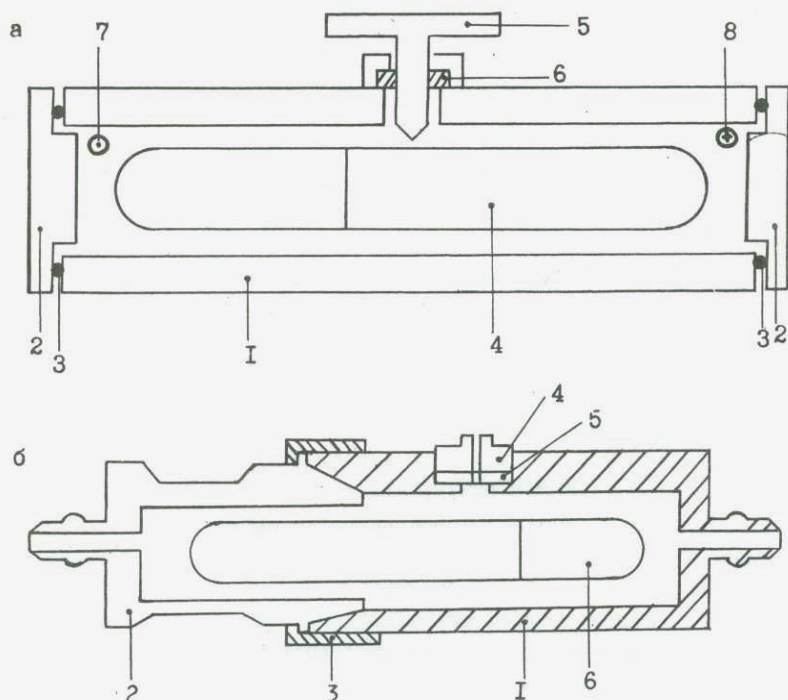


Рис. I. Схемы разбивателей

- а) I - цилиндр, 2 - крышка, 3 - резиновые уплотнения, 4 - ампула, 5 - боек, 6 - тефлоновое уплотнение, 7, 8 - выходы газовой линии
- б) I - корпус, 2 - тефлоновая втулка, 3 - накидная гайка, 4 - отверстие для отбора проб, 5 - ампула

го газов и чувствительность применяемых методик позволяет анализировать аликвоты, то нужно проводить многократные определения, которые повышают точность анализа.

Разбиватель иной конструкции (рис. I, б) позволяет проводить как одноразовые, так и многократные определения. Ампула вскрывается раздавливанием, через тонкие стенки тефлоновой втулки.

## 2. Методики анализа газов

Наиболее перспективным методом анализа газов, не считая масспектрометрического, является газохроматографический (3,4). Работы по хроматографическому разделению газов были выполнены на хроматографе "Вырухром-1". В качестве сорбентов использовали молекулярные сита 5А и полисорб I, колонки - из нержавеющей стали 4000 мм x 4 мм (для полисорба) и 2000 мм x 4 мм (для молекулярных сит). Работа проводилась с детектором по теплопроводности. Для его калибровки использовался метод абсолютной калибровки (3). Эталонные газы получали в основном по методикам (5). Контроль за чистотой полученных газов осуществлялся хроматографически.

При калибровке детектора потребовались газовые стандарты с низкой концентрацией компонентов. Для этого был применен простой способ приготовления стандартов  $SO_2$  и  $H_2S$  путем разведения крепких стандартов этих газов воздухом в склянках с резиновыми пробками. Проверка равномерности распределения газов на смесях с различной степенью разведения, из которых брались соответствующие аликвоты (табл. I), показала, что в пределах 10% относительных смесь может рассматриваться как однородная. Точность метода абсолютной калибровки в основном определяется воспроизводимостью объемов вводимых проб (табл. 2).

Для проведения анализа газовой фазы после синтеза была разработана приставка к хроматографу (рис. 2). При ее опробовании и выборе режима работы использовались модельные газовые смеси с низкой концентрацией газов. Контроль за концентрацией осуществляется хроматографическим и спектрофотометрическим методами (табл. 3).

Параллельно с хроматографическим определением и разделением газов отработывались методики спектрофотометрического, на спектрофотометре  $VSU-2P$  и  $ФАС-2$ , определения газообразных  $SO_2$  и  $H_2S$ , что делает возможным проверку и сравнение результатов, кроме того спектрофотометрия позволяет провести анализ газовой смеси с низким содержанием  $H_2S$  и  $SO_2$  (до  $1 \mu$ ), что примерно на порядок ниже, чем на хроматографе.

Для отработки спектрофотометрических методик требовались водные стандарты  $SO_2$  и  $H_2S$ . Исследования устойчивости разбавленных растворов  $SO_2$  и  $S$  позволило найти оптимальные условия

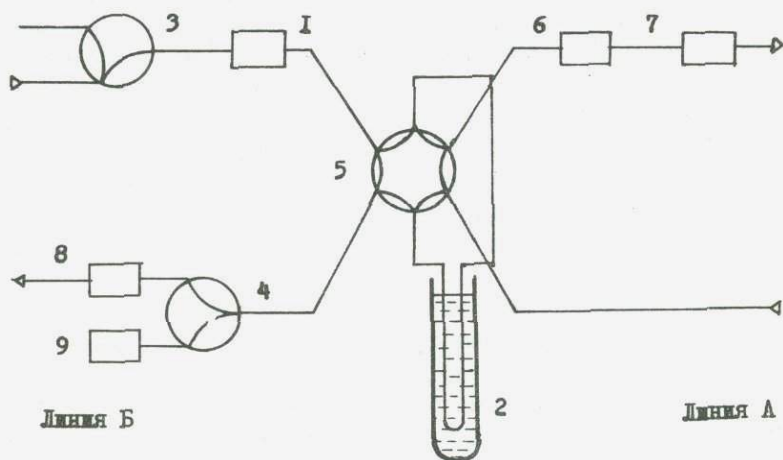


Рис.2. Схема приставки: 1 - разбиватель, 2 - азотная ловушка, 3,4 - трехходовые краны, 5 - шестиходовый кран, 8 - вакуумный пост, 9 - промывные склянки с реагентом.

для приготовления. Стандарты, приготовленные из  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  менее устойчивы (рис.3,а) чем те, которые получены поглощением  $\text{SO}_2$  водой. Одной из причин различия может быть кислотность раствора. Это хорошо подтверждается изменением устойчивости раствора  $\text{SO}_2$  (рН=2,7), после подщелачивания до рН=8, соответствующего рН раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (рис.3,б). Растворы сульфид-иона более устойчивы, чем  $\text{SO}_3^{2-}$  (рис.3). Это хорошо согласуется с представлениями о том, что сульфиды являются метастабильной формой в водных растворах при нормальных условиях (8).

Спектрофотометрическое определение  $\text{SO}_2$  основано на реакции  $\text{SO}_2$  с фуксинформальдегидным реагентом (6),  $\text{H}_2\text{S}$  основано на реакции  $\text{H}_2\text{S}$  с молибденовым реагентом (7). Чем меньше реагента

Таблица 1

Оценка однородности приготовления разбавленных смесей

Аликвота для разведения мл	Степень разведения	Аликвота для анализа мл	Число определений $n$	Среднее кол-во газа $\gamma$	станд. отклон.	относительное станд. отклонение
5,00	1:10	0,2	9	20	1,86	0,993
2,50	1:20	0,4	9	18,5	1,89	0,102
1,25	1:40	0,6	9	18	1,73	0,096

Таблица 2

Оценка воспроизводимости ввода проб

Аликвота мл	Число определений $n$	Средняя высота пика мм	Стандартное отклонение $S$	относительное стандартное отклонение $S_r$
0,05	12	17,4	7,7	0,12
0,10	12	100,0	8,6	0,09
0,15	7	198,0	4,3	0,02
0,20	6	86,5	3,3	0,03
0,30	>6	147,0	3,8	0,03
0,40	8	201,2	0,04	
0,75	6	123,0	1,5	0,012
1,00	5	162,0	1,7	0,010

Таблица 3

Результаты анализа газовой фазы после синтеза

Номер ампулы	Легкие газы (мл)	CO <sub>2</sub> ( $\gamma$ )	H <sub>2</sub> S ( $\gamma$ )	SO <sub>2</sub> ( $\gamma$ )
II5	0,175	>200	<40	<20
II6	0,100	>200	>1000	<20
II7	0,050	>200	<40	<20
II8	0,050	200	<40	<20
I20	0,070	250	<40	<58
I23	н/опр.	255	<40	33
I25	0,120	220	<40	<20
I27	0,238	>200	1035	<20
I28	0,125	180	<40	<20
I28/I	н/опр.	н/опр	<100	~1000-2000

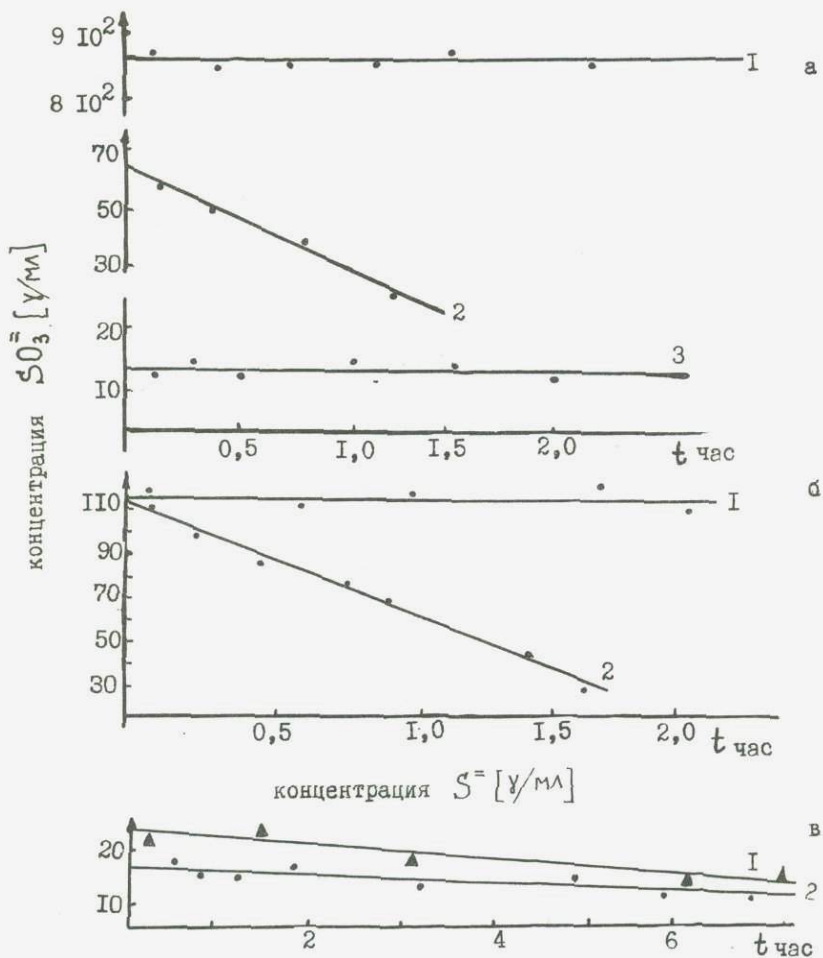


Рис. 4. Устойчивость в водных растворах, содержащих  $\text{SO}_3^{2-}$  (а, б) и  $\text{S}^{=}$  (в)

а) 1 - 1000 г/мл  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 2 - 50 г/мл  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 3 - раствор  $\text{SO}_2$  10 г/мл),

б) 1 - pH = 2,7, 2 - pH = 8,0,

в) 1 - раствор  $\text{H}_2\text{S}$  (20 г/мл), 2 - раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  (20 г/мл)

тем ниже предел обнаружения. Однако, в неизвестной пробе может оказаться  $\text{SO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$  больше ожидаемого и реактива окажется недостаточно и проба будет испорчена. Если реагент добавить не дожидаясь полного развития окраски, то количество  $\text{SO}_2$  в пробе не занижается (табл.4).

Таблица 4

Проверка возможности использования дополнительного реагента для определения  $\text{SO}_2$  (57  $\gamma$ )

Дополнительный реагент		Число определений	Среднее кол-во $\text{SO}_2$	Занижение в %
Кол-во (мл)	Время добавления			
0	-	3	40	0
25	сразу же	3	57	0
25	через 30 минут	3	49	14

Наряду с анализом газообразного сероводорода, разрабатывалась методика определения сульфид-иона в водных растворах. Это было необходимо в связи с возможностью предварительного концентрирования  $\text{H}_2\text{S}$  из ампул, каким либо водным поглотителем. За основу была взята известная из литературы методика определения газообразного  $\text{H}_2\text{S}$  с молибдатом. Работа проводилась в стеклянной посуде. Поскольку известно, что кремний образует кремнемолибденовые комплексы, то было проведено его влияние на определение  $\text{H}_2\text{S}$  с молибдатом. Было установлено, что кремний, хотя и не дает окрашенного комплекса, влияет на полученные результаты (при рабочей длине волны  $\lambda = 575 \text{ нм}$ ), занижая их вплоть до 30% относительных.

Определение растворенного  $\text{H}_2\text{S}$  является более сложным и зависящим от многих факторов. Здесь существенно изменение порядка приливания, изменение объемов аликвот и др. Однако при соблюдении постоянных условий получают надежные результаты. Разработанные спектрофотометрические методики позволили обнаружить в газовой фазе над синтезированными сульфидами как  $\text{H}_2\text{S}$ , так и  $\text{SO}_2$  (табл.5).

Таблица 5

Результаты анализа газовой фазы на  $SO_2$  и  $H_2S$  в  
некоторых ампулах (спектрофотометрически)

Номер образца	Найдено $H_2S$	Номер образца	Найдено $SO_2$
74-44-I	5	74-44-III	43
40 <sup>B</sup>	I	74-4	10
109	I	40 <sup>б</sup>	3
107	I	101	46
110	I	114	3
108	I	104	48
113	1300	1,05	320

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, Б.Г.Ненашев, В.К.Чимирев. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1973-1974), Новосибирск, 1975; 2. Е.И.Денисов, Е.А.Гринзайд, Е.Л.Надежина, Е.К.Беспаленкова. - "ЖАХ", XXII, 900, (1967); 3. Г.Мак-Нейер, Э.Бонелли. Введение в газовую хроматографию. М., 1968; 4. Л.Г.Березкин, К.И.Сакодинский, Н.Л.Эльфтерова. - В кн.: Газовая хроматография, вып. 13, 1970; 5. Ф.М.Раппопорт, А.А.Ильинская. Лабораторные методы получения газов. М., Госхимиздат, 1963; 6. М.А.Алексеева, И.А.Гольдина. - "Зав.лаб.", 110, № 1, (1949); 7. Н.Ровке. - "GWFF-Wasser-Abwasser", 7, 114, (1973); 8. Х.Барнс, Г.Кулеруд. - В кн.: Проблемы эндогенных месторождений, вып. 3, М., "Мир", 1966.

О СОСТОЯНИИ РАСТВОРЕННЫХ КРЕМНЕКИСЛОТ  
И ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ

Знание форм нахождения растворенных кремнекислот имеет большое значение для выбора подходящей методики определения кремния, для изучения его форм миграции, для технологической очистки вод и т.д.

До 1965 г. были лишь единичные работы, посвященные этому вопросу (1-4). Из них следует, что состояние кремния в растворе связано с его концентрацией: если концентрация кремния меньше 140 мг/л  $\text{SiO}_2$  (при нормальных условиях), то он весь присутствует в виде мономера. например, в (4) показано, что при разведении поликремневых кислот до 40 мг/л ( $\text{pH} = 1$ ) последние быстро (в течение 24 часов) полностью деполимеризуются до мономера. Деполимеризация поликремневых кислот в сильноокислых растворах ( $\text{pH} < 1$ ), а также влияние на неё тех или иных параметров вообще не рассматривались.

Нами было установлено: что при низких концентрациях кремния наряду с мономером присутствуют и полимерные кремнекислоты, что очень медленно устанавливается равновесие между различными формами растворенного кремния (5,6). Так, через 9 месяцев после приготовления растворов, лишь некоторые из них достигли состояния, близкого к равновесному.

Выполненная работа показала, что существующий взгляд на поведение кремния при его низких концентрациях является упрощенным. Все это заставило продолжить работы по дальнейшему исследованию состояния растворенных кремнекислот.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для характеристики кремнекислот попрежнему придерживались классификации, близкой к общепринятой, выделяя  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -формы по удельной скорости взаимодействия кремнекислот с молибдатом аммония (5). Изучение скорости взаимодействия  $\alpha$ -формы с молибдатом аммония показало, что с течением времени константа скорости реакции " $k$ " уменьшается (табл. I). Это в свою очередь

Таблица 1

Изменение состояния кремнекислоты по мере хранения растворов при  $\text{pH} = 3$  и  $\Sigma \text{SiO}_2 = 140 \text{ мг/л}$ . Содержание  $\alpha$ -формы во всех растворах не превышает 4 мг/л.

Содержание $\alpha$ -формы в исходном растворе мг/л	Продолжительность хранения сутки	$\alpha$ -форма		$\beta$ -форма	
		мг/л	мин <sup>-1</sup>	мг/л	мин <sup>-1</sup>
2,5	132	51,8	2,7	84,0	1,0
	226	78,4	2,3	60,2	0,1
18,2	158	106,0	2,6	29,4	1,0
	283	123,2	2,2	14,0	0,1
82,6	226	128,8	2,5	7,0	1,0

Таблица 2

Изменение констант взаимодействия  $\alpha$ -формы по мере хранения растворов при различных концентрациях кремния и кислоты

Содержание $\text{SiO}_2$ мг/л	$\text{pH} = 1,7$		$\text{pH} = 2,3$	
	Время выдержки растворов		Время выдержки растворов	
	90 дней	150 дней	90 дней	150 дней
568	2,2	1,7	2,4	1,8
140	2,3	2,3	2,4	2,1
28	2,6	2,5	2,5	2,3
6	2,8	2,7	2,7	2,5

свидетельствует о том, что продуктом деполимеризации кремнекислот является не только мономер, но и более полимерные кремнекислоты. С увеличением концентрации кремния увеличивается количество димера, тримера и т.д., так как при этом происходит уменьшение  $K$  (табл. 2). При увеличении длительности хранения кремнекислот скорость взаимодействия последних с молибдатом аммония повышается. Можно полагать, что это связано с перераспределением между различными кремнекислотами, ведущим либо к накоплению мономера за счет обратной деполимеризации до мономера, либо к укрупнению до более полимерных молекул с переходом в  $\beta$  или  $\gamma$ -фор-

Таблица 3

Количество  $\alpha$ -формы в зависимости от состава исходных кремнекислот в квазистационарных условиях (содержание  $\text{SiO}_2 = 140$  мг/л)

Исходная концентрация различных форм кремнекислот (мг/л)			$C_\alpha$ через 3,5 года (мг/л)		
$C_\alpha$	$C_\beta$	$C_\gamma$	pH = 3	pH = 0	pH = 0,6
2	16	122	102	87	15
21	116	3	140	131	4

мы с повышением относительного процента мономера в  $\alpha$ -форме. Установлено, что количество  $\alpha$ -формы в той или иной момент зависит от многих факторов (рис. 1, табл. 3).

С позиции полученных результатов нельзя говорить о pH устойчивости мономера без указания конкретных условий. Именно этим, на наш взгляд, объясняются противоречивые данные по условиям максимальной устойчивости мономера. Эта область меняется как по месту расположения максимума, так и по его ширине. Так, чем менее полимерны кремнекислоты в исходном растворе, тем сильнее максимум смещен в более кислую область (рис. 1, а). Из этого можно сделать практический вывод: при большей полимерности кремнекислот требуется более высокая кислотность для их деполимеризации. Такое же смещение наблюдается при уменьшении концентрации кремния (рис. 1, б). Далее, чем дольше хранятся растворы кремнекислот, тем сильнее смещен максимум в менее кислую область (рис. 1 в).

На основе полученных закономерностей разработана методика спектрофотометрического определения кремния для некоторых цеолитов после перевода всего кремния в мономер, с помощью кислотной деполимеризации, в отличие от общепринятой щелочной, требующей наличия дорогостоящей платины. Наблюдается удовлетворительное согласие результатов обеих методик.

Степень ионообменной очистки от кремния водопроводной воды, используемой для получения очищенной, будет зависеть от форм нахождения кремния. В связи с этим был определен состав кремнекислот в водопроводной воде спектрофотометрическим методом. Оказалось, что в ней, несмотря на очень низкое содержание кремния (4-5 мг/л  $\text{SiO}_2$ ), содержались поликремневые кислоты до 4-9% от-

носительных.

Для оценки степени полимерности наряду со щелочным сплавлением (сухого остатка после выпаривания воды) проводили деполимеризацию в  $\text{IN p-ре } \text{Na}_2\text{CO}_3$ , считая, что глубокозаполимеризованные кремнекислоты в этом случае не будут деполимеризоваться, а следовательно, и не будут принимать участие в образовании кремнемолибденовой гетерополикислоты. После такой деполимеризации можно определить сумму малых и среднеполимерных кремнекислот, а затем вычитанием последних из всего кремния, найденного после щелочного сплавления, определить количество крупных полимеров.

Изучение скорости образования кремнемолибденового комплекса в природных водах показало, что как средне- так и крупнополимерные кремнекислоты глубоко заполимеризованы и их константа скорости менее чем  $10^{-4}$ . Малополимерные формы кремния, наоборот, более чем на 97% представлены мономером. Установлено, что наличие углекислых солей, используемых для деполимеризации кремнекислот, практически не сказывается на поведении желтого кремнемолибденового комплекса при  $\lambda = 410 \text{ nm}$ . Иначе обстоит дело с синим кремнемолибденовым комплексом, для которого коэффициенты молярного поглощения при  $\lambda = 810 \text{ nm}$  в присутствии карбонатов ниже, чем в их отсутствии ( $1,9 \cdot 10^4$  и  $2,1 \cdot 10^4$  соответственно). Если не принимать во внимание занижения в результатах определения всего кремния из-за присутствия карбонатов, то количество полимерных кремнекислот будет либо заниженным, либо они вообще не будут найдены. Поэтому необходимо строго следить за составлением концентраций карбонатов в рабочей пробе и в стандартах.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ- ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРЕМНЕКИСЛОТ

Экспериментальные результаты, полученные при изучении полимеризации и деполимеризации кремнекислот не укладывались в рамки существующих теорий (8,9). Это побудило нас подойти к

описанию этих процессов с несколько иных позиций. Процесс полимеризации-деполимеризации рассматривается как обратимые химические реакции 2-го порядка. Выписана система уравнений, описывающая кинетику этих процессов. Сделан переход от молекулярных концентраций к относительным концентрациям отдельных кремнекислот. При этом показано, что константы скоростей реакций, соответствующие полимеризации молекул  $k_{ij}$  ( $i, j$  - степень полимерности реагирующих кремнекислот) зависят от разведения, а константы, соответствующие деполимеризации молекул  $k'_{ij}$  от разведения не зависят.

Для упрощения уравнений кинетики реальный раствор рассматривается состоящим из 3-х условных форм кремнекислот, соответствующих  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -формам. При этом во внимание принимаются лишь реакции, протекающие между этими формами, описываемые эквивалентными параметрами  $k_{ij}$  и  $k'_{ij}$ . Отмечено, что указанные параметры остаются строго постоянными, если в ходе процесса полимеризации-деполимеризации концентрации отдельных полимеров, входящих в данную условную форму, с течением времени изменяются в одинаковое конечное число раз.

Выведены условия устойчивости отдельных форм. Показано, что с разведением высокополимерная III-я форма становится менее устойчивой, чем II. Однако при определенных условиях III форма остается устойчивой при любом разведении.

Для слабодиссоциированных ( $\text{pH} \geq 1$ ) растворов дано решение уравнения кинетики. Из анализа уравнения кинетики в этом случае следует, что: а) полимеризация будет происходить в концентрированных растворах кремнекислот при значительных начальных концентрациях  $\alpha$ -формы, б) во временном ходе концентрации  $\alpha$ -формы  $C_I(t)$  не должно быть экстремумов, в) скорость изменения  $C_I$  максимальна в начальный момент, г) стационарное значение  $C_I$  по мере разведения увеличивается, приближаясь к единице, д) постоянная "K", определяющая время установления равновесного состояния, с разведением раствора обычно уменьшается, однако существуют условия, когда эта закономерность меняется на обратную. Все отмеченные закономерности четко прослеживаются на практике. Используя одну из экспериментальных кривых и выведенное уравнение кинетики, были построены теоретические кривые зависимости  $C_I(t)$  для других концентраций кремния. Все экспериментальные теоретические

кривые хорошо совпадают для растворов с  $pH=I$  и 3.

Анализ системы уравнений сильноокислых растворов ( $pH < I$ ), состоящих из 3-х форм кремнекислот, представляют наличие экстремумов на кривых зависимости  $C_I(t)$ . Причем величина "экстремума" ( $C_{Im} - C_{I\infty}$ ) будет максимальна при некоторых средних концентрациях кремния, это хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Сложность процессов полимеризации-деполимеризации кремнекислот в растворах с низкой концентрацией позволила предсказать, а затем экспериментально показать наличие поликремневых кислот в природных водах. Это является существенным для изучения форм миграции кремния.

2. Обнаруженное устойчивое поведение пересыщенных растворов кремнекислот (в растворе с содержанием  $SiO_2=570$  мг/л не выпадал осадок в течение 5 лет) позволяет допустить существование пересыщенных по отношению к кремнию природных вод со сложным составом кремнекислот.

3. Наличие различных форм растворенного кремния и чрезвы-чайно медленное установление равновесия между ними делают по-существу невозможным оперирование такими понятиями, как раство-римость, и для таких случаев следует говорить о концентрации тех или иных форм кремния в конкретных условиях.

4. Найденные закономерности позволили найти условия максимальной устойчивости мономера и на этой основе разработать уско-ренную методику определения кремния в некоторых цеолитах.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К.Б. Краускофф. - В кн : Геохимия литогенеза, М., ИЛ, 1963; 2. R. Richardson. - "J. Waddams Res (London)", 7, 42, (1954); 3. Ю.В. Марачевский, М.М. Пирытко. - "Изв. АН СССР. Сер. хим.", 894, (1965); 4. G. V. Alexander. "J. Amer. Chem. Soc.", 76, 2094, (1954); 5. В.И. Богданова. - "Изв. СО АН СССР. Сер. хим.", вып. 2, №4, (1970), с. 82; 6. В.И. Богданова. - "Изв. СО АН СССР. Сер. хим.", вып. 5, №12, (1970), с. 89; 7. Р.К. Айлер. Коллоидная химия кремнезема, М., 1959; 8. Н.М. Эмануэль, Л.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., 1962; 9. G. Panntler, P. Souchay. Chemical Kinetics, Amsterdam-London-New-York, 1967.

## БИБЛИОГРАФИЯ РАБОТ,

опубликованных сотрудниками Отдела экспериментальной минералогии за 1971 - 1975 годы

АЛАБУЖЕВ Б.А., ГОДОВИКОВ А.А., ИЛЫШЕВА Н.А., НЕНАШЕВА С.Н., ФЕДОРОВА Ж.Н. Особенности диаграмм состояния, выявляемые методом ПТА. - В кн.: Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. М., "Наука", 1973, с.173-175.

АЛЯМОВСКИЙ В.Н., КИРКИНСКИЙ В.А., ФУРСЕНКО Б.А. Рентгеновская камера высокого давления. - "ПТЭ", 1971, № 6, с. 169-169.

АНУРОВ С.А., БЕЛИЦКИЙ И.А., КРАВЦОВА И.Д., КЕЛЬЦЕВ Н.В., ТОРОЧЕННИКОВ Н.С. Динамика адсорбции сернистого ангидрида природным цеолитом. - В кн.: Технология неорг. веществ, процессы и аппараты, кибернетика химических процессов. М., "Наука", 1974, с. 5-9.

АРХИПЕНКО Д.К., ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВА С.Н., НЕНАШЕВ Б.Г., ОРЕХОВ Б.А., ПАВЛЮЧЕНКО В.С., СЕРЕБУЛЕНКО М.Г. Колебательные спектры изоморфного ряда прустит-пираргирит. - "Квантовая электроника", 1971, № 6, с.69-77.

АРХИПЕНКО Д.К., ГОДОВИКОВ А.А., ОРЕХОВ Б.А., СЕРЕБУЛЕНКО М.Г., НЕНАШЕВ Б.Г., ХАНЧИЧ О.А., ЧИМИРЕВ В.К. Температурная зависимость интенсивности внутренних частот спектра комбинационного рассеяния прустита. - В кн.: VI Всесоюзная конференция по нелинейной оптике (Минск, 27 июня - I июля 1972 г.). Тезисы докладов. Минск, 1972, с. 23-24.

АРХИПЕНКО Д.К., ОРЕХОВ Б.А., БЕЛИЦКИЙ И.А. Спектры комбинационного рассеяния натролита. - "Журнал прикладной спектроскопии", 1973, ХУШ, вып. 3, с. 502-504.

АРХИПЕНКО Д.К., ОРЕХОВ Б.А., БЕЛИЦКИЙ И.А. Фактор-групповой анализ кристалла натролита. - "Журн.прикл.спектроскопии", 1974, Депон. 43-74, с. I-II.

БАДИКОВ В.В., БОГДАНОВА В.И. Синтез пироморфита в гидротермальных условиях. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 13.

БЕЛЕВАНЦЕВ В.И., КОЛОНИН Г.Р., РЯХОВСКАЯ С.К. Исследование гидролиза иона  $AuCl_4^-$  в интервале температур 21-90°C. - "ЖНХ", 1972, № 9, с. 2492-2497

БЕЛИЦКИЙ И.А. Термограммы катионзамещенных форм ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) природного морденита. - "Геология и геофизика", 1971, № 3, с. 141-145.

БЕЛИЦКИЙ И.А. Регидратация природных цеолитов. - "Геология и геофизика", 1971, № II, с. 12-21.

БЕЛИЦКИЙ И.А. Термография катионзамещенных форм ( $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) природного натролита. - "Зап. Всес. Мин. об-ва", 1972, ч. CI, вып. I, с. 54-61.

БЕЛИЦКИЙ И.А., БАТИАШВИЛИ Т.В. Кинетика термического разложения аммонийных форм природных цеолитов. - В кн.: Тезисы докл У Всес. совещания по термич. анализу, Новосибирск, 1973, с.177.

БЕЛИЦКИЙ И.А., БУКИН Г.В., ТОПОР Н.Д. Термографическое изучение природных цеолитов. - В кн.: Материалы по генетич. и экспер.минер. т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 255-309.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ВАРЧЕНКО А.А., ЭПШТЕЙН Е.Н. Изучение кинетики дегидратации природных цеолитов по термогравиметрическим кривым. - В кн.: Материалы по генетич. и экспер.минер. т. 6, Новосибирск, "Наука", 1971, с. 245-254.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ГОЛУБОВА Г.А. Инфракрасные спектры природных цеолитов. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. т. 7, Новосибирск. "Наука", 1972, с. 310-323.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ГАБУДА С.П., ЩЕРБАКОВ В.Н. ЯМР пористых алумосиликатов при высоких давлениях. - В кн.: Тезисы докл. I-го Всес. совещ. по физике и технике высоких давлений". Донецк, 1973, с. 137.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ГОЛУБОВА Г.А., ФЕДОРОВ И.И. Влияние природы обменных катионов ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ) на ИК-спектры поглощения хлор-содалита. - В кн.: Тезисы докл. Уш Всес.семинара по применению колео.спектров к исслед. координ. и неорг. соедин". Л., 1975, с. 23.

BELOTSKY I.A., NICULICHEVA O.N., Dilatometric study of zeolites usind derivatograph.- In: Fourth international Conference on Thermal analysis, Budapest, 1974, p. 191.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ЩЕРБАКОВ В.Н., ГАБУДА С.П. Влияние высоко-го давления на градиенты электрических полей на ядрах  $Al^{27}$  в эдингтоните  $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$  . - "Докл. АН СССР", 1973, т.208, № 5, с. 1190-1193.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ЩЕРБАКОВ В.Н., ГАБУДА С.П., ФИЛИЗОВА Л.Д. Протонный магнитный резонанс в пластинчатых цеолитах. - "Журн. структ. химии", 1973, т. 14, № 6, с. 1024-1027.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ЩЕРБАТЮК Н.Е., КРАСНОВА Л.В., ФИЛИЗОВА Л.Д., ТЮРИНА Е.Ф. Сорбционные свойства катионзамещенных форм клино - птилолита. - "Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер.хим.", 1973, вып. 1, с. 84-87.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ЩЕРБАТЮК Н.Е., СМЕРНОВА Л.В., БЫКОВ В.Т. Сорбция пара  $H_2O$  природным клиноптилолитом. - "Изв. Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим.", 1972, № 12, с. 1171-1179.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ШУРИН Я.И. Качающийся экзоклав на 15 кбар,  $350^{\circ}C$ . - В кн.: тезисы докл. I Всес. совещ. по физике и техни-ке высоких давлений, Донецк, 1973, с. 54.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ЮСУНОВ Т.С., НИКИТИНА В.И., ФИЛИЗОВА Л.Д. Выделение фракций некоторых природных цеолитов. - "Геология и геофизика", 1973, № 7, с. 107-110.

БОГДАНОВА В.И. Ускоренное определение кремния в цеолитах без предварительного щелочного плавления. - В кн. : Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 7, Новоси-бирск, "Наука", 1972, с. 187-189.

БОГДАНОВА В.И. Изучение полимеризации кремния после раство-рения некоторых цеолитов в HCl. - В кн.: Материалы по гене-тич. и экспер. минералогии, т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 181-186.

БОГДАНОВА В.И. Исследование полярографического поведения цинка, меди и свинца на стационарном ртутном электроде в при-сутствии различных элементов. - В кн.: Успехи полярографии с накоплением. Томск, Изд-во Томского Госуниверситета, 1973, 173.

БОГДАНОВА В.И., ЛИЗАЛЕК Н.А. Некоторые данные о форме на-хождения кремнекислот в природных водах. - В кн.: Проблемы бок-ситов Сибири. Труды СНИИГГИМС , вып. 121, Новосибирск, 1971, с. 157.

БУКИН Г.В. Исследование условий кристаллизации берилла методом раствор в расплаве. - "Тезисы докладов IV Всес.совещания по росту кристаллов", 1972, с. 161.

ГАБУДА С.П., БЕЛИЦКИЙ И.А., ШЕРБАКОВ В.Н. Константы квадрупольной связи ядер  $Al^{27}$  в катионзамещенных формах природного натролита. - "Геохимия", 1973, № 10, с. 15556-15559.

ГОЛУБОВА Г.А., БЕЛИЦКИЙ И.А. Колебательные спектры хлорсодалита и гидросодалита. - В кн.: Рентгенография и спектроскопия минералов, Новосибирск, "Наука", 1975, с. 44-48.

ГОДОВИКОВ А.А., ИЛЪЯШЕВА Н.А. Исследование диаграмм состояния системы  $Bi-Bi_2S_3-Bi_2Se_3$ . - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т.6, Новосибирск, "Наука", 1971. с. 5-13.

ГОДОВИКОВ А.А., ИЛЪЯШЕВА Н.А. Особенности химического состава блеклых руд. - "Изв. АН СССР. Сер. геол.", 1972, № 5, с. 71-78.

ГОДОВИКОВ А.А., ИЛЪЯШЕВА Н.А., НЕНАШЕВА С.Н., ФЕДОРОВА Ж.Н. Синтетические сульфосоли и их геологическое значение. - В кн.: Международный геологический конгресс XXIV сессия. Доклады Советских геологов. Проблема 14. Минералогия, М., "Наука", 1972, с. 71-78.

GODOVIKOV A.A., ILJASHEVA N.A., NENASHEVA S.N., FEDOROVA J.N. Synthetic sulfosalts and their geological implication. - In: 24 - th International geological Congress (abstracts), 1971.

ГОДОВИКОВ А.А., ИЛЪЯШЕВА Н.А., НЕНАШЕВА С.Н., ФЕДОРОВА Ж.Н. Новое в методах исследования сухих сульфидных систем. - В кн.: Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов, Иркутск, 1973, с. 237-238.

ГОДОВИКОВ А.А., КАЛИНИН Д.В., КИРКИНСКИЙ В.А., КЛЯХИН В.А., КОЛОНИН Г.Р. Об интерпретации результатов экспериментальных исследований. - В кн.: Труды УШ Всес. Совец. по eksper. минералогии и петр., Новосибирск, "Наука", 1971, с.

ГОДОВИКОВ А.А., КЛЯХИН В.А., ФЕДОРОВА Ж.Н. О графических сростаниях галенита с свинцово-висмутовыми сульфосолями. - В кн.: Материалы по генетич. и эксперим. минералогии, т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 73-78.

ГОДОВИКОВ А.А., КОЧЕТКОВА К.В., БОГДАНОВА В.И., КОЛОНИН Г.Р. О минералах висмута Устарасайского месторождения. - В кн.: Матер. по генетич. и экспер. минералогии, т. 6, Новосибирск, "Наука", 1971, с. 84-114.

ГОДОВИКОВ А.А., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., СМИРНОВ С.А., РАН Э.Н., ПАНЬКОВ М.С., РОСИНСКИЙ Г.А., ТОКМИН Б.П. Аппарат для исследований при давлениях до 40 кбар и температурах до 1700°C. - "Приборы и техника эксперимента". М., 1971, № 6, с.159-160.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВ Б.Г., АНДРЕЕВ А.П. О разложении  $Aa_2S_3$  при возгонке в вакууме. - "Докл. АН СССР", 1973, т.212 № 5, с. 1196-1198.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВ Б.Г., ЧИМИРЕВ В.К. Ретроградное вскипание и качество монокристаллов прустита. - В кн.: IY Симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, Новосибирск, 2-6 июня 1975. Тезисы докладов, Новосибирск, 1975, с. 44.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВА С.Н. Синтез сульфосолей серебра взаимодействием хлоридов металлов с сульфидами полуметаллов. - В кн.: Минерогенезис, София. Изд-во Болгарской Академии наук, 1974, с. 139-146.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВА С.Н. Синтез полибазита и  $sb$ -биллингслеита методом Зоммерлада. - "Докл. АН СССР", 1974, т.217, № 4, с. 909-912.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВА С.Н. Синтез сурьмяных сульфосолей серебра методом Зоммерлада. - В кн.: IX Всес. совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов, Иркутск, 1973, с. 291.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВА С.Н., ЛЫСЕНКО Е.С. О механизме реакции образования пираргирита по методу Зоммерлада. - "Докл. АН СССР", 1973, т.212, № 4, с. 946-949.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВА С.Н., ТЕНИШЕВА Е.Р. Механизм и скорость реакций образования серебряных сульфосолей при синтезе их методом Г.Зоммерлада. В кн.: IX Всес. совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов, Иркутск, "Наука", 1973, с. 271.

ГОДОВИКОВ А.А., СЕРБУЛЕНКО М.Г., НЕНАШЕВ Б.Г., ЧИМИРЕВ В.К. Связь между характером спайности (скола) и степенью напряженности монокристаллов прустита. - В кн.: III Симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, г. Новосибирск 12-17 июня 1972. Тезисы докладов. Новосибирск, 1972, с. 103.

ГОДОВИКОВ А.А., ФЕДОРОВА Ж.Н., ПАВЛЮЧЕНКО В.С., ПТИЦЫН А.Б. Новая сульфосоли  $Cu_3Bi_3S_7$  - промежуточная фаза системы  $Cu_2S-Bi_2S_3-S$ . - "Докл. АН СССР", 1972, т. 202, № 4, с. 912-914.

ДЕНИСКИНА Н.Д. О гидротермальном синтезе эгирина. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 6, Новосибирск, "Наука", 1971, с. 34-36.

ДЕНИСКИНА Н.Д. Минералы-примеси при синтезе амфиболовых асбестов. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 92-96.

ДЕНИСКИНА Н.Д., ЛОХОВА Г.Г., КАЛИНИН Д.В. Об условиях синтеза волокнистых амфиболов и генезис природных амфиболовых асбестов. - "Геохимия", 1971, № 7, с. 789-795.

ДЕНИСКИНА Н.Д., КАЛИНИН Д.В., СТЕПИНА Н.Г., БУРД Г.И. О механизме асбестизации антофиллита на месторождении Бугетъсай (Мугоджары). - "Геология и геофизика", 1973, № 10, с. 147-150.

ДОБРЕЦОВА И.Л., БОГДАНОВА В.И. Фотометрическое определение сурьмы. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 191.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина. - "Докл. АН СССР", 1974, т. 219, № 4, с. 959-961.

ИЛЪЯШЕВА Н.А. Исследование системы  $Cu_2S-Sb_2S_3$ . - "Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат.", 1973, т. IX, № 10, с. 1677-1679.

ИЛЪЯШЕВА Н.А., ГОДОВИКОВ А.А. Фазовые соотношения тетраэдрита в системе  $Cu_2S-Sb_2S_3-S$ . - "Докл. АН СССР", 1973, т. 213, № 2, с. 421-424.

ИЛЪЯШЕВА Н.А., КАЛИНИНА Т.А. Исследование фазовых соотношений в разрезе  $Cu_3SbS_3-Cu_3SbS_4$ . - В кн.: IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов. Иркутск, 1973, с. 292.

ИЛЪЯШЕВА Н.А., ПАВЛЮЧЕНКО В.С. Совместное осаждение сульфидов цинка и кадмия сероводородом из водных растворов. - В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 7, Новосибирск, "Наука", с. 14-19.

КАЛИНИН Д.В. Механизм и кинетика гидротермальных реакций силикатообразования. Новосибирск. "Наука", 1973, с. 102.

КАЛИНИН Д.В., ДЕНИСКИНА Н.Д., ЛОХОВА Г.Г. Амфиболовые асбесты, их синтез и генезис в природе. Новосибирск, "Наука", 1975, 93 с.

КАЛИНИН Д.В., ДЕНИСКИНА Н.Д., СТЕНИНА Н.Г. Механизм формирования амфибол-асбестовой минерализации. - "Геохимия", 1974, № 4, с. 534-542.

КАЛИНИН Д.В., ЛОХОВА Г.Г., ДЕНИСКИНА Н.Д. Условия синтеза волокнистых натриево-магниево-железистых силикатов. "Изв. СО АН СССР. Сер.химич.", 1971, вып. 5 № 12, с. 85-91.

КАЛИНИН Д.В., ОГНЕВА В.К. О кинетике гидротермальных реакций вблизи моновариантных линий равновесий и методике оценки равновесия. - "докл. АН СССР", 1973, т.213. № 4, с.930-932.

КАЛИНИН Д.В., ШАПОВАЛОВА М.А. Исследование кинетики реакции образования пирофиллита в связи с задачами определения пределов его стабильности. - "Геохимия", 1975, № 8, с.1262-1268.

КАЛИНИН Д.В., ШВЕДЕНКОВ Г.Ю., ШУРУПОВ Ю.В. О динамическом анализе метасоматических процессов. - "Геол.рудн.месторожд.", 1971, № 5, с. 117-121.

КАЛИНИН Д.В., ШУРУПОВ Ю.В., ШВЕДЕНКОВ Г.Ю., ОГНЕВА В.К. Микромеханизм и лимитирующая стадия гидротермальных реакций образования силикатов. - "Геохимия", 1973, № 4, с.529-536.

КИРКИНСКИЙ В.А. Экспериментальная оценка температур в опытах по воздействию ударных волн на вещество. - В кн.: Материалы по генет.и эксперим. минералогии, т.6, Новосибирск, "Наука", 1971, с. 277-284.

КИРКИНСКИЙ В.А. Фазовые переходы в глубинах земли и рифтогенез. - В кн.: Проблемы рифтогенеза. Материалы к симпозиуму по рифтовым зонам Земли. Иркутск, 1975, с. 23-24.

КИРКИНСКИЙ В.А. Зародышеобразование и метастабильный рост кристаллов. - В кн.: Материалы по генет. и эксперим.минералогии, Новосибирск, т.7, "Наука", Новосибирск, 1972, с. 142-149.

КИРКИНСКИЙ В.А. Изоморфизм минералов при сверхвысоких давлениях. - В кн.: IX Всес. совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. Тезисы докладов, Иркутск, 1973, с. 14-15.

КИРКИНСКИЙ В.А. Соотношение геометрического и энергетического факторов при изоморфизме. - В кн.: Материалы по генетич.и эксперим.минералогии, т. 7, Новосибирск. "Наука", 1972, с.150-154.

КИРКИНСКИЙ В.А., ЯПОСОВ А.П. Методы изоляции исследуемого вещества от рабочей жидкости в камерах высокого давления. - В сб.: Материалы по генетич.и эксперим.минералогии, т.6, Новосибирск, "Наука", 1971, с.292-295.

КИРКИНСКИЙ В.А., ЯПОСОВ А.П. Аппаратура и методика термического анализа при высоких гидростатических давлениях. - В кн.: Программа и тезисы. У-я Международная конференция по физике и технике высоких давлений. М., "Наука", 1975, с. 193.

КИРКИНСКИЙ В.А., ФУРСЕНКО Б.А. Сжимаемость пироба и гросуляра до давления 200 кбар. - В кн.: Физические свойства горных пород при высоких термодинамических параметрах, Киев, "Наукова думка", 1971, с. 160-162.

КИРКИНСКИЙ В.А., ФУРСЕНКО Б.А. Вопросы методики рентгеновского анализа при сверхвысоких давлениях. - В кн.: Материалы по генетич. и эксперим. минералогии, т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 155-170.

КИРКИНСКИЙ В.А., ЯКУШЕВ В.Г. Новые конструкции блоков для термического анализа при высоких гидростатических давлениях. - В кн.: Материалы по генетич. и эксперим. минералогии, т. 6, Новосибирск, "Наука", 1971, с. 288-291.

КИРКИНСКИЙ В.А., ЯКУШЕВ В.Г. Кривые плавления халькогенидов висмута и теллурида сурьмы при высоких гидростатических давлениях. - "ЖФХ", 1974, 48, № I, с. 27-30.

KIRKINSKY V.A., Jakushev V.G., RJAPOSOV A.P. Phase transitions in chalcogenides of Vb-subgroup at high pressures. - In.: Rev. Phys.Chem. Japan. Spec. Ussue Kyoto, 1975, p.503-508.

КИРКИНСКИЙ В.А., ЯКУШЕВ В.Г. Исследование системы As-Te при высоких давлениях. - "Изв. АН СССР, сер.неорг. мат.", 1974, 10, №6, с.1431-1435.

КЛИХИН В.А., ЛЕБЕДЕВ А.С. Поведение берилла в гидротермальных растворах. - В кн.: IX Всес.совещ. по эксперим.и технич.минералогии. Тезисы докладов.Иркутск, "Наука", 1973, с. 226.

КОЛОНИН Г.Р. Взаимодействие сульфидных и щелочных гидротермальных растворов с окисью висмута и висмутином. - В кн.: Труды УШ Всес.Совещ.по эксперим. минер. и петр." М., "Наука", 1971, с. 297-301.

КОЛОНИН Г.Р. О самородном висмуте как геологическом термометре. У Гидротермальная кристаллизация висмута. - В кн.:Матер. по генетич. и эксперим.минералогии. т.6, Новосибирск, "Наука", 1971, с. 15-25.

КОЛОНИН Г.Р., АКСЕНОВА Т.П. Влияние температуры на комплексобразование в хлоридных растворах некоторых тяжелых металлов. - В кн.: Труды I Международн. геохим. конгресса, т.П, М., 1973, с. 270-280.

КОЛОНИН Г.Р., АКСЕНОВА Т.П., РЯХОВСКАЯ С.К. Исследование гидролиза Fe(III) и Al(III) при повышенных температурах. - В кн.: Тезисы докладов семинара "Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах", Л., 1971, с. 12-14.

КОЛОНИН Г.Р., ЛАПТЕВ Ю.В. О возможности использования пирротина для оценки летучести серы и кислорода при гидротермальных исследованиях. - В кн.: IX Совещ.по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. Тезисы докладов. Иркутск, 1973, с.263-264.

КОЛОНИН Г.Р., ЛАПТЕВ Ю.В., ШИРОНОСОВА Г.П. Экспериментальное исследование условий образования молибденита. - В кн.: Тезисы докладов III Совещания по вольфрамовым месторожд. Л., Изд-во ЛГУ, 1971, с. 187.

КОЛОНИН Г.Р., ПТИЦЫН А.Б. О физико-химических условиях выделения сульфида ртути из гидротермальных растворов. - "Докл. АН СССР", 1972, т. 206, № 2, с. 459-462.

КОЛОНИН Г.Р., ПТИЦЫН А.Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, "Наука", 1974, 103 с.

КОЛОНИН Г.Р., ШИРОНОСОВА Г.П. Условия образования вольфрама и железа на основании термодинамических расчетов в электрохимической системе W-Fe-S-H<sub>2</sub>O. - В кн.: матер.по генетич. и эксперим.минералогии, т.7, Новосибирск. "Наука", 1972, с.239-254.

КОЛОНИН Г.Р., ШИРОНОСОВА Г.П. Об условиях образования ферберита и сульфидов железа(по экспериментальным данным).-В кн.: Тезисы докладов III Совещания по вольфрамовым месторожд.Л.Изд-во ЛГУ,1971,с.188.

КОЛОНИН Г.Р., ШИРОНОСОВА Г.П. Изучение взаимоотношений феррита с пиритом в гидротермальных условиях. - В кн.: IX Совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. Тезисы докладов, Иркутск, 1973, с. 267-268.

КОЛОНИН Г.Р., ШИРОНОСОВА Г.П. Замещение вольфрамита пирротином, алабандином и магнетитом в щелочных гидротермальных растворах. - В кн.: Труды 7 Всесоюзного Совещ. по эксперим. минералогии и петрографии. М., "Наука", 1971, с. 121-127.

КОЛЯГО С.С., КОЛОНИН Г.Р. Термодинамический анализ условий образования метаморфических и метасоматических железных руд. - В кн.: Физ.-хим. динамика процессов магматизма и редообразования, Новосибирск. "Наука", 1971, с. 135-142.

КУЗНЕЦОВ В.А., ЕФИМОВА Е.П., КОЛОНИН Г.Р. Об устойчивости киновари в высокотемпературных растворах. - "Геохимия", 1973, №5, с. 653-663.

ЛЕБЕДЕВ А.С. Поведение берилла в калиевых и натровых фторидно-карбонатных растворах. - В кн.: Проблемы геологии и методы геохимических и геофизических исследований, Новосибирск, Изд-во ИГиГ, 1972, с. 51-54.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Парагенетические ассоциации магнетита в системе  $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  в растворах хлоридов натрия и кадмия. (Экспериментальное исследование), Новосибирск, "Наука", 1972, 112 с.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М. Диаграммы парагенезисов четырехкомпонентных систем с одной общей фазой постоянного состава. - "Докл. АН СССР", 1972, т.204, № 5, с.1218-1221.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., Ран Э.Н. Исследование остаточных деформаций на внутренних пуансонах аппарата типа "разрезная сфера". - В кн.: Программа и тезисы 5 Международной конференции по физике и технике высоких давлений, М., "Наука", 1975, с. 200.

НЕНАШЕВА С.Н. Системы  $\text{PbS-AgBiS}_2$ ,  $\text{PbS-AgSbS}_2$  и некоторые вопросы нахождения примеси Ag, Sb и Bi в галените. Новосибирск, "Наука", 1975, 123 с.

СБМОИН Б.И., МОРОЗ Н.К., БЕЛИЦКИЙ И.А. Исследование вращения молекул в твердой  $\alpha$ -камфоре методом - ЯМР при высоких давлениях. - "Докл. АН СССР", 1971, т.200, № 6, с. 1385.

ОБМОИН Б.И., МОРОЗ Н.К., БЕЛИЦКИЙ И.А., МИРИНСКИЙ Д.С. Влияние высокого давления на фазовый переход в -камфоре.- "Тезисы докл. 8-я конференция ИХ СО АН СССР", Новосибирск, 1971, с.

ПЕНЬКОВ И.Н., АБДУЛИН Р.С., НЕНАШЕВА С.Н. Спектр ЯКР и особенности конструкции смитита  $AgAsS_2$ . - "Докл. АН СССР", 1974, т. 219, № 2, с. 437-440.

ПТИЦЫН А.Б. Экспериментальное изучение системы Zn-Fe-S в гидротермальных условиях. - В кн.: Матер. по генетич. и эксперим. минералогии, т. 7, Новосибирск, "Наука", 1972, с. 5-13.

РЫЛОВ Г.М., СЕРБУЛЕНКО М.Г., ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВ Б.Г. Исследование неоднородностей монокристаллов прустита методами рентгеновской топографии. - "IУ Симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, г. Новосибирск 2-6 июня 1975. Тезисы докладов", Новосибирск, 1975, с. 43.

САХАРОВА М.С., КАЛИТКИНА Н.А., КОЛОНИНГ Р., ЛАВРЕНТЬЕВ Ю.Г., ПОСПЕЛОВА Л.Н. Диффузионные явления и новообразование минералов при взаимодействии халькопирита с сульфидами железа в области температур 250-600°C. - "Геология рудных месторождений", 1972, № 2, с. 107-109.

СЕРБУЛЕНКО М.Г., ГОДОВИКОВ А.А., ТРИКА В.М., НЕНАШЕВ Б.Г., ПОПОВ С.П., ТИЩЕНКО Ю.Н., ЧУЛЬЖАНОВ Ю.А. Методы исследования несовершенств прозрачных кристаллов. - "IУ Симпозиум по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, г. Новосибирск 2-6 июня 1975 г. Тезисы докладов", Новосибирск, 1975, с. 245.

СЕРБУЛЕНКО М.Г., ТИЩЕНКО Ю.Н., НЕНАШЕВ Б.Г. Самофокусировка и эффект записи направления поляризации света лазера в стекле. - В кн.: Тезисы докладов УП Всесоюзная конференция по когерентной и нелинейной оптике. Ташкент, 10-13 мая, 1974, М., Изд-во МГУ, 1974, с. 127-128.

СМИРНОВ С.А., РАН Э.Н., ПАНЬКОВ М.С. Кран управления возвратно-поступательным движением плунжера гидравлического пресса до 2 кбар. - "Приборы и техника экспериментов", 1972, № 1, с. 183-184.

СТЕНИНА Н.Г. Реальная структура волокон синтетического амфиболового асбеста. - "Докл. АН СССР", 1974, т. 219, № 3, с. 708.

СТЕНИНА Н.Г. Использование особенностей микродифракции для расшифровки дефектов структуры волокон синтетического амфиболового асбеста. - "Изв. АН СССР, Сер. геол.", 1975, № 2, с. 98-103.

СТЕНИНА Н.Г., ДЕНИСКИНА Н.Д., ДОИЛЬНИЦИН Е.Ф., КАЛИНИН Д.В. Электронномикроскопическое исследование синтетических амфиболовых асбестов. - "Геология и геофизика", 1971, № 5, с.5-22.

СТЕНИНА Н.Г., КАЛИНИН Д.В. Использование особенностей микродифракции для расшифровки дефектов структуры в волокнах синтетического асбеста. - В кн.: Материалы IX Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, М., 1973, с. 260.

СТЕНИНА Н.Г., ЛОХОВА Г.Г. Механизм и кинетика кристаллизации волокнистых силикатов в гидротермальных условиях. - В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по механизмы и кинетике кристаллизации, Минск, 1971, с. 25.

ФЕДОРОВА Ж.Н., ШАБАЛИНА С.В. Фазовые соотношения по разрезу виттихенит-сера. В кн.: IX Всес.совещ.по эксперим.и технич. минералогии и петрографии.Тезисы докладов, Иркутск."Наука", 1973, с. 290.

ФУРСЕНКО Б.А., КИРКИНСКИЙ В.А. О сжимаемости минералов в полиминеральных втретатах (по данным рентгеновского анализа при высоких давлениях). - В кн.: Программа и тезисы. У-я Международная конференция по физике и технике высоких давлений. М., "Наука", 1975, с.214.

ФУРСЕНКО Б.А., КИРКИНСКИЙ В.А. Рентгеновский метод исследования при сверхвысоких давлениях (аппаратура, методика, применение в экспериментальной минералогии). - В кн.: IX Всес.совещ. по эксперим.и технич.минералогии и петрографии. Тезисы докладов, Иркутск, 1973, с. 106-107.

ШАРАПОВ В.Н., ЛОХОВА Г.Г., КАЛИНИН Д.В. Некоторые аспекты природы магматических скарнов и взаимодействия магматического расплава и боковых пород. - В кн.: Физико-химическая динамика процессов магматизма и рудообразования, Новосибирск, "Наука", 1971, с.84-100.

ШВЕДЕНКОВ Г.Ю., КАЛИНИН Д.В. Влияние концентрации  $\text{NaCl}$  в растворе на скорость гидротермальной реакции синтеза андрадита. - "Докл. АН СССР", 1971, т.203, № 4, с.928-930.

ШВЕДЕНКОВ Г.Ю.КАЛИНИН Д.В.Влияние избытка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  на скорость синтеза андрадита в системе  $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  - раствор  $\text{NaCl}$ . - "Докл.АН СССР", 1972, т.205, № 2, с. 443-445.

ЩЕРБАКОВ В.Н., БЕЛИЦКИЙ И.А., ТАБУДА С.П. Дейтеронный магнитный резонанс в эдингтоните. - "Докл. АН СССР", 1973, т.208, №4, с.942-944.

ЩЕРБАКОВ В.Н., ГАБУДА С.П., БЕЛИЦКИЙ И.А., ОБМОИН Б.И. Магнитный резонанс и реальная структура минералов при высоких гидростатических давлениях. - "Тезисы докл. У Междунар. конференции по физике и технике высоких давлений," М., 1975.

ЯКУШЕВ В.Г., КИРКИНСКИЙ В.А. Фазовая диаграмма селенида висмута при высоких давлениях. - "Изв. АН СССР, Неорг. материалы," 1974, т.10, № 7, с. 1195.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МИНЕРАЛОГИИ (1969-1970), Новосибирск, 1971, 215с.

В содержании: ГОДОВИКОВ А.А., ФЕДОРОВА Ж.Н., ПАВЛОЧЕНКО В.С., ПТИЦЫН А.Б. Новая синтетическая висмутовая сульфосоли меди -  $Cu^+Cu_2^{2+}Bi_3S_7$ , с. 3-9.

ФЕДОРОВА Ж.Н., ПАВЛОЧЕНКО В.С. Новые данные по исследованию системы  $Cu_2S - PbS - Bi_2S_3$ , с. 9-19.

ГОДОВИКОВ А.А., ФЕДОРОВА Ж.Н., СЕМЕНОВ В.И. Термографическое исследование айкинита, с. 20-24.

ИЛЬЯШЕВА Н.А. Исследование диаграммы состояния системы  $Cu_2S - Sb_2S_3$ , с. 24-34.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВА С.Н. Система  $Ag_3BiS - PbS$  при температуре выше 300°C, с. 35-39.

НЕНАШЕВА С.Н., ГОДОВИКОВ А.А. Субсолидусная часть системы  $Ag_3Sb_2 - PbS$ , с. 39-46.

НЕНАШЕВА С.Н. Дополнительные данные по высокотемпературной части системы  $Ag_3Sb_2 - PbS$ , с. 46-52.

ПТИЦЫН А.Б., ГОДОВИКОВ А.А. Гидротермальный синтез висмутовых сульфосолей меди в кислых растворах и в окислительной обстановке, с. 52-60.

КИРКИНСКИЙ В.А., ЯКУШЕВ В.Г. Зависимость температуры размягчения стекла трисульфида мышьяка от давления, с. 60-63.

ЯКУШЕВ В.Г., КИРКИНСКИЙ В.А. Область устойчивости и некоторые свойства фазы высокого давления  $Bi_2Se_3$ , с. 63-70.

КАЛИНИН Д.В., ГРАЦИАНОВА Е.Д., ДЕНИСКИНА Н.Д. Об устойчивости фтор-амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда в гидротермальных условиях, с. 71-76.

КАЛИНИН Д.В., СЕРДОБИНЦЕВА В.В. Кинетическая характеристика реакций синтеза талька и форстерита в гидротермальных условиях, с. 76-79.

КАЛИНИН Д.В., ШУРУПОВ Ю.В. Влияние давления на скорость реакций гидротермального синтеза андрадита в системе  $3CaCO_3 - Fe_2O_3 - 3SiO_2$  в 5% растворе *NaCl*, с. 79-83.

КАЛИНИН Д.В., ШВЕДЕНКОВ Г.Ю. Влияние избытка  $CaCO_3$  на скорость гидротермальной реакции синтеза андрадита в системе  $nCaCO_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$  в 5% растворе *NaCl*, с. 83-86.

ДЕНИСКИНА Н.Д., КАЛИНИН Д.В. О генезисе амфиболовых асбестов в свете экспериментальных данных, с. 86-90.

КАЛИНИН Д.В., ЛОХОВА Г.Г., ДЕНИСКИНА Н.Д. Кинетика реакций гидротермального синтеза амфиболовых асбестов, с. 90-94.

КОЛОНИН Г.Р., ПТИЦЫН А.Б. Eh - pH - условия образования висмутовых сульфосолей меди (расчетные данные), с. 95-99.

КОЛОНИН Г.Р., ПТИЦЫН А.Б. Термодинамическое рассмотрение равновесия сульфид-раствор на примере висмутовых сульфосолей меди, с. 100-105.

КОЛОНИН Г.Р. Хлоридные комплексы рудообразующих металлов при повышенных температурах (расчетные данные), с. 105-117.

КОЛОНИН Г.Р., АКСЕНОВА Т.П. Некоторые результаты спектрофотометрического исследования хлоридных растворов *Li*, *Fe*, *Sb* и *Bi* при повышенных температурах, с. 117-124.

КОЛОНИН Г.Р., ШИРОНОВА Г.П., ЛАПТЕВ Ю.В., СОЛНЦЕВ В.П. Новые данные о спектрах поглощения сульфидных молибден- и вольфрам-содержащих растворов, с. 124-131.

БОГДАНОВА В.И. Химический анализ синтезированных висмутовых сульфосолей свинца и меди, с. 131-135.

БОГДАНОВА В.И., СЕЛЕЗНЕВА О.Г. Выделение суммы ниобия и тантала и определение ниобия методом распределительной хроматографии на бумаге, с. 135-141.

ФЕДОРОВА И.А., СЕРЕБУЛЕНКО М.Г. К вопросу о механизме изменения проводимости порошков галенита при прессовании, с. 142-148.

КУЗНЕЦОВ Г.Н. Интерполяционная формула для уравнения состояния твердого тела при высоких давлениях, с. 148-150.

ГОЛОВИКОВ А.А., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., СМИРНОВ С.А., РАН Э.Н., КУЧЕР Л.И., ПАНЬКОВ М.С., ХАМБИКОВ В.Д., ДОРОШЕВ А.М. Установка высокого давления усилием 500 тонн (УВД-500), с. 151-156.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ГОЛОВИКОВ А.А. Высокотемпературная установка с регулируемым парциальным давлением кислорода, с. 156-162.

РЯПОСОВ А.П., СМИРНОВ С.А. Конструкция цилиндра прессы усилием 500 тонн, с. 162-165.

АЛЪМОВСКИЙ В.Н., КИРКИНСКИЙ В.А. Установка для рентгеновского анализа при давлениях до 200 кбар, с. 165-171.

РЯПОСОВ А.П., КИРКИНСКИЙ В.А. Регистрация калибровочных точек в камерах высокого давления методом записи производной изменения сопротивления датчика, с. 171-174.

КОЛОНИН Г.Р., ШИРОНОСОВА Г.П. Об устойчивости флуорески из фторопласт-4 в гидротермальных условиях, с. 174-178.

СНЕГИРЕВ О.И., БЕЛИЦКИЙ И.А. Использование простого электронного интегратора для работы с дифференциальным микрокалориметром, с. 178-184.

ШУРИН Я.И., БЕЛИЦКИЙ И.А. Качающийся сосуд высокого давления на 10 000 бар, с. 184-188.

ОБМОИН Б.И., МОРОЗ Н.К., МИРИНСКИЙ Д.С., БЕЛИЦКИЙ И.А. Бомба высокого давления для исследования - ЯМР, с. 188-191.

ШПАК Г.Ф., СМИРНОВ С.А., РАН Э.Н. Предельные зависимости для расчета составных сосудов сверхвысокого давления, с. 191-195.

ШПАК Г.Ф., РАН Э.Н. Об уравнениях, учитывающих последовательность образования натягов в составных сосудах, с. 195-201.

СЕРБУЛЕНКО М.Г. Оптический метод ориентировки одноосных кристаллов, с. 202-207.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МИНЕРАЛОГИИ (1970-1971), Новосибирск, 1972, 161 с.

В содержании: НЕНАШЕВА С.Н. Фазовая диаграмма системы  $Ag_2S_2 - PbS$ , с. 3.

ИЛЬЯШЕВА Н.А. Поверхность ликвидуса системы  $Ca_2S - Sb_2S_3 - S$  и реальные пути кристаллизации, с. 11-23.

ФЕДОРОВА Ж.Н. Исследование диаграммы состояния системы  $Ca_2S - Bi_2S_3$ , с. 24-30.

КИРКИНСКИЙ В.А., РЯПОСОВ А.П. Исследование сульфидов сурьмы и висмута при высоких давлениях, с. 31-35.

КИРКИНСКИЙ В.А., ФУРСЕНКО Б.А. Полиморфный переход в железосодержащем сфалерите при высоком давлении, с. 36-38.

КАЛИНИН Д.В., ШВЕДЕНКОВ Г.Ю. Механизм реакции гидротермального синтеза волластонита, с. 39-44.

КАЛИНИН Д.В., ОГНЕВА В.К., ШВЕДЕНКОВ Г.Ю. Кинетика реакций гидротермального синтеза энстатита вблизи границы его поля устойчивости, с. 45-48.

КАЛИНИН Д.В., ШУРУПОВ Ю.В. Зависимость скорости реакции синтеза андрадита от размеров частиц  $Fe_2O_3$  в исходной шихте, с. 49-54.

ШВЕДЕНКОВ Г.Ю. Некоторые аспекты использования кинетических данных в анализе метасоматического минералообразования, с. 55-58.

ШВЕДЕНКОВ Г.Ю. Влияние углекислоты на синтез андрадита в гидротермальных условиях, с. 59-62.

СТЕНИНА Н.Г. О реальной структуре волокон синтетического амфиболового асбеста, с. 63-64.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М., МИХАЙЛОВ М.Ю. Система  $NaAlSi_2O_6$  (жадеит) -  $NaCaSi_2O_6$  (хриит) при давлении 1 атм, с. 65-71.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Определение состава пироксенов ряда хриит-жадеит по рентгеновским и оптическим данным, с. 72-76.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ФЕДОРОВ И.И. Инфракрасные спектры поглощения катионзамещенных форм ломонтита ( $Ca^{+2} \rightleftharpoons 2K^{+}$ ), с. 77-82.

ВАЛУЕВА Г.П., БЕЛИЦКИЙ И.А. Теплоты растворения в HCl цеолитов группы натролита, с. 83-86.

КЛЯХИН В.А., ЛЕБЕДЕВ А.С. Поведение берилла в борно-фторидно-карбонатных растворах, с. 87-92.

ПЕРСИКОВ Э.С. Вязкость гранитного расплава при температурах 800-1200°C и давлении воды 2000 бар, с. 93-97.

КОЛОНИН Г.Р., ПТИЦЫН А.Б. Условия образования минералов железа из гидротермальных растворов (расчетные данные), с. 98-103.

КОЛОНИН Г.Р., АКСЕНОВА Т.П. Исследование гидролиза Fe(III) при повышенных температурах, с. 104-108.

КОЛОНИН Г.Р., ТКАЧЕНКО Н.А. Экспериментальное изучение устойчивости висмутита и металлического висмута в гидротермальных растворах, с. 109-113.

ШИРОНОВА Г.П., КОЛОНИН Г.Р. К расчету активностей компонентов и pH растворов при повышенных температурах, с. 114-120.

ФУРСЕНКО Б.А., КИРКИНСКИЙ В.А. Рентгенографическое исследование полиморфного превращения в  $CaF_2$  при высоком давлении, с. 121

ФУРСЕНКО Б.А., КИРКИНСКИЙ В.А., ШАХОВСКИЙ Г.П. О распределении давления в твердосплавных наковальнях, с. 127-133.

БОГДАНОВА В.И. Влияние примесей на микроопределение цинка, меди и свинца методом амальгамной полярографии с накоплением, с. 134-138.

БОГДАНОВА В.И., ПРЕДЕИНА Л.М., СЕЛЕЗНЕВА О.Г. Влияние различных факторов на определение мышьяка методом отгонки и осаждения в виде арсената серебра, с. 139-143.

СТЕНИНА Н.Г. Методика расшифровки и особенности электронограмм нитевидных монокристаллов амфиболового асбеста, с. 144-148.

БОЧКАРЕВ Б.Н. Активационное определение микроэлементов в природных и искусственных кварцах, с. 149-151.

ПЕРСИКОВ Э.С. Низкоомные нагреватели для камеры гидростатического давления, с. 152.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МИНЕРАЛОГИИ (1972-1973), Новосибирск, 1974, 199 с.

В содержании: ИЛЬЯШЕВА Н.А., КАЛИНИНА Т.А. Диаграмма сосуществования псевдобинарного разреза  $Cu_3SbS_3 - Cu_3SbS_4$ , с. 3-7.

ФЕДОРОВА Ж.Н., ШАБАЛИНА С.В. Исследование системы  $Cu_2S - As_2S_3 - S$  по разрезу виттихенит-сера при температурах 450-500°C, с. 8-16.

КИРКИНСКИЙ В.А., РЯПОСОВ А.П., КОРОЛЮК В.Н. Синтез и некоторые свойства фазы высокого давления  $As_3S$ , с. 17-23.

КИРКИНСКИЙ В.А., РЯПОСОВ А.П., КОРОЛЮК В.Н. Полиморфные превращения аурипигмента при высоких давлениях, с. 24-31.

КАЛИНИН Д.В., ШАПОВАЛОВА М.А. Изучение кинетики реакции образования пирофиллита в связи с определением предела его стабильности, с. 32-35.

КАЛИНИН Д.В., ШАПОВАЛОВА М.А., ШУРУПОВ Ю.В. К вопросу определения предела стабильности пирофиллита методом "моновариантных смесей", с. 36-39.

КАЛИНИН Д.В., ШУРУПОВ Ю.В. Исследование кинетики реакции образования тремолита в зависимости от температуры, с. 40-42.

ШВЕДЕНКОВ Г.Ю., КАЛИНИН Д.В., СТЕНИНА Н.Г., ЧУПИНА М.А. О кинетике гидротермального синтеза диопсида, с. 43-48.

ШВЕДЕНКОВ Г.Ю., КАЛИНИН Д.В. О содержании воды в гидротермальном образовании в зависимости от условий образования, с. 49-54.

КАЛИНИН Д.В., РИПИНЕН О.И. О синтезе волокнистого фторамфибола в расплавах солей, с. 55-57.

РИПИНЕН О.И., ЛОХОВА Г.Г., КАЛИНИН Д.В. О фторировании природного талька, с. 58-61.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М. Система  $MgO-Al_2O_3-C_2O_5-SiO_2$  при 1200°C и 30 кбар, с. 62-69.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М. Устойчивость гранатов ряда уваровит-кнорингит и гроссуляр-уваровит при 1200°C и 30 кбар, с. 70-72.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М., ГОДОВИКОВ А.А. Устойчивость гранатов серии пироп-гроссуляр-кнорингит-уваровит при 1200°C и 30 кбар, с. 73-77.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина, с. 78-80.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Топологический анализ системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , с. 81-86

БЕЛИЦКИЙ И.А., ГАБУДА С.П., ШЕРБАКОВ В.Н. Исследование упорядоченности распределения алюминия и кремния в эдингтоните, с. 87-93.

БЕЛИЦКИЙ И.А., КЛЮЧАРЕВА С.М., ЛЫСАКОВ В.С., ФЕДОРОВ И.И. Спектры люминесценции природной и катионзамещенных форм содалита-гакманита, с. 94-98.

ГОЛУБОВА Г.А., БЕЛИЦКИЙ И.А. Расчет колебательных мод кристалла хлор-содалита, с. 99-103.

ВАЛУЕВА Г.Н., БЕЛИЦКИЙ И.А. Теплоты погружения в воду натролитов с различным содержанием  $H_2O$ , с. 104-108.

БУКИН Г.В., МАСЛОВ В.А. Исследование окраски бериллов, с. 109-114.

КОЛОНИН Г.Р., КАЛИТКИНА Н.А. Включения самородного висмута в халькопирите и пирротине как геологический термометр, с. 115-117.

ШИРОНОСОВА Г.П., КОЛОНИН Г.Р. Гидротермальный синтез тунгстенита, с. 118-122.

КОЛОНИН Г.Р., ЛАПТЕВ Ю.В. К вопросу о составе пирротина и его взаимоотношениях с пиритом в гидротермальных условиях, с. 123-130.

ПТИЦЫН А.Б. Расчеты состав гидротермального раствора, равновесного с двумя твердыми фазами, с. 131-135.

КЛЯХИН В.А., ЛЕБЕДЕВ А.С. Влияние  $K, Li, NH_4, Ca$  и  $Mg$  на поведение берилла в карбонатных и фторидно-карбонатных растворах, с. 136

ЛЕБЕДЕВ А.С., РОДИОНОВ А.Я., КЛЯХИН В.А. Влияние фтор-калиевого отношения на образование парагенетических ассоциаций при взаимодействии берилла с карбонатно-фторидными растворами, с. 142-148.

КЛЯХИН В.А., ЛЕБЕДЕВ А.С., РОДИОНОВ А.Я. Об устойчивости фторидных комплексов алюминия в гидротермальных условиях, с.149-151.

ПАВЛУЧЕНКО В.С., КЛЯХИН В.А., ЛЕБЕДЕВ А.С. Синтез новых свинцово-ванадиевых соединений в гидротермальных условиях, с. 152-154.

ЯПОСОВ А.П., РАН Э.Н., КИРСКИНСКИЙ В.А. Установка для создания гидростатических давлений выше 20 кбар в объемах до 150 см<sup>3</sup>, с. 155-160.

РАН Э.Н., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ПАНЬКОВ М.С., ТОКМИН Б.П., РОСИНСКИЙ Г.А. Двухступенчатый аппарат высокого давления, с.161-164.

РАН Э.Н., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ПАНЬКОВ М.С. Аппарат высокого давления типа "разрезная сфера", с. 165-169.

КУЗНЕЦОВ Г.Н. О получении уравнения состояния твердого тела из ультразвуковых измерений под давлением, с. 170-171.

МУНДУС-ТАБАКАЕВ А.Ф., ЯПОСОВ А.П. Герметизация металлических ампул, работающих в условиях высоких давлений и температур, с. 172-175.

БЕЛИЦКИЙ И.А., НИКУЛИЧЕВА О.Н. Приготовление образцов из твердых порошков для высокотемпературной дилатометрии на дериватографе, с. 176-182.

БОГДАНОВА В.И. Наличие полимеров в природной и водопроводной водах и в приготовленных растворах с концентрацией  $SiO_2$  5 - 570 мг/л, с. 183-187.

БОГДАНОВА В.И., ПРЕДЕИНА Л.М. Определение кремния в растворимых цеолитах с использованием деполимеризации в кислой среде, с. 188-190.

БОГДАНОВА В.И., ПРЕДЕИНА Л.М. Ускоренное определение щелочных элементов в различных клиноптилолитах, с. 191-192.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МИНЕРАЛОГИИ (1974-1975), Новосибирск, 1975, 219 с.

В содержании: НЕНАШЕВА С.Н., ГОДОВИКОВ А.А., ГРИГОРЬЕВА Л.И., НЕНАШЕВ Б.Г. Фазовая диаграмма части разреза  $Ag_3AsS_3-S$  системы  $Ag-As-S$ , с. 3-9.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВ Б.Г., ЧИМИРЕВ В.К. О синтезе прустита сплавлением простых веществ, с. 10-13.

ГОДОВИКОВ А.А., НЕНАШЕВ Б.Г., ЧИМИРЕВ В.К. О ретроградном вскипании пруститового расплава, с. 14-18.

КУРЬЕВА Р.Г., ГОДОВИКОВ А.А., ВОРОНЦОВ Б.С., НЕНАШЕВ Б.Г. Измерение давления насыщенного пара над расплавом прустита и трисульфида мышьяка, с. 19-22.

ФЕДОРОВА Ж.Н., ГОДОВИКОВ А.А. Синтез линдстремита  $(Cu_2Sb_2(Bi_2S_4)_3)$ , с. 23-26.

КОЛОНИН Г.Р., ЛАПТЕВ Ю.В., БИТЕЙКИНА Р.П. Об условиях образования молибденита и повеллита из гидротермальных растворов, с. 27-32.

КОЛОНИН Г.Р., ЛАПТЕВ Ю.В. Гидротермальный синтез минералов молибдена в присутствии пирротина, с. 33-37.

КОЛОНИН Г.Р., ЛАПТЕВ Ю.В. Спектрофотометрическое исследование влияния температуры на устойчивость тиокомплексов молибдена, с. 38-43.

ПТИЦЫН А.Б., КОЛОНИН Г.Р., БИТЕЙКИНА Р.П. О процессе взаимодействия раствора хлорной меди с висмутином, с. 44-49.

ПТИЦЫН А.Б., КОЛОНИН Г.Р. О процессе образования висмутовых сульфосолей меди из простых сульфидов в растворе хлористого натрия, с. 50-53.

КИРКИНСКИЙ В.А. О кристаллохимии халькогенидов Ув подгруппы типа  $A_2B_3$ , с. 54-59.

КИРКИНСКИЙ В.А. Объемные эффекты энтропии и энтальпии плавления халькогенидов Ув подгруппы типа  $A_2B_3$ , с. 60-65.

КАЛИНИН Д.В. О физических моделях и направлениях анализа кинетики гидротермальных реакций силикатообразования, с. 66-71.

ШУРУПОВ Ю.В., КАЛИНИН Д.В. Зависимость скорости гидротермальной реакции образования андрадита от температуры, с. 72-74.

КЛЯХИН В.А., РАГОЗИНА Т.П. Взаимодействие берилла с некоторыми гидротермальными растворами в изотермических условиях, с. 75-77.

ЛЕБЕДЕВ А.С. Поведение берилла в гидротермальных растворах  $NaOH$ , с. 78-82.

БЕЛИЦКИЙ И.А., ФЕДОРОВ И.И. Поведение солей, окклюдированных в  $(Al, Si)$ -O каркасе ломонтита, с. 83-88.

ФЕДОРОВ И.И., БЕЛИЦКИЙ И.А. Замещение кальция в ломонтите одновалентными ионами ( $Ca^{++} \rightarrow 2 Me^{+}$ ), с. 89-94.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М. Нижняя по давлению граница поля устойчивости пироба, с. 95-100.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Начало границы плавления пироба, с. 101-103.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Исследование моновариантной реакции энстатит + сапфирин = пироп + шпинель, с. 104-105.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. К вопросу об устойчивости кноррингита, с. 106-109.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М., РАН Э.Н. Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит, с. 110-115.

ДОРОШЕВ А.М., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Устойчивость хромсодержащих кианитов при давлении до 40 кбар, с. 116-123.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ДОРОШЕВ А.М. Влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз ассоциации гранат + энстатит + шпинель + форстерит, с. 121-125.

ШВЕДЕНКОВ Г.Ю., РАН Э.Н., КАЛИНИН Д.В., РОГОЗИН Б.Г., МОКОЕНКО Л.Ф., РОГОЗИН А.Г. Установка для исследования силикатных систем под давлением воды и углекислоты, с. 126-132.

ВЯПОСОВ А.П. Контейнер высокого давления с упрочненным поршнем, с. 133-138.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., РАН Э.Н. Зависимость усилия внешней ступени "разрезной сферы" от числа пуансонов, с. 139-143.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., РАН Э.Н. Несферические многопуансонные аппараты с гидростатическим приводом, с. 144-148.

РАН Э.Н., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом, с. 149-154.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., РАН Э.Н. Оптимальные соотношения основных параметров контейнера и пресса в многопуансонных установках с гидростатическим приводом, с. 155-158.

РАН Э.Н., МАЛИНОВСКИЙ И.Ю., ПАНЬКОВ М.С., ДОРОШЕВ А.М., РОСИНСКИЙ Г.А., ТОКМИН Б.П. Характер разрушения твердосплавных деталей аппаратов типа "поршень-цилиндр" и некоторые рекомендации по повышению их стойкости, с. 159-163.

ФУРСЕНКО Б.А., КИРКИНСКИЙ В.А. Влияние стандартов на определение сжимаемости рентгеновским методом, с. 164-169.

КИРКИНСКИЙ В.А., ФУРСЕНКО Б.А. Способ задания фиксированного давления в экспериментах при высоких температурах, с.170-174.

КЛЯХИН В.А., ЛЕБЕДЕВ А.С., ФУРСЕНКО Б.А. О методике экспериментальной оценки  $P_0$  гидротермальных растворов в автоклаве, с. 175-177.

РЯПОСОВ А.П., СОЛОМЫКИН В.А., РОТНЕР Ю.М., МАЗУРЕНКО В.С. Оценка погрешности измерения температуры в камере высокого давления, с. 178-181.

СОЛОМЫКИН В.А., РЯПОСОВ А.П., МАЗУРЕНКО В.С., РОТНЕР Ю.М. Исследование тепловых режимов ячейки высокого давления, с. 182-186.

МУНДУС-ТАБАКАЕВ А.Ф. Контроль глубины погружения зонда в вибрационном вискозиметре, с. 187-189.

БОГДАНОВА В.Р., ГРЕШНЕВА Л.Л., ИВАНЧЕНКО И.Ю. Беспламенное атомно-абсорбционное определение ртути, с. 190-195.

ПРЕДЕИНА Л.М., БОГДАНОВА В.И. Использование дитизона при анализе особо чистых веществ, с. 196-200.

БОГДАНОВА В.И., ГРИКА В.М. Атомно-абсорбционный анализ с использованием графитовой кюветы *НУА-70*, с. 201-206.

БОГДАНОВА В.И., ГРЕШНЕВА Л.Л., ПРЕДЕИНА Л.М. Определение различных форм поликремневых кислот при низких концентрациях кремния, с. 207-209.

МАЛИНОВСКИЙ И.Ю. К аналитической геометрии тетраэдра составов. Определение точки пересечения конноды с плоскостью и количественного соотношения фаз в этой точке, с. 210-211.

---

Технический редактор *Л. А. Панина*

---

Подписано к печати II.XI.1976г.МН 03022

Бумага 60x84/16. Печ.л. 12,75 Уч.-изд.л. 10,8

Тираж 550. Заказ 271. Цена 75 коп.

---

Институт геологии и геофизики СО АН СССР

Новосибирск, 90. Ротапринт.

Цена 75 коп.

2040