

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО МИНЕРАЛОГИИ**

(1972–1973 год)

Ответственные редакторы:
А.А. Годовиков и В.С. Соболев
Редактор: *Б.А. Фурсенко*

НОВОСИБИРСК–1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО МИНЕРАЛОГИИ

(1972—1973 год)

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Ответственные редакторы:
А.А. Годовиков и В.С. Соболев
Редактор: *Б.А. Фурсенко*

НОВОСИБИРСК—1974



1940

© Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1973 год.

СУЛЬФИДЫ И СУЛЬФОСОЛИ

УДК 541.23.3:549.3

Н.А.Ильяшева, Т.А.Калинина

ДИАГРАММА СОСТОЯНИИ ПСЕВДОБИНАРНОГО РАЗРЕЗА $Cu_3SbS_3 - Cu_2SbS_4$

В предшествующих экспериментальных работах (1,2) было показано, что тетраэдрит представляет собой фазу переменного состава по всем трем компонентам, причем с понижением температуры его поле расширяется. Однако положение поля тетраэдрита, построенного в работе (1), отличается от построенного в работе (2) тем, что в последней оно смещено при низких температурах с линии $Cu:Sb = 3:1$ в сторону, более богатую медью. Хотя все авторы доводят бедную серой границу поля тетраэдрита до линии $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, ни в одной работе не было получено гомогенных образцов его с низким содержанием серы.

Целью настоящей работы было уточнение положения поля тетраэдрита в разрезе $Cu_3SbS_3 - Cu_2SbS_4$ и получение гомогенных образцов тетраэдрита с минимальным содержанием серы.

Образцы готовились путем реакции стибивиттихенита- Cu_3SbS_3 (3) с заданным количеством серы. Опыты проводились в кварцевых ампулах, откачанных до давления 10^{-3} мм рт.ст. Навеска серы бралась в отдельную маленькую ампулу, помещенную внутрь основной, что обеспечивало равномерный контакт исходного стибивиттихенита с парами серы. Сتيبивиттихенит был приготовлен по методике (3). В нем, вследствие инконгруэнтной кристаллизации, встречаются в очень малом количестве включения халькозина (в верхней части образцов) и халькостибита (в нижней части образцов).

Расчет навесок выполнен в координатах $Cu_2S \cdot Sb_2S_3 - S$. Были синтезированы образцы составов от 0,5 до 30 мол.% S. Первая партия образцов выдерживалась при температуре 450° в течение двух недель, затем каждый образец перетирался в яшмовой ступке под спиртом, брикетировался под давлением $4\ 000\text{ кг/см}^2$ и отжигался

при той же температуре в течение 62 суток. После отжига при 450°С от каждого образца отделялись части для отжига при температурах 500 и 550°С. Отжиг при 500°С производился в течение III суток, а при 550° в течение 90 суток.

Другая партия образцов тех же составов синтезировалась при температуре 300°С в течение 6 месяцев. Затем образцы также перетирались, брикетировались и от каждого из них отделялась часть для отжига при 400°С. Отжиг при температуре 400°С проводился в течение одного месяца.

Полученные образцы изучались минераграфически на микроскопе МИН-9 и рентгенографически с помощью камеры РКД-57 на Со-излучении с железным фильтром. Фазовый состав полученных образцов представлен в табл. I.

Таблица I
Фазовый состав синтезированных образцов^ж

Состав образца (мол. % S)	Температура отжига (°С)				
	300	400	450	500	550
0	СВ+Т+ТЗ	СВ	СВ	СВ	СВ
0,5	СВ+Т+ТЗ	Т+СВ	Т+СВ	Т+СВ	Т+СВ
I	СВ+Т+ТЗ	Т+СВ	Т+СВ	Т+СВ	Т+СВ
2	Т	Т	Т+СВ	Т+СВ	Т+СВ+Ф
5	Т	Т	Т+СВ+ХС	Т+СВ+ХС	Т+СВ+Ф
6	Т+ХС	Т	Т+СВ+ХС	Т+СВ+ХС	Т+СВ+Ф
7	Т+ХС	Т	Т+ХС	Т+ХС	Т+СВ+Ф
8	Т+ХС	Т+ХС	Т+ХС	Т+ХС	Т+СВ+Ф
9	Т+ХС	Т	Т+Ф+ХС	Т+ХС	Т+СВ+Ф
10	Т+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф	Т+СВ+Ф
II,	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф	Т+СВ+Ф
12	Т+Ф+ХС	Т+Ф	Т+Ф	Т+Ф+ХС	Т+СВ+Ф
15	Т+Ф+ХС	Т+Ф	Т+Ф	Т+Ф	Т+СВ+Ф
20	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+СВ+Ф
25	Т+Ф+Д+К+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+Ф+ХС	Т+СВ+Ф
30	Ф+Д+К+ХС	Ф+Д+К+ХС	Т+Ф	Т+Ф	Т+СВ+Ф

^ж Условные обозначения: СВ - стибовиттихенит (3), Т - тетраэдрит, Ф - фаматинит, ХС - халькостибит, Д - дигенит, К - ковеллин, ТЗ - фаза, близкая по свойствам к тетраэдриту (4).

Основными фазами, присутствующими в образцах, являются: тетраэдрит (Т), стибивиттихенит (СВ) и фаматинит (Ф). Во многих образцах, отожженных при температурах 300, 400, 450 и 500°, присутствует, кроме того, халькостибит в очень малых количествах вне всякой связи с температурой и составом образца. Его включения расположены всегда где-нибудь в одном месте аяшифа. Учитывая то, что в исходном стибивиттихените также встречались очень мелкие локальные включения халькостибита, мы связали его появление с некоторой неоднородностью исходного стибивиттихенита и считаем, что он не имеет поля устойчивости в исследуемом разрезе. В противном случае даже и небольшие его включения должны были быть закономерно структурно связаны с составом или режимом синтеза. Присутствие же небольшого количества халькостибита в исходном стибивиттихените никак не отразится на фазовом составе полученных образцов, поскольку, согласно всем приведенным выше работам, тетраэдрит может содержать меди больше, чем в разрезе $Cu:Sb = 3 : 1$. В образцах с содержанием серы 25 и 30 мол.% при температуре 300°C и 30 мол.% при температуре 400°C присутствует дигенит и ковеллин. Их появление может быть объяснено высоким сродством меди к сере, приводящем к быстрому образованию сульфидов меди при температурах, когда образование сульфосолей происходит еще очень медленно.

Отдельно остановимся на результатах отжига составов 0,5 и 1 мол.% S при 300°. При этой температуре согласно результатам (2), стибивиттихенит неустойчив. Однако после отжига в течение шести месяцев происходит лишь частичный его распад на фазы ТЗ и тетраэдрит. Аналогичная картина наблюдается в составах 0,5 и 1 мол.% S, то есть за время отжига равновесие не достигается.

Обращает на себя внимание тот факт, что как при температуре 300°C, так и при температуре 400° минимальное содержание серы в гомогенных образцах составляет 2%. Такой результат мог получиться как следствие того, что при 300°C граница тетраэдрита в разрезе проходит через состав с меньшим содержанием серы, но мы в условиях опытов не достигли равновесия. Однако справедливо и другое предположение: поскольку при температуре 400° отжигались образцы, полученные синтезом при 300°, времени (1 месяц) было недостаточно, для распада состава 2 мол.% S с выделением стибивиттихенита.

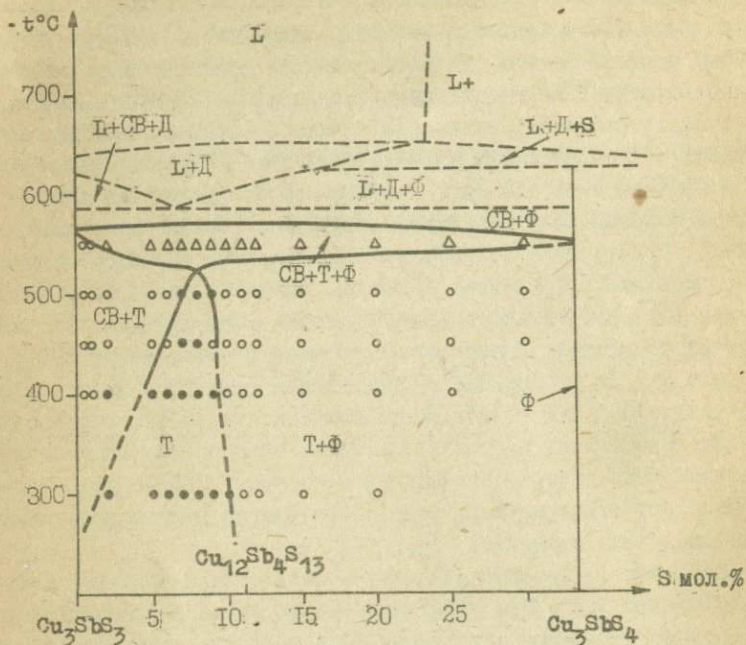


Рис. I. Диаграмма состояния псевдобинарного разреза $Cu_3SbS_3-Cu_3SbS_4$. Условные обозначения фаз: Δ - жидкость, S - пары серы, T - тетраэдрит, Φ - фематинит, CB - стибиовиттихенит.

Условные обозначения фазового состава образцов:

- - тетраэдрит, ○ - тетраэдрит+стибиовиттихенит или тетраэдрит+фематинит, Δ - тетраэдрит+фематинит+стибиовиттихенит (редкие включения халькостибита не учитывались).

Пояснения в тексте.

На основании полученных результатов с учетом всех изложенных выше соображений, была построена диаграмма псевдобинарного разреза $Cu_3SbS_3 - Cu_3SbS_4$ (рис. 1). Высокотемпературная часть диаграммы построена в соответствии с работой (5). При низких температурах поле тетраэдрита пересекается разрезом $Cu:Sb = 3:1$ по крайней мере в интервале содержаний серы от 2 до 10 мол.%. При повышении температуры его поле сужается. В интервале температур 500–550°C поле тетраэдрита смещается с исследуемого разреза и появляется трехфазная область стибивиттихенит+тетраэдрит+фаматинит. Это является результатом того, что состав тетраэдрита обогащается медной, а стибивиттихенита – сурьмяной составляющими.

Расчет параметров кристаллической решетки тетраэдритов, выполненный по дебаеграммам, показал, что с увеличением содержания серы от 2 до 10 мол.% в координатах $Cu_2S - Sb_2S_3 - S$ параметр кристаллической решетки уменьшается от 10,39 до $10,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Выводы

В результате проделанной работы построена диаграмма состояния разреза $Cu_3SbS_3 - Cu_3SbS_4$, из которой видно, что область тетраэдрита пересекается этим разрезом в широком интервале температур и составов. Подтверждено, что с понижением температуры поле тетраэдрита расширяется. Получены гомогенные образцы тетраэдрита составов от 2 до 10 мол.% в координатах $Cu_2S - Sb_2S_3 - S$. Показано, что с уменьшением содержания серы в тетраэдрите растет параметр его кристаллической решетки.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, Н.А.Ильяшева. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968–1969)", Новосибирск, 1969.
2. В. J. Scinner, F. D. Luce, E. Macovicky. Econ. Geology, 67, № 7 (1972).
3. А.А.Годовиков, Н.А.Ильяшева, ДАН СССР, 190, № 4 (1970).
4. Н.А.Ильяшева. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1969–1970)", Новосибирск, 1971.
5. Н.А.Ильяшева. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1970–1971)", Новосибирск, 1972.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $Cu_2S-Bi_2S_3-S$ ПО РАЗРЕЗУ
ВИТТИХЕНИТ-СЕРА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 450-500°C

Изучению системы $Cu-Bi-S$ посвящено много работ (I-I4), основное внимание в которых направлено на получение информации о фазовой диаграмме системы $Cu_2S-Bi_2S_3$. Результаты же исследования части системы, обогащенной серой (кстати, довольно скудные), приведены практически только в (6).

Нами эта система изучалась по разрезу виттихенит-сера (до 33 мол.% S) путем изотермического насыщения образцов парами серы при 450, 480 и 500°C. Для этого серу в отдельной пробирке помещали в ампулу с порошком виттихенита. Опыты были проведены в два этапа. На первом этапе в качестве исходного материала был использован образец виттихенита, содержащий 25 мол.% Bi_2S_3 , приготовленный из элементарных Cu , Bi и S . Виттихенит такого состава при указанных температурах опыта, как известно (6,9,I4), не является гомогенным, и фазы распределены неравномерно, вследствие чего при дальнейшем насыщении его серой наблюдается отклонение образцов по составу от разреза виттихенит-сера, но несмотря на это, получена информация о фазовых соотношениях в этой части диаграммы при температурах эксперимента. Образцы насыщались серой в количестве 3,6,9,11,17,22,33 мол.% и после трехмесячного отжига закаливались в холодной воде для сохранения высокотемпературных ассоциаций.

На втором этапе сначала были установлены границы поля устойчивости виттихенита при температурах опыта. Для этого в ряду $Cu_2S-Bi_2S_3$ были исследованы образцы, содержащие от 25 до 30 мол.% Bi_2S_3 (с интервалом по составу через 0,5 мол.%). Установлено, что при 500°C гомогенны образцы, содержащие 27-28 мол.% Bi_2S_3 , при 480°C - 26-28 мол.% Bi_2S_3 , при 450°C область гомогенности находится в пределах 26-27,5 мол.% Bi_2S_3 . Для изотермического отжига в парах серы при 500°C были взяты образцы, содержащие 27 мол.% Bi_2S_3 (гомогенный виттихенит) и 28,5 мол.% Bi_2S_3 (содержится небольшое количество догначкаита), при 180°C

насыщались серой образцы, содержащие 28 мол.% Bi_2S_3 , при $450^{\circ}C$ - образцы содержащие 27 (гомогенный образец) и 28 мол.% Bi_2S_3 (содержит немного догначкайта). Эта партия образцов после насыщения их серой охлаждалась довольно медленно вместе с выключенной печью, в результате чего при охлаждении жидкой фазы происходило выделение дополнительных фаз, усложняющих общую картину аншлифа, но позволяющих судить о путях кристаллизации из расплава.

Было проведено минераграфическое изучение всех образцов, рентгенографическое исследование фаз для их диагностики и термографический анализ образцов, приготовленных из виттихенита, содержащего 27 и 28 мол.% Bi_2S_3 . Данные по изучению аншлифов сведены в таблицах 1, 2 и 3. Данные термографического анализа приведены в таблицах 4 и 5.

Во многих образцах отмечены признаки присутствия при температурах эксперимента двух жидких фаз (ЖI и ЖII). ЖI - расплав, обогащенный металлом по сравнению с ЖII. При его охлаждении наблюдается совместное выделение виттихенита с догначкайтом или ковеллином, образование фазы $Cu_3Bi_3S_7$ (ФII); последние порции этого расплава обычно затвердевают с образованием виттихенита, ковеллина и фазы $Cu_3Bi_3S_7$ в тонкозернистом взаимопрорастании. ЖII - расплав, обогащенный серой; в аншлифах он представлен округлыми (каплевидными) выделениями, состоящими из смеси ковеллина и виттихенита; довольно часто в этих выделениях встречаются пустоты, образованные, по-видимому, отлетевшей серой.

Фаза $Cu_3Bi_3S_7$ (ФII) во всех образцах встречается в тесном взаимопрорастании с ковеллином, виттихенитом и догначкайтом. В аншлифах она имеет розоватый оттенок и похожа на купробисмутит. Принадлежность этой фазы к $Cu_3Bi_3S_7$ доказана рентгенографически. Отсутствие в образцах купробисмутита подтверждено термографически (на термограммах отсутствует эффект при $455^{\circ}C$, характерный для купробисмутита (II)). На основании полученных данных можно предположить схему путей кристаллизации в этой части диаграммы (рис. 1). Данная схема оставляет открытым вопрос о фазе IV, упомянутой в (I4). Согласно этой схеме в халькозиновом угле диаграммы $Cu_2S - Bi_2S_3 - S$ возможны фазовые ассоциации, представленные в табл. 6.

Фазовые ассоциации, соответствующие одной и той же температуре, в образцах, полученных в разное время, несколько отли-

Таблица I -

Фазовый состав образцов, синтезированных при 500°

Ф а з ы *			
Состав мол.% S	Исходный образец содержит 25 мол.% Bi_2S_3	Исходный образец содержит 27 мол.% Bi_2S_3	Исходный образец содержит 28 мол.% Bi_2S_3
I	-	вт + диг + ЖП	вт + ЖI + дч + ФП
2	-	вт + ЖI + ЖП	вт + ЖI + дч + ФП
3	вт + дч + ЖI	вт + ЖI + ЖП	вт + ЖI + дч + ФП
6	вт + дч + ЖI	вт + ЖI + ЖП	вт + ЖI + дч + ФП
9	вт + дч + ЖI	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП
II	вт + дч + ЖI	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП
17	вт + дч + ЖI	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП
22	вт + ЖI	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП
27	диг + ЖI	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП + К	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП + К
33	диг + ЖI + ЖП	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП + К	вт + ЖI + ЖП + дч + ФП + К

* вт - виттихенит, диг - дигенит, ФП - фаза $Cu_3Bi_3S_7$, дч - догначкаит, К - ковеллин,
ЖI - жидкость I, ЖП - жидкость II; жидкость II более богата серой, чем жидкость I.

Таблица 2

Фазовый состав образцов, синтезированных при 480°C

Содержание серы в мол. %	Ф а з ы *	
	Исходный образец содержит 25 мол. % Bi_2S_3	Исходный образец содержит 28 мол. % Bi_2S_3
I	-	вт + ЖI + ФП + диг
2	-	вт + ЖI + ФП + диг
3	вт	вт + ЖI + ФП + диг
6	вт + диг + ЖI	вт + ЖI + К + ФП
7,5	вт + диг + ЖI	-
9	вт + диг + ЖI	вт + ЖI + К + ФП
II	вт + ЖI + ЖII	вт + ЖI + К + ФП
17	вт + ЖI + ЖII	вт + ЖI + К + ФП
22	вт + ЖI + ЖII	вт + ЖI + К + ФП
27	вт + ЖI + ЖII	вт + ЖI + К + ФП
33	К + ЖI	вт + ЖI + К + ФП

* Обозначения те же, что и в таблице I.

Таблица 3

Фазовый состав образцов, синтезированных при 450°C

Содержание серы в мол. %	Ф а з ы *		
	Исходный образец содержит 25 мол. % Bi_2S_3	Исходный образец содержит 27 мол. % Bi_2S_3	Исходный образец содержит 28 мол. % Bi_2S_3
I	-	вт + К	вт + дч
2	-	вт + К + ФП	вт + К + ФП
3	вт + диг	- " -	- " -
6	вт + диг + К	- " -	- " -
9	вт + К	- " -	- " -
II	вт + К	- " -	- " -
17	вт + К	- " -	- " -
22	вт + К	- " -	- " -
27	вт + К + ФП	- " -	- " -
33	вт + К + ФП	- " -	- " -

* обозначения те же, что и в таблице I.

Таблица 4

Результаты термографического анализа образцов, синтезированных при 500°C из виттихенита, содержащего 27 мол.% V_2O_3

Содержание серы в мол.%	Температурные эффекты, полученные при нагревании (°C)								Температура начала затвердевания образца	
I	90				505	5I1		556		580
2	85					5I3		554		573
3	82	462		485	506	5I3		549	57I	57I
6	96		474		502	5I2	54I	553		549
9	88		474		502	5I0	544	550		553
II	90		474			5I3	530			520
I7	85		474	479	499			553		549
22	-		474					549		520
33			474	484	505					493

Таблица 5

Результаты термографического анализа образцов, синтезированных при 480°C из виттихенита, содержащего 28 мол.% V_2O_3

Содержание серы в мол.%	Температурные эффекты, полученные при нагревании (°C)								Температура начала затвердевания образца		
I	88		486				520		526	566	559
2	87		483			5I3	52I		524	564	565
3	88	479	484			5I3	520			545	553
6	90	475	482		508	5I3	5I8	52I			552
9		474	482	498	503						5I2
II	88	474	480					524			5I9
I7	90	474	485	500						548	463
22		475	480								454
33		476	484		505						465

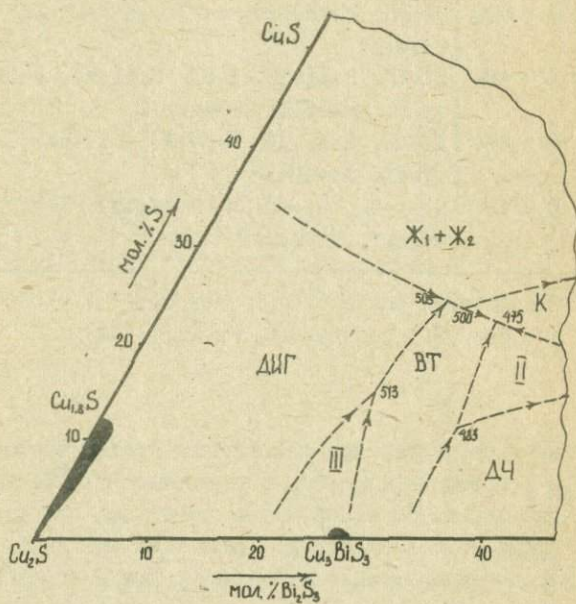
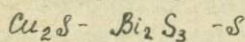


Рис. I. Схема путей кристаллизации в халькозиновом угле системы



ЖI - расплав, обогащенный сульфидами,

ЖII - расплав, обогащенный серой,

К - колвеллин,

ДШГ - дигенит,

III - фаза III в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ (I4),

ВТ - виттихенит,

ДЧ - догначкаит,

II - фаза II, $\text{Cu}_3\text{Bi}_3\text{S}_7$

Таблица 6

Фазовые ассоциации в халькозиновом угле диаграммы $Cu_2S-Bi_2S_3-S$

Температура $^{\circ}C$	Фазовые ассоциации [*]
$512 > t > 505$	ЖІ+ЖІІ; диг+ЖІ, диг+ЖІ+ЖІІ, диг+ЖІ, диг+вт+ЖІ, вт+Ш+диг, диг+Ш, вт+Ш, ЖІ+вт, вт+дч+ЖІ
$505 > t > 500$	ЖІ+ЖІІ, ЖІ+ЖІІ+вт, вт+ЖІ, диг+вт+ЖІІ, диг+Ш+вт, вт+Ж+дч
$500 > t > 482$	ЖІ+ЖІІ, К+ЖІ+ЖІІ, К+ЖІ, К+ЖІ+вт, диг+К+вт, вт+К, дч+вт+ЖІ, вт+диг+Ш
$482 > t > 474$	ЖІ+ЖІІ, К+ЖІ+ЖІІ, К+вт+ЖІ, К+вт+диг, вт+ЖІ, вт+ФІ+дч
$t < 474$	К+вт+ФІ, вт+ФІ+дч, К+диг+вт, К+диг, вт+диг, вт+диг+Ш

^{*} Обозначения те же, что и в таблице I.Ш - фаза Ш в системе $Cu_2S-Bi_2S_3$ (I4).

чаются друг от друга. Это объясняется прежде всего тем, что температура в печах регулируется с точностью $\pm 10^{\circ}C$, и, соответственно, разные партии образцов могли отжигаться при разных температурах. Кроме того в образцах, полученных закалкой, сохраняются более высокотемпературные ассоциации, чем в образцах, полученных медленным охлаждением.

На рис. 2 и 3 представлены политермические разрезы виттихенит-сера при разном составе виттихенита, построенные исходя из принятой схемы путей кристаллизации. Данные термического анализа, нанесенные на диаграммы, свидетельствуют о том, что результаты эксперимента, по крайней мере, не противоречат принятой нами схеме.

Следует отметить, что на стенках многих ампул после синтеза образцов оставалась элементарная сера, и результаты термического анализа нужно рассматривать с учетом того, что над об-

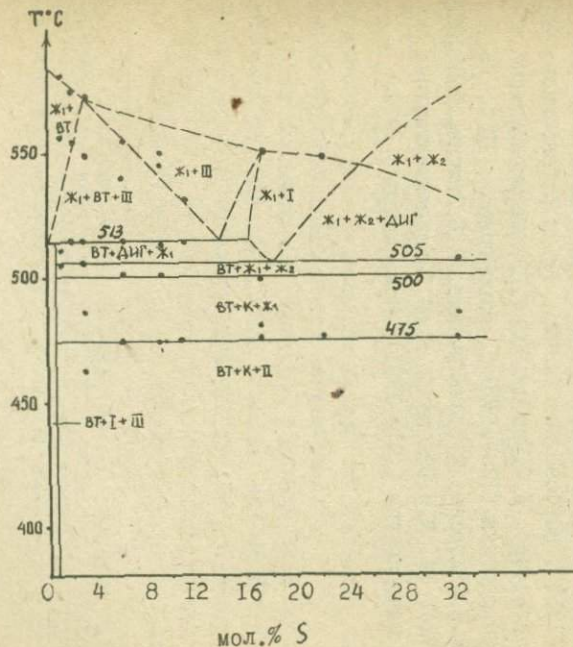


Рис. 2. Политермический разрез виттихенит-сера при содержании в виттихените 27 мол.% S_2, S_3 (обозначения те же, что и на рис. 1). Точки соответствуют температурам термических эффектов.

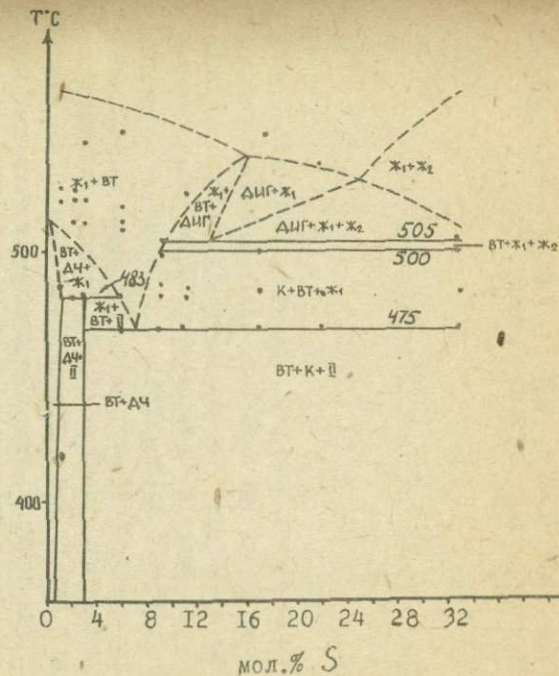


Рис. 3. Политермический разрез виттихенит-сера при содержании в виттихените 28 мол.% S_2, S_3 (обозначения те же, что и на рис. 1). Точки соответствуют температурам термических эффектов.

разом, взятым для термического анализа, упругость паров серы была меньше, чем при синтезе этого же образца.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.М. Gaudin, G. Dicke, *Econ. Geol.*, 34, № 2, 214 - 232 (1939).
2. E. Nuffield. *Econ. Geol.*, 42 (1947). 3. E. Nuffield. *Am. Mineral.*, 37, № 5-6 (1952). 4. R. Vogel. *Zts. Metälkunde*, 47, № 10 (1956).
5. A. Sugaki, H. Shima. *Memoris of Faculty of Engineering, Yamaguchi Univ.*, 15, № 1, 15-31, 33-47 (1965). 6. A. Sugaki, H. Shima. *Collected Abstracts JMA-JAGOD Meeting's*, 70, Japan, 9-12, 220 (1970). 7. А.Ю. Малевский. "УШ Всес. совещ. по экспер. и технич. минер. и петрогр." Тезисы докл., Новосибирск, 1968. 8. А.Ю. Малевский. В сб. "Труды совещ. по эксп. и техн. минер. и петрогр." М., 1971. 9. E. Buhlman. *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* № 3, 137 (1971). 10. А.А. Годовиков, А.Б. Птицын. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", Новосибирск, 1969. 11. А.А. Годовиков, Ж.Н. Федорова. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", Новосибирск (1969). 12. А.А. Годовиков, Ж.Н. Федорова, В.С. Павлюченко, А.Б. Птицын. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971, 13. А.А. Годовиков, Ж.Н. Федорова, В.С. Павлюченко, А.Б. Птицын, ДАН СССР, т. 202, № 4 (1972). 14. Ж.Н. Федорова. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1970-1971)", Новосибирск, 1972.

В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Н.Королюк

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ As_2S_3

Сульфид мышьяка $As_2S_3(As_2, S_3)$ при атмосферном давлении может быть получен в двух полиморфных модификациях α и β (1-8). Температура α - β перехода варьирует от $239 \pm 3^\circ\text{C}$ до $263 \pm 3^\circ\text{C}$, что, как предполагается в работе (7), связано с небольшими отклонениями от стехиометрии. Широко распространенный на некоторых гидротермальных месторождениях реальгар отвечает по структуре низкотемпературной α -модификации и является одним из немногих примеров минералов с молекулярной структурой (9). В 1970 году Кларк на месторождении Алакран, Пампа Ларга в Чили обнаружил присутствие высокотемпературной формы β - $As_2S_3(10)^*$. Структура высокотемпературной β -модификации в (5) определена как тетрагональная, в (6) как триклинная, а в (7) как моноклинная. Переход из β -в α -модификацию кинетически крайне затруднен, более того, при кристаллизации из газовой фазы в области устойчивости α -формы, как правило, синтезируется β -модификация (4, 5).

Высокотемпературная β - As_2S_3 имеет меньшую плотность ($3,45 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$) по сравнению с α - As_2S_3 ($3,54 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$). В соответствии с этим линия α - β равновесия на P-T диаграмме должна иметь положительный наклон, вычисленная величина составляет 25 град/кбар (6)*. Таким образом, поле устойчивости β -модификации с ростом давления должно выклиниваться, так как кривая плавления безусловно имеет меньший наклон.

При исследовании реальгара при давлениях 40 - 70 кбар и температуре выше 700°C была получена ещё одна кристаллическая модификация этого соединения (II, I2). К сожалению, синтезированный продукт не анализировался и состав его принимался равным исходному реальгару или стеклу As_2S_3 . Однако это допущение

* В американских работах (6, 7, 10) принято обратное обозначение фаз: низкотемпературная - реальгар - названа β -модификацией. Мы будем придерживаться обозначения, впервые предложенного Бороводским еще в 1905 году (1).



требует проверки. Так, в наших предварительных опытах все сульфиды и селениды Ув подгруппы при температурах выше 500 - 600°C в большей или меньшей степени реагировали с металлами: Ni, Pt, Au, Ta, нержавеющей сталью. При использовании ампул из одного из наиболее устойчивых к данным соединениям металлов - титана, в опытах под давлением из аурипигмента As_2S_3 был получен состав, отвечающий As_2S . Таким образом, использование металлических, например, никелевых ампул (II, I2) может привести к существенному изменению состава в результате взаимодействия исследуемого вещества со стенками контейнера. Графит также не является идеальным материалом для контейнеров при изучении сульфидов мышьяка, особенно при длительных выдержках и повышенных температурах: наблюдается потемнение продуктов синтеза и изменение цветов плеохроизма полученных фаз, а узкая зона вблизи контакта претерпевает изменение состава. В некоторых случаях, особенно при использовании стекол, отклоняющихся от состава стехиометрических соединений, сульфиды мышьяка частично разлагаются.

В связи с вышесказанным в данной работе исследование проводилось в ампулах из кварцевого или пирексового стекол - материалов, которые были инертны по отношению к сульфидам мышьяка.

В качестве исходных веществ использовались реальгар и аурипигмент из Лухумского месторождения (Грузинская ССР). Их дебаеграммы хорошо согласуются с приведенными в литературе данными для этих минералов (I3, I4). Основной примесью в реальгаре является сурьма (по данным рентгеноспектрального анализа около 0,5%). Полуколичественным спектральным анализом установлены также примеси $Si \approx 0,01\%$, Fe, Al, Mg около 0,001%.

Эксперименты проводились на модифицированных наковальнях Бриджмена. Давление определялось градуировкой по реперным точкам $Bi\ I - Bi\ II$ 25,4 кбар, $Bi\ II - Bi\ III$ 26,8 кбар и $Bi\ III - Bi\ IV$ 77 кбар (I5). Точность измерения давления в интервале, в котором проводились опыты (30 - 80 кбар), составляла $\pm 3 - 6$ кбар. Температура измерялась либо непосредственно Pt-PtRh термопарой, касающейся ампулы с веществом (точность $\pm 20^\circ C$), либо по мощности, потребляемой нагревателем, в соответствии с ранее установленной зависимостью температуры от мощности (точность в этом случае составляла $\pm 50^\circ C$).

Смонтированная ячейка помещалась между двумя наковальнями,

давление медленно повышалось до максимального заданного (чаще всего 50 - 70 кбар), затем включался ток и температура поднималась до требуемой величины. После выдержки при постоянной температуре в течение 30 - 60 минут образец закаливался отключением нагревателя, температура при этом падала до 50 - 70°C за 30 - 40 секунд. Давление медленно снижалось, ампула вскрывалась и образец исследовался оптическим и рентгеновским методами.

Анализ полученного продукта проводился рентгеноспектральным методом на микроанализаторе *M.S46* фирмы "Camecon". Выбор метода определялся малым количеством вещества и необходимостью проверки возможной микронеоднородности образцов. Диаметр фокусного пятна (около 2μ) позволял анализировать зерна величиной 10 - 20 μ . С целью одновременной регистрации аналитических линий серы и мышьяка использовалось ускоряющее напряжение 20 кв. Предварительные исследования показали, что под электронным зондом происходит частичное испарение вещества из-за низкой температуры плавления и кипения сульфидов мышьяка, причем результаты повторного анализа в той же точке оказались заниженными в отношении мышьяка. Этот эффект селективного улетучивания практически исчезал при токе 5 на. При анализе на каждом образце набиралось не менее 4 - 5 тысяч импульсов, что обеспечивало статистическую ошибку, не превышающую $\pm 2\%$. В качестве эталонов использовались реальгар, аурипигмент и синтетическое стекло As_2S_3 . Ввиду того, что состав эталонов были близки к анализируемым продуктам, поправка в измеренные значения концентраций не вводилась.

При давлениях 50 - 60 кбар и температурах 400, 500, 600 и 700°C было получено однородное темно-серое мелкокристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. При $t < 400^\circ\text{C}$ исходный реальгар не претерпевал изменений ни по внешнему виду, ни по дебаеграмме. В тех случаях, когда образец нагревался до высоких температур (I 100°C и выше) и проводилось охлаждение расплава, образовывались черные радиально-лучистые пластинчатые кристаллы, длиной до I мм с хорошо выраженной спайностью и металлическим блеском.

Под микроскопом полученное вещество однородное, светло-серое, отражательная способность выше, чем у реальгара, аурипигмента и стекла As_2S_3 . Двухотражение отчетливое на разрезах вдоль

Таблица I.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа фаз, синтезированных при высоких давлениях. Стандарты - реальгар и аурипигмент.

Образец после опыта	Исходное вещество	Материал ампулы	Давление, кбар	Температура, °C	Время выдержки, мин	Содержание элементов, вес. %				
						по анализу			в пересчете на 100%	
						As	S	Сумма	As	S
Темно-серая мелкокристаллическая масса	реальгар	пирекс	50	500	30	69,45	28,07	97,52	71,21	28,79
Черные пластинчатые кристаллы	реальгар	кварц	50	1200	30	70,04	29,74	99,78	70,20	29,80
Черные пластинчатые кристаллы	аурипигмент	титан	70	700	60	70,6	30,7	101,3	69,7	30,3
Теоретический состав	AsS	-	-	-	-	-	-	-	70,02	29,98
Теоретический состав	As ₂ S ₃	-	-	-	-	-	-	-	60,91	39,09

Таблица 2.

Межплоскостные расстояния d/n и относительные интенсивности линии ($\gamma/\%$) фазы высокого давления As_2S_3 .

Камера РКД-57, $\lambda_{\text{CoK}_\alpha} = 1,70021 \text{ \AA}$

№№ III	$\gamma/\%$	d/n	№№ III	$\gamma/\%$	d/n	№№ III	$\gamma/\%$	d/n
I	I	5,88	19	6	1,86	37	3	1,255
2	3	5,22	20	3	1,808	38	2	1,228
3	I	4,92	21	4	1,750	39	3	1,193
4	I	4,59	22	I	1,715	40	3	1,167
5	I	4,30	23	3ш	1,699	41	3	1,133
6	2	4,11	24	7	1,663	42	4	1,098
7	7	3,96	25	I	1,640	43	2	1,084
8	4	3,64	26	4	1,604	44	3	1,069
9	4	3,45	27	4	1,577	45	3	1,053
10	2	3,05	28	I	1,546	46	3	1,041
II	10	2,77	29	5	1,502	47	I	1,033
12	9	2,55	30	I	1,476	48	I	1,028
13	I	2,39	31	2	1,445	49	I	1,018
14	3	2,29	32	2	1,421	50	4	0,989
15	7	2,19	33	I	1,399	51	2	0,980
16	2	2,14	34	4	1,356	52	I	0,955
17	4	2,09	35	4	1,304			
18	2	1,99	36	2	1,276			

удлинения кристаллов и практически отсутствует на разрезах, перпендикулярных удлинению. Цвета анизотропии от желтого до сероголубого - особенно хорошо проявляются на разрезах вдоль удлинения кристаллов.

Аналогичная по внешнему виду и оптическим свойствам фаза была получена в опытах с аурипигментом в титановых ампулах при давлении 60 кбар и температуре около 700°C. Внутренняя сторона ампулы заметно корродирована.

Результаты анализа (табл. I) показывают, что продукты опытов во всех случаях отвечают соединению As_2S_3 . Содержание мышьяка и серы в разных точках образцов в пределах точности метода остается постоянным.

Дебаеграммы образцов, синтезированных во всем интервале температур и давлений, идентичны и отличаются только качеством рефлексов. В табл. 2 приведен расчет одной из лучших рентгенограмм. На ней отсутствуют линии реального $\beta-As_2S_3$ (5), аурипигмента, модификаций высокого давления As_2S_3 , мышьяка и серы. Полученная фаза соответствует по рентгенограмме ранее синтезированной Тимофеевой и др. полиморфной модификации As_2S_3 (9), но в отличие от последней, содержит больше линий в области больших углов.

В (II) фаза высокого давления была названа $\beta-As_4S_4$. Это название безусловно является неудачным т.к. β -модификация As_4S_4 известна давно (I) и вошла в справочники (I6). Неизвестно также сохраняется ли в фазе высокого давления молекулярный характер структуры, предписываемый формулой As_4S_4 . В связи с этим мы будем называть эту фазу γ -модификацией As_2S_3 .

Плотность $\gamma-As_2S_3$, измеренная нами микрометодом Руденко и Василевского (I7) на установке описанной в (I8) составляет $3,84 \pm 0,02$ г/см³, что на 7,1% превышает плотность исходного реального $3,56$ г/см³.

В изученном интервале температур и давлений не было обнаружено других модификаций As_2S_3 .

ЛИТЕРАТУРА

I. В.А.Бородовский. Протоколы общества естествоиспытателей при Юрьевском университете, I4, № 2, I55 (I905). 2. s. Ma-

runos. Japan. J. Appl. Phys., 7, № 12, 1434 (1968). 3. В.А.Стратхедд, Л.М.Пиджеон. Canad. Mining Met. Bull., 54, 883 (1961). 4. G.B. Street, W.D.Gill. Phys. status solidi, 18, 601 (1966). 5. G.B. Street, Z.A.Munir. J. Inorg. Nucl. Chem. № 32, p. 3769 (1970). 6. Н.Т. Халл. Trans. Amer. Geophys. Union, 51, № 11, 831 (1970). 7. G.W. Roland. Canad. Mineral., II, p. 520 (1972). 8. А.А.Годовиков, Б.Г.Ненашев, А.И.Андреев. ДАН СССР, 212, N5 (1973). 9. Т.Ито, Н.Моримото, Р.Саданэга. Acta Crystallogr., 5, 775 (1952). 10. А.Н.Слэк. Amer. Mineral., 55, 1338 (1970). 11. Н.В.Тимофеева, В.Н.Аполлонов, Г.З.Виноградова, В.Е.Свинтицких, Е.М.Фекличев, Я.А.Калашников, С.А.Демобовский. Геохимия, № 12 (1970). 12. Н.В. Тимофеева, Г.З.Виноградова, Е.М.Фекличев, В.Е.Свинтицких, В.Н. Аполлонов, Я.А.Калашников, С.А.Демобовский. В сб. "Современные проблемы физической химии", т. VI. Изд. МГУ, М., 1972. 13. Минералы. Справочник, т. I. Изд. АН СССР, М., 1964. 14. L.G. Berry, R.M. Thomson. X-ray Powder Data for Ore Minerals: the Peacock Atlas, the Geol. Soc. Amer., Memoir, 85, New York, 1962. 15. E.C. Lloyd, Ch.W. Beckett, F.R. Boyd. Science, 164, 3881, 860 (1960). 16. Справочник химика, т. П, Изд. АН СССР, М., 1965. 17. Н.И. Руденко, М.М.Василевский, Зап. Всес. Мин. об-ва, № I (1957). 18. В.А.Кляхин, В.Г.Якушев. В сб. "Матер. по генет. и экспер. минералогии", т. 5, "Наука", Новосибирск, 1967.

В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Н.Королюк

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АУРИПИГМЕНТА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Сульфид мышьяка As_2S_3 , соответствующий минералу аурипитменту, исследован нами ранее до 20 кбар (1,2). Была построена кри-вая плавления соединения и установлено положение линии обратимо-го α - β перехода на P-T диаграмме. Высказывалось предположение о существовании полиморфных модификаций при более высоких давлении-ях. В (3) сообщено о получении новой модификации при давлении-ях 40 - 70 кбар и температурах выше 400°C. В том же интервале давлений при $t > 700^\circ\text{C}$ синтезирована ещё одна модификация (As_2S_3) (4).

В данной работе поставлена задача более детально исследо-вать полиморфизм аурипитмента, проверить состав фаз высокого давления, изучить их некоторые физические свойства.

В качестве исходных веществ использовались: стекло стехио-метрического состава As_2S_3 , приготовленное из особо чистых мышья-ка марки В-4 и серы марки А-2 с содержанием примесей менее 0,01% и природный аурипитмент из Лухумского месторождения (Грузинская ССР). Состав аурипитмента по литературным данным (5) и нашим оп-ределениям в пределах точности химического и рентгеноспектраль-ного анализа отвечает стехиометрическому. По данным рентгено-спектрального анализа в исследованном образце присутствует Sb - 0,9%. Полуколичественный спектральный анализ показал незначи-тельные примеси Ca, Mg, Na, (сотые доли процента), Si, Al, Fe, Cu, (тысячные доли процента), Pb, Ag, Bi, ($< 0,001\%$). Полу-ченная нами дебаеграмма хорошо согласуется с приведенными в литературе данными (5, 6).

Методика проведения экспериментов и рентгеноспектрального анализа синтезированных продуктов аналогичны описанным в (7). Так же, как при исследовании реалгара, аурипитмент и стекло по-мещались в пирексовые или кварцевые ампулы во избежание взаимо-действия с металлом контейнера. Некоторые опыты проводились в

графитовых ампулах, служивших одновременно нагревателем. Эксперименты при гидростатических давлениях до 30 кбар проводились по методике неоднократно описанной ранее (I, 2, 8).

В области гидростатических давлений до 30 кбар и температур от 300 до 700°C при выдержке 2 часа исходное стекло As_2S_3 не раскристаллизовалось, но изменило цвет на темно-красный. Аурипигмент в этой области также не претерпевал фазовых превращений.

В опытах, проведенных при 35 - 40 кбарах и 600°C в течение 30 минут в квазигидростатических условиях, исходное стекло состава As_2S_3 частично раскристаллизовывалось. Образовавшиеся мелкие желтые кристаллики по внешнему виду и рентгенграмме соответствовали аурипигменту.

При давлениях 50 - 60 кбар после 5 - 10 минутной выдержки при температуре 800 - 1400°C и последующего охлаждения со скоростью 100 град/мин были получены темно-красные радиально-лучистые кристаллы с совершенной спайностью, выросшие перпендикулярно стенкам нагревателя. В тех случаях, когда исходное вещество не изолировалось от графитового нагревателя силикатным или кварцевым стеклом, кристаллы имели темно-красную окраску, с повышением максимальной температуры опыта цвет становился темно-коричневым.

Микроскопически образец однороден, цвет светло-серый. Отражательная способность несколько ниже, чем у исходного стекла и аурипигмента. Двухотражение заметно без иммерсионных жидкостей. Эффекты анизотропии сильные от светло-красного с голубоватым оттенком до темно-красного. Имеются внутренние желто-красные рефлексы. Видны трещины спайности в двух направлениях под косым углом друг к другу. Образцы, синтезированные без изоляции от графитового нагревателя, в скрещенных николях проявляют анизотропию в темно-голубых тонах.

В табл. I приводятся дебаеграммы полученной нами модификации высокого давления и фазы, синтезированной в работе (3). Как видно, межплоскостные расстояния многих линий близки, однако различия рентгенограмм довольно значительны. Не совпадают интенсивности линий. Целый ряд рефлексов в области небольших углов отражения с довольно высокими интенсивностями (до 10), полученных в (3), отсутствует на наших образцах. Это никак не может быть связано с качеством наших рентгенограмм, так как в обл-

Таблица I

Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности (γ/γ_0) фаз $\varepsilon\text{-As}_2\text{S}_3$ в сравнении с данными работ (3) и (4), $\lambda_{\text{Co K}\alpha} = 1,790021 \text{ \AA}$.

№ III	$\varepsilon\text{-As}_2\text{S}_3$		$\beta\text{-As}_2\text{S}_3$ (3)		$\beta\text{-As}_2\text{S}_3$ (4)	
	γ/γ_0	d/n	γ/γ_0	d/n	γ/γ_0	d/n
					20	10,479
I	30	6,28				
2	50	5,62	100	5,564	50	5,629
			100	5,239	35	5,238
3	70	5,09	50	5,100	90	5,055
					20	4,889
4	30	4,60	20	4,726	20	4,746
					20	4,660
5	20	4,14	20	4,260	30	4,253
6	50	3,58	10	3,592	50	3,580
					30	3,360
7	10	3,31	10	3,303		
8	50	3,17	30	3,166	30	3,161
					25	2,970
9	100	2,90	10	2,919	70	2,920
			5	2,831	20	2,830
			30	2,747	75	2,742
					60	2,701
10	80	2,64	20	2,669	100	2,666
11	20	2,61	15	2,615	70	2,615
12	40	2,52	10	2,561	20	2,540
			10	2,463	25	2,448
13	30	2,35	10	2,400		
14	30	2,15	10	2,169	20	2,158
15	30	2,10	10	2,107	25	2,102
16	20	1,962				
17	30	1,916				
18	10	1,876				
19	60	1,759	10	1,760	25	1,759
20	20	1,730				
21	20	1,687				
22	50	1,652			15	1,659
23	40	1,593			15	1,460
24	10	1,437				
25	20	1,357				
26	10	1,223				

сти больших углов нами зафиксировано значительно большее число рефлексов. Возможно, что β -модификацией As_2S_3 в работах (3,4) названа смесь полиморфной формы сульфида мышьяка и какой-то неидентифицированной фазы. Заметим кстати, что название β -фаза было предложено ещё в 1905 году (9) для высокотемпературной модификации As_2S_3 . Описанная фаза высокого давления ни по рентгенограмме (10) и свойствам (устойчивость в метастабильном состоянии), ни по положению на P-T диаграмме не соответствует β - As_2S_3 . В связи с этим мы будем называть эту фазу ε -модификацией As_2S_3 .

Измеренная микрометодом плотность ε - As_2S_3 составляет $3,46 \pm 0,02$ г/см³. Плотность аурипигмента по литературным данным равна $3,47$ г/см³, по нашим определениям она составляет $3,45 \pm 0,02$ г/см³. Таким образом, плотности ε - As_2S_3 и аурипигмента (α - As_2S_3) в пределах погрешности измерений не отличаются. В том случае, если области устойчивости α - и ε -фаз граничат в какой-либо области P-T диаграммы между собой, линия равновесия между ними должна быть почти параллельной оси давлений.

В том же интервале давлений (50 - 60 кбар) при температурах 600 - 650°C было получено светло-красное полупрозрачное вещество с сильным блеском. Отражательная способность несколько выше, чем у ε - As_2S_3 и практически не отличается от аурипигмента, но по сравнению с последним отсутствует желтый оттенок. Двухотражение слабое. Цвета андзотропии: от светло-оранжевого до темно-красного с голубым оттенком. Есть желто-красные внутренние рефлексы.

Дебаеграмма (табл. 2) отличается от известных модификаций As_2S_3 и не содержит линий мышьяка, серы, As_2S_3 , а также α -, β - и γ -модификаций As_2S_3 . Полученное вещество далее мы будем называть δ -модификацией сульфида мышьяка.

Для выяснения состава ε -и δ -фаз был проделан микрорентгеноспектральный анализ нескольких образцов, результаты которого приведены в табл. 3. Результаты однозначно свидетельствуют о том, что обе фазы в пределах точности определений соответствуют исходному составу As_2S_3 .

Как ε , так и δ -фазы имеют области равновесного существования при высоких давлениях. Так, ε - As_2S_3 была получена при охлаждении расплава сульфида мышьяка, при отжиге аурипигмента

Таблица 2

Межплоскостные расстояния (d/n) и относительные интенсивности γ/γ_0 фаз δ - λ_{s_2} S_3 , камера РКД-57,
 $\lambda_{Co} K_x = 1,790021 \text{ \AA}$

№№ ПП	γ/γ_0	d/n	№№ ПП	γ/γ_0	d/n	№№ ПП	γ/γ_0	d/n
I	I	7,87	18	I	2,35	35	I	1,541
2	4	7,14	19	2	2,29	36	3	1,513
3	2	4,76	20	5	2,18	37	4	1,477
4	I	4,57	21	5	2,09	38	3	1,464
5	9	4,31	22	3	2,04	39	3	1,438
6	5	4,02	23	3	2,01	40	3	1,408
7	5	3,90	24	3	1,985	41	2	1,387
8	I	3,70	25	2ш*	1,938	42	2	1,348
9	3	3,55	26	I	1,880	43	I	1,252
10	I	3,35	27	6	1,846	44	I	1,234
11	5	3,16	28	6	1,805	45	I	1,206
12	4	3,04	29	4	1,755	46	2	1,181
13	3	2,98	30	3ш	1,703	47	2	1,143
14	10	2,87	31	4	1,666	48	2	1,130
15	9	2,69	32	3	1,603	49	2	1,094
16	I	2,50	33	I	1,597	50	I	1,068
17	3	2,40	34	I	1,566	51	I	1,055
						52	I	1,019

* широкая линия.

Таблица 3

Результаты рентгеноспектрального анализа фаз высокого давления сульфида мышьяка

Фаза	Вид образца	Параметры синтеза				Содержание элементов				
		Исходное вещество	Материал ампулы	Давление, кбар	Максимальная температура, °C	без поправок			в пересчете на 100%	
						As	S	сумма	As	S
δ	Светло-красный, полупрозрачный вблизи границы с аурипигментом	аурипигмент	пирекс	50	600	59,91	40,53	100,44	59,64	40,36
ε	Темно-красные радиально-лучистые кристаллы	аурипигмент	кварц	50	1500	61,59	38,89	100,48	61,29	38,70
ε	Темно-красные радиально-лучистые кристаллы	стекло	графит	55	1500	60,20	39,27	99,47	60,54	39,46
ε	Темно-красная мелкокристаллическая масса	аурипигмент	пирекс	50	800	61,69	39,82	101,51	60,77	39,23
	Теоретический состав	As ₂ S ₃	-	-	-	-	-	-	60,91	39,09

и δ - As_2S_3 , при кристаллизации стекла при давлениях 50–60 кбар и температурах выше $700^\circ C$. δ - As_2S_3 образуется при тех же давлениях из аурипигмента, ε - As_2S_3 , а также при раскристаллизации стекла сульфида мышьяка в температурном интервале $700^\circ C > t > 600^\circ C$. α - As_2S_3 - аурипигмент получен из δ и ε - модификаций и при кристаллизации стекла при $t < 600^\circ C$ в области давлений 30–60 кбар.

В ряду α - δ - ε - модификаций каждая последующая является более высокотемпературной по сравнению с предыдущей.

Сравнение рентгенограмм синтезированных фаз со всеми известными халькогенидами Ув подгруппы, а также их модификациями, полученными при высоких давлениях, показало отсутствие структурного подобия.

Нами не было получено γ -модификации As_2S_3 , существование которой отмечается в (4).

Ввиду того, что при обозначении модификации сульфидов мышьяка нет однозначности, в заключение приведем таблицу соответствия фаз, известных ранее и полученных в данной работе (табл. 4).

Таблица 4

Соответствия обозначений полиморфных модификаций As_2S_3

Бородовский (9)	Справочник химика(II)	Тимофеева и др.(3)	Наши обозначения
α	β	α	α
β	α	?	β
-	-	не обн.	δ
-	-	β	ε
-	-	γ	не обн.

Основные результаты.

1. В условиях гидростатических давлений до 30 кбар и температур до $1000^\circ C$ кристаллизация стекла As_2S_3 не наблюдается. При квазигидростатических давлениях 35 – 40 кбар при отжиге стекла и медленном охлаждении расплава сульфид мышьяка кристаллизуется в виде аурипигмента.

2. Под действием давлений 50 – 60 кбар при температурах выше $700^\circ C$ получена темно-красная модификация сульфида мышьяка (ε), по дбаеграмме близкая к синтезированной ранее (3). Рентгено -

спектральным анализом доказана её однородность и соответствие по составу As_2S_3 . Проведено микроскопическое описание фазы, измерена плотность.

3. При давлениях 50 - 60 кбар и температурах 600 - 700°C синтезирована новая модификация As_2S_3 светло-красного цвета (δ). Описаны оптические свойства фазы. Доказано существование поля её стабильности при высоких давлениях.

4. Предложено упорядочение номенклатуры полиморфных модификаций сульфидов мышьяка As_2S_3 и определены примерные температурные интервалы области их устойчивости при высоких давлениях.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Г.Якушев, Изв.АН СССР, сер. "Неорг. материалы", т.3, № 10 (1967). 2. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев. В сб. "Экспериментальные исследования минералообразования". М., "Наука", 77 (1971). 3. Н.В.Тимофеева, Г.З.Виноградова, Е.М.Фекличев, С.А.Дембовский, Я.А.Калашников. Докл. АН СССР, 190, № 4, 902 (1970). 4. И.В.Тимофеева, Г.З.Виноградова, Е.М.Фекличев, В.Е.Свинтицких, В.Н.Аполлонов, Я.А.Калашников, С.А.Дембовский. В сб. "Современные проблемы физической химии", т.6, Изд. МГУ, М., 1972. 5. Минералы. Справочник под ред Ф.В.Чухрова и Э.М.Бонштейн-Куплетской, т.1, Изд. АН СССР, М., 1964. 6. L.G. Berry, R.M.Thomson. X-ray Powder Data for Ore Minerals: the Peacock Atlas, Geol.Soc.Amer., Memoir, 85, New York, 1962. 7. В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Н.Королюк. В настоящем сборнике, стр. 17. 8. В.А.Киркинский, В.Г.Якушев. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)", стр.60, Новосибирск, 1970. 9. В.А.Бородовский. Протоколы об-ва естествоиспытателей при Юрьевском университете, 14, № 2, 155 (1905). 10. В.А.Киркинокий. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", стр. 9, Новосибирск, 1969. 11. Справочник химика, т.П, Изд. АН СССР, М., 1965.

СИЛИКАТЫ

УДК 549.07+661.183.6+541.124

Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОФИЛЛИТА В СВЯЗИ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРЕДЕЛА ЕГО СТАБИЛЬНОСТИ

Кинетика реакций образования силикатов, содержащих воду, отличается важной особенностью, которая состоит в том, что с ростом температуры скорость реакций, проводимых в пределах полей устойчивости этих силикатов, проходит через максимум. Эта особенность известна давно (1). Коббл (2) для характеристики отрицательной ветви кривой ввел определение "ретроградной кинетики". Мартин и Файф (3) недавно изучили экспериментально реакции образования серпентина, брусита и талька, используя в качестве исходных веществ форстерит, энстатит и их смеси. Полученные ими изохронные кинетические кривые имеют резко выраженные максимумы примерно в середине полей устойчивости соответствующих фаз.

Нами изучена зависимость скорости реакции образования пирофиллита от температуры.

Ранее изохронные кинетические кривые реакции синтеза пирофиллита были получены в (4,5) при определении верхней границы устойчивости пирофиллита. Перегибы на кривых интерпретировались при этом как признак перехода фазы из стабильного состояния в метастабильное.

Методика. Исходный материал состава $Al_2O_3 \cdot 48SiO_2$ готовился совместным соосаждением раствора $Al(NO_3)_3$, разбавленного этиловым спиртом в отношении 1 : 10, и ортоэтилового эфира кремневой кислоты, разбавленного этанолом в отношении 1 : 5, концентрированным аммиаком. Реактивы имели марку х.ч. Соосаждение производилось в плотно закрытом полиэтиленовом стакане в течение 16 часов, после чего полученный гель высушивался под рефлекторной лампой при температуре 50 - 70°C и затем прокаливался в муфель-

ной печи с подъемом температуры $50^{\circ}\text{C}/\text{час}$ и последующей выдержкой при 950°C в течение 3 часов. Конечный продукт является рентгеноаморфным. Его состав и соответствие стехиометрии пирофиллита контролировались химическим анализом.

Исследование кинетики реакции осуществлялось по методике, описанной ранее (6,7). Навески исходного вещества помещались в платиновые ампулы. В ходе одного эксперимента в автоклав емкостью 12 см^3 загружались три ампулы с одинаковым содержимым. При каждой температуре осуществлялось два опыта. В итоге имелось достаточное количество данных для получения достоверного результата. Выход пирофиллита оценивался одновременно весовым и рентгеновским методами. Следует заметить, что рентгеновский количественный анализ выхода пирофиллита по методике, изложенной в предыдущих работах (6,7), дает меньший разброс значений, чем весовой метод.

Точность поддержания и регистрации температуры в ходе опытов составляла $\pm 5^{\circ}\text{C}$, давления - ± 10 атм.

Результаты. Опыты осуществлены при температурах от 425°C до 525°C с интервалом в 25° . Давление во всех опытах было 1000 атм. Длительность первой серии экспериментов составляла 30 часов, второй - 100 часов. Результаты опытов изображены в виде изохронных кинетических кривых на рис. 1. Рентгеновское и микроскопическое изучение продуктов реакции при разных температурах и в специальных опытах небольшой длительности показало, что превращение исходного аморфного вещества в пирофиллит протекает всегда одинаково и в основном прямым путем. Отмечается незначительная перекристаллизация $\delta\text{-SiO}_2$ в кварц и появление небольшого количества андалузита, слабые линии которого появляются на рентгенограммах параллельно с линиями пирофиллита и быстро исчезают с увеличением экспозиции опытов.

При температурах около 480°C обе изохронные кинетические кривые имеют максимумы, отвечающие наибольшей скорости реакции. При температуре 510°C построена кинетическая кривая в координатах выход-время, вид которой показан на рис. 2.

Обсуждение результатов. Сущность гидротермальных реакций гидратации состоит в том, что они являются обратимыми и наблюдаемая скорость процесса при каждой выбранной температуре равна разнице между истинными скоростями гидратации и дегидратации.

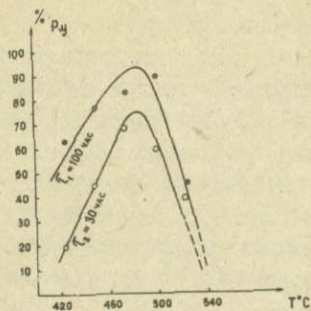


Рис. 1. Изохронные кинетические кривые реакции синтеза пирофиллита из сосажденного и прокаленного геля стехиометрического состава при давлении 5% раствора *NaCl* 000 атм.

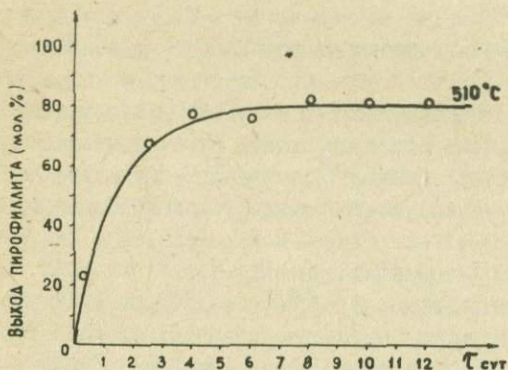


Рис. 2. Кинетическая кривая реакции синтеза пирофиллита из сосажденного и прокаленного геля стехиометрического состава при давлении 5% раствора *NaCl* 000 атм.

Теоретический анализ этого явления выполнен в (3) и, согласно ему, предел стабильности пиррофиллита по оценке с помощью изохронных кинетических кривых должен находиться при температуре 550 - 560°C (давление воды 1 000 атм), где скорость реакции близка к нулю. Построенные при температурах, близких к максимуму, кинетические кривые в координатах выход-время показывают, что выход пиррофиллита быстро растет и пиррофиллит в области температур 480 - 510°C не испытывает склонности к разложению даже при опытах длительностью 12 суток. Следовательно, у нас нет оснований подозревать, что пиррофиллит в этой области метастабильен. Кроме этого, следует учитывать, что при температуре равновесия скорость реакции никак не может принимать максимальное значение, даже по-видимому при метастабильном образовании силиката.

ЛИТЕРАТУРА

1. У.Файф, Ф.Тернер, Дж.Ферхуген. *Метаморфические реакции и метаморфические фации*, ИЛ, М., (1962). 2. J.W.Cobble. *Science*, 152, 1479 (1966). 3. В.Martin, W.S.Fyfe. *Chem.Geol* № 6, 185 (1970). 4. В.И.Фонарев. В сб. "Эксперим. исследов.минералообразования", "Наука", М., 1971. 5. В.А.Жариков, И.П.Иванов, В.М.Фонарев. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, "Наука", М., 1972. 6. Д.В.Калинин. *Геохимия*, № 10 (1969). 7. Д.В.Калинин, Ю.В.Щурупов, Г.Ю.Шведенков. *Геохимия*, № 4 (1973).

Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова, Ю.В.Щурупов

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛА СТАБИЛЬНОСТИ
ПИРОФИЛЛИТА МЕТОДОМ "МОНОВАРИАНТНЫХ СМЕСЕЙ"

Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции образования пирофиллита из соосажденных прокаленных гелей в зависимости от температуры показывает наличие четко выраженных максимумов на изохронных кинетических кривых (1,2). Эти максимумы трактуются одними авторами как переход пирофиллита из стабильного состояния в метастабильное (1). По мнению других (2,3) они отвечают закономерному изменению скорости обратимой реакции образования пирофиллита в поле его устойчивости. В пользу последнего говорит то обстоятельство, что при температурах максимума скорости процесса пирофиллит не испытывает склонности к разложению даже в опытах большой длительности. С другой стороны, не логично отождествлять температуру максимума скорости реакции с температурой равновесия, где скорости процесса должны равняться нулю.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения кинетики реакции образования пирофиллита из минеральной смеси, составленной на 50 мол.% из пирофиллита и на 50 мол.% из кианита и кварца, и дается оценка предела стабильности пирофиллита этим методом.

Методика. Для приготовления исходной шихты использовались чистые природные минералы: кварц, кианит, пирофиллит. Минералы дробились, растирались в агатовой ступке и смешивались в стехиометрическом соотношении: 50 мол.% пирофиллита + 50 мол.% (кварц + кианит).

Автоклавирование полученной таким образом смеси проводилось при $P = 1000$ атм с разным временем выдержки. Методика автоклавирования та же, что и в работе (2). Качественный и количественный фазовый анализ проведен на дифрактометре УРС-50ИМ с точностью 5 мол.%.

Результаты. На рис. 1 приведены кинетические кривые реакций образования и разложения пирофиллита в "моновариантных" минеральных смесях при различных температурах.

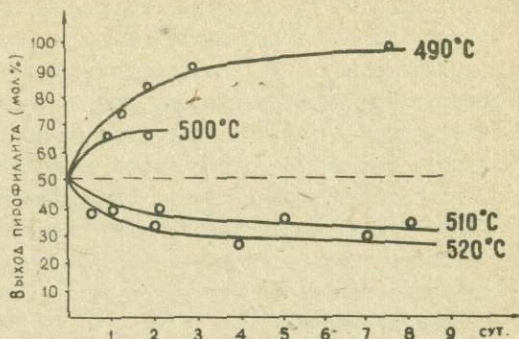


Рис. 1. Кинетические кривые реакции образования или разложения пирофиллита в "моновариантной" минеральной смеси состава: 50 мол.% пирофиллита и 50 мол.% (кианит + кварц) при давлении 3 к раствору $NaCl$ 1000 атм, при различных температурах.

Кинетическая кривая при температуре максимума скорости реакции в гелях — $490^{\circ}C$ (2) показывает рост содержания в смеси пирофиллита со временем почти до 100% (за время, равное семи суткам). При $500^{\circ}C$ также наблюдается увеличение количества пирофиллита в смеси.

Кривые, построенные для температур ниспадающей ветви изохронной кинетической кривой ($510^{\circ}C$, $520^{\circ}C$), имеют иной характер. Содержание пирофиллита в смеси при этих температурах становится ниже 50 мол.%, достигая устойчивых стационарных значений.

Обсуждение результатов. Как известно, исследование моновариантных равновесий путем использования смесей, включающих равные молекулярные количества минералов и веществ, расположенных с той и другой стороны от линии равновесия, базируется на допу-

шении, что зародышеобразование стабильных фаз лимитирует процесс вблизи равновесных температур и давлений. Предполагается, что при наличии в системе кристаллических зерен стабильных и метастабильных фаз удастся по сдвигу их количественного соотношения в ту или другую сторону в результате гидротермальной обработки быстро определить стабильную ассоциацию. При этом одно обстоятельство может затруднить правильное решение вопроса.

Оно заключается в том, что зародышеобразование лимитирует процесс только в том случае, если скорости растворения нестабильных фаз достаточно велики. Этого можно ожидать в катализирующих реакции солевых растворах. В воде процесс, как правило, лимитируется скоростями растворения и описываемый методический прием определения равновесия при недостаточных экспозициях опытов может потерять значение.

Именно в связи с этим нами для каждой температуры строились полные кинетические кривые до достижения равновесных содержаний пирофиллита. Они показывают, что пирофиллит стабилен при температурах 490° и 500°C и давлении 1000-атм. Однако он разлагается при 510°C и, следовательно, 1000 атм pH_2O является равновесным давлением для обратимой реакции пирофиллит андалузит + кварц + пар при 505°C . Выше этой температуры содержание пирофиллита вначале падает, а затем достигает стационарных равновесных значений. Это означает, что при данных температурах давление пара 1000 атм оказалось ниже равновесного и часть пирофиллита разложилась, высвободив воду и увеличив давление до достижения равновесных значений, после чего дальнейшее разложение пирофиллита прекратилось.

Этот эффект коррекции давления возможен только в случае использования малых объёмов ампул ($0,5 \text{ см}^3$), тогда как при большом объёме сосуда и малых размерах навески моновариантной смеси процесс разложения пирофиллита мог протекать до конца.

Таким образом, по полученным данным пирофиллит стабилен до 505°C при 1000 атм, что всего лишь на 15°C выше предела стабильности определенного в (I). Вместе с тем этот результат

значительно ниже оценки предела стабильности пиррофиллита на основе теоретического анализа изохронных кинетических кривых.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.А.Жариков, И.П.Иванов, В.И.Фонарев. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ "Наука", М., 1972.
2. Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова. В настоящем сборнике, стр. 32.
3. B. Martin, W. S. Fyfe. *Chem. Geol.*, №6, 185 (1970).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕМОЛИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Изучение закономерностей изменения скоростей реакций образования различных минералов с температурой в пределах их полей устойчивости необходимо для правильной оценки границ стабильности кинетическими методами. Это особенно касается обратимых реакций образования водосодержащих фаз. В работах (1,2) с этих позиций рассмотрена кинетика реакций образования пиррофиллита, в (3) - серпентина и талька. Здесь кратко изложены результаты исследования кинетики реакции образования тремолита в пределах его поля стабильности. В качестве исходного материала выбрана отвечающая стехиометрии тремолита смесь минеральных фаз, равновесно существующих на границе его поля устойчивости.

Методика. Исходная минеральная смесь в проведенных экспериментах отвечала составу: 3 энстатит + 2 диопсид + кварц в количестве 50 мол.% и 50 мол.% тремолита. Тремолит, диопсид и кварц взяты из чистых монокристаллических природных образцов, энстатит - синтетический. Тщательно истертая и перемешанная смесь минералов автоклавировалась при 400 атм давления 5% раствора *NaCl* в автоклавах объемом 10 см³. Вывод автоклавов в режим опыта осуществлялся за 3 - 5 минут. Изменения в количественном отношении фаз в результате опытов оценивались с помощью количественного рентгеновского анализа. Предварительно строились градуировочные графики по эталонным смесям. Точность оценки выхода фаз не ниже 3 мол.%.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Кинетика реакций образования тремолита изучена в интервале от 700 до 780°C, для которого построено пять изохронных кинетических кривых (рис. 1). Эти кривые имеют отчетливо выраженный максимум, более резкий при средних экспозициях опытов. Положение максимума с увеличением длительности экспериментов сдвигается примерно на 15°C в сторону более низких температур.

Как и следовало ожидать, в пределах поля стабильности тре-

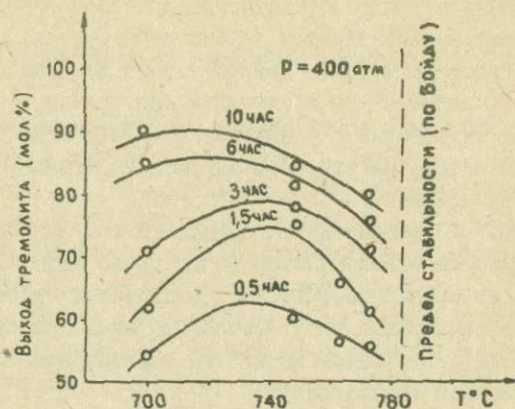


Рис. 1. Изохронные кинетические кривые реакции синтеза тремолита из исходной минеральной "моновариантной" смеси состава: 3 энстатит + 2 диопсид + кварц в количестве 50 мол.% и 50 мол.% тремолита при давлении 5% раствора NaCl 000 атм.

молита в результате всех опытов его количество в исходной минеральной смеси возрастает с соответствующим уменьшением содержания энстатита, диопсида и кварца. Однако скорость этого процесса при различных температурах разная, что и отражено изохронными кинетическими кривыми. Максимум скорости приходится на температуру около 730°C . Согласно концепции метода "моновариантных смесей" (4,5,6), позволяющего определить стабильную фазу, тремолит по полученным данным безусловно стабилен в изученном интервале температур, поскольку его содержание в продуктах опыта во всех случаях выше 50 мол.%. По Бойду (7) он устойчив при давлении пара 400 атм до 785°C . Увеличение выхода тремолита достаточный признак его стабильности. Здесь важно отметить, что ход изохронных кинетических кривых при использовании в качестве исходного вещества "моновариантной" минеральной смеси такой же,

как и в случае применения смеси окислов или соосажденных гелей. При изучении реакции образования пирофиллита (2) мы также видим, что в области максимума на изохронных кинетических кривых, полученных с использованием соосажденных гелей, реакция имеет максимальную скорость и при работе с моновариантной минеральной смесью. Принципиальных различий в характере изменения скорости процесса с температурой в том и другом случае не наблюдается. Это означает, что максимумы на изохронных кинетических кривых обратимых реакций гидратации (а также и карбонатизации-декарбонатизации) нельзя рассматривать, как переход из стабильного состояния фазы в метастабильное.

Сказанным не исчерпывается значение выполненной работы. Как известно, амфиболы в волокнистой форме представляют большой практический интерес и разработка промышленных методов их синтеза является весьма актуальной. Последнее предопределяет важность изучения кинетических закономерностей реакций образования амфиболов с прикладной точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова. В настоящем сборнике, стр. 32.
2. Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова, Ю.В.Шурупов. В настоящем сборнике, стр. 36.
3. В. Martin, W.S. Fyfe. Chem. Geol., № 6, 185 (1970).
4. W.S. Fyfe, N.A. Hollander. Am. J. Sci., № 6, 262 (1964).
5. В.А. Пугин, Н.И. Хитаров. Геохимия, № 2 (1968).
6. В.А. Жариков, И.П. Иванов, В.И. Фонарев. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. "Наука", М., 1972.
7. Ф.Р. Бойд. В кн. "Геохимические исследования". М., 1961.

Г.Ю.Шведенков, Д.В.Калинин,
Н.Г.Стенина, М.А.Чупина

О КИНЕТИКЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ДИОПСИДА

Кинетика гидротермального синтеза диопсида в системах $\text{CaO} - \text{MgO} - 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - 2\text{SiO}_2$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500$ атм исследовалась в работе (1). Было показано, что реакция имеет последовательный механизм: $\text{исх.вещ-ва} \rightarrow \text{тальк} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{диопсид} + \text{H}_2\text{O}$. В данной статье изложены новые результаты по экспериментальному изучению кинетики реакции синтеза диопсида.

Методика работы соответствовала методике, описанной в (2-4). При этом особое внимание обращалось на быстрый вывод опыта в режим эксперимента. В качестве исходных веществ использовались реактивы марки о.с.ч.: CaCO_3 , аморфная SiO_2 и гидромгнезит $\text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Все опыты, в отличие от (1), проведены в растворах *Nase* с концентрацией 50 г/л при температуре $500 \pm 5^\circ\text{C}$ и $470 \pm 5^\circ\text{C}$ и давлении 500 ± 50 атм.

Выход диопсида оценивался по количеству непрореагировавшего остатка CaCO_3 в автоклавированной шихте, определенного объемным методом химического анализа. Такой анализ возможен вследствие того, что кальций входит в две фазы: диопсид и кальцит, причем первый возникает в ходе реакции за счет второго. Диопсид практически не растворим в разбавленной *Nase* при комнатной температуре. Качественная реакция щавелевокислого аммония на кальций после контрольной обработки синтетического диопсида разбавленной соляной кислотой (1 : 20) подтвердила отсутствие Ca^{2+} в растворе. Переведенный в раствор Ca^{2+} определялся трилонометрически с флюорексоном в качестве индикатора. Ход анализа описан в (5). Максимальная ошибка определения составила $\pm 2\%$.

Результаты проведенных экспериментов сведены в таблицах I и 2. Изучение продуктов реакции рентгеновским, электронномикроскопическим и кристаллооптическим методами показало, что реакция образования диопсида имеет последовательный механизм и протекает через ряд промежуточных продуктов - гидросиликатов магния - по схеме:

Таблица I

Результаты экспериментов по синтезу диопсида

Шихта $\text{CaCO}_3 - \text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2$

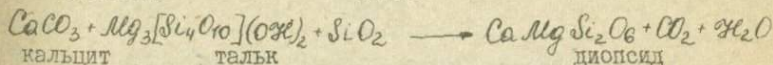
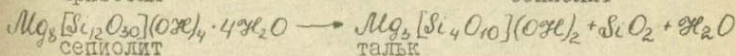
№ пп	Температура °C	Время опыта (мин)	Выход диопсида (мол%)	Синтезированные фазы
I	470	60	1,8	Хризотил, сепиолит (много), тальк (очень мало), диопсид (очень мало), кальцит.
2	470	150	3,2	То же, что в опыте I.
3	470	170	7,0	То же, что в опыте I.
4	470	180	15,0	То же, что в опыте I. Количество талька возросло.
5	470	255	32,0	Хризотил (мало), сепиолит, тальк, диопсид, кальцит.
6	470	300	48,2	Хризотил (очень мало), сепиолит, тальк (довольно много), диопсид, кальцит.
7	470	420	76,6	То же, что и в опыте 6.
8	500	35	6,0	Хризотил, кальцит.
9	500	45	29,4	Сепиолит, хризотил, тальк (немного) диопсид, кальцит.
10	500	55	36,0	То же, что в опыте 9.
11	500	60	51,25	То же, что в опыте 9.
12	500	65	63,0	Хризотил (очень мало), сепиолит, тальк, диопсид, кальцит.
13	500	75	79,2	То же, что в опыте 12.

Таблица 2

Результаты экспериментов по синтезу диоспида в системе
с избытком CaCO_3 при $T = 500^\circ\text{C}$

Шихта $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2$

№ п/п	Время опыта (мин)	Выход диоспида (мол.%)	Синтезированные фазы
I	5	15,0	Хризотил, сепиолит, тальк (немного), диоспид, кальцит
2	10	48,55	Хризотил (немного), сепиолит, тальк, диоспид, кальцит
3	15	71,8	Хризотил (немного), сепиолит (немного), тальк, диоспид, кальцит
4	25	90,0	Диоспид, кальцит, тальк (немного)
5	30	99,5	Кальцит, диоспид
6	35	98,7	Кальцит, диоспид
7	45	99,2	Кальцит, диоспид
8	60	99,5	Кальцит, диоспид
9	90	99,1	Кальцит, диоспид
10	315	99,7	Кальцит, диоспид
11	970	99,8	Кальцит, диоспид



Тщательное изучение продуктов реакции под электронным микроскопом на просвет и микродифракцию показало следующие особенности кристаллизующихся фаз:

Сепиолит. Кристаллы сепиолита имеют волокнистый габитус. С увеличением продолжительности опыта отмечается тенденция к значительному уплощению волокон по первому пинакоиду. Сепиолит легко обнаруживается, так как всплывает в воде при отмывке шихты от *NaCl*.

Тальк. Наблюдается в виде пластинок с хорошо заметной границей. Пластинки часто состоят из разориентированных относительно друг друга слоёв, на что указывает двойная дифракция. На точечных электронограммах от хорошо развитых пластинок талька, образовавшихся в опытах длительностью до 30 минут, проявляются сложные полукольца и дуги. Такой эффект обусловлен наличием на поверхности кристаллов талька мелких, разнообразноориентированных кристаллитов.

Таблица 3

Сравнение параметров решеток минералов, рассчитанных по электронограммам, с литературными данными*

Параметры (Å)	Хризотил		Тальк	
	Наши данные	Корыткова и др. (1972)	Наши данные	Винчелл А.И., Винчелл Л.Г. (1967)
a_0	5,30	5,32	-	5,26
b_0	8,9	9,2	9,9	9,13
c_0	6,97	6,98	18,53	18,88
β	$92^\circ 50'$	$93^\circ 10'$	-	$100^\circ 15'$
Параметры (Å)	Сепиолит		Диопсид	
	Наши данные	Звягин (1964)	Наши данные	Костов (1971)
a_0	-	13,4	9,65	9,73
b_0	27,7	27,2	8,8	8,91
c_0	5,15	5,24	5,26	5,25
β	-	-	106°	105°

* В качестве стандартного вещества применялось наполненное на подложку золото.

Хризотил. Даёт легко диагностируемые под электронным микроскопом параллельные сростки трубчатых волокон. Судя по параметрам ячейки относится к клинохризотилу (табл. 3).

Диопсид. Кристаллизуется в виде сильно уплощенных по первому пинакoidу кристаллов, с хорошо развитой отгранкой на торцах. Часто встречаются двойники

Механизм реакции не изменился, когда в исходной шихте присутствовал избыток CaCO_3 против стехиометрии диопсида. Сравнение численных данных показывает, что в системе с избытком CaCO_3 происходит сокращение периода индукции и возрастание скорости синтеза диопсида примерно в два раза.

По методу трансформации (6) была определена энергия активации последней ступени реакции: тальк+кальцит+ SiO_2 — диопсид+ H_2O + CO_2 . Она оказалась равной 1000 ± 100 кал/моль. Для реакции тальк+ CaO + SiO_2 — диопсид+ H_2O в (I) была получена энергия активации 9950 ± 200 кал/моль. В (I) синтез велся в воде без участия *Nall*, раствор которого является катализатором гидротермальных реакций, поэтому такое значительное снижение энергии активации не является неожиданным.

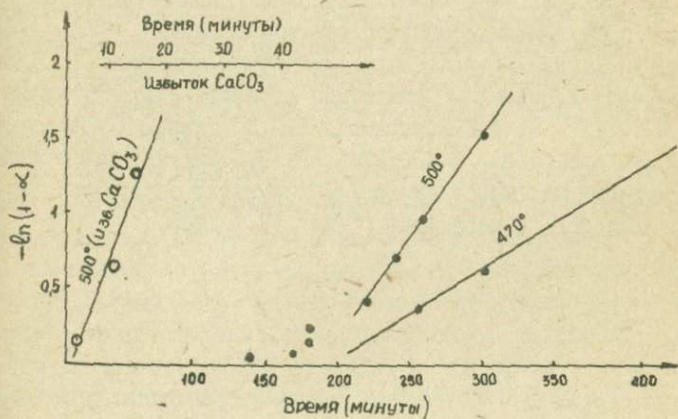


Рис. I. Анаморфозы кинетических кривых синтеза диопсида.

Для обработки экспериментальных данных было применено топокинетическое уравнение $\alpha = 1 - \exp(-kt)$, где α - выход диопсида. Для проверки применимости этого уравнения количественные данные были отложены на графике в координатах $-\ln(1-\alpha) \div t$. Как видно из рис. 1, они удовлетворительно ложатся на прямые линии. По тангенсу угла наклона прямых был сделан расчет констант скорости реакции. Необходимо отметить, что значения констант рассчитаны, исходя из того, что скорость первых стадий намного выше скорости последней стадии образования диопсида. Для реакции тальк + кальцит + $SiO_2 \rightarrow$ диопсид + $CO_2 + H_2O$ константы скорости равны $1,12 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$ и $9,12 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$ для 470°C и 500°C соответственно и в случае с избытком $CaCO_3$ - $7,55 \cdot 10^{-3} \text{сек}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.В.Калинин, О.Н.Овчинникова. Геол. и геофиз. № 1 (1970).
2. Д.В.Калинин. ДАН, 181, № 4, 964 (1968).
3. Д.В.Калинин, Ю.В.Щурупов. в сб. "Экспериментальные исследования по минералогии. (1969 - 1970)", Новосибирск, 1971.
4. Д.В.Калинин, Г.Ю.Шведенков. Там же.
5. М.М.Сочеванова. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии, "Наука", М., 1969.
6. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. Курс химической кинетики, М., 1969.
7. А.В.Винчелл, Г.Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов, М., 1967.
8. Э.И.Корыткова, Г.И.Косулина, Т.А.Макарова. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1972).
9. Б.Б.Звягин. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов, М., 1964.
10. И.Костов. Минералогия, "Мир", М., 1965.

Г.Ю.Шведенков, Д.В.Калинин

О СОДЕРЖАНИИ ВОДЫ В ГИДРОГРОССУЛЯРЕ В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Взаимоотношение гроссуляра и гидрогроссуляра исследовалось неоднократно (1-6). При этом в более поздних работах было отмечено, что гидрогроссуляр зачастую метастабилен и его образование связано с кинетическими причинами (4). В связи с этим нами проведено исследование содержания воды в гранате в зависимости от времени синтеза, состава шихты и гидротермальной среды.

Методика и результаты исследований

Исследовано два состава: $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ (состав гроссуляра) и $3Ca_2Al_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$ (состав цоизита). В первом случае в качестве исходного материала использовались стандартные химические реактивы марки х.ч. и рентгеноаморфный высушенный гель состава гроссуляра, во втором - смесь кальцита и анортита, синтезированного при $1100^\circ C$ за 2 недели из прокаленного геля. Опыты проводились в автоклавах из сплава ЭИ-437Б, объемом 12 см^3 при температуре $550^\circ C$ и давлении 1600 бар. Вывод опыта в режим осуществлялся за 2 - 3 минуты. Коэффициент заполнения автоклавов определялся по данным Кеннеди (7). Эксперименты проводились как в растворе $NaCl$ (50 г/л), так и в воде. Шихта помещалась в незаваренные золотые ампулы.

Продукты реакции исследовались на дифрактометре ДРОН-1. Съёмка велась с внутренним стандартом - металлическим кремнием, на $C\alpha$ -излучении. Содержание воды в гранатах оценивалось по величине параметра элементарной ячейки на основе линейной интерполяции между параметрами крайних членов изоморфного ряда. Параметры ячеек безводного гроссуляра и плазолита $Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$, равные соответственно 11,851 и 12,164 Å, взяты из работы (8). Параметры ячеек гидрогроссуляров в системе $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ измерялись по отражениям с индексами (800), (840) и (842), для системы с анортитом - по отражениям (642), (640) и (444). Съёмка каждого образца производилась трижды. Максимальное среднеквад-

ратичное отклонение не превышало $\pm 0,003 \text{ \AA}$. Показатели преломления гранатов изменяются по мере увеличения длительности опытов от 1,720 до 1,730 $\pm 0,003$.

Механизм и особенности реакций

Из шихты состава $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ гранат образуется в результате параллельно-последовательной реакции. На начальных этапах промежуточной и образующейся параллельно фазой является ксонотлит. При синтезе граната из смеси анортита и кальцита реакция имеет прямой механизм.

В первом случае гранат к концу реакции обезвоживается полностью. Для состава $3\text{An} \cdot 1\text{Ca}$ устойчива ассоциация анортит + мало-водный гидрогроссуляр + кальцит. Результаты исследований по изменению содержания воды в гранате со временем представлены на рис. I и в табл. I.

Проявляются следующие особенности хода дегидратации:

I. Для состава с анортитом при постоянной температуре ход изменения содержания воды во времени имеет максимум. На началь-

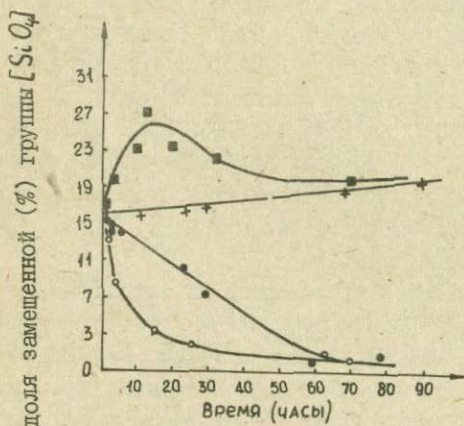


Рис. I. Изменение содержания воды в гранате со временем в процессе его образования.

- — для состава $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$ в воде
- + — для состава $3\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$ в р-ре NaCl
- — для состава $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ в р-ре NaCl
- — для состава $3\text{CaCO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ в воде

Таблица I

Результаты опытов по определению содержания воды в гранате

№№ пп	Длительность опыта (часы)	Параметр элементарной ячейки ($\pm 0,003A$)	Доля замещенной группы [SiO ₄]	Выход граната (мол%)	№№ пп	Длительность опыта (часы)	Параметр элементарной ячейки ($\pm 0,003A$)	Доля замещенной группы [SiO ₄]	Выход граната (мол%)
Шихта: $3Co_2Al_2Si_2O_8 \cdot CoCO_3 \cdot вода$					Шихта: $3Co_2Al_2Si_2O_8 + p-p NaCl$				
I	I	II,90I	0,160	46	I	I	II,902	0,160	60
2	I,5	II,904	0,169	53	2	10,25	II,902	0,160	72
3	3	II,913	0,198	55	3	24	II,903	0,166	82
4	9,5	II,925	0,233	57	4	29,3	II,906	0,177	94
5	10,25	II,905	0,169		5	68	II,912	0,195	98
6	12,3	II,932	0,272	61	6	91	II,914	0,202	96
7	19	II,926	0,240	62	7	262,5	II,910	0,185	97
8	31,75	II,921	0,224	65					
9	69,25	II,916	0,236	не опр.					
10	121	II,916	0,208	не опр.					
11	160	II,915	0,204	не опр.					
Шихта: $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot вода$					Шихта: $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + p-p NaCl$				
I	I,5	II,893	0,134	32	I	I	II,9005	0,158	25
2	4	II,879	0,089	63	2	I,5	II,899	0,163	40
3	5	не опр.	не опр.		3	2	II,896	0,144	50
4	15	II,862	0,035	98	4	5	II,896	0,144	87
5	25	II,858	0,022		5	23	II,883	0,102	97
6	63,5	II,881	0,096		6	29,75	II,875	0,074	98
7	639,5	II,867	0,005		7	59,25	II,854	0,001	
8	144	II,854	0,001		9	118,5	II,8535	0,001	

Шихта: высушенный гель состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$

№№ пп	Длительность опыта (часы)	Параметр элементарной ячейки о граната ($\pm 0,003A$)	Доля замещенной группы [SiO ₄]	Примечания
I	74,1	II,899	0,153	в р-ре NaCl
2	142	II,853	0,001	в р-ре NaCl
3	142	II,852	0,001	в воде
4	72	II,874	0,074	в воде

ном этапе реакции происходит образование все более водного граната, а затем его последующая дегидратация. Максимум четко выражен при синтезе в воде. При синтезе в растворе *Nall* он невелик, смещен в область большего времени и поэтому не отражен на графике (см. табл. I).

2. Дегидратация в воде происходит быстрее, чем в растворе *Nall* для обоих составов шихты.

Учитывая, что коэффициент массового поглощения граната в результате колебания состава в процессе опытов изменяется незначительно, мы провели количественный рентгеновский анализ и получили кинетические кривые, которые дают представление о ходе кристаллизации (рис. 2).

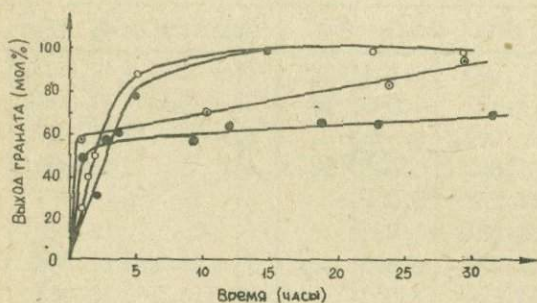


Рис. 2. Кинетические кривые выхода граната

- — для состава $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ в р-ре *Nall*
- — для состава $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ в воде
- ⊙ — для состава $3CaO_2 \cdot Al_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$ в р-ре *Nall*
- — для состава $3CaO_2 \cdot Al_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$ в воде

Можно отметить следующее:

1. В опытах с анортитом - большая скорость образования граната до $x = 60$ мол.% и последующее её резкое падение; в опытах с составом $3CaCO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ скорость реакции таких перепадов не испытывает.

2. На этапе кристаллизации (до $x = 60$ мол.%) в опытах с плагиоклазом скорость реакции выше, чем при втором составе.

3. Скорость образования граната в растворах *Nall* выше.

При сопоставлении кинетических кривых и кривых изменения содержания воды в гранате устанавливается, что образование граната проходит в две ступени. На первой образуется гидрогроссуляр, на второй, медленной ступени, происходит его дегидратация в результате диффузии кремнезема в твердую фазу.

Обсуждение результатов

Накопленный в настоящее время материал по растворимости силикатов и переносу их паром в котлах высокого давления показывает, что в пар путем растворения переходят не силикаты, а сама кремневая кислота (9, 10). При растворении плагиоклаза кремнезем должен быть в той же форме, что и присутствующий в растворе кварц. Этот вывод сделан на основе подавления растворимости альбита в присутствии кварца (11). Наблюдающееся различие в скорости дегидратации граната в воде и в растворе *Nall* может быть вызвано двумя причинами. Первая - это уменьшение объемного коэффициента диффузии $[SiO_4]$ в растворе вследствие некоторого повышения вязкости раствора *Nall* по сравнению с вязкостью воды. Вторая причина - падение концентрации $[SiO_4]$ у поверхности растущих кристаллов граната вследствие возможного уменьшения растворимости кремнезема в растворе *Nall* при выбранных параметрах (12, 13). Это объяснение относится не только к опытам, где бралась в качестве исходного вещества свободная кремнекислота, но и к опытам, где кремнекислота была заключена в плагиоклазе.

Появление максимумов на кривых изменения водности гранатов со временем (рис. 1) для состава $3Ca_2Al_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$ следует объяснить эффектом извлечения SiO_2 из плагиоклаза, которое так

же является диффузионным процессом и может быть в некотором интервале времени сопротивлением реакции дегидратации.

Возможно, что подобный ход гидротермальных реакций, когда сначала образуется более водный аналог, характерен для образования целого ряда силикатов, в особенности островных и ортосиликатов, где наиболее вероятна замена $[SiO_4]$ на $(OH)_4$ (гидровезувиан, гидрокордиерит, гидрооливин, гидросиликаты кальция и т.д.). Существование таких минералов подтверждено в настоящее время целым рядом экспериментальных работ (I4-I8).

ЛИТЕРАТУРА

- I. S. Hatten, Yoder Jr. *J. Geology*, 58, 3, 251 (1950) 2. C. W. F. Pistorius, G. C. Kennedy. *Am. J. Sci.* 258, 247 (1960) 3. R. Barrer, P. Denny. *J. Chem. Soc.*, I, 983 (1961). 4. Д. Рой, Р. Рой. "Четвертый Международный конгресс по химии цемента", М., Стройиздат, 1964. 5. E. T. Karlson. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 56, 327 (1956) 6. Д. В. Калинин, В. И. Гордеева, В. В. Зятикова, В. Г. Огнева. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968 - 1969)", Новосибирск, 1969. 7. G. C. Kennedy. *Am. J. Sci.* 248, 540 (1960). 8. D. McConnell. *Canad. Mineral.* 8, N I, II (1964). 9. Н. И. Хитаров, *Геохимия*, 6 (1957). 10. М. А. Стирикович. Внутрикотловые процессы, М.-Л, 1954. 11. K. L. Currie. *Am. J. Sci.*, 266, 321 (1968). 12. S. Kitahara. *Rev. Phys. Chem. Japan*, 30, II5 (1960). 13. G. M. Anderson, C. W. Burnham. *Am. J. Sci.*, 265, 12 (1967). 14. E. von Eberhard. *Zeit. Krist.*, II7, N213, 171 (1962). 15. C. B. Sclar, L. C. Carrison, O. M. Stewart. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 48, N1, 226 (1967). 16. H. Z. Strassen. *Zement-Kalk-Gips*, II, 4 (1958). 17. O. H. I. Christie. *Norsk. geol. tidsskr.*, 41, N4-2, 255 (1961). 18. C. Frondel, R. L. Colette. *Am. Mineral.*, 42, N11-12, 759 (1957).

О СИНТЕЗЕ ВОЛОКНИСТОГО ФТОР-АМФИБОЛА
В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

Пиросинтетические методы синтеза амфиболовых асбестов имеют технологическое преимущество в сравнении с гидротермальными и позволяют получать более термостойкие фтор-амфиболы. Этим обусловлен интерес к синтезу амфиболовых асбестов из растворов в расплавах солей (1,2,3). Однако в отмеченных работах ценное волокно удавалось получить только над поверхностью шихты, содержащей солевые добавки (плавни). Рост щетки этих волокон происходил из газовой фазы. В основной массе раскристаллизованной шихты волокно являлось значительно более коротким и практически неизвлекаемым из цементирующих его минералов-примесей и стекла. Плавень-растворитель вводился в шихту в количестве в 3 - 5 раз меньшем, чем основная шихта.

Как и в гидротермальных условиях, так и при синтезе асбеста из раствора в расплаве, основной проблемой технологического плана является обеспечение пространства для роста волокон. Эспиг (4) рекомендовал, например, вводить в шихту газообразующие добавки, способствующие образованию пор в расплаве. Нами исследован иной путь решения этой задачи, заключающийся в увеличении содержания в системе жидкого солевого расплава по отношению к основной шихте. Результатам этих экспериментов посвящена данная статья.

Методика. Эксперименты проводились в высокотемпературных печах сопротивления с регуляторами нагрева, обеспечивающими точность поддержания температуры $\pm 3-5^{\circ}\text{C}$. Для загрузки шихты использовались закрытые алундовые тигли. В восстановительной атмосфере могут быть использованы тигли из стеклогуглерода.

В качестве исходных веществ для приготовления шихты использовались: аморфная SiO_2 , основной карбонат магния, фтористый натрий. Реактивы имели марку ЧДА и ХЧ. Перед опытом они совместен растерлись в агатовой ступке и смешивались с солями-плавнями. В качестве последних опробовано большое количество хлоридов, молибдатов, вольфраматов щелочных металлов. Длительность опы-

тов составляла 12 - 16 часов.

Результаты экспериментов. Наилучшие результаты были достигнуты в опытах с $LiCl$, Li_2MoO_4 , $Li_2MoO_4 + LiCl$, $Li_2MoO_4 + MoO_3$ при соотношении основной шихты и солей-растворителей 50/50 мол.%. Наибольший выход волокнистого фтор-амфибола с максимальной длиной волокон получен при соотношении $MgO : SiO_2 : NaF$ в основной шихте, равном 5:4:15. Изучение влияния температуры на длину синтезируемого амфиболового волокна при этих условиях показало, что заметный выход волокна начинается с температуры около $800^{\circ}C$ и с повышением её до $880^{\circ}C$ выход нарастает. Дальнейшее увеличение температуры не влияет на выход амфибола, но начиная с $920 - 940^{\circ}C$ количество синтезируемого минерала резко уменьшается.

Продуктом синтеза являются спутанно-волокнистые агрегаты амфиболового асбеста с длиной волокна в среднем 1-2 мм при максимальной длине 5 мм и толщине 0,1-0,8 микрон. Химический анализ показал, что в состав амфибола входит литий, замещая натрий примерно наполовину. Кристаллооптические константы и рентгеновские данные хорошо согласуются с таковыми для литиевого протоамфибола, синтезированного Гиббсом и др. (5).

Примесями к асбесту являются форстерит, минералы гумитовой группы, слюдяные минералы. Содержание примесей после отмывки в растворе соляной кислоты составляет обычно около 5-10 мол.% по отношению к исходной основной шихте.

Обсуждение результатов. Проведенными экспериментами доказано, что увеличение в системе относительного содержания жидкого солевого расплава-растворителя по отношению к трудно растворимым компонентам шихты приводит к увеличению волокнистой амфиболовой фракции в продуктах опытов и возрастанию длины волокон. Однако добиться получения мономинерального амфиболового продукта ещё не удалось. Оптимальные составы, при которых амфиболовое волокно образуется с наибольшим выходом, требуют некоторого избытка магния в системе, что согласуется с общим требованием повышенной активности щелочных и щелочноземельных металлов при синтезе амфиболов в волокнистой форме (6). Однако это же обстоятельство приводит к появлению магниезальных минералов-примесей.

Существенным моментом является снижение температуры синтеза в сравнении с данными, опубликованными в (1,2,3), связанное с протеканием реакции в расплаве. Вынос силикатного материала

в газовой фазе при этом имеет незначительные масштабы и рост волокон на поверхности шихты не наблюдается.

Асбестовое волокно, полученное в расплаве, существенно отличается от волокон, вырастающих в виде щеток на поверхности шихты. Последние являются более грубыми (толщина десятые доли мм), хотя и отличаются значительной длиной. Электронномикроскопическое изучение показывает, что описываемые волокна, как правило, представляют собой параллельно-волокнистые агрегаты более тонких волокон, электронограммы которых соответствуют монокристаллам.

Ориентируясь на результаты экспериментов в гидротермальных условиях (7), где при большой плотности среды синтеза, достигавшейся использованием растворимых солей в больших концентрациях и высоким давлением, удавалось получать волокна длиной до нескольких сантиметров, можно считать выбранное направление работы достаточно перспективным в плане получения длиноволокнистого асбеста.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Д.Федосеев, Л.Р.Григорьева, З.В.Крупейникова. В сб. "Силикаты и окислы в химии высоких температур" Изд. ВХО им. Менделеева. М., 180. 1963. А.Д.Федосеев, О.Г.Чигарева. ДАН СССР, 156, № 5, 1130 (1964). 3. А.Д.Федосеев, Л.Ф.Чигарева, Т.А.Макарова. Волокнистые силикаты. Природные и синтетические асбесты, М.-Л., 1966. 4. H. Espig. Silikattechnik, 13, 4, 131 (1962). 5. J.V.Gibbs, F.D.Boess, H.R.Shell. Am.Mineral. 45, № 9-10, 974 (1960). 6. Д.В.Калинин, Г.Г.Лохова, Н.Д.Денискина. Геохимия, № 7 (1971). 7. T.E.Gier, N.Z.Cox, H.S.Young. Inorg.Chem., 3, N7, 1001 (1964).

О ФТОРИРОВАНИИ ПРИРОДНОГО ТАЛЬКА

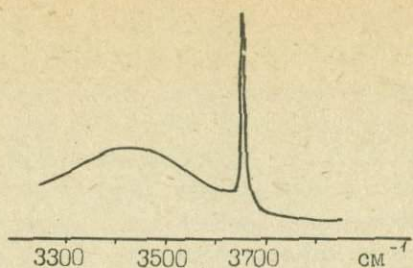
Фторамфиболовые асбесты представляют большой интерес для некоторых областей современной техники. Они могут быть получены путем прямого синтеза из раствора в расплаве (1), гидротермальным путем с замещением половины ионов гидроксила на фтор (2) и путем ионного обмена гидроксил-иона природных асбестов на фтор. Авторами проводились исследования в последнем направлении. Объектом изучения был выбран антофиллит, описанный в (3). Поскольку он содержит неотделимую примесь талька, возникла задача изучить поведение последнего в парах фтористых соединений и исследовать происходящие при этом явления ионообмена.

Методика эксперимента заключалась в пропускании паров NH_4F над нагретым до определенной температуры образцом талька. Количественная оценка замещения OH^- - группы на ион фтора в продуктах опыта производилась с помощью инфракрасных спектрограмм по интенсивности пика гидроксильной группы (рис. 1). Съемка спектрограмм осуществлялась на инфракрасном спектрометре УА - 20.

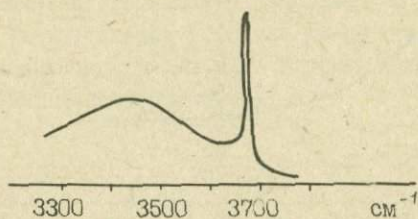
В результате поставленных экспериментов получена зависимость степени замещения гидроксильной группы на ион фтора от времени фторирования. Эта зависимость графически изображена на рис. 2. Из рисунка видно, что при выбранном нами методе фторирования талька, степень замещения гидроксильной группы на ион фтора имеет максимум и дальнейшее фторирование образца приводит к уменьшению степени замещения.

Наличие этого максимума явилось неожиданным. Нами предполагался монотонный рост степени замещения до некоторого значения, в дальнейшем остающегося без существенного изменения. Возникновение максимума можно объяснить двумя путями.

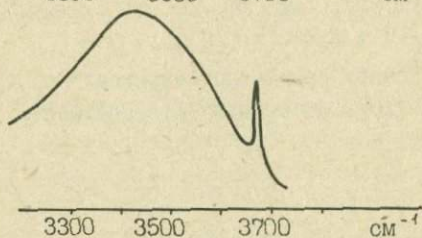
Возможно, что при частичном замещении фторированная поверхность талька адсорбирует аммиак. Адсорбированная молекула



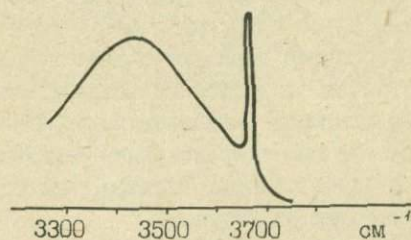
(I)



(2)



(3)



(4)

1. Исходный образец талька.

2. Образец талька, фторированный
в течении 2-х часов.

3. Образец талька, фторирован-
ный в течении 14 часов.

4. Образец талька, фторирован-
ный в течении 90 часов.

Рис. I. Внешний вид ИК-спектров фторированных образцов

ТАЛЬКА.

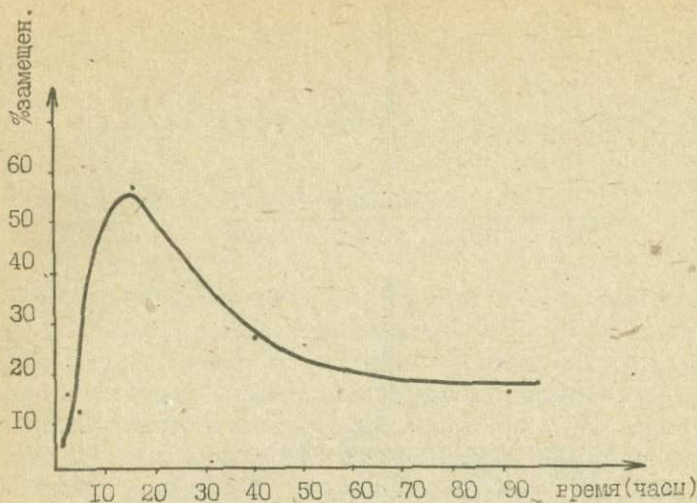
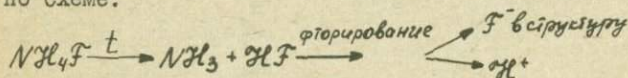


Рис. 2. Зависимость степени замещения гидроксильной группы талька на ион фтора от времени фторирования.

аммиака в условиях опыта претерпевает изменения с образованием поверхностных соединений ионов NH_2^- , NH_3^+ , NH_4^+ с кремнием и Me^{+2} (4). Инфракрасная спектроскопия аминогрупп дает полосы поглощения в области $3000 - 3750 \text{ см}^{-1}$, в этой же области находится полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям OH^- группы (рис. 1). Таким образом, может происходить наложение пиков от двух разных связей в одной области спектра, что искажает истинную картину поведения пика OH^- группы.

Второе объяснение связано с возможным внедрением в структуру силиката протона, который получается во время фторирования по схеме:



При протонизации происходит разрыв связей $Me-O-Me$ с образованием гидроксильных групп, которые, находясь в другом структурном положении, возможно не склонны в условиях нашего экспери-

мента замещаться на ион фтора.

Химический анализ фторированных образцов талька дал принципиально такую же картину зависимости степени замещения OH^- - группы от времени фторирования, что и ИК-спектры.

Данные химического анализа были получены методом потери при прокаливании. В том случае, если аммоний адсорбирован на поверхности талька, десорбция его при прокаливании внесет в результат химического анализа закономерное искажение. В связи с этим для подтверждения того или иного предположения о природе наблюдаемого максимума в дальнейшем требуется поставить ряд дополнительных экспериментов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Д.Федосеев, Л.Р.Григорьева, З.В.Крупейникова. В сб. "Силикаты и окислы в химии высоких температур", Изд.В.Х.О. им Менделеева, М., 1980, 1963. 2. Г.Г.Лохова, Д.В.Калинин. Способ гидротермального выращивания тонковолокнистых амфиболов крокидолит-родуситового состава, авт.свид.№ 3383, 1966. 3. Н.Д.Денискина, Д.В.Калинин, Н.Г.Стенина, Г.И.Бурд. Геология и геофизика, № 10 (1973). 4. А.В.Киселев, В.И.Лыгин. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, "Наука", М., 1972.

И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев

СИСТЕМА $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ ПРИ 1200°C И 30 КБАР

Изучение ксенолитов глубинных пород ультраосновного состава и минеральных включений в алмазах (I-5) показало, что окись хрома играет существенную роль в составе всех основных минералов (гранатов, пироксенов, клинов, шпинелей). В связи с этим была поставлена задача исследовать влияние хрома на фазовые соотношения в основных силикатных системах, и, в частности, в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$.

Исследование проведено в аппарате типа "поршень-цилиндр" конструкции Бойда-Ингланда (6). Давление определялось как давление нагрузки за вычетом 1,6 кбар на преодоление трения рабочего штока о стенки цилиндра и потерь в гидросистеме. Эта величина определялась по превышению давления перехода Vi_{I-II} при комнатной температуре в таблетке из хлористого серебра, помещенной непосредственно над рабочим штоком. Калибровка давления при $T = 1200^\circ C$ производилась по кварц-коэситовому переходу. При $P = 36$ кбар коэсит с затравками кварца превращается в кварц, при $P = 37$ кбар кварц с затравками коэсита переходит в коэсит, что с учетом указанной выше поправки хорошо согласуется с данными (7).

Исходные составы пироба и кнорингита приготовлены по гелевой методике, а составы промежуточных гранатов - в виде смеси крайних. Составы, не лежащие на линии гранатов, получены путем добавок аморфного SiO_2 или Mg_2SiO_4 к составам соответствующих гранатов. Продолжительность экспериментов 4 - 7 часов.

Характеристика фаз. Диагностика фаз производилась рентгеновским и оптическим методами. Рентгеновское исследование проведено на дифрактометре ДРОН-1, в качестве внутреннего стандарта использовались кремний марки ОСЧ 12-5 и кварц. Параметры элементарной ячейки вычислялись по методу наименьших квадратов.

Гранаты ряда пироп (Пир) - кнорингит (Кн) ограничены узкой

областью составов с предельным содержанием кюорингита $8 \pm 1,5 \text{ мол.}\%$ ($a_0 = 11,466(1) \text{ \AA}$). Определение состава гранатов производилось исходя из линейной экстраполяции параметров ячейки известных конечных членов: пироп $a_0 = 11,454(1) \text{ \AA}$, гроссуляр $a_0 = 11,851(1) \text{ \AA}$, уваровит $a_0 = 11,998(1) \text{ \AA}$. Для кюорингита такая экстраполяция дает $a_0 = 11,601(3) \text{ \AA}$.

Энстатит образует ограниченные твердые растворы с корундом, предельное содержание которого достигает $6,5 \pm 1,0 \text{ мол.}\%$, что в пределах точности согласуется с данными (8). Состав глиноземистых энстатитов определялся по параметрам элементарной ячейки на основе зависимости, установленной из серии контрольных опытов при $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ кбар}$. Параметры ячейки мономинеральных энстатитов, полученных из шихты с содержанием 2,5 и 5,0 мол. % Al_2O_3 , хорошо согласуются с данными (9). При содержании в исходной шихте 7,5 мол. % Al_2O_3 наряду с энстатитом появляется пироп. Параметры ячейки предельного энстатита $a_0 = 18,187(10) \text{ \AA}$, $b_0 = 8,764(4) \text{ \AA}$, $c_0 = 5,178(3)$, $V_0 = 825,3(9) \text{ \AA}^3$, показатели преломления $N_g = 1,680(3)$, $N_p = 1,670(3)$.

Хром практически не входит в состав энстатитов, в том числе и глиноземистых. Это заключение следует из того, что в безглиноземистой системе энстатит, ассоциирующий с эсколаитом, имеет параметры ячейки $a_0 = 18,224(4) \text{ \AA}$, $b_0 = 8,815(3) \text{ \AA}$, $c_0 = 5,175(3) \text{ \AA}$, $V_0 = 831,3 \text{ \AA}^3$ и показатели преломления $N_g = 1,660(3)$, $N_p = 1,650(3)$, характерные для чистого энстатита (10). В хромо-глиноземистой системе энстатиты из ассоциаций энстатит + гранат + эсколаит, энстатит + гранат + шпинель + форстерит, энстатит + хромкианит + эсколаит + кварц обладают параметрами ячейки и показателями преломления, практически не отличимыми от соответствующих характеристик предельно глиноземистого энстатита.

Шпинель ряда шпинель (Шп) - магнезиохромит (Мхр) и окислы ряда корунд (Кор) - эсколаит (Эс) образуют непрерывные твердые растворы. Их составы определялись по параметрам элементарной ячейки, однако точность определения относительно невысокая (около $\pm 5 \text{ мол.}\%$), вследствие малого количества этих фаз в изученных ассоциациях.

Кианит (Ки) образует ограниченные твердые растворы с

хром-кианитом (ХКи). Предельное содержание последнего, судя по параметрам элементарной ячейки $a_0 = 7,175 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,925 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,620 \text{ \AA}$, $\alpha_0 = 90,05^\circ$, $\beta_0 = 101,21^\circ$, $\gamma_0 = 106,50^\circ$, $V_0 = 300,8 \text{ \AA}^3$, достигает $30 \pm 5 \text{ мол.}\%$ (II).

Кроме описанных выше минералов в системе при данных условиях присутствуют форстерит (Фо), α - кварц (Кв) и, очевидно, периклаз (Пер).

Фазовые соотношения в исследуемой системе отражены на рис. 1 - 4. Для большей наглядности диаграмма построена в соотношении $MgO : \frac{1}{4}Al_2O_3 : \frac{1}{4}Cr_2O_3 : SiO_2$. Наиболее характерной особенностью является наличие разграничивающей плоскости Эн-Кор-Эс, отделяющей форстерит-шпинелевые ассоциации от кварц-кианитовых (рис. 2). К этой плоскости приурочена линия гранатов от пирропа до кнорингита. Как уже отмечалось, предельное содержание кнорингита в гранатах не превышает 8 мол.%. Вместо гранатов с содержанием хромового компонента до 60 мол.% образуется трехминеральная ассоциация ПирКн₈+ ЭнКор₆+ КорЭс₇₅, при большем содержании - двухминеральная ЭнКор₆₋₀+ КорЭс₇₅₋₁₀₀. В целом фазовые соотношения в данной плоскости описываются трехкомпонентной системой Эн-Кор-Эс. Непосредственно ниже этой плоскости расположена область шпинелевых ассоциаций: 1) ПирКн₀₋₈+ ШпМхр₀₋₇₅ + КорЭс₀₋₇₅, 2) ПирКн₈+ ЭнКор₆+ ШпМхр₇₅+ КорЭс₇₅, 3) ЭнКор₆₋₀+ ШпМхр₇₅₋₁₀₀+ КорЭс₇₅₋₁₀₀.

Ассоциации форстерита (рис. 3) ограничены сложной поверхностью, состоящей из плоскостей: 1) ЭнКор₆+ ПирКн₀₋₈, 2) ПирКн₀₋₈+ ШпМхр₀₋₇₅, 3) ЭнКор₆+ ПирКн₈+ ШпМхр₇₅, 4) Пер + ШпМхр₀₋₁₀₀ и 5) винтовой поверхности ЭнКор₆₋₀+ ШпМхр₇₅₋₁₀₀. Чтобы подчеркнуть ступенчатый характер ограничивающей поверхности, на диаграмме пунктирной линией показан след пересечения её с плоскостью форстерит-гранат.

Ассоциации кварца (рис. 4) ограничены поверхностью, состоящей из плоскостей: 1) ЭнКор₆+ ПирКн₀₋₈, 2) ЭнКор₆+ ПирКн₈ + КиХКи₃₀, 3) ЭнКор₆+ КиХКи₃₀+ КорЭс₇₅, 4) ЭнКор₆₋₀+ КорЭс₇₅₋₁₀₀ 5) ПирКн₀₋₈+ КиХКи₀₋₃₀. Пунктиром показан след пересечения её с плоскостью кварц-гранат. Бескварцевые парагенезисы кианита представлены двумя ассоциациями: 1) ПирКн₀₋₈+ КиХКи₀₋₃₀ + КорЭс₀₋₇₅ и 2) ЭнКор₆+ ПирКн₈+ КиХКи₃₀+ КорЭс₇₅.

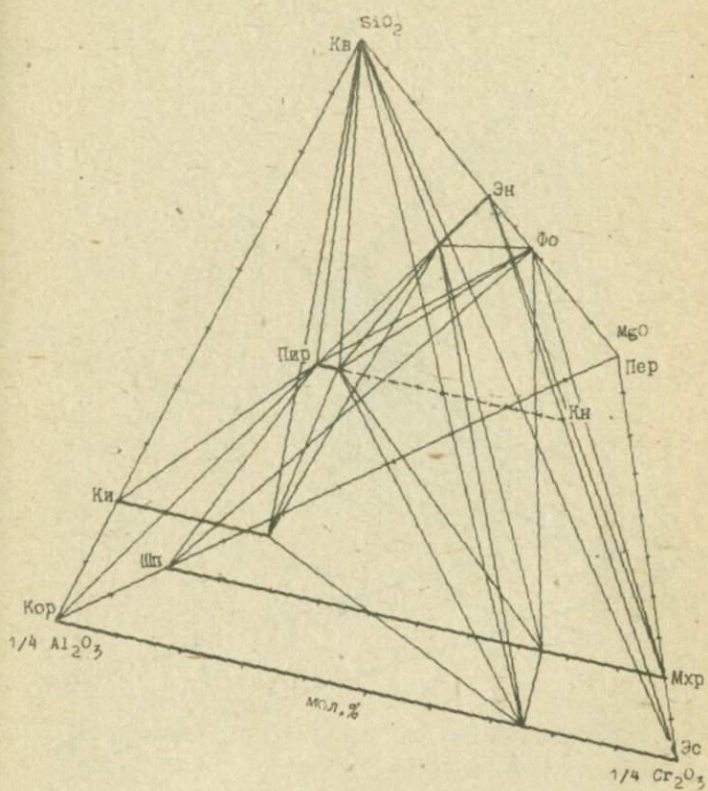


Рис. 1. Фазовые соотношения в системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при $1200^{\circ}C$ и 30 коар

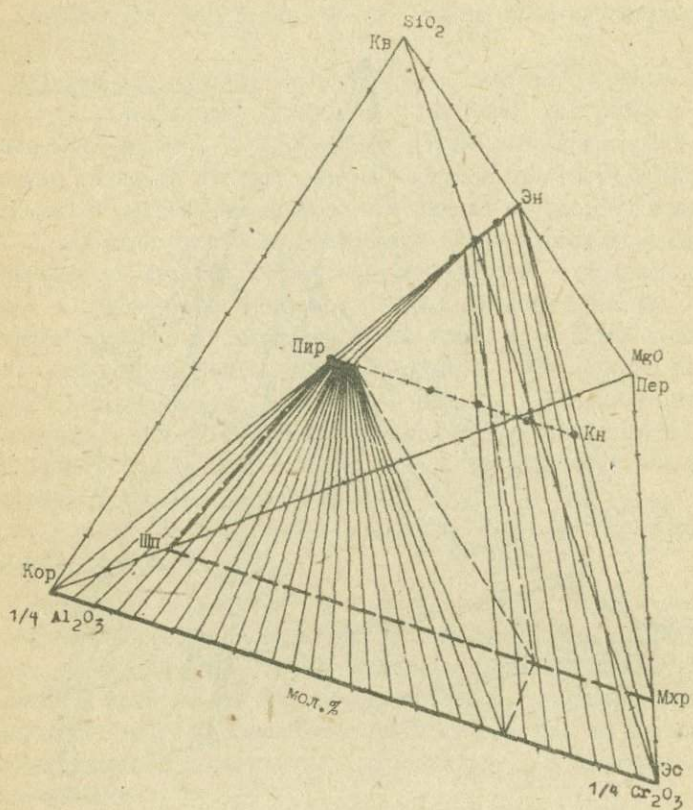


Рис. 2. Фазовые соотношения в сечении энстатит-корунд-эсколаит при 1200°C и 30 кбар.

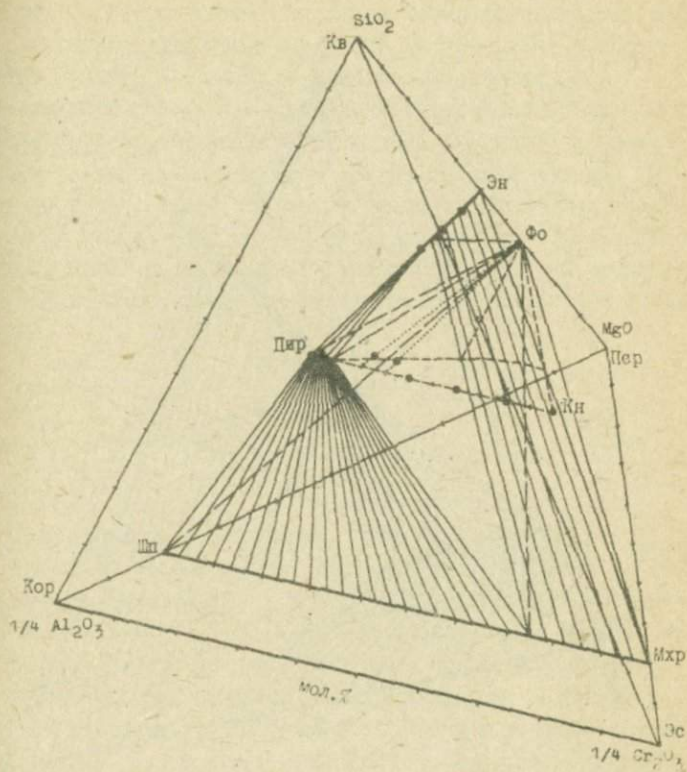


Рис. 3. Ассоциации форстерита в системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при $1200^{\circ}C$ и 30 кбар. Пунктиром показаны газовые соотношения в плоскости форстерит-гранат. Точечные линии определяют положение опытов, не лежащих в сечении пирропкнорингит.

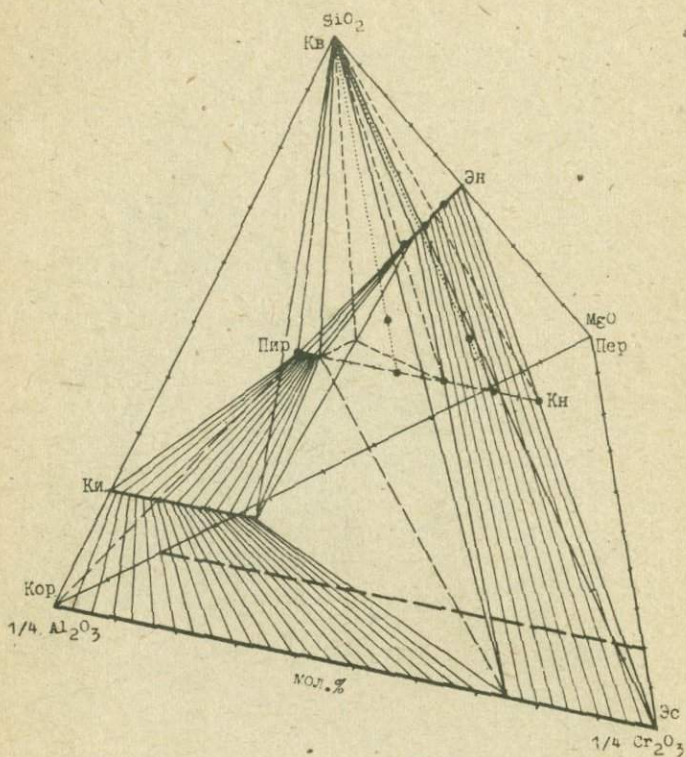


Рис. 4. Ассоциации кварца в системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при $1200^{\circ}C$ и 30 кбар. Пунктиром показаны фазовые соотношения в плоскости кварц-гранат. Точечные линии определяют положение опытов, не лежащих в сечении пироп-кюнитит.

Таким образом, в исследуемой системе при данных условиях выделяется 15 элементарных объемов, которые представляют 10 трехфазных и 5 четырехфазных ассоциаций. В отношении распределения хрома следует отметить, что для четырехфазных ассоциаций характерно резкое увеличение хромистости минералов в последовательности: гранат_{тр} - кианит_{тр} - шпинель_{тр} (эсколаит_{тр}).

В петрологическом аспекте наиболее интересными являются ассоциации форстерита, моделирующие основные парагенезисы бескальциевых ультраосновных пород. В этой области системы фазовые соотношения определяются главным образом хромистостью валового состава $Cr_2O_3/(Al_2O_3 + Cr_2O_3)$. В исследованных P-T - условиях при хромистости более 8% типичные гранатовые перидотиты переходят в гранат-шпинелевые, а при хромистости более 25% - в типичные шпинелевые.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.С.Соболев, Н.В.Соболев. Геол.рудн.месторожд., 2, 10 (1967).
2. P.H.Nixon, G.Hornung. Am.Mineral., 53, 1833 (1968).
3. H.O.A.Meyer. Science, 160, № 3855, 1447 (1968).
4. N.V.Sobolev, Yu.G.Lavrent'ev, N.P.Pokhilenko, L.V.Usova. Contr.Mineral.Petrol., 40, 39 (1973).
5. N.V.Sobolev. 24th IGC, sec.2, 297 (1972).
6. А.А.Головилов, С.А.Смирнов, И.Ю.Малиновский, Э.Н.Ран, М.С.Паньков, Г.А.Росинский, Б.П.Токмин. Приборы и техн. эксперим. № 6, 159 (1971).
7. F.R.Boyd, P.M.Bell, J.L.England, M.C.Gilbert. Carnegie Inst.Wash. Year Book, 65, 410 (1966).
8. F.R.Boyd. Mineral.Soc.Amer.Spec.Pap., 3, 63 (1970).
9. B.J.Skinner, F.R.Boyd. Carnegie Inst.Wash. Year Book, 63, 163 (1964).
10. D.A.Stephenson, C.B.Sclar, J.V.Smith. Mineral.Mag., 35, N274, 838 (1966).
11. K.Langer, F.Seifert. Z.anorg.all.Chemie, 383, H I, 29 (1971).

И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев

УСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНАТОВ РЯДА УВАРОВИТ-КНОРИНГИТ И
ГРОССУЛЯР-УВАРОВИТ ПРИ 1200°C, 30 КБАР

Данная работа выполнена в связи с общим исследованием устойчивости хромсодержащих гранатов при высоких температурах и давлениях. Основные особенности методики изложены в предыдущей статье настоящего сборника (1). Составыgrossуляра, уваровита и кнорингита приготовлены по гелевой методике, составы промежуточных гранатов - в виде смеси крайних. Продолжительность экспериментов 4 часа.

Характеристика фаз. Определение состава гранатов производилось в основном по параметрам элементарной ячейки. Данные для кнорингита $a_0 = 11,601(3) \text{ \AA}$ получены путем линейной экстраполяции параметров элементарной ячейки пироба, grossуляра и уваровита. Гранаты ряда уваровит (Ув) - кнорингит (Кн) ограничены узкой областью составов с предельным содержанием кнорингитового компонента около 11 мол.% ($a_0 = 11,954(4) \text{ \AA}$). Гранаты ряда grossуляр (Грос) - уваровит (Ув), дают непрерывный ряд твердых растворов.

Диопсид (Ди) образует узкое поле твердых растворов в направлении энстатита и Са-Са -чермаковского компонента (ХЧ). Предельное содержание энстатита около 18 мол.% принято согласно данным (2). Содержание хромового компонента, вероятно, не превышает 5 - 7 мол.%, так как из состава с 10 мол.% ХЧ наряду с пироксеном образуется существенное количество граната и эсколаита. Энстатит (Эн) по данным (2) может содержать до 5 мол. % диопсида и практически не содержит хрома (1). Кроме перечисленных фаз, в исследованных сечениях находятся волластонит (Во), эсколаит (Эс) и его твердые растворы с корундом (Кор).

Фазовые соотношения. Несмотря на то, что гранаты ряда уваровит-кнорингит относятся к четырехкомпонентной системе $MgO-CaO-Cr_2O_3-SiO_2$, фазовые соотношения в сечении гранатов полностью

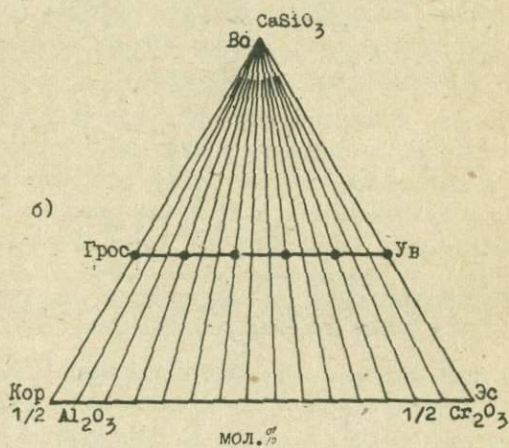


Рис. I. Фазовые соотношения в сечении энстатит-волластонит-эсколаит (а) и волластонит-корунд-эсколаит (б) при 1200°С и 30 кбар.

описываются трехкомпонентной системой Эн-Во-Эс. Ассоциации гранатов приурочены к области, где СаО преобладает над MgO:

1) УвКн_{0-II}+ Эс, 2) УвКн_{II}+ ДиХЧ₅+ Эс, 3) УвКн₀₋₃+ ВоДи₀₋₃, 4) УвКн₃+ ВоДи₃+ ДиХЧ₂, 5) УвКн_{3-II}+ ДиХЧ₂₋₅. В последних трех ассоциациях содержание хромовых компонентов в гранате и пироксене не определено, но по аналогии с волластонит-гроссуляровыми ассоциациями (2) можно ожидать, что оно близко к предположенным. Безгранатовые ассоциации характерны для магнезиальной области: 1) ДиХЧ₅Эн₀₋₁₈+ Эс, 2) ДиЭн₁₈ХЧ₅+ Эс + ЭнДи₅, 3) ЭнДи₀₋₅+ Эс, 4) ДиЭн₁₈ХЧ₅₋₀+ ЭнДи₅. Эти ассоциации, очевидно, устойчивы и с форстеритом.

Гранаты ряда гроссуляр-уваровит приурочены к плоскости Во-Кор-Эс четырехкомпонентной системы СаО - Mg_2O_3 - Ca_2O_3 - SiO_2 . Благодаря наличию непрерывного ряда гранатов, фазовые соотношения в этой плоскости значительно проще: с кальциевой стороны расположена ассоциация ГросУв₀₋₁₀₀+ Во, со стороны полуторных окислов - ГросУв₀₋₁₀₀+ КорЭс₀₋₁₀₀.

Возможность описания сечений гроссуляр-уваровитовых и уваровит-кнорингитовых гранатов в пределах соответствующих трехкомпонентных систем в значительной мере облегчает изучение и наглядное изображение сечения гранатов более сложного состава и их ассоциаций с другими фазами, в частности, с ромбическими и моноклинными пироксенами.

ЛИТЕРАТУРА

Г. И. Ю. Малиновский, А. М. Дорощев. В настоящем сборнике, стр. 62. 2. F. R. Boyd. Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap., 2, 63 (1970).

И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев, А.А.Годовиков

УСТОЙЧИВОСТЬ ГРАНАТОВ СЕРИИ ПИРОП-ГРОССУЛЯР-КНОРИНГИТ-УВАРОВИТ
ПРИ 1200°C И 30 КБАР

В последнее время накоплен обширный фактический материал, свидетельствующий о значительной роли хрома в составе гранатов глубинных пород (1-4). В связи с этим экспериментальное исследование устойчивости хромсодержащих гранатов является одним из насущных вопросов петрологии верхней мантии.

Данная работа выполнена по методике, описанной прежде (5). Составы пиропы,grossуляра, уваровита и кнорингита приготовлены по гелевой методике, составы промежуточных гранатов - в виде смеси крайних. Продолжительность экспериментов 4 - 8 часов.

Характеристика фаз. Состав гранатов определялся по параметрам ячейки и показателям преломления, исходя из линейности изменения этих характеристик между крайними членами. Как показано на рис. 1, поле гранатов приурочено, в основном, к области пироп (Пир)-grossуляр (Грос) - уваровит (Ув). Одна граница этого поля проходит вблизи диагонали пироп-уваровит, отклоняясь от последней в центральной части на 20 - 25 мол.% в сторону grossуляра. Другая граница, приуроченная к разрыву пироп-grossуляровых гранатов, не выходит за пределы 20 - 25 мол.% хромового компонента. Результаты синтезов контролировались рядом опытов по разложению смесей двух синтетических мономинеральных гранатов. Такие смеси составлялись в пропорциях, соответствующих точкам области разрыва смесиности. В этих опытах, наряду с новым гранатом, образуется клинопироксен и корунд-эскалоит.

Клинопироксены образуют твердые растворы на базе диопсида (Ди) с предельным содержанием Са - Al - чермаковского компонента (АЧ) до 65 мол.% и энстатита до 18 мол.% (6). Содержание Са - Cr - чермаковского компонента (ХЧ) не превышает 5 - 7 мол.% в диопсиде (7) и, по-видимому, незначительно изменяется с возрастанием глиноземистости пироксена (8). Энстатит (Эн) образует ограничен-

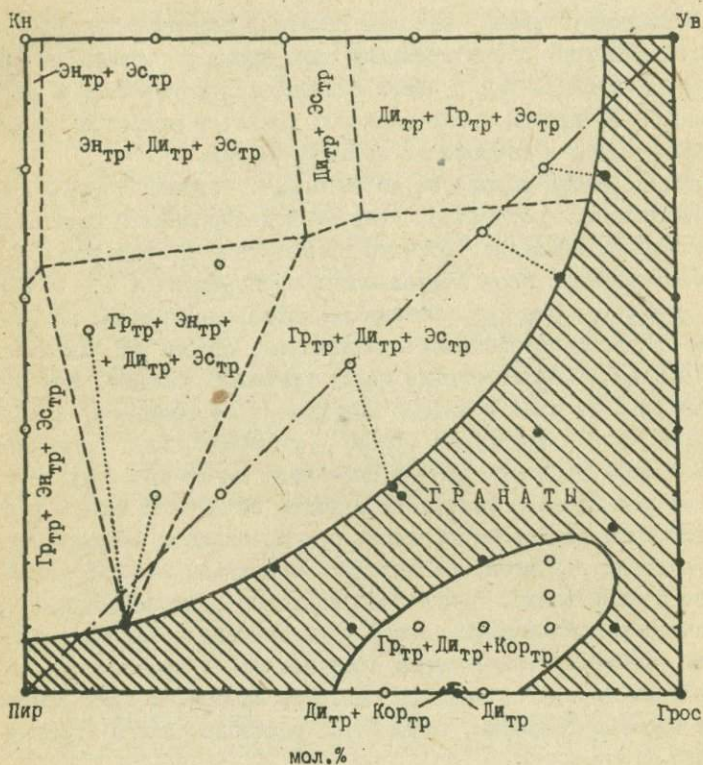


Рис. I. Фазовые соотношения в сечении гранатов пироп-гроссуляр-кнорингит-уваровит при 1200°C и 30 кбар.

ные твердые растворы с диопсидом до 5 мол.% (6) и с корундом до 6,5 мол.% (5, 6), но практически не содержит хрома (5). Твердые растворы волластонита (Во) с диопсидом весьма ограничены (6), возможное содержание хрома не определено, но, вероятно, незначительное. Корунд (Кор) и эсколаит (Эс) дают непрерывный ряд твердых растворов.

Фазовые соотношения. Плоскость гранатов серии пироп-гроссуляр-уваровит-кнорингит является частным сечением тетраэдра $MgSiO_3 - CaSiO_3 - Al_2O_3 - Cr_2O_3$, который представляет собой трехмерный элемент пентатопа пятикомпонентной системы $MgO - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3 - SiO_2$. Так как все грани этого тетраэдра при данных Р-Т условиях являются трехкомпонентными системами (5-7), фазовые соотношения внутри тетраэдра и, в частности, в сечении гранатов полностью описываются четырехкомпонентной системой Эн-Во-Кор-Эс.

Общая картина фазовых соотношений в этой системе в основном определяется взаимным расположением поля гранатов и клинопироксенов (рис. 2). Последние расположены на нижней грани тетраэдра под значительным углом к плоскости гранатов и проходят под "аркой" ограничивающей поле гранатов со стороны разрыва твердых растворов ряда пироп-гроссуляр. С клинопироксенами связано более 80% площади поля гранатов. При этом предельные по хромистости гранаты ассоциируют с малоглиноземистыми клинопироксенами (верхний веер коннод), а малохромистые предельные гранаты - с наиболее глиноземистыми пироксенами (нижний веер коннод). С энстатитом связана лишь незначительная часть существенно пироповых гранатов с содержанием до 15 мол.% кальциевого и до 8 мол.% хромового компонентов. С волластонитом ассоциируют лишь крайне кальциевые гроссуляр-уваровитовые гранаты с содержанием до 2 - 3 мол.% магнезиального компонента. Со стороны, противоположной пироксенам, все поле гранатов связано с твердыми растворами корунда и эсколаита.

В целом, в исследуемой системе при данных Р-Т условиях может быть выделено около двух десятков самостоятельных объемных элементов, но только один из них представляет четырехминеральную ассоциацию с фиксированным составом всех фаз: $ЭнКор_{16}Ди_{10} + ДиЭн_{16}Ач_{10}Хч_{10} + ПирГрос_{5}Ув_{10} + ЭсКор_{25}$. Вследствие широкого раз-

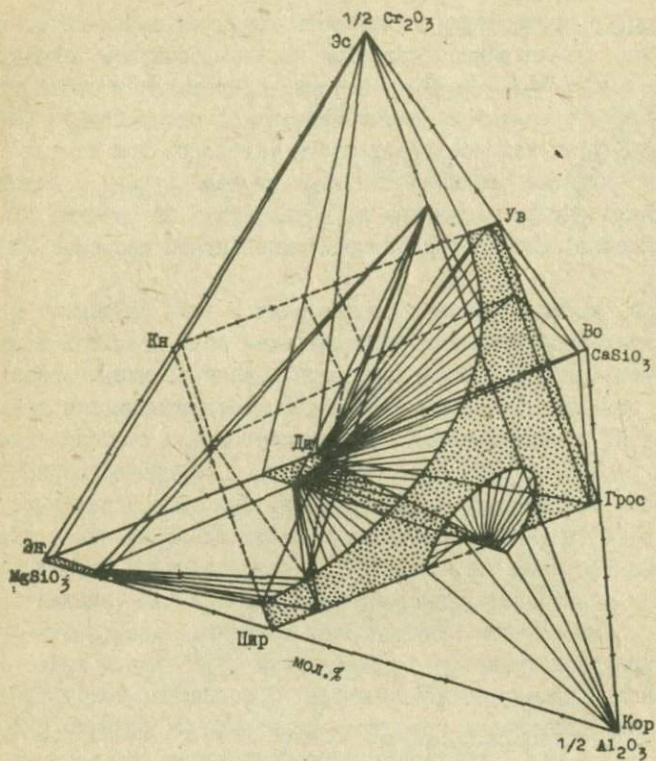


Рис. 2. Фазовые соотношения в системе энстатит-волластонит-корунд-эсколаит при 1200°C и 30 кбар.

вития твердых растворов все остальные объёмы представляют трех- и двухминеральные ассоциации с переменным составом одной и более фаз.

Сопоставление полученных ассоциаций с природными показывает, что в тетраэдре Эн-Во-Кор-Эс находит свое отражение ряд парагенезисов глубинных пород, таких как эклогиты, корундовые эклогиты, гранатовые вебстериты и энстатиты. Сравнивая экспериментально установленное поле безжелезистых гранатов с составами природных гранатов (4), следует отметить, что подавляющая часть последних выходит за его пределы. Температура, по предварительным данным, слабо влияет на растворимость кнорингитового компонента в гранатах. Под влиянием алмандиновой составляющей поле устойчивости гранатов, очевидно, должно расширяться. Тем не менее, можно заключить, что часто встречающиеся маложелезистые гранаты с высоким содержанием кнорингита образуются при давлениях, превышающих 30 килобар.

Проведенные исследования фазовых соотношений в тетраэдре Эн-Во-Кор-Эс совместно с данными по четырехкомпонентным системам $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (6), $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ (5), $MgO-CaO-Cr_2O_3-SiO_2$ и $CaO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ (7) служат хорошей базой для экспериментального изучения парагенезисов вебстерита и кварца в пятикомпонентной системе $MgO-CaO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$, представляющих особый интерес в геологическом отношении.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.H.Nixon, O.von Knoring, J.M.Rooke. Am.Mineral., 48, 1090 (1963).
2. P.H.Nixon, G.Hornung. Am.Mineral., 53, 1833 (1968).
3. H.O.A.Meyer, Science, 160, № 3835, 1447 (1968).
4. N.V.Sobolev, Yu.G.Lavrent'ev, N.P.Pokhilenko, L.V.Usova. Contr.Mineral. Petrol., 40, 39 (1973).
5. И.Ю.Малиновский, А.М.Доросhev. В настоящем сборнике, стр.62.
6. F.R.Boyd. Mineral. Soc.Amer.Spec.Pap., 3, 63 (1970).
7. И.Ю.Малиновский, А.М.Доросhev. В настоящем сборнике, стр.70.

ВЕРХНЯЯ ПО ДАВЛЕНИЮ ГРАНИЦА УСТОЙЧИВОСТИ САПФИРИНА

Сапфирин является одной из основных фаз системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Однако поле устойчивости его до сих пор недостаточно изучено. В связи с петрологией верхней мантии особый интерес представляет верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина. Относительно последней известно, что поля устойчивости сапфирина и пироба в какой-то мере перекрываются (1). Бойд и Ингланд (2) из общих соображений допускали, что сапфирин может быть устойчив даже при $P = 40$ кбар, $T = 1400^\circ C$. Шрейер и Зейферт (3) получили некоторые предварительные данные о разложении сапфирина в интервале давлений 22 - 30 кбар при $T = 950^\circ C$. Однако ими не была изучена соответствующая моновариантная ассоциация, что могло поставить под сомнение стабильность полученных ассоциаций. Впоследствии Шрейер (4), ссылаясь на неопубликованные данные, схематически отрисовал границы поля устойчивости сапфирина в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Но в отношении верхней по давлению границы он сослался на свою прежнюю работу (3), и поэтому не ясно, опирался ли он на более полные данные при построении интересующей нас границы.

Задача нашего исследования заключалась в изучении моновариантной реакции сапфирин = шпинель + пироп + корунд в интервале температур $950 - 1400^\circ C$, которая ограничивает поле сапфирина со стороны высоких давлений.

Исходный состав, соответствующий стехиометрии сапфирина $Mg_2Al_4Si_6O_{10}$, набирался из окислов марки ОСЧ и использовался для синтеза сапфирина и ассоциации шпинель + пироп + корунд. Смесь этих фаз в нужных пропорциях помещалась в платиновую ампулу, которая после прокаливания до $700^\circ C$ герметизировалась с помощью электросварки. При подготовке опытов с температурой $950^\circ C$ смесь не прокаливалась, а только высушивалась, в результате чего в образце оставалось небольшое количество воды (около 0,2 - 0,5 вес.%), способствующей протеканию реакции.

Диагностика фаз производилась рентгеновским и оптическим методами. Рентгеновское исследование проведено на дифрактометре ДРОН-1, в качестве внутреннего стандарта использовался кремний марки ОСЧ 12-5. Параметры элементарной ячейки рассчитыва-

лись методом наименьших квадратов.

Сапфирин, синтезированный из состава $Mg_2Al_4SiO_{10}$, возможно является несколько более глиноземистым, так как совместно с ним фиксируется незначительное количество пироба и шпинели. Однако параметры элементарной ячейки его $a_0 = 9,821(8) \text{ \AA}$, $b_0 = 14,430(10) \text{ \AA}$, $c_0 = 9,885(10) \text{ \AA}$, $V_0 = 110,75(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 1309,98 \text{ \AA}^3$ в пределах точности отвечают сапфиру составу $Mg_{2.0}Al_{4.0}SiO_{10}$ и значительно отличаются от сапфиринов состава $Mg_{1.7}Al_{1.8}Si_3O_{40}$, синтезирующихся при атмосферном давлении (3,4). Поэтому не ис-

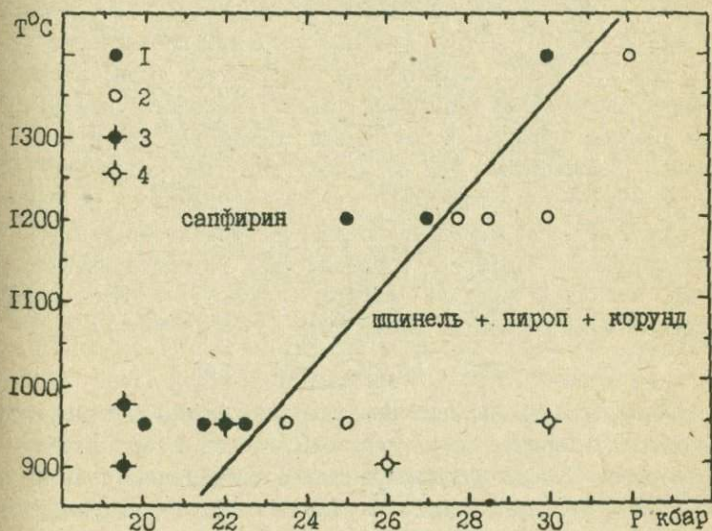


Рис. 1. Верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина
 1 - сапфирин устойчив, 2 - сапфирин разлагается,
 3,4 - по данным (3).

ключено, что появление пироба и шпинели связано с некоторым отклонением исходного состава от указанной выше стехиометрии в сторону недостатка глинозема. Показатели преломления сапфирина $n_g = 1,700(3)$, $n_p = 1,696(3)$, так же как и параметры элементарной ячейки, не испытывают каких-либо существенных колебаний в зависимости от температуры.

Остальные фазы: пироп, шпинель и корунд имеют обычные для них рентгеновские и оптические характеристики.

Условия и результаты экспериментов по реакции сапфирин = шпинель + пироп + корунд приведены на рис. I. При высоких температурах за 3 - 4 часа реакция проходит практически до конца. Но при $T = 950^\circ\text{C}$, несмотря на присутствие воды, реакция протекает значительно медленнее. Здесь приходится ориентироваться главным образом на изменение количества сапфирина в сравнении с начальным. Тем не менее, характер протекания реакции устанавливается отчетливо, так как принималось во внимание только многократное изменение относительной интенсивности основных рефлексов сапфирина и других фаз. Из полученных данных следует, что линия реакции сапфирин = шпинель + пироп + корунд с определенной точностью может быть описана уравнением:

$$T^\circ\text{C} = 56,25 P (\text{кб}) - 344$$

Таким образом, верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина в интервале температур 950 - 1400 C расположена в области более низких давлений и имеет значительно больший наклон dT/dp , чем предполагалось прежде. Это обстоятельство, очевидно, является одной из основных причин, ограничивающих роль сапфирина в составе пород верхней мантии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I.F.R.Boyd, J.L.England. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 58, 83 (1959). 2.F.R.Boyd, J.L.England. Carnegie Inst.Wash. Year Book, 62, 121 (1963). 3.W.Schreyer. Fortschr.Mineral., 47, 11, 124 (1970).

А.М.Довошев, И.Ю.Малиновский

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ является одной из основополагающих систем петрологии. В связи с этим экспериментальному изучению её всегда уделялось большое внимание и к настоящему времени накоплен обширный фактический материал, позволяющий провести топологический анализ этой системы с целью увязки и контроля взаимной согласованности имеющихся данных. Анализ проведен на основе экспериментально изученных моновариантных реакций (1,2, 6-20), границ полиморфных переходов основных фаз (3-5, 25-43) и данных ряда изобарических исследований системы в целом (21,22), её частных сечений (23,24) и отдельных составов (15,16). Этих данных вполне достаточно для выяснения общей картины фазовых соотношений в широкой области температур (600 - 1800°C) и давлений (до 40 кбар), а также для привязки основных узлов в Р-Т-координатах. Результаты приведены на диаграмме (рис. 1), наиболее насыщенные участки которой показаны отдельно в увеличенном масштабе (рис. 2 и 3). В указанной области температур и давлений в системе отмечается 18 стабильных твердых фаз: α и β - кварц (α , β кв), тридимит (Тр), кристобалит (Кр), коэсит (Ко), корунд (Кор), периклаз (Пер), клиноэнстатит (КЭн), протоэнстатит (ПЭн), ортоэнстатит (Эн), форстерит (Фо), андалузит (Анд), кианит (Ки), муллит (Мул) - силлиманит (Сил), шпинель (Шп), кордьерит (Корд), сапфирин (Сапф), пироп (Пир). Состав жидкости в моновариантных и невариантных ассоциациях ориентировочно оценивался интерполяцией данных, известных по отдельным изобарическим сечениям системы с учетом общих топологических соотношений. Общее количество стабильных невариантных точек достигает четырех Десятков, но значительная часть из них связана с полиморфными переходами отдельных фаз.

Коротко характеризуя Р-Т проекцию системы в целом, можно отметить, что большую часть её занимает субсолидусная область, в которой преобладают реакции со значительным положительным наклоном dT/dp . Зона эвтектических и перетектических реакций

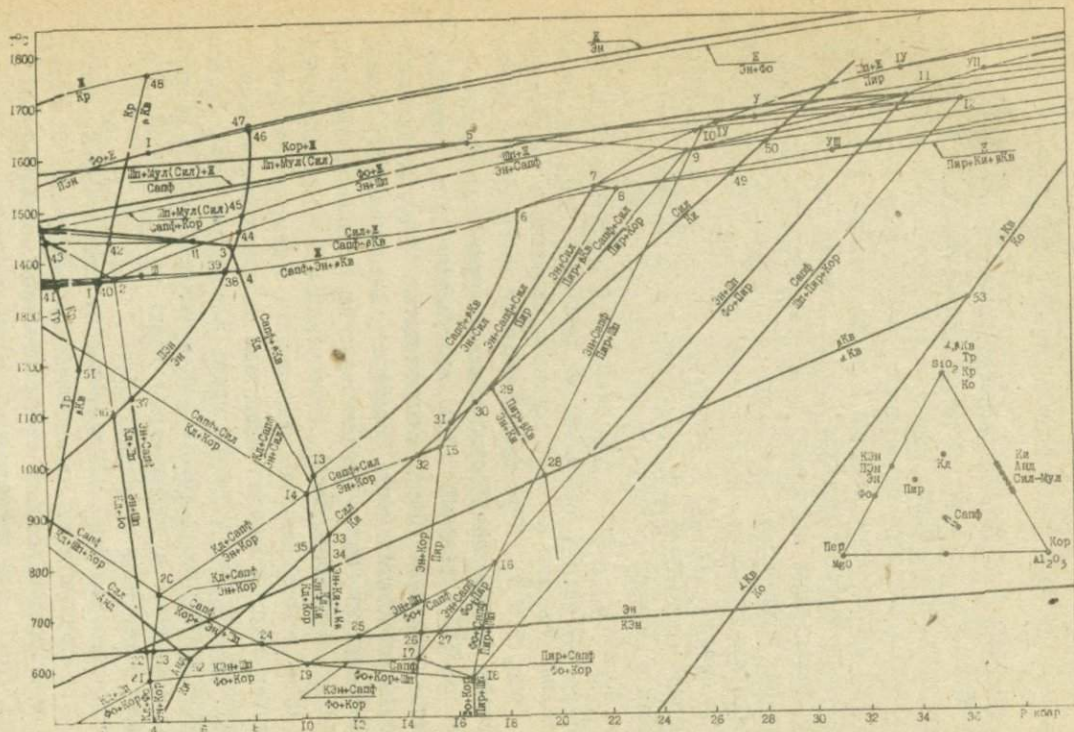


Рис. I. Топологическая схема системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Толстыми линиями выделены экспериментально установленные участки моновариантные реакции, тонкими — предполагаемые.

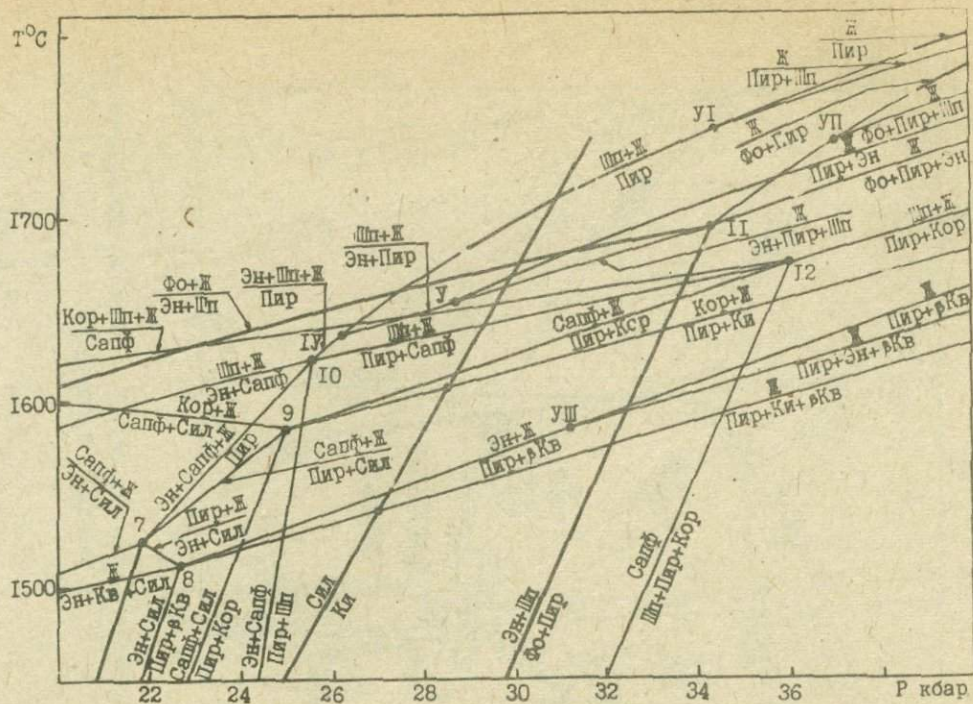


Рис. 3. Участок диаграммы рис. I в области высоких давлений и температур.

ограничена узкой полосой (250 - 300°C), в которой преобладают линии с небольшим положительным наклоном dT/dp . Подавляющая часть моновариантных линий диаграммы связана с реакциями трехкомпонентных фаз (кордиерита, сапфирина и пироба), ассоциации которых закономерно сменяются с повышением давления. Ассоциации кордиерита сменяются ассоциациями сапфирина, которые в свою очередь вытесняются соответствующими ассоциациями пироба. В ликвидусной области следует отметить интересную закономерность изменения количества и характера эвтектических реакций. В области средних давлений вместо двух эвтектик, связанных с кордиеритом, имеется только одна эвтектика с участием сапфирина. Но с появлением и последующим расширением поля первичной кристаллизации пироба число эвтектических реакций неизбежно должно увеличиться до трех-четырех.

Не вдаваясь в более подробную характеристику диаграммы, в общем можно сказать, что предложенный вариант хорошо увязывает весь имеющийся экспериментальный материал по данной системе и может служить базой для дальнейшего уточнения отдельных её узлов и деталей.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский. В настоящем сборнике, стр. 78.
2. А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский. В настоящем сборнике, стр.
3. В.К.Марков, Л.Д.Лявшиц, И.С.Делицин, Ю.Н.Рябинин, В.П.Петров. Изв. АН СССР. Сер. геол., 7, 38 (1965).
4. И.А.Островский, Г.П.Мишина, В.М.Повилайтис. Докл АН СССР, 126, 645 (1959).
5. И.А.Островский, Г.П.Мишина, В.М.Повилайтис. В сб. "Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд", т. I, Изд. АН СССР (1961).
6. P.Anastasiou, F.Seifert. Contrib.Mineral.and Petrol., 34, 272 (1972).
7. F.R.Boyd, J.L.England. Carnegie Inst.Wash. Year Book, 58, 83 (1959).
8. N.D.Chatterjee, W.Schreyer. Contrib. Mineral.and Petrol., 36, 49 (1972).
9. B.J.Hensen, E.J.Essene. Contrib.Mineral.and Petrol., 30, 72 (1971).
10. B.J.Hensen. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 71, 421 (1972).
11. J.J.Fawcett, H.S.

Yoder Jr. Am.Mineral., 51, 353 (1966). 12.W.R.Foster. Journ. Geol., 58, 135 (1950). 13.W.R.Foster. J.Amer.Ceram.Soc., 33, 73, (1950). 14.M.L.Keith, J.F.Schairer. Journ.Geol., 60, 181 (1952). 15.I.D.MacGregor. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 63, 156 (1964). 16.R.C.Newton. Journ.Geol., 80, 398 (1972). 17.W.Schreyer. F Fortschr.Mineral., 47, 124 (1970). 18.F.Seifert. Contrib.Mineral. and Petrol., 41, 171 (1973). 19.W.Schreyer, H.S.Yoder. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 59, 90 (1960). 20.W.Schreyer, H.S. Yoder Jr. Neues Jahrb.Mineral.Abhandl., 101, 271 (1964). 21.Data of Geochemistry, Charter L; 55 (1964). 22.H.C.Taylor. Bull. Geol.Soc.Amer., 84, 1335 (1973). 23.F.R.Boyd, J.L.England. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 63, 157 (1964). 24.B.T.C.Davis. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 63, 165 (1964). 25.C.N.Fenner. Am.J. Sci., 4th ser., 36, 331 (1913). 26.F.J.Bates, F.P.Phelps. Phys. Rev., 18, 115 (1921). 27.O.F.Tuttle, N.L.Bowen. Mem.Geol.Soc. Amer., N74 (1958). 28.R.E.Gibson. Journ.Phys.Chem., 32, 1197 (1928). 29.H.S.Yoder. Trans.Amer.Geophys.Union, 31, 827 (1950). 30.M.L.Keith, O.F.Tuttle. Am.J.Sci., Bowen vol., 203 (1952). 31.L.H.Cohen, W.Klement Jr. J.Geophys.Res., 72, 4245 (1967). 32.F.R.Boyd, J.L.England. J.Geophys.Res., 65, 748 (1960). 33.F.R. Boyd. Science, 145, 13 (1964). 34.F.R.Boyd, P.M.Bell, J.L.England, M.C.Gilbert. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 65, 410 (1967). 35.A.L.Boetcher, P.J.Wyllie. Contrib.Mineral.and Petrol., 17, 224 (1968). 36.P.M.Bell, G.Simmons, J.F.Hays. Carnegie Inst.Wash. Year Book, 64, 141 (1965). 37.S.Kitahara, G.C.Kennedy. J.Geophys.Res., 69, 5395 (1964). 38.Y.Hariya, W.A.Dollase, G.C.Kennedy. Am.Mineral., 54, 1419 (1969). 39.S.W.Richardson, P.M.Bell, M.C.Gilbert. Am.J.Sci., 266, 513 (1968). 40.S.W.Richardson, M.C. Gilbert, P.M.Bell. Am.J.Sci., 267, 259 (1969). 41.L.Atlas. Journ.Geol., 60, 125 (1952). 42.F.R.Boyd, J.L.England, B.T.C. Davis. J.Geophys.Res., 69, 2101 (1964). 43.F.R.Boyd, J.L.England. Carnegie Inst.Wash.Year Book, 64, 117 (1965).

И.А.Белицкий, С.П.Габуда, В.Н.Щербаков

ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ В ЭДИНГТОНИТЕ

Структура эдингтонита $3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{S}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определена Тейлором и Джексоном (1) как тетрагональная, с пространственной группой D_{2d}^3 (P 42, m), и параметрами решетки $a = b = 9,7 \text{ \AA}$, $c = 6,6 \text{ \AA}$, $z = 2$. Одновременно высказывались сомнения по поводу истинной симметрии эдингтонита, поскольку измерения для некоторых образцов указывают на их орторомбическую симметрию с отношением $a : b = 0,9867 : 1$.

Возможной причиной понижения симметрии эдингтонита является упорядочение положения Al^{3+} и Si^{4+} в структуре. Из-за несколько больших размеров тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ по сравнению с $[\text{SiO}_4]$ параметры a и b должны различаться, если расположение Al и Si упорядочено. В этом случае, как отмечает Мейер (2), пространственная группа эдингтонита D_2^3 (P 2, 2, 2), а уточненные параметры решетки $a = 9,54 \text{ \AA}$, $b = 9,65 \text{ \AA}$ и $c = 6,50 \text{ \AA}$. До сих пор, однако, прямых доказательств упорядоченного расположения алюминия в эдингтоните не получено.

Мы изучали спектры ЯМР Al^{27} монокристаллов эдингтонита из *Böhlet*, Швеция (полученных из Минералогического музея АН СССР). Образец размерами $8 \times 8 \times 20 \text{ мм}^3$ помещался в катушку радиоспектрометра так, что направление $[001]$, совпадающее с удлинением кристалла, было перпендикулярно направлению магнитного поля. Таким образом можно было, путем поворачивания образца, провести съёмку спектров ЯМР при различных ориентациях магнитного поля в плоскости (001) и выявить наличие или отсутствие разницы в спектрах ЯМР при ориентации поля вдоль осей $[100]$ и $[010]$. Тем самым однозначно решается вопрос о симметрии эдингтонита и об упорядоченности расположения атомов алюминия. В отличие от рассеивающей способности алюминия и кремния в рентгеновских лучах, которая весьма близка, ЯМР - характеристики их различаются резко.

Один из характерных спектров ЯМР ^{27}Al эдингтонита представлен на рис. 1 вместе с угловой зависимостью положений его компонент. Центральная интенсивная линия, положение которой слабо зависит от ориентации образца, относится к переходам $+ 1/2 \rightleftharpoons - 1/2$, боковые компоненты - к переходам $\pm 1/2 \rightleftharpoons \pm 3/2$ (переходы $\pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 5/2$ не наблюдались). Даже поверхностное рассмотрение спектров позволяет заключить, что в эдингтоните отсутствует ось C_4 , поскольку резко различаются расстояния между боковыми компонентами спектра при ориентациях внешнего магнитного поля вдоль $[100]$ и $[010]$ (690 и 460 кГц, соответственно).

Рассмотрение полученной зависимости позволяет заключить, что главная ось тензора градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядер алюминия ориентирована приблизительно вдоль направления $[100]$, а точнее, прецессия главной оси на (001) составляет угол $\pm (2^\circ 30' \pm 20')$ с направлением $[100]$. На это указывает положение максимумов расщеплений боковых компонент, поскольку максимальное расщепление достигается при ориентации магнитного поля вдоль главной оси тензора ГЭП (3). В нашем случае возможен также некоторый наклон главной оси тензора ГЭП к плоскости (001) , однако величина его при анализе симметрии кристалла незначительна и в данном эксперименте не уточнялась.

Характер угловых зависимостей и их амплитуда позволяет заключить, что четыре атома ^{27}Al в элементарной ячейке эдингтонита (рис. 2) упорядоченно располагаются в эквивалентных позициях, связанных по меньшей мере двумя взаимно перпендикулярными осями второго порядка, параллельными $[001]$ и $[100]$. Наличие оси второго порядка, параллельной $[100]$, вытекает из того очевидного факта, что две проекции главных осей тензоров ГЭП на (001) составляют один и тот же угол $2,5^\circ$ с $[100]$. Заметим, что данный результат может быть также следствием наличия плоскости симметрии, параллельной (010) , поскольку ЯМР не может различить ось второго порядка и плоскость. Далее, наличие оси второго порядка, параллельной $[001]$ вытекает из того, что при вращении образца вокруг оси мы получаем лишь две кривые зависимости положений боковых компонент, а не четыре, что должно иметь место для четырех атомов ^{27}Al в ячейке в отсутствие данного элемента симметрии.

Сопоставление полученных результатов с данными рентгено-

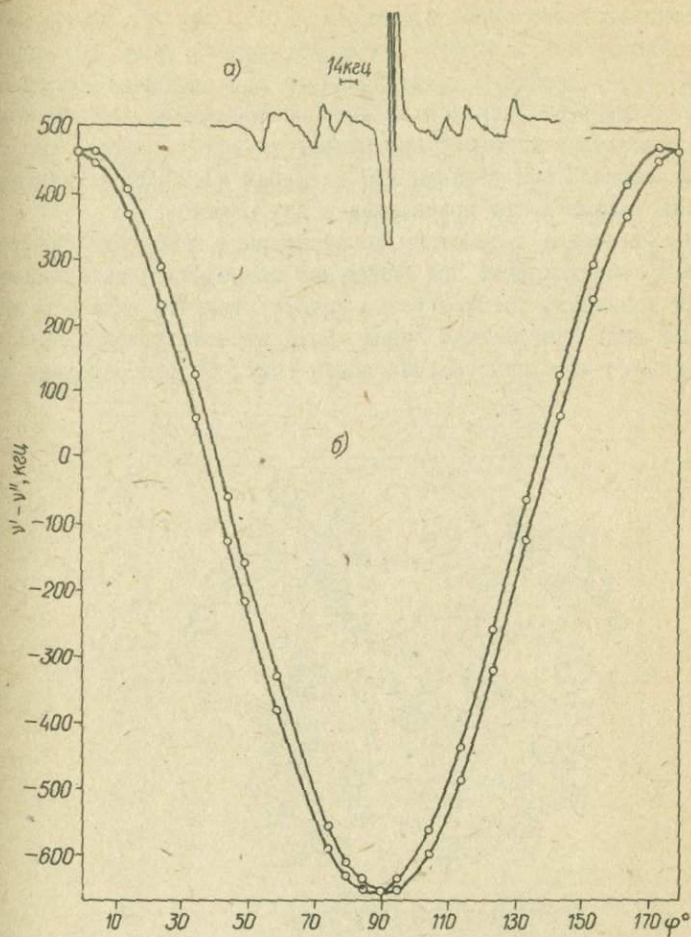


Рис. 1. (а) - один из спектров ЯМР Ac^{27} в эдингтоните (переход $m = \pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 1/2$), (б) - ориентационная зависимость положений компонент спектра ЯМР Ac^{27} при вращении кристалла вокруг $[001]$.

структурного анализа позволяет заключить, что единственно возможной пространственной группой, согласующейся как с квазитетрагональной структурой эдингтонита (1), так и с полученными выше данными ЯМР, является предполагавшаяся ранее (2) группа D_2^2 ($P2_12_12$). Характер упорядоченного расположения атомов алюминия в структуре эдингтонита оказывается таким образом полностью аналогичным таковому для натролита (4). Заметим, что ориентация главной оси тензора ГЭП на ядрах алюминия в эдингтоните очень близка к его ориентации в натролите (5).

В заключение рассмотрим температурные изменения спектров ЯМР Al^{27} эдингтонита. При понижении температуры интенсивность боковых компонент спектра резко падает, так что ниже $0^\circ C$ наблюдается лишь центральная линия. Была изучена угловая зависимость сдвига этой центральной линии (рис. 3) относительно сиг-

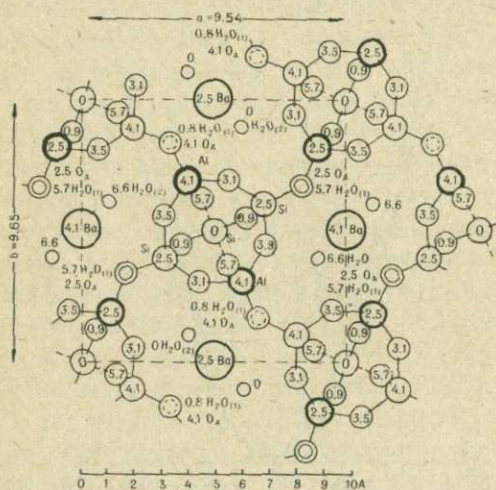


Рис. 2. Структура эдингтонита. Проекция на (001).
Цифры соответствуют высотам атомов над плоскостью чертежа (в ангстремах).

- - H_2O , ○ - кислород, ○ - кремний,
- - алюминий, ○ - барий.

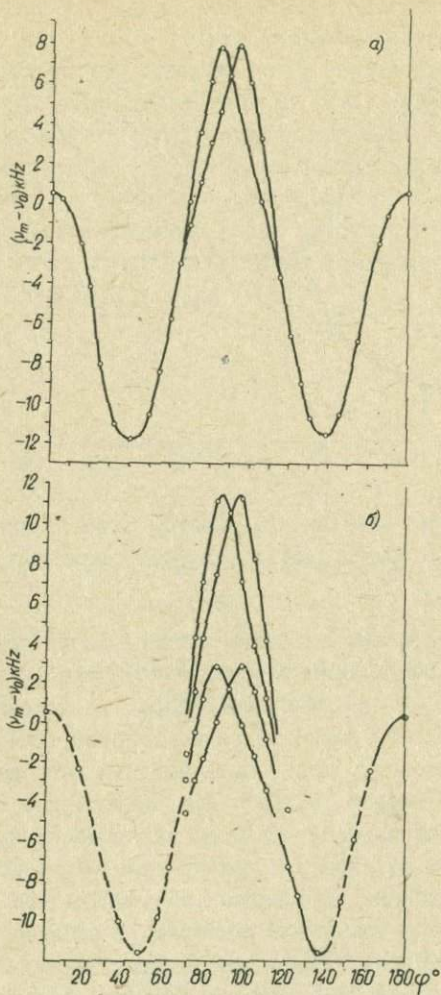


Рис. 3. Ориентационная зависимость сдвигов 2-го порядка ЯМР Ac^{27} в эдингтоните при вращении кристалла вокруг $[001]$.
 (а) температура комнатная, (б) температура $-120^{\circ}C$.
 Пунктир проведен через точки для которых не получено разрешение компонент спектра ЯМР Ac^{27}
 Погрешность измерения $\pm 0,5$ кГц.

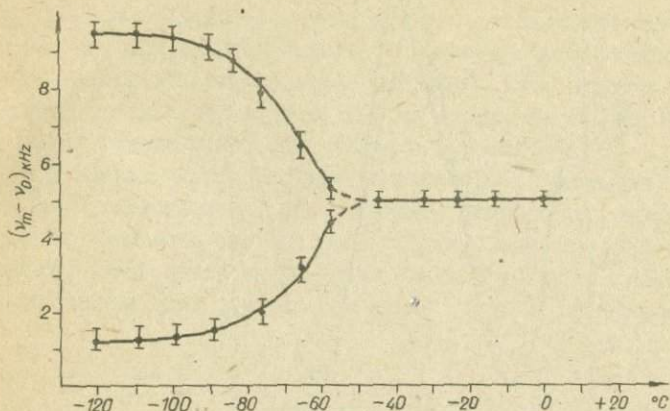


Рис. 4. Температурная зависимость сдвигов второго порядка ЯМР Ac^{27} в эдингтоните. Ось $[010]$ кристалла $\parallel \vec{H}_0$.

нала в водном растворе сернистого алюминия (при комнатной температуре). При низких температурах в качестве эталонного использовался сигнал Su^{63} катушки генератора. Из величины и угловой зависимости сдвигов, равно как и из угловой зависимости положений боковых компонент, может быть найдена как симметрия, так и ориентация осей тензоров ГЭП (3). Как видно (рис. 3), при комнатной температуре характер угловой зависимости сдвигов центральной линии такой же, как и характер угловой зависимости положений боковых компонент. При низкой же температуре ($-120^{\circ}C$) вместо двух кривых при комнатной температуре наблюдаются четыре кривые. В соответствии с проведенным выше анализом это означает потерю одной из осей второго порядка. Поскольку симметрия угловой зависимости относительно ориентации $[100]$ сохранилась, необходимо заключить, что теряется ось второго порядка, параллельная оси $[001]$. Таким образом, наиболее вероятно, что при низкой температуре эдингтонит становится моноклинным и его пространственная группа $C_2^2 (P2_1)$.

При ориентации внешнего поля вдоль $[010]$ было изучено температурное поведение центральной компоненты (рис. 4). Можно видеть, что сигнал соответствует орторомбической фазе до -55°C и ниже этой температуры расщепляется, что соответствует переходу в моноклинную фазу. Таким образом, при -55°C в эдингтоните имеет место фазовый переход, сопровождающийся потерей оси второго порядка структуры $[001]$. Исследование показало, что данный переход обратим. При фазовом переходе, вероятно, имеет место изменение z -координат алюминия из-за небольшого наклона звеньев $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$, такого, что ось второго порядка каждого из звеньев уже не параллельна направлению $[001]$.

ЛИТЕРАТУРА

- I.W.H.Taylor, R.Jackson. Zeit.Krist., 86, 53 (1933).
2.W.M.Meier. S.C.J.Monograph.Mol.Sieves, 10 (1968). 3.G.M.Volkoff. Canad.J.Phys., 31, 820 (1953). 4.W.M.Meier. Zeit.Krist., 113, 430 (1960). 5.H.E.Petch, K.S.Pennigton. J.Chem.Phys., 36, N5, 1216 (1962).

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИРОДНОЙ И КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ
ФОРМ СОДАЛИТА-ГАКМАНИТА

Повышенный интерес к оптическим свойствам природных и синтетических содалитов, связанный с возможностью их практического использования, требует детального изучения физических свойств этих соединений, в том числе и известного для них явления люминесценции. Для природных содалитов люминесценция отмечалась рядом авторов (1-3), однако различие исследуемых образцов и разные экспериментальные возможности делают эти разрозненные данные трудно сопоставимыми и недостаточными для дальнейшего анализа.

Авторами изучалась люминесценция природного серусодержащего содалита (гакманита) из Хибин (СССР), а также полученных на основе его (Al, Si)-O каркаса катионзамещенных форм, в которых ионы натрия (природная форма) были замещены на ионы Xi^+ , X^+ , Ag^+ , Te^+ . Замещение проводилось в расплавах соответствующих солей (табл. I). Подробнее методика получения катионзамещенных форм приведена в (4). Диагностика, гомогенность, химический состав и отсутствие перекристаллизации в исследуемых образцах контролировались методами оптической микроскопии, химического анализа, рентгена и дериватографии.

Таблица I

Условия получения катионзамещенных форм содалита-гакманита

Катионзамещенная Реагенты, условия и сте- пень катионного замещения	форма	Xi^+	X^+	Ag^+	Te^+
Реагент (расплав)		XiO_3	XO_3	Ag_2O_3	TeO_3
Температура (°C)		280	400	280	325
Длительность опыта (сутки)		10	75	10	30
Степень замещения в исходном гакманите натрия (%)		100	70	100	60

Спектры фотолуминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения излучения снимались на специально собранной спектрофотометрической установке. Источником света служила ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКСШ-1000 постоянного тока, обладающая интенсивным непрерывным излучением в УФ-, видимой и ИК - областях спектра. Монохроматичность возбуждения обеспечивалась двойным кварцевым монохроматором ДМР-4 с регулируемым поворотом призм путем вращения барабана мотором. Световое излучение образца, помещаемого у выходной щели ДМР-4, после прохождения через щели и призму зеркального монохроматора ЭМР-3 с кварцевой оптикой, фиксировалось ФЭУ-38 (максимум чувствительности которого находится в красной области спектра), и ФЭУ-39 (чувствителен в голубой области спектра).

Полученные спектры показаны на рис. 1, 2. Максимумы полос (λ_{max}) спектров ФЛ и возбуждения исследованных образцов, пересчитанные на спектральную чувствительность соответствующего ФЭУ, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Максимумы полос возбуждения и фотолуминесценции для содалита и его катионзамещенных форм

Образец	λ_{max} полос возбуждения (нм)		λ_{max} полос фотолуминесценции (нм)
Li - гагманит		390	560
Na - гагманит (природный)	311	404	600
K - гагманит	280 319	413	560 610
Ag - гагманит	311	377	460 470
Ce - гагманит	275 358		455 470

Анализ спектров и табличных данных позволяет выделить среди изученных образцов две группы.

В первую группу входят природный гагманит, а также его литиевая и калиевая катионзамещенные формы, обладающие ФЛ в оранжево-красной области спектра. В литиевой форме наблюдается лишь одна интенсивная полоса возбуждения с $\lambda_{max} = 390$ нм и соответствующая ей полоса ФЛ с $\lambda_{max} = 560$ нм. Для природного натрового гагманита характерны две полосы возбуждения: очень слабая с мак-

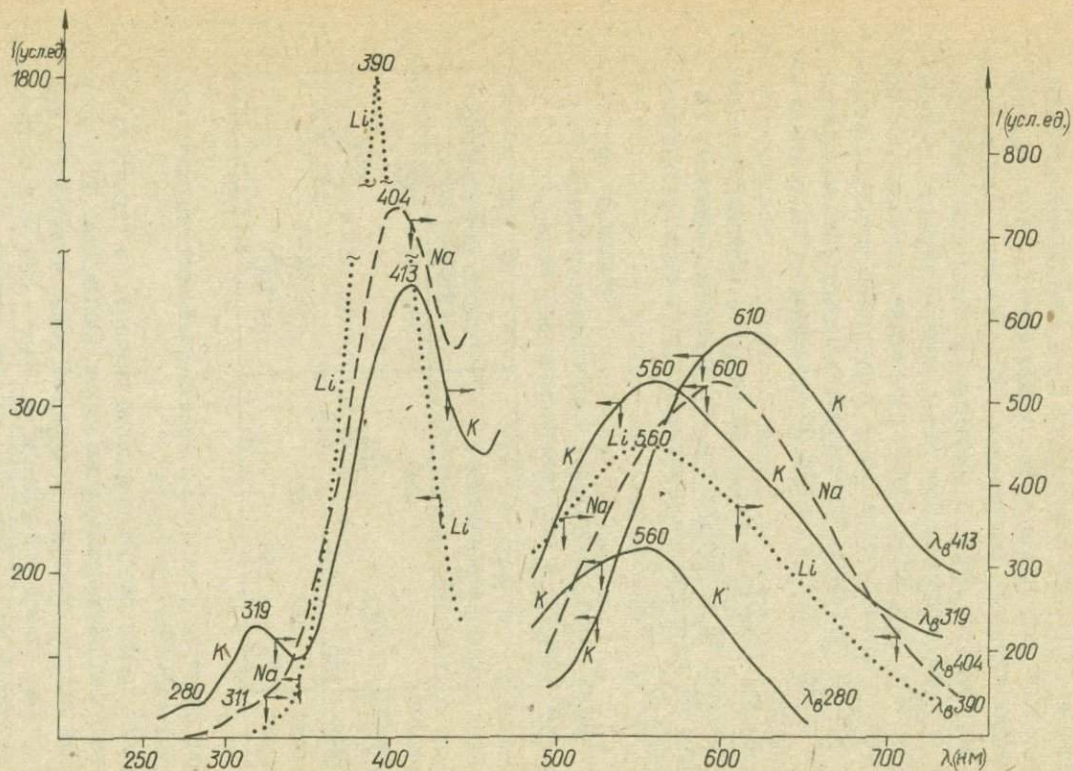


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции и возбуждения природной (*Na*) и *Li*-, *K*-форм содалита-гакмантита.

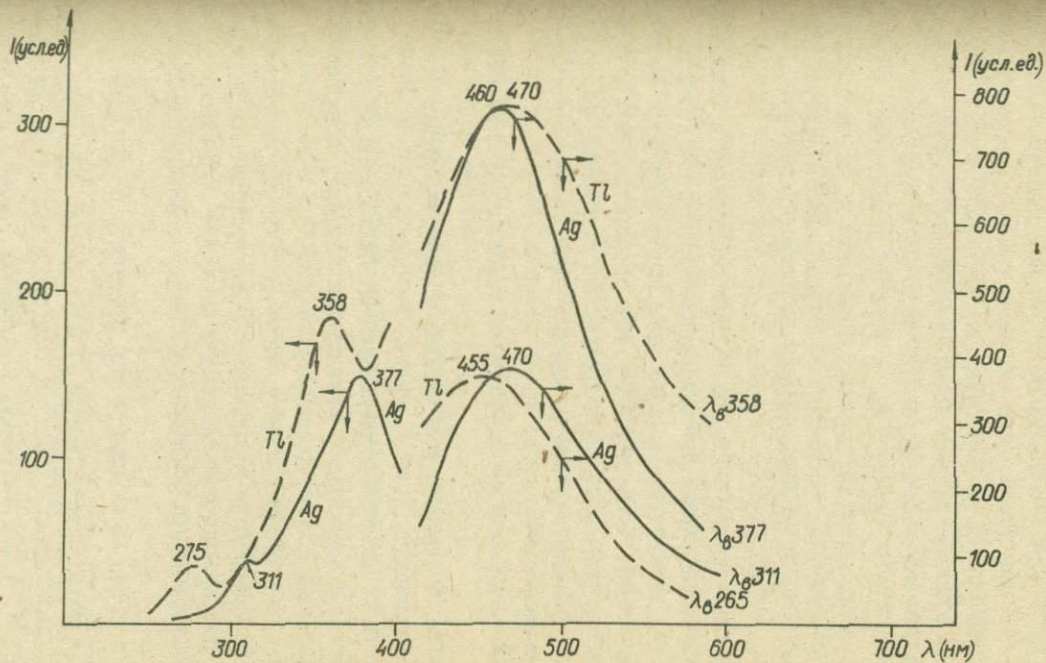


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции и возбуждения Ag - и Tl - форм содалита-гакманита.

симумом 311 нм и интенсивная с максимумом 404 нм. Первая полоса отвечает ФЛ в области 560 нм, вторая - 600 нм. При замещении натрия в гакманите на калий в спектре возбуждения образца наблюдается три полосы: очень слабая - 280 нм, средняя - 319 нм и сильная - 413 нм. Первые две вызывают свечение в оранжевой части спектра (560 нм), а третья обуславливает полосу ФЛ с $\lambda_{max}=610$ нм.

Таким образом, на основании приведенных данных очевидно, что с увеличением ионного радиуса щелочного катиона ($r_{K^{+}} = 0,72 \text{ \AA}$, $r_{Na^{+}} = 0,98 \text{ \AA}$, $r_{Ca^{+}} = 1,33 \text{ \AA}$) происходит, во-первых, появление дополнительных полос возбуждения и, во-вторых, смещение основной полосы возбуждения люминесценции ($390_{K^{+}} \rightarrow 404_{Na^{+}} \rightarrow 413_{Ca^{+}}$) нм и полосы ФЛ ($560_{K^{+}} \rightarrow 600_{Na^{+}} \rightarrow 610_{Ca^{+}}$) нм (табл. 2).

Во вторую группу образцов входят серебряная и таллиевая катионзамещенные формы, люминесцирующие в голубой области спектра. Для них характерно наличие двух полос в спектре возбуждения люминесценции (311 и 377 нм для серебряной, 275 и 358 нм для таллиевой форм), обуславливающих ФЛ в области 455 - 470 нм.

Полученные результаты позволяют сделать предварительный вывод о наличии:

одного типа центра возбуждения и центра ФЛ в литиевом гакманите;

трех типов центров возбуждения и двух типов центров ФЛ в калиевом гакманите;

двух типов центров возбуждения и одного типа ФЛ в серебряном и таллиевом гакманите; аналогичная картина, по видимому соответствует и натровому гакманиту.

Приведенные данные представляют результаты первого этапа изучения люминесценции природной и катионзамещенных форм гакманита. В дальнейшем эти исследования будут продолжены с целью выяснения природы отмеченных центров люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

- I.A.Lacraix. Compt.Rend.Acad.Sci. Paris, 192, 189 (1931).
2.A.Quinn. Am.Mineral., 20, 466 (1935). 3.R.D.Kirk. Am.Mineral. 40, 22 (1955). 4.I.A.Belitsky, S.P.Habuda. Chemie der Erde, 27, NI, 79 (1968).

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД КРИСТАЛЛА ХЛОР-СОДАЛИТА

В литературе неоднократно приводились данные инфракрасных спектров поглощения и отражения хлор-содалита (1-4), однако они дают лишь общую картину поглощения в этой области и не позволяют получить полное представление о характере колебательных мод кристалла.

Для интерпретации ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния важно знать колебательные моды и их распределение по типам симметрии. Анализируя колебания атомов примитивной ячейки и применяя метод фактор-группового анализа (5), можно определить число фундаментальных колебаний и провести их классификацию по типам симметрии.

Значительное упрощение при исследовании колебаний кристалла дает разделение на "внутренние" и "внешние" колебания, которое для кристаллов справедливо лишь в первом приближении. Если "внутренние" колебания характеризуют структурные единицы, входящие в кристалл, то "внешние" отражают состав и симметрию кристаллического мотива.

Данных о пространственной группе кристалла, локальной симметрии выделенных структурных единиц и числа этих единиц в ячейке оказывается достаточным для проведения теоретико-группового анализа.

В данной работе к кристаллу хлор-содалита применены метод фактор-группового анализа и метод повышения симметрии, предложенный в (6,7). Последний позволяет быстро получить колебательные моды различных структурных единиц, составляющих кристалл, и провести классификацию по типам симметрии без громоздких вычислений.

Кристаллическая структура хлор-содалита была определена и уточнена в работах (8,9). Кристаллохимическая формула хлор-содалита: $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$, пространственная группа T_d^2 , $Z = 1$, $a = 8,87 \text{ \AA}$ (8). На рис. 1 показан каркас хлор-содалита, составленный из кубооктаэдров (а), и соответствующая пространственная

решетка (б) (10). Кубооктаэдр образуется соединением SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдров таким образом, что каждая вершина кубооктаэдра занята тетраэдрическим катионом, а середина ребра - атомом кислорода. Восемь кубооктаэдров, сочлененных гранями куба, образуют полость, форма и размеры которой соответствуют также кубооктаэдру. Пустота ограничена 6 кольцами из четырех тетраэдров, параллельными $\{100\}$ и 8 кольцами из шести тетраэдров, параллельными $\{111\}$. Шестиугольные кольца определяют наличие в каркасе хлор-содалита каналов, которые, пересекаясь в углах и центрах элементарных ячеек, образуют крупные полости, занятые атомами Cl . Ионы Na находятся на осях C_3 в шестерных кольцах.

Для пространственной группы T_d^2 имеется следующий набор позиционных симметрий: $C_4(24)$, $T(2)$, $\sigma_2(6)$, $2S_4(6)$, $C_3(8)$, $3C_2(12)$. Учитывая координаты атомов хлор-содалита, получаем распределение:

24 O	-	$C_4(24)$
8 Na	-	$C_3(8)$
6 Si	-	$S_4(6)$
6 Al	-	$S_4(6)$
2 Cl	-	$T(2)$

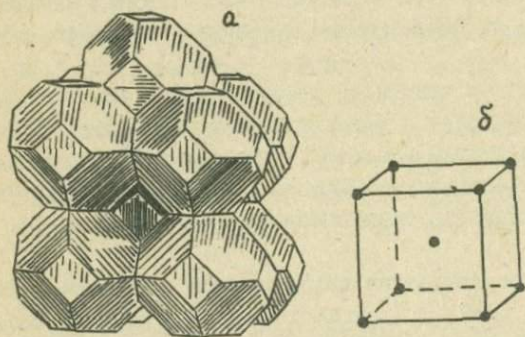


Рис. 1. Каркас хлор-содалита, составленный из кубооктаэдров (а) и пространственная решетка (б).

Фактор-групповой анализ хлор-содалита

T_d	E	$6S_4$	$8C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$	n_i	T	T'	n'_i	Актив- ность
A_1	I	I	I	I	I	4	0	I	3	КР
A_2	I	-I	I	I	-I	6	0	I	5	-
E	2	0	2	-I	0	10	0	2	8	КР
T_1	3	I	-I	0	-I	17	0	4	13	-
T_2	3	-I	-I	0	I	19	I	3	15	ИК, КР
θ	0°	90°	180°	120°	0°					
$\pm 1 + 2 \cos \theta$	3	-I	-I	0	I					
$U_R(n_i)$	46	4	6	10	0					
$\chi'(n_i) = U_R(n_i)(\pm 1 \pm 2 \cos \theta)$	138	-4	-6	0	0					
$U_R(S-1)$	9	-I	I	7	-I					
$\chi'(T') = U_R(S-1)(\pm 1 \pm 2 \cos \theta)$	27	I	-I	0	-I					
$\chi(T) = \pm 1 + 2 \cos \theta$	3	-I	-I	0	I					

Предполагается, что выделенная для примитивной ячейки полиатомная группа $[Si_6Al_6O_{24}]$, дает фундаментальные колебания или колебания внутренние, внешние же колебания будут представлены трансляциями одноатомных групп ($8Na$ и $2Ce$)

В обозначениях по (5) для хлор-содалита имеем:

общее число атомов N_i	-	46
общее число групп S	-	10
число одноатомных групп V	-	10

Учитывая локальную симметрию атомов Si и Al (S_4) и обращаясь к структуре хлор-содалита, можно установить, что атомы Si и Al (всего 4) будут инвариантны относительно операций симметрии группы S_4 .

Результаты фактор-группового анализа хлор-содалита приведены в табл. I.

Вычисление колебательных мод хлор-содалита, выполненное методом повышения симметрии по (6,7), можно свести к следующим таблицам:

а) Внутренние колебания многоатомной группы.

Атомная группа	Позиционная симметрия	Вектор представления	Повышение симметрии (T_d)
$6Si$	S_4	$B + E$	$A_2 + E + 2T_1 + 3T_2$
$6Al$	S_4	$B + E$	$A_2 + E + 2T_1 + 3T_2$
$24 O$	C_1	$3A$	$3A_1 + 3A_2 + 6E + 9T_1 + 9T_2$
Колебательные моды:			$3A_1 + 5A_2 + 8E + 13T_1 + 15T_2$

б) Трансляционные и акустические моды

Атомы и группы	Позиционная симметрия	Вектор представления	Повышение симметрии (T_d)
$8Na$	C_3	$A + E$	$A_1 + A_2 + 2E + 3T_1 + 3T_2$
$2Ce$	T	T	$T_1 + T_2$
			$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 4T_2$

Таким образом, оба метода дали одинаковые результаты. Полученное общее колебательное представление хлор-содалита имеет вид: $\Gamma_v = 4A_1 + 6A_2 + 10E + 17T_1 + 19T_2$.

В дальнейшем предполагается произвести сопоставление результатов приведенных расчетов с экспериментальными данными, полученными методом инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.С.Поваренных. В сб. "Физика минералов", вып. 2, 36, Казань, 1970.
2. E.M.Flanigan, H.Khatami, H.A.Szymanski. *Advances Chem. Series 101, Mol. Sieve Zeolites - I*, p.201, Wash., 1971.
3. F.Matossi, H.Kruger. *Zeits.für Phys.*, 99, 1 (1936).
4. R.Vierne, R.Brunel. *Bull.Soc.fr.Mineral.Cristallogr.*, 92, N2, 409 (1969).
5. S.Bhagavantam, T.Venkatarayudu. *Proc.Indian Acad. Sci.*, 9A, 224 (1939).
6. L.L.Boyle. *Spectrochim. Acta*, 28A, 1347, (1972).
7. L.L.Boyle. *Acta Crystallogr.*, 28A, 172 (1972).
8. L.Pauling. *Zeit.Krist.*, 74, 213 (1930).
9. G.Löns, H.Schulz. *Acta Crystallogr.*, 23, 434 (1967).
10. Г.Б.Бокий. *Кристаллехимия*, "Наука", М., 1971.

ТЕПЛОТЫ ПОГРУЖЕНИЯ В ВОДУ НАТРОЛИТА С РАЗЛИЧНЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ H_2O

Теплоты сорбции H_2O цеолитами становится объектом все более пристального изучения в связи с расширением сфер практического применения мелкопористых адсорбентов при глубокой осушке газов и жидкостей. Исирияном (1) дан обзор дифференциальных теплот адсорбции H_2O для синтетического цеолита NaX , полученных тремя различными методами. Из приведенного в обзоре графика нельзя сделать решающего заключения в пользу какого-либо из методов. Величина расхождений объясняется, по-видимому, как особенностями методов, так и деталями исполнения. Методика прямого измерения теплоты адсорбции требует относительно сложной аппаратуры в дополнение к калориметру и, главное, длительного времени для установления теплового равновесия в образце, обусловленного малой скоростью миграции сорбированных молекул H_2O внутри полостей и каналов в (Al, Si) - каркасе цеолита (2,3).

Теплоты адсорбции H_2O природными цеолитами изучены слабо. Натролит представляет интересный объект в этом отношении, так как наибольший диаметр каналов в его каркасе близок к $2,6 \text{ \AA}$ (4), чем определяется строгая избирательность его как адсорбента к молекулам H_2O . Поскольку калориметрические измерения непосредственной адсорбции для мелкопористых цеолитов при комнатной температуре требуют длительного времени, для изучения теплоты адсорбции воды природными цеолитами был применен видоизмененный нами метод погружения образца в воду, предложенный Баррером (3).

Отработка методики проводилась на натролите из Хибин, СССР $Na_{1,85} K_{0,02} Ca_{0,04} Al_{1,96} Si_{3,03} O_{10} \cdot 2 H_2O$ (5). Для опытов использовались оптически однородные кристаллы. После сухого измельчения их отбиралась фракция 0,3 - 0,4 мм, промывалась диэтиловым эфиром, высушивалась и хранилась в эксикаторе над насыщенным водным раствором $Ca(NO_3)_2$ ($P/P_3 \approx 0,5$).

Опыты проводились с бидистиллированной водой, освобожденной от органических примесей кипячением с перманганатом калия. Образец натролита весом 20 - 30 мг помещался в предварительно взвешенную ампулу из пирекса и взвешивался на весах *Mettler* H542. Перед каждым взвешиванием весы калибровались по эталону. Погреш-

ность взвешивания не превышала $3 \cdot 10^{-5}$ г. Тонкостенная ампула объемом около $0,8 \text{ см}^3$ имела форму шарика со вмятиной в нижней части и была припаяна к шлифу диаметром 5 мм через трубку длиной 100 мм того же диаметра. Возле ампулы трубка имела перетяжку диаметром 2 мм для облегчения отпайки ампулы от вакуумной линии. Кристаллы натролита легко всыпались в ампулу, не прилипая к внутренней поверхности трубки и перетяжки. Перед взвешиванием ампулы испытывались на прочность при откачке, так как около 20% обычно не выдерживали вакуума и лопались в месте вмятины. При проведении холостых опытов по определению количества тепла, выделяющегося при разбивании ампулы, эта величина оказалась настолько мала, что не поддавалась определению в условиях наших опытов, описанных ниже.

Ампулы со взвешенными образцами натролита присоединялись с помощью шлифов к вакуумной линии и откачивались до $2 \cdot 10^{-5}$ мм ртутного столба при нагревании. Для нагревания на ампулу надевалась микропечь из термографического комплекта к микровесам *LM-600 Beckman*, снабженная программатором режима нагревания *PG-02*, который позволял производить нагрев со скоростью не более 2 градусов/мин. Ампула и отпаянный от неё шлиф снова взвешивались.

Потеря веса ампулы происходит за счет частичного или полного удаления H_2O из натролита и откачки воздуха из объема ампулы. Для определения веса откачанного воздуха нужно определить внутренний объем ампулы. Внешний объем определялся по весу воды, вытесненной ампулой из стаканчика с пришлифованной плоской крышкой. Сразу после взвешивания стаканчика с водой и ампулой (веса ВЛА - 200 г - М) измерялась температура воды в стаканчике. Стаканчик с водой без ампулы был взвешен заранее при разных температурах воды ($17 - 25^\circ\text{C}$). Таким образом, погрешность определения внешнего объема ампулы не превышает 0,001. Вес воздуха в объеме ампулы определяется из двух уравнений: $V_{ст.} + V_B = V_{внеш.}$ и $V_{ст.} \cdot d_{ст.} + V_B \cdot d_B = P$, где $V_{ст.}$ - объем стекла ампулы, V_B - объем воздуха в ампуле, $d_{ст.}$ удельный вес стекла пирекс, d_B - удельный вес воздуха, равный 1,293 г/л (6), P - вес ампулы без навески образца, определяемый как разность весов ампулы со шлифом до опыта и отпаянного шлифа после опыта; $V_{внеш.}$ - внешний объем ампулы.

Схема расчета потери H_2O натролитом на примере опыта № 15 дана в табл. I.

Таблица I

Схема расчета потери H₂O натролитом

I	II	III	IV	V	VI
2,1436I	2,17049	1,83416	0,30945	0,33432	15,7248

Продолжение таблицы I

VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
0,7438	0,30867	0,00078	0,02688	0,00201	0,00123	4,57

Здесь I - вес ампулы со шлифом; II - вес ампулы со шлифом с образцом натролита; III - вес шлифа после отпайки ампулы; IV - вес ампулы без шлифа до откачки, т.е. I-III; V - вес ампулы с натролитом после откачки и отпайки; VI - вес стаканчика с водой и ампулой (в данном случае при температуре 19,5°C); VII - внешний объём ампулы $V_{\text{внешн}} = \frac{P+V+VI}{d_{H_2O}}$, где P - вес стаканчика с водой и d_{H_2O} - плотность воды при температуре взвешивания (для данного опыта 16,1337 и 0,9983 соответственно); VIII - вес стекла ампулы, равный $K \cdot (I-III - I,293 \cdot 10^{-3} \cdot VII)$, где $K = \frac{\text{масса}}{\text{объём стекла}} = 1,0058$; IX - вес воздуха в объёме ампулы, равный I-III-VIII; X - навеска натролита, II-I; XI - потеря веса ампулы, II-III-V; XII - потеря H₂O, XI-IX; XIII - потеря воды в процентах по отношению к навеске натролита, XII/X.

Измерение теплот погружения в воду проводилось на дифференциальном микрокалориметре Кальве фирмы *Setaram* (стандартная модель, 200°C) при комнатной температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. опыты проводились в стандартных ячейках микрокалориметра, на дно которых помещалась круглая пластинка из нержавеющей стали с торчащим посередине острием для разбивания ампул. В обе ячейки, опытную и контрольную, заливалось по 10 мл бидистиллированной воды и помещались ампулы с навеской и откачанная пустая, соответственно. Ячейки имели вывод в виде стеклянной трубки диаметром 6 мм, внутри которой проходил металлический стержень диаметром 2 мм, с навинчивающимся наконечником из пластмассы длиной 100 мм, служившим для разбивания ампул надавливанием. Тепловые эффекты регистрировались электронным интегратором (7) с одновременным наблюдением за ходом опыта по самописцу. Об окончании эксперимен-

та судили по достижению нуля на самописце. Длительность опытов не превышала 1,5 часа Калибровка микрокалориметра проводилась по эффекту Джоуля. При тепловых эффектах 0,1 - 10 джоулей и времени измерений 1 - 1,5 часа обеспечивается воспроизводимость не хуже 1%.

Результаты опытов представлены в таблице 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Результаты опытов по определению теплот погружения натролита в воду

№№ опы-та	% поте-ри H_2O от навески натро-лита	% остав-шейся H_2O от навес-ки натро-лита	Q дж на 1г навес-ки натро-лита	№№ опы-та	% поте-ри H_2O от навески натро-лита	% остав-шейся H_2O от навес-ки натро-лита	Q дж на 1г навес-ки натро-лита
1	10,13	0,19	300	10	2,31	8,01	83,3
2	9,91	0,41	297	11	1,27	9,05	46,5
3	7,66	2,66	245	12	3,28	7,04	104
4	8,02	2,30	250	13	10,32	0,00	312
5	4,43	5,89	152	14	7,28	3,04	243
6	0,09	10,23	4,0	15	4,57	5,75	159
7	0,39	9,93	19,9	16	10,04	0,28	300
8	0,25	10,07	2,99	17	2,38	7,94	77
9	0,54	9,78	11,2				

Для опытов 1-12 ампулы нагревались со скоростью $2^{\circ}C/мин$ и откачивались до $10^{-4} мм$, для опытов 13-17 - со скоростью $1^{\circ}C/мин$ и откачивались до $2 \cdot 10^{-5} мм$.

Интегральная теплота адсорбции воды для полностью обезвоженного натролита по данным Гея (8) составляет 23,3 ккал/моль H_2O , что хорошо совпадает с нашими результатами $23,4 \pm 0,5$ ккал/моль при теплоте испарения воды 10,51 ккал/моль.

Однако, для получения дифференциальных теплот адсорбции H_2O на основании наших данных необходимо проверить полноту обратимости адсорбции молекул H_2O натролитом на всем протяжении дегидратации и убедиться, что побочные процессы, протекающие при погружении в воду (например, ионный обмен катионов натролита с протонами воды), вносят пренебрежимо малый (или всегда одинаковый) вклад в теплоту, измеряемую в процессе опыта. Выяснение этих вопросов

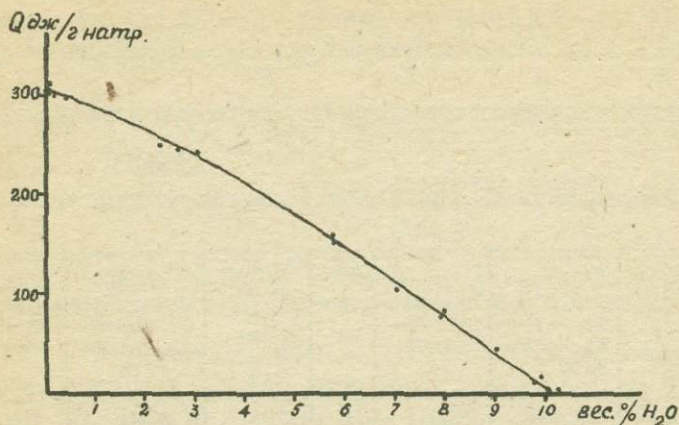


Рис. 1 Теплоты погружения в воду натролита с разным содержанием H_2O требует дополнительных исследований, которые в настоящее время проводятся и будут в дальнейшем опубликованы. Данная заметка посвящена главным образом описанию предлагаемой методики, пригодной для определения теплот погружения в воду не только цеолитов, но и различных других веществ, в тех случаях, когда исследователь ограничен количеством материала.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Исирикян, Г.У.Рахматкариев. Тезисы VI Всесоюзной конференции по калориметрии, стр.211, Тбилиси, 1973. 2. Л.В.Минеева, Г.Г.Муттик, В.К.Чуйкина. Там же, стр.206. 3. R.M.Barrer, P.J.Cram. Preprints Second Int. Conf. Molecular Sieves Zeolites 328, USA, Worcester, 1971. 4. W.M.Meier. Zeit.Krist. 113, 430 (1960). 5. Г.П. Валуева, И.А.Белицкий. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1970-1971)", стр.83, Новосибирск, 1972. 6. Ю.Ю.Лурье. Справочник по аналитической химии, стр.114, М., 1962. 7. О.И.Снегирев, И.А.Белицкий. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971. 8. M.N.Ney. MineralMag 24, 128 (1935).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКРАСКИ БЕРИЛЛОВ

Под названием берилл объединяется целая группа минеральных разновидностей, отличающихся по цвету: ярко-зеленый изумруд, голубой аквамарин, розовый воробьевит (морганит), желтоватый давитсонит, золотистый гелиодор, синий бацит. Такое разнообразие окрасок берилла является результатом большого диапазона физико-химических условий его образования и широкой возможностью различных изоморфных замещений. В первую очередь оно обусловлено входжением ионов-хромофоров: Fe^{+2} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Sc^{3+} с широкими вариациями при этом содержания воды, щелочей и инертных газов в каналах, образованных кремнекислородными кольцами.

Изучение зависимости цвета и интенсивности окраски бериллов от количества и положения ионов-хромофоров, а также исследование оптических свойств берилла при энергетических воздействиях на его структуру, помимо определенного интереса для кристаллохимии, имеют важное прикладное значение. Характер окраски и её интенсивность определяют ювелирную ценность оптически прозрачных кристаллов берилла.

Нами экспериментально исследовались изменения цвета и оптических свойств желтовато-зеленых кристаллов природного берилла (Волынь, УССР) при нагревании и γ -облучении. Изучались также природа зеленой окраски, её интенсивность, зависимость показателей преломления синтетических изумрудов от содержания в них Cr^{3+} .

Желтовато-зеленая окраска исходного образца природного берилла, как и в опытах предыдущих исследователей (1,2), изменяется при нагревании выше $300^{\circ}C$ на устойчивую после охлаждения голубую окраску. Изменение окраски сопровождается уменьшением поглощения в фиолетовой части видимой области спектра (4 000 - 5 000 Å). Этот процесс, как на воздухе, так и в автоклаве (давление паров воды до 1 000 атм), происходит постепенно при темпе-

ратуре 310°C . Наблюдения за окраской образца, прокаленного на воздухе при 310°C в течение 1, 12 и 72 часов, показали, что в первом случае изменение окраски не было заметно (однако поглощение в фиолетовой части видимой области спектра уменьшилось), во втором случае образец приобрел голубоватый оттенок, в последнем - стал совершенно голубым.

Химический состав исследовавшегося нами берилла в весовых процентах: SiO_2 - 66,20; Al_2O_3 - 18,57; BeO - 13,90; Fe_2O_3 - 0,27; Li_2O - 0,01; Nb_2O_5 - 0,14; K_2O - 0,10; Cs_2O - 0,09 (аналитик А.Г. Тюленева). Анализ спектров ЭПР позволяет связывать изменение окраски при нагревании образца от желтовато-зеленой до голубой с изменением соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях.

Приобретенная желтовато-зеленым бериллом при прокаливании голубая окраска возвращается к исходной после γ -облучения (60° , доза $2,8 \cdot 10^7$ рентген).

Нами впервые изучена зависимость показателей преломления N_o и N_e берилла от температуры нагревания в диапазоне 20° - 700°C . Исследование показателей преломления и двупреломления производилось непосредственно при нагревании образца на модифицированном гониометре-спектрометре ГС-5. Для измерений изготавливались прямоугольные равнобедренные призмы высотой 7 мм. Угол между отполированными преломляющими гранями составлял 30° . Призматические грани были ориентированы параллельно оси "с". Измерения выполнялись при монохроматическом свете с длинами волн 4378 Å (голубой свет), 5461 Å (зеленый свет) и 5770 - 5790 Å (желтый свет). Замеры показателей преломления проводились в указанном температурном диапазоне через 10 - 50°C . Температура замерялась хромель-алюмелевой термопарой с помощью потенциометра ПИ-63. Относительная точность оценки показателя преломления данным методом не ниже $1 \cdot 10^{-4}$, абсолютная - не ниже $5 \cdot 10^{-4}$. Более детально методика измерений и расчетов описана в (3).

Проведенные исследования показали, что при нагревании образца берилла от 20°C до 700°C его показатели преломления увеличиваются (в среднем 0,0015 на 100°C). Экспериментально полученные точки на графике зависимости показателей преломления от температуры ложатся практически на прямую (отклонение не превышает 0,05%). Прямые, построенные по точкам зависимости N_o и N_e для несобывновенного и обыкновенного лучей параллельны между

собой (рис. I). Показатели преломления при 20°C для голубого света: $n_o = 1,5805$, $n_e = 1,5760$; для зеленого: $n_o = 1,5725$, $n_e = 1,5680$; для желтого: $n_o = 1,5708$, $n_e = 1,5664$.

Увеличение показателей преломления наблюдается как для обыкновенного, так и для необыкновенного лучей при измерениях в голубом, зеленом и желтом свете примерно на 0,010 при нагреве до 700°C.

Определение дупреломления при различных температурах показывает, что от 20°C до 700°C происходит постепенное его увеличение (при 20°C - 0,0045; при 320°C - 0,050; при 700°C - 0,0058). Повторные измерения, выполненные на уже прокаленном образце, показали ту же зависимость.

Следует отметить, что параметры элементарной ячейки берил-

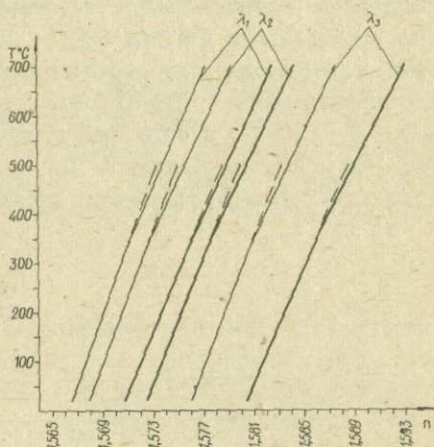


Рис. I. Кривые зависимости показателей преломления n_o и n_e берилла от температуры при длинах волн 4358 Å (λ_1), 5461 Å (λ_2), 5770-5790 Å (λ_3).

ла не претерпевают изменений в результате нагревания. Параметры элементарной ячейки подвергавшихся нагреву образцов рассчитывались по диффрактограммам по двум рефлексам (336) и (541), расположенным в области углов 45° и 49° (*Si* -антикатод). Данные рефлексy, несмотря на небольшую интенсивность, хорошо проявляются и измеряются. Точность вычисления этим способом по данным Г.М. Рылова составляет $\pm 0,002 \text{ \AA}$. Параметры ячейки для образцов, прокаленных при 300° , 400° , 500° , 700° , 800° , 900° , 1000° , 1100° , 1200°C , оказались равными: $a = 9,212 \text{ \AA}$, $c = 9,193 \text{ \AA}$.

Кривые зависимости M_θ и M'_θ от температуры, построенные для необыкновенного и обыкновенного лучей, при трех указанных длинах волн (и для исходного, и для прокаленного образцов) имеют перегиб между 300° и 340°C . Этот изгиб свидетельствует об определенных изменениях, происходящих в кристалле берилла при нагревании до $300^\circ - 340^\circ\text{C}$.

Данное превращение сопровождается эндотермическим эффектом, проявляющимся на кривых ПТА и ДТА при $320^\circ - 350^\circ\text{C}$. Термические эффекты изучались на установке для термического анализа (4).

Кривая ПТА (производная от ДТА) характеризуется экзотермическим (интервал $250 - 290^\circ\text{C}$) и эндотермическим (интервал $335 - 375^\circ\text{C}$) эффектами. На контрольной кривой ПТА при меньшей навеске образца экзотермический эффект отмечается практически в том же

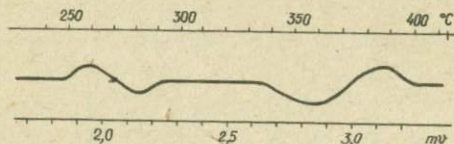


Рис. 2. Кривая ПТА (производная от ДТА) исследуемого берилла. Навеска 15 мг тонкоистертого берилла, контейнер - открытая кварцевая ампула диаметром 3 мм с толщиной стенок 0,2 мм и вогнутым дном, скорость нагрева 40 град/мин.

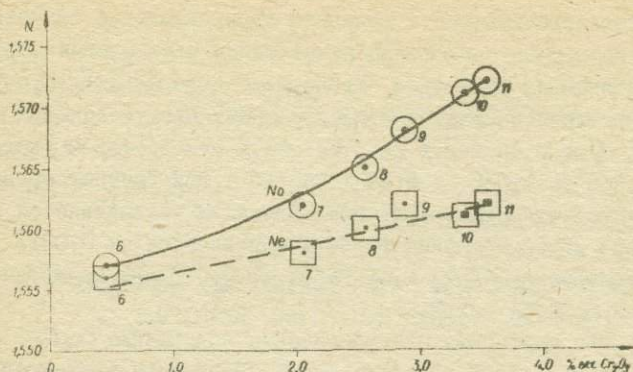


Рис. 3. Зависимость показателей преломления N_o и N_e искусственных изумрудов от содержания Cr_2O_3

интервале температур, в то время как эндотермический эффект начинается с $305^{\circ}C$. Аналогичные эффекты, но в меньшей степени проявляются и на дериватограмме. Максимум экзотермического эффекта приходится на $240^{\circ}C$, а максимум эндотермического эффекта около $360^{\circ}C$. Оба эффекта сопровождаются незначительной потерей веса (около 0,2 вес.%).

При изучении интенсивности зеленой окраски, синтезированных нами Cr -содержащих бериллов - изумрудов, нами установлено, что она определяется в основном количеством и распределением Cr^{3+} в кристаллах. Концентрация Cr_2O_3 в кристаллах определялась на рентгеновском микроанализаторе фирмы "Сатеса" на срезах перпендикулярно и параллельно L_6 . Густоокрашенные ядра спонтанно зародившихся кристаллов изумруда, полученных методом охлаждения насыщенного стехиометричного изумруду расплава окислов BeO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 во флюсе $Li_2MoO_4 \cdot 2MoO_3$, могут содержать до 5 вес.% Cr_2O_3 . К периферии кристаллов по мере постепенного уменьшения содержания Cr_2O_3 до 0,50 вес.% интенсивность окраски значительно ослабевает.

Показатели преломления и величины двупреломления синтезированных нами изумрудов аналогичны показателям преломления зарубежных синтетических изумрудов. Увеличение содержания Cr_2O_3 обуславливает повышение показателей преломления: При увеличении концентрации Cr_2O_3 от 0,46 вес.% до 3,54 вес.% показатель n_e увеличивается от 1,556 до 1,562, а n_o от 1,557 до 1,572 соответственно. Вследствие того, что показатель преломления n_o увеличивается более интенсивно двупреломление $n_o - n_e$ увеличивается от 0,001 для изумруда с содержанием Cr_2O_3 0,46 вес.% до 0,010 для изумруда с содержанием Cr_2O_3 3,54 вес.%.

Структурные изменения при увеличении содержания Cr_2O_3 от 0,46 вес.% до 3,54 вес.% не наблюдались. Параметры элементарной ячейки рассчитывались по линиям 2,667; 2,530; 2,303. Эти линии рекомендованы Г.М.Рыловым при определении параметров бериллов в случае замещения Al^{3+} в октаэдрическом окружении - "O" берилл. Параметры ячейки для всех образцов аналогичны: $a_0 = 9,251 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,203 \text{ \AA}$. Это объясняется близостью ионного радиуса Cr^{3+} (0,64 \AA) ионному радиусу Al^{3+} (0,57 \AA), который он изовалентно замещает в октаэдрических позициях.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Н.Ивантишин, В.Т.Ключкова, И.Л.Личак, И.Д.Царовский, Л.П.Чернышкова. Пьезокварцевые пегматиты Волны (Украинская ССР), Изд. АН УССР, Киев, 1957.
2. М.И.Самойлович, Л.И.Цинобер, Р.Л.Дунин-Барковский. Кристаллография, т. 16, вып. I (1971).
3. И.Ю.Веснин. Журнал структурной химии, т. IV, № 3 (1963).
4. Б.А.Алабужев. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968 - 1969 год)", Новосибирск, 1969.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

УДК 549.24:533.498

Г.Р.Колонин, Н.А.Калиткина

ВКЛЮЧЕНИЯ САМОРОДНОГО ВИСМУТА В ХАЛЬКОПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ КАК ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ТЕРМОМЕТР

Самородный висмут уже давно привлекает внимание минералогов как возможный термометр процессов рудообразования. Некоторое время назад было показано (1), что морфологические особенности выделений этого минерала свидетельствуют об обособлении его в одних случаях при температурах ниже, а в других - выше точки плавления, составляющей 271°C . Этот вывод был подкреплён соответствующими экспериментальными (2-4) и термодинамическими (5) данными, которые к тому же позволили наметить некоторые критерии способа кристаллизации самородного висмута (из водного раствора или путем затвердевания первоначально образовавшихся капель висмутового расплава). В настоящем сообщении показывается, что в отдельных случаях сама минералогическая среда, в которой находится рассматриваемый минерал, весьма определенным образом может характеризовать температурные условия его образования.

На многих месторождениях самородный висмут присутствует в виде тесных сростаний и совместных выделений с сульфидными минералами, в первую очередь с халькопиритом и пирротинном (6 - II). Вместе с тем, ещё Такэути и Намбу (12) показали экспериментальным путем, что при температурах выше точки плавления висмута на его границе с халькопиритом происходит образование висмутина. Их опыты в запаянных стеклянных трубках имели длительность 1-5 часов. Было отмечено несколько форм выделения сульфида висмута: реакционные каймы между халькопиритом и висмутом, идиоморфные кристаллы в висмуте, эмульсионные выделения (совместные с висмутом) в халькопирите.

Подобные исследования были проведены нами как в запаянных

кварцевых ампулах (длительность 3 суток при 320°C и 64 суток при 250°C), так и на металлографическом микроскопе фирмы "Union Optical" (Япония), оснащенном вакуумной нагревательной камерой ННЗ-3 для непосредственного наблюдения за образцом в процессе опыта. В последнем случае длительность нагревания составляла от I до 20 часов. Использовались образцы с нижних горизонтов Дарасунского месторождения (Восточное Забайкалье), в которых самородный висмут был заключен в халькопирит и пирротин.

Опытами в ампулах обнаружено частичное или полное замещение выделений висмута голубовато-серым анизотропным минералом, который образовывал также каемки на контактах висмута с пирротин и халькопиритом. Новообразованный минерал был предварительно диагностирован нами как висмутин и затем изучен на рентгеноспектральном микроанализаторе "Камека". Из-за малого размера выделений, усугублявшегося, по-видимому, их незначительной толщиной, не удалось получить результатов с суммой, близкой к 100%, но было установлено отсутствие в нем каких-либо других элементов, кроме висмута и серы. Особо важно подчеркнуть, что образование висмутина наблюдалось не только при взаимодействии расплавленного висмута с сульфидами, но и в случае длительной выдержки при температуре 250°C, когда какие-либо признаки его плавления отсутствовали.

Аналогичные результаты получены и в опытах с использованием нагревательной камеры, в которых можно было непосредственно наблюдать процесс возникновения ореолов висмутина вокруг выделений самородного висмута. В пирротине они достигали большей ширины (порядка 0,015 - 0,05 мм), а в халькопирите - 0,008 - 0,024 мм. Кроме того, как и у японских исследователей, имело место внедрение тонких прожилков висмута в окружающие сульфиды. Установлено также образование двойных ореолов в пирротине: "дырка" от выплавившегося висмута непосредственно окружена каймой этого минерала, заместившего пирротин, а за ней уже находится кайма висмутина.

Вполне понятно, что образование сульфида висмута может произойти только за счет серы окружающих самородный висмут пирротина и халькопирита. Каких-либо новых минералов Fe и Cu, относительно обедненных серой, в наших опытах не наблюдалось. Однако потеря серы халькопиритом и тем более пирротинном могла компенсиро-

роваться за счет изменения стехиометрического состава этих минералов. Кроме того, при образовании висмутита в качестве фазы, объединенной серой, за счет халькопирита мог возникнуть кубанит в виде супертонких, неразличимых при обычном увеличении решетчатых выделений, которые неоднократно отмечались нами при более высокой температуре в других опытах с халькопиритом и описаны в работе (13). Подобные образования были установлены Такэути и Намбу (12) наряду с другими бедными серой минералами, такими как борнит, халькозин (выше 600°C) и даже металлическая медь.

Таким образом, можно достаточно определенно утверждать, что включения самородного висмута в халькопирите и пирротине являются неустойчивыми не только при температурах, превышающих точку плавления висмута, но даже при 250°C. В природных условиях они будут целиком или по крайней мере частично замещаться висмутином. Подобный самородный висмут и часто ассоциирующие с ним теллуриды и селениды золота, серебра, висмута представляют продукт относительно низкотемпературных процессов, хотя и приурочены обычно к рудам нижних горизонтов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, Г.Р.Колонин. В сб. "Материалы по генетич. и эксперимент.минералогии" том. II, "Наука", Новосибирск, 1964.
2. А.А.Годовиков, Г.Р.Колонин. Там же. 3. А.А.Годовиков, Г.Р.Колонин. Геол.рудн.месторожд., 7, № 2 (1965).
4. Г.Р.Колонин. В сб. "Материалы по генетич.и эксперимент.минералогии", том IУ, "Наука", Новосибирск, 1966.
5. Г.Р.Колонин. Там же, том У, "Наука", Новосибирск, 1967.
6. В.И.Найбородин. Труды ВНИИ-1, геол., вып. 50 (1959).
7. Я.П.Баклаев, М.В.Баклаева. Труды горно-геол. ин-та Уф АН СССР, вып.42 (1959).
8. Д.О.Онтоев. Труды Минералог.музея АН СССР, вып.15 (1964).
9. И.Н.Кигай. Лифудзинское оловорудное месторождение и некоторые вопросы гидротермального минералообразования. "Наука", 1966.
10. М.С.Сахарова, Н.Н.Кривицкая. Геол. рудн. месторожд., 12, № 4 (1970).
11. Г.П.Василенко и др. В сб. "Вопросы геологии, геохимии и металлогении сев.-зап.сектора Тихоокеанск.пояса". Владивосток, 1970.
12. Такэути, Намбу. J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol., Econ. Geol., 38, № 4 (1954).
13. Цит. по РЖ "Геология", № 1, реф.596 (1956).
14. М.С.Сахарова и др. Геол.рудн.месторожд., 15, № 2 (1972).

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТУНГСТЕНИТА

Тунгстенит, в отличие от молибденита, встречается в природе исключительно редко (1,2), что может быть использовано для оценки экспериментальных условий, возникающих изредка в процессе рудообразования. Знание этих исключительных условий позволило бы ограничить возможный предел колебания некоторых физико-химических параметров в процессе образования месторождений вольфрама.

Какие-либо сведения о синтезе WS_2 из растворов до последнего времени отсутствовали. Обычным продуктом осаждения вольфрама из растворов вольфраматов при насыщении их сероводородом и подкислении является бурый аморфный осадок WS_3 . Дисульфид же вольфрама может быть легко получен прокаливанием трисульфида WS_3 в инертной атмосфере или вакууме (3,4).

Условия образования тунгстенита в гидротермальных средах ранее не изучались. Термодинамический анализ показывает (5), что образованию его должны способствовать: 1) высокая концентрация сульфидной серы и вольфрама; 2) низкое значение окислительно-восстановительного потенциала; 3) повышенная кислотность растворов. Приступая к экспериментам, авторы в первую очередь руководствовались этими обстоятельствами.

Опыты проводились в титановых автоклавах при температуре 300°C и коэффициентах заполнения 0,6 и 0,78, что соответствует давлению насыщенного пара (~ 88 атм) и ~ 500 атм. Использовались свежеприготовленные растворы вольфрамата натрия (реактив $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ марки "ос.ч.") концентрацией от 1 до 0,002 М, которые насыщались сероводородом из аппарата Киппа до концентрации 0,05–0,2 М рН этих растворов с уменьшением концентрации в них вольфрама понижался от 8,4 до 3,5. В автоклавы помимо раствора помещались кварцевые пробирки или запаянные ампулы с соляной кислотой концентрацией от 1 до 4 М. При повышении температуры в результате разрыва ампулы или смешивания кислоты из пробирки с основным раствором происходило его подкисление непосредственно в процессе эксперимента.

Поскольку титан должен взаимодействовать с соляной кисло-

той с образованием водорода (6,7), предполагалось, что условия в автоклавах будут не только кислыми, но и восстановительными. Кроме того, в отдельных опытах для создания ещё более восстановительной обстановки в автоклав помещался металлический кальций, первоначально изолированный от раствора фторопластовой пленкой. Для сравнения проведены также опыты в автоклавах, футерованных фторопластом, где окислительно-восстановительный потенциал не должен зависеть от материала контейнера.

В децимолярных растворах вольфрамата натрия, содержащих 0,1M сульфидной серы, тунгстенит был получен в тех случаях, когда концентрация H_2S составляла 0,07 - 0,09 и 2,25 M (здесь и ниже имеется в виду концентрация H_2S после пересчета введенного количества кислоты на весь объем раствора, находящегося в автоклаве). По мере увеличения количества введенной H_2S pH растворов после опыта изменялся от 7,25 до 1,55. При концентрации соляной кислоты от 0 до 0,067 M никакого осадка не выпадает; при этом pH после опыта колеблется от 6,9 до 7,75^{*}). При сильном подкислении сульфидно-вольфрамового раствора (например, при концентрации в нем H_2S 2,25 M и pH после опыта 1,55) в осадке кроме тунгстенита обнаруживается ещё и зеленовато-желтая масса землистого и тонкоигольчатого строения, являющаяся, согласно рентгеновским данным, трехокисью вольфрама.

Образование WS_2 наблюдалось и из 0,1-молярного раствора Na_2WO_4 , содержащего 0,2 M H_2S и 0,08 M HCl (pH после опыта 5). Замена в этом случае титанового автоклава на футерованный фторопластом приводит к исчезновению тунгстенита: хотя pH после опыта также был около пяти, осадок состоял из волокнистой массы голубого цвета, что свидетельствует о присутствии в составе этой фазы пентавалентного вольфрама.

В опытах с растворами, содержащими 0,01 M Na_2WO_4 и 0,1 M H_2S , тунгстенит был получен при концентрации HCl 0,15 и 0,072 M. Исходное значение pH раствора составляло ~4,6, а конечное - 1,05 и 1,5 соответственно. В последнем случае в осадке присутствовала

* Относительно умеренная кислотность, возникавшая несмотря на введение больших количеств HCl , объясняется расходом значительной части кислоты на подавление гидролиза Na_2WO_4 . Таким образом, конечная величина pH определялась не только концентрацией HCl , но и исходной концентрацией Na_2WO_4 .

ещё и трехокись вольфрама. При концентрации WCl 0,036 М (рН после опыта 2,0) продукт опыта был представлен зеленовато-серой массой землистого и игольчатого строения. Состав её (судя по совпадению дебаеграммы со стандартным образцом 6-0210 из (8)) соответствует соединению H_2WO_3 , где часть вольфрама находится в пятивалентном состоянии (9).

В опытах с 0,002-молярными растворами Na_2WO_4 , содержащими 0,05 - 0,1 М H_2S , тунгстенит образовывался при незначительном подкислении раствора (концентрация WCl 0,001 М), хотя рН после опыта составляло 2,75. Увеличение концентрации соляной кислоты приводит к выпадению голубовато-зеленоватого осадка (что, по-видимому, свидетельствует о наличии в веществе пятивалентного вольфрама), а начиная с концентрации ~0,03 М образовывалась трехокись вольфрама.

Эксперименты с участием металлического кальция проводились при концентрации Na_2WO_4 1; 0,1 и 0,002 М. Необходимо отметить, что введение металлического кальция сопровождается повышением щелочности растворов после опытов до значений 6 + 9, реже 10 (очевидно, за счет образования $Ca(OH)_2$). Тунгстенит получен в растворах всех трех концентраций, при этом в ряде случаев в осадке обнаруживается ещё и шеелит. Интересно отметить, что в автоклаве с фторопластовой футеровкой образуется только шеелит.

Во многих растворах после опытов определялась концентрация вольфрама. Для окисления мешающей определению сульфидной серы до сульфат-иона раствор предварительно обрабатывался азотной кислотой, насыщенной бромом. После выпаривания до влажных солей и растворения WO_3 в 10% аммиаке определение вольфрама велось по обычной методике фотометрированием комплекса с роданидом калия (10). Установлено, что в основном концентрация вольфрама в растворах после опытов, завершившихся образованием тунгстенита, колеблется в интервале 10^{-3} - 10^{-4} М и только в одном случае она составляла $\sim 10^{-2}$ М.

Тунгстенит был также получен нами при воздействии на закись железа 0,1 и 0,05 молярных растворов Na_2WO_4 , насыщенных сероводородом до концентрации ~0,1 М. Эти опыты проводились при 300°C и 500 атм в автоклавах, футерованных фторопластом, а роль восстановителя, по-видимому, играли FeO и элементарное железо, содержавшееся в использовавшемся реактиве марки "ч". Исходные

растворы были подкислены соляной кислотой в нормальных условиях до $pH \approx 4, 5$ и 6 , а после опыта они несколько подщелачивались и приближались к нейтральным ($pH = 5,8 + 7,35$). Кроме тунгстенита, в продуктах опытов всегда присутствовал феррит.

Упоминание об образовании WS_2 совместно с вольфрамитом имеется в работе (II), где он был получен при кристаллизации вольфрамита и сфалерита в растворах NH_4Cl в гидротермальных условиях.

Синтезированный нами тунгстенит представляет собой порошковатое вещество от стально-серого до синевато-черного цвета, иногда спекшееся в кусочки. При раздавливании кусочков обнаруживается ковкость и мягкость металла, он легко растирается на пальцах, аналогично молибдениту оставляя металлический налет. Дебаеграмма полученного тунгстенита в сравнении с данными для природного образца из штата Юта, США, приводится в табл. I.

Таблица I

Межплоскостные расстояния тунгстенита

Синтезированный нами (CoK_{α})		Природный по данным (I2)		Синтезированный нами (CoK_{α})		Природный по данным (I2)	
γ	$d(A^{\circ})$	γ	$d(A^{\circ})$	γ	$d(A^{\circ})$	γ	$d(A^{\circ})$
10	6,16	10	6,2	2	1,400	2	1,40
3	3,08	-	-	3	1,351	3	1,35
9	2,66	9	2,68	-	-	2	1,30
5ш	2,30	6	2,28	2	1,246	3	1,25
	2,20						
4	2,07	5	2,05	2	1,104	5	1,10
3ш	1,860	5	1,88	-	-	5	1,025
	1,786						
5	1,569	6	1,58	2	0,999	5	1,000
4	1,518	6	1,52	-	-	3	0,96

Таким образом, в результате наших экспериментов установлено, что тунгстенит кристаллизуется из сильно восстановительных сульфидных растворов с концентрацией вольфрама $\geq 2 \cdot 10^{-3} M$. Вместе

с тем, судя по анализам растворов после опытов, можно предполагать, что нижний предел величины составляет $\sim 10^{-4}$ М. Редкость тунгстенита в природе можно расценивать, по-видимому, как свидетельство необычности сочетания в рудообразующих растворах резко восстановительных условий с высоким содержанием серы и с концентрацией вольфрама большей, чем 10^{-4} М. Поскольку концентрация сульфидной серы в опытах была близка к максимальной величине, возможной в природных растворах, значение 10^{-4} М должно быть минимальной концентрацией в растворах, из которых будет происходить отложение WS_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. О.И.Римская-Корсакова, М.Д.Троянов. Зап Всес.Мин. об-ва, 85, вып.3 (1956). 2. Минералы. Справочник, т.1, Изд.АН СССР, М., 1960. 3. O.Glemser. Z.anorg.Chem., 257, 241 (1948). 4. J.C.wilderwank, F.Jellinek. Z.anorg.Chem., 328, № 5-6 (1964). 5. Г.Р. Колонин, Г.П.Широносова. В сб. "Материалы по генетич. и эксперим. минералогии", т.УП, "Наука", Новосибирск, 1972. 6. Г.Р.Колонин. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1968-1969)", Новосибирск, 1969. 7. Г.Р.Колонин. В сб. "Материалы по генетич. и эксперим. минералогии", т. VI, "Наука", Новосибирск, 1971. 8. X-ray data powder file, Amer. Soc. Test. Mater., spec. techn. publ., 1957. 9. O.Glemser, C.Naumann, Z.anorg.allg. Chem., 265, Н. 4-6 (1951). 10. З.Марченко. Фотометрическое определение элементов. "Мир" М., 1971. 11. Л.В.Чернышев, Т.И.Пастушкова, А.Г. Шнейдер. В сб. "Сибирский ин-т геохимии. Ежегодник 1971", Новосибирск, 1972. 12. В.И.Михеев. Рентгеновский определитель минералов, М., 1957.

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ ПИРРОТИНА И ЕГО ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ
С ПИРИТОМ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Пирит и пирротин являются наиболее обычными и широко распространенными сульфидными минералами, которые к тому же начинают широко использоваться и при экспериментальных исследованиях для поддержания определенной летучести серы (1,2). Вместе с тем сведений об их фазовых взаимоотношениях при температурах ниже 300 – 350°C крайне недостаточно. Ещё более фрагментарны данные, полученные для пирита и пирротина в гидротермальных условиях (3,4). Нами была сделана попытка использовать пирротин как индикатор летучести серы и кислорода при исследовании устойчивости молибденита и повеллита (5). В процессе работы было обнаружено, что состав исходного пирротина существенно меняется после опыта и определенно зависит от pH раствора. Более того, заметно зависели от pH раствора и магнитные свойства пирротина, хотя он, как и исходный, судя по дифрактограмме, был представлен только гексагональной модификацией.

Это заставило нас провести несколько серий экспериментов в отсутствие минералов молибдена, результаты которых и изложены в настоящем сообщении.

Методика проведения экспериментов была аналогична описанной в работе (5). Все опыты проведены при $t = 300^\circ\text{C}$ и $P = 500$ атм в титановых автоклавах с футеровкой из фторопласта-4. Длительность опытов составляла не менее 10 суток. Пирротин, служивший объектом изучения, был специально синтезирован гидротермальным способом при $t = 400^\circ\text{C}$ по методике Ю.Н.Удодова (4). Рентгенографическое изучение показало, что он отвечал гексагональной модификации и имел состав, колебавшийся от опыта к опыту в пределах интервала 47,50 – 48,25 ат % Fe. Испытания постоянным магнитом не обнаружили у этих пирротинов ферромагнитных свойств. Размеры использовавшихся в дальнейшем кристаллов обычно составляли 1 – 4 мм.

Первая серия экспериментов, результаты которой показаны на рис. 1, имела целью выяснение времени достижения равновесия. Для

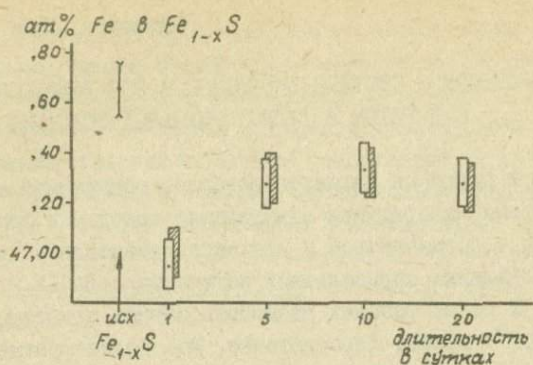


Рис. 1. Влияние длительности опытов на состав пирротина. Здесь и далее вертикальный размер прямоугольников - точность определения состава пирротина. Заштрихованное - эксперименты со смесью пирита и пирротина.

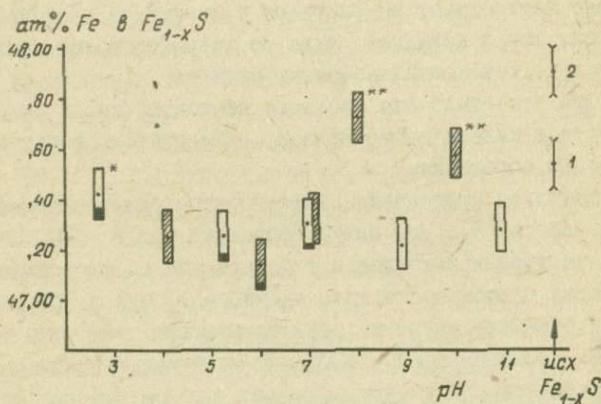


Рис. 2. Изменение железистости исходного пирротина (состава "1") в зависимости от pH сероводородного раствора (заштрихованные прямоугольники - то же для пирротина "2" в присутствии минералов молибдена). Здесь и далее черное - пирит, немагнитные пирротины помечены двумя звездочками; слабо магнитные - одной, а остальные пирротины сильно магнитны.

этого пирротин выдерживался в насыщенных растворах H_2S с исходным рН, равным 6,2, в течение 1, 5, 10 и 20 суток. Параллельно шла серия опытов, где в автоклав помимо пирротина в отдельной фторопластовой пробирке загружался также пирит. Установлено, что в течение первых суток исходный пирротин резко уменьшает свою железистость, а через 5 суток после начала опыта заметно повышает её до некоторого промежуточного значения. Следует также отметить, что на пятые сутки в пирротине появляется заметное количество пирита^{*}. Исходный пирит в параллельной серии опытов не претерпевал каких-либо видимых изменений.

На рис. 2 представлены результаты опытов в насыщенном растворе H_2S различной кислотности, которые показали заметное и практически одинаковое изменение состава пирротина, независимо от рН раствора. Для сравнения на нем же нанесены составы пирротинов, полученные в присутствии минералов молибдена (5), когда железистость пирротина слабо менялась в щелочных растворах и значительно уменьшалась в нейтральных - слабокислых. Таким образом, приходится констатировать, что присутствие устойчивого при высоких значениях рН повеллита, создавая специфическую физико-химическую обстановку в автоклаве, существенно влияет на железистость пирротина.

Оценка магнитности пирротина в этих сериях экспериментов показывает, что по мере уменьшения содержания в пирротине железа его ферромагнитность возрастает (пирротин состава $47,4 \pm 0,1$ ат. % Fe слабо магнитен, а менее железистые пирротины сильно магнитны). С другой стороны, как в данном случае, так и в присутствии минералов молибдена в щелочной области растворов фиксируется только пирротин.

Были проведены также опыты, в которых пирротин выдерживался в дистиллированной воде, оттитрованной HCl и $NaOH$ до значений рН от 2,7 до 11,1 (рН растворов после опыта во всех случаях приняло значение $5,6 \pm 0,2$). Установлено (рис. 3), что железистость пирротина значительно уменьшается по всему диапазону рН растворов, хотя в щелочной области это изменение выражено слабее.

* Специально было установлено, что на дифрактограмме линии пирита появляются в случае, когда его количество в смеси с пирротинном достигает 10%.

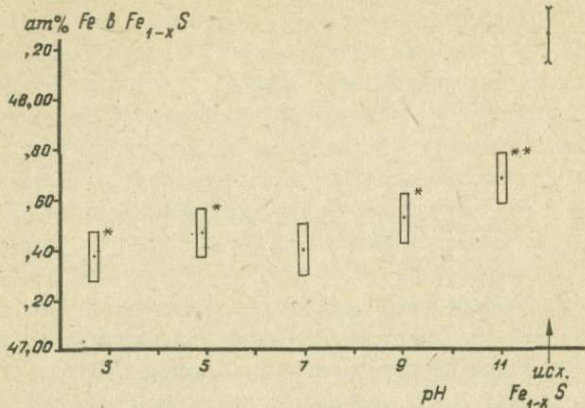


Рис. 3. Железистость пирротина в воде, оттитрованный HCl и $NaOH$ до различных значений pH.

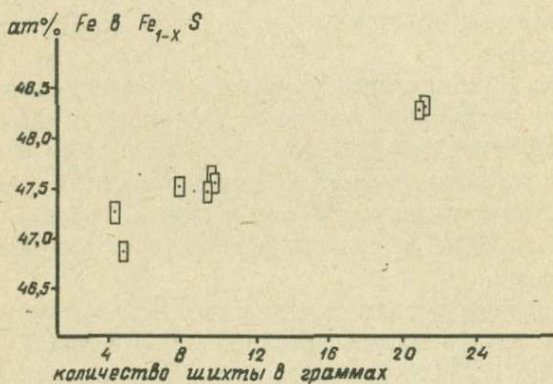


Рис. 4. Зависимость железистости пирротина от количества шихты ($V_{p-p} \sim 120$ мл) в опытах по гидротермальному синтезу пирротина из элементарных Fe и S (10% р-р NH_4Cl , $400^\circ C$, длительность 5-7 суток).

Здесь также обнаруживается корреляция степени уменьшения железистости пирротина с его магнитными свойствами: от немагнитного при $pH = 11$ он становится слабомагнитным или сильно магнитным при остальных значениях pH . В растворе после опыта обнаружены сульфидная сера ($10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2} M$) и железо ($10^{-4} - 10^{-3} M$). Вероятно, при $300^{\circ}C$ концентрация железа в растворе была ещё выше, поскольку на стенках фторопластового вкладыша наблюдались налеты красноватого цвета, которые, по-видимому, представляют собой окись железа, выделяющуюся при закалке автоклава (из-за ничтожного количества диагностировать данную фазу рентгеновским методом не удалось).

Следует заметить, что все вышеописанные эксперименты проходили в небольших автоклавах (количество исходного раствора или дистиллированной воды составляло ~ 5 мл). В то же время имеются основания ожидать, что фазовый состав продуктов опытов в значительной степени предопределяется соотношением "шихта : раствор" (4,6). Наши экспериментальные данные по гидротермальному синтезу исходного пирротина также показали (рис. 4) прямую зависимость железистости образующегося пирротина от этого соотношения (отношение $Fe:S$ в шихте было практически постоянным).

В связи с этим были поставлены опыты по воздействию на пирротин сероводородных растворов, когда при прежней величине навески (не более 200 мг) количество раствора за счет использования больших автоклавов было увеличено до 29 мл. Результаты этих экспериментов показаны на рис. 5, из которого следует, что во всем диапазоне pH растворов пирротин уменьшает свою железистость, хотя в кислой и щелочной обстановке она несколько выше, чем в слабокислой и нейтральной. Кроме того, хорошо видно, что увеличение количества раствора способствует более значительному образованию пирита. Если в предыдущих опытах FeS_2 фиксировался только при $pH \leq 7$, то в данном случае он образуется во всем диапазоне pH , хотя максимальное количество (заметьно больше 10%) приходится на опыты с кислыми растворами, а при высоких значениях pH оно уменьшается.

Параллельно с данной серией опытов были проведены также эксперименты с введением в автоклав в отдельной фторопластовой пробирке порошкообразного графита, приготовленного из стержней для спектрального анализа. Их целью являлось выяснение возможно-

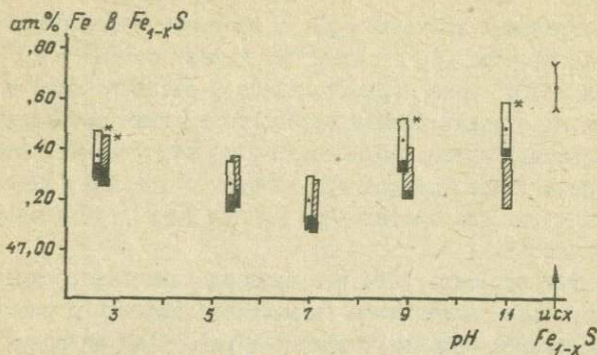


Рис. 5. Железистость пирротина в зависимости от pH сероводородного раствора (для автоклавов значительного объема). Заштрихованные прямоугольники - то же в присутствии графита.

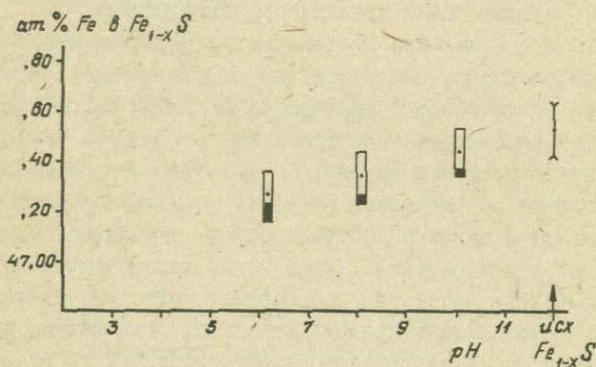


Рис. 6. Железистость пирротина в смеси с пиритом в зависимости от pH сероводородного раствора.

го влияния на результаты опытов такого важного и к тому же широко распространенного в природе восстановителя, как графит. Результаты представлены на том же рис. 5. В целом они аналогичны результатам опытов без графита, в частности близость состава пирротина, полученных в кислых - нейтральных растворах, характер его изменения с рН и образование пирита. Влияние же графита проявилось только в совершенном отсутствии повышении железистости пирротина в щелочных растворах и в том, что при рН = II пирит не был обнаружен.

Наконец, было проведено три опыта в небольших автоклавах с насыщенными растворами H_2S (рН 6,2; 8,1 и 10,1), в которых шихтой являлась смесь пирротина и пирита, взятых в отношении 10 : 1. Установлено резкое возрастание количества пирита при рН = 6,2, тогда как в остальных двух случаях оно оставалось неизменным (рис. 6). Интересно, что железистость пирротина понижается тем меньше, чем выше рН исходного раствора, как это наблюдалось в щелочной области растворов в опытах с большими автоклавами при отсутствии графита (см. рис. 5).

З а к л ю ч е н и е

1. Все проведенные эксперименты показывают неперенное уменьшение железистости исходного пирротина в результате его взаимодействия с раствором. Вместе с тем, пирротина с железистостью ниже 47,1 ат.% нами получено не было. Кроме того, ни на одной дифрактограмме не зафиксировано расщепления пика (102), указывающего на присутствие заметных количеств моноклинного пирротина (его железистость составляет 46,8 ат.% Fe).

2. Как правило, обнаруживается определенная зависимость состава преобразованного пирротина от рН исходных растворов. Это выражается в относительном повышении его железистости при рН=3 и при рН > 7 на 0,2 - 0,3 ат.% по сравнению с опытами в слабокислых - нейтральных растворах, что существенно превышает ошибки рентгеновского метода. Подобное явление для минерала переменного состава в общем случае не выглядит удивительным. Однако мы пока не в состоянии предложить объяснение закономерному повышению железистости пирротина в присутствии пирита при повышении щелочности раствора (рис. 5 и 6).

3. Пирит оказывается особенно устойчивым в кислых и нейтральных растворах, тогда как в щелочных условиях он или не фиксируется вообще или количество его заметно сокращается.

4. Образованию пирита в значительной степени способствует и относительное увеличение количества раствора (рис. 5). Это логично объяснить инконгруэнтным характером растворения исходного пирротина, которое в больших автоклавах не ограничивается только уменьшением его железистости, но и приводит к появлению резко обедненной железом фазы - FeS_2

Л И Т Е Р А Т У Р А

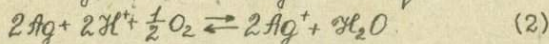
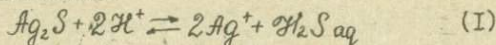
1. П. Тулмин Ш, П. Б. Бартон. В сб. "Термодинамика постмагматических процессов", "Мир", 1968. 2. И. Я. Некрасов. ДАН СССР, 206, № 1 (1972). 3. С. В. Козеренко. В сб. "Геохимия гидротермального рудообразования", "Наука", 1971. 4. Ю. Н. Удодов. ДАН СССР, 175, № 3 (1967). 5. Г. Р. Колонин, Ю. В. Лаптев. В сб. "IX Всесоюзное совещание по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии" (Тезисы докладов), Иркутск, 1973. 6. А. А. Годовиков, Ж. Н. Федорова, Н. А. Ильяшева. Геол. рудн. месторожд., № 3 (1967).

РАСЧЕТЫ СОСТАВА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА,
РАВНОВЕСНОГО С ДВУМЯ ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ

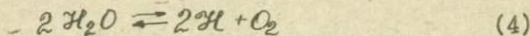
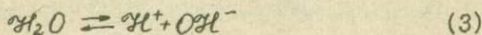
Работа посвящена расчетному определению концентраций растворенных компонентов, кислотности и окислительного потенциала для случая равновесия гидротермального раствора с двумя твердыми фазами, представленными металлом, встречающимся в самородном состоянии, и его сульфидом. Этот случай принципиально отличается от расчета растворимости чистого сульфида, подробно рассмотренного Г.Хелгесоном на примере галенита (1), тем, что реакция перехода элементарного металла в раствор является окислительно-восстановительной. В основу расчетов положены приемы и методы, описанные в книге Дж.Н.Батлера (2).

Все необходимые термодинамические данные были заимствованы из справочника (3). Достоверность выполненных расчетов, естественно, определяется качеством исходных данных, которые пока нельзя считать совершенно надежными, поскольку они отличаются, и часто весьма существенно, от величин, приводимых в других источниках (например, (6)). В связи с этим к полученным цифрам следует относиться как к приблизительным.

Сначала рассмотрим взаимодействие смеси элементарного серебра и сульфида серебра с водой при 300°C. Для упрощения примем, что вся сера в растворе находится в форме H_2S_{aq} , а серебро - в виде Ag^+ . Тогда равновесие Ag_2S и серебра с раствором будет описываться уравнениями:



Необходимые для реакций (1 - 2) ион водорода и молекулярный кислород образуются при диссоциации воды:



Для сохранения электронейтральности раствора необходимо, чтобы:

$$[Ox] = [H^+] + [Ag^+] \quad (*) \quad (5)$$

Наконец, протонное условие записывается в виде:

$$[Ox] + 4[O_2] = [H^+] + 2[H_2S] + 2[H_2] \quad (6)$$

или $[Ox] + 4B \cdot P_{O_2} = [H^+] + 2[H_2S] + 2 \cdot B \cdot P_{H_2}$

где B — константа Генри. Из выражений для констант равновесия реакций (1 — 4) следует, что:

$$[H_2S] = \frac{K_1 [H^+]^2}{[Ag^+]^2} \dots \quad (7) \quad P_{O_2} = \frac{[Ag^+]^4}{[H^+]^4 K_2^2} \dots \quad (8)$$

$$[Ox] = \frac{K_n}{[H^+]} \dots \quad (9) \quad P_{H_2} = \frac{K_4^{1/2}}{P_{O_2}^{1/2}} \dots \quad (10)$$

Таким образом, для нахождения шести неизвестных: $[Ag^+]$; $[H_2S]$; $[H^+]$; P_{O_2} ; $[Ox]$; P_{H_2} имеем шесть уравнений (5 — 10). Решив систему уравнений и подставив значения констант при $300^\circ C$, приходим к выражению

$$10^{15,50} [H^+]^{15} + 10^{10,72} [H^+]^{12} + 10^{7,53} [H^+]^{11} + 10^{-10,02} [H^+]^{10} + 10^{3,32} [H^+]^9 - 10^{-21,02} [H^+]^8 - 10^{15,70} [H^+]^7 + 10^{-32,5} [H^+]^6 - 10^{43,82} [H^+]^4 + 10^{-55,62} [H^+]^2 - 10^{67,8} = 0 \quad (II)$$

Это степенное уравнение решается приближенно, если отбросить слагаемые, которые вносят малый вклад в алгебраическую сумму. Ошибка, возникающая при таком упрощении, составляет $\pm 0,002$ в показателе степени: $[H^+] = 10^{5,705 \pm 0,002}$

Допущения, сделанные нами, оказались правомочными, так как при pH = 5,705 действительно практически вся сульфидная сера находится в форме H_2S_{aq} , а гидросульфидными комплексами серебра, устойчивыми, согласно (4), в щелочных условиях, можно пренебречь.

Теперь легко находим остальные, интересующие нас, неизвестные:

$$[Ag^+] = 10^{-7,41}; \quad [H_2S] = 10^{-6,89}; \quad P_{O_2} = 10^{-2,57}$$

Для проверки правильности расчетов найдем произведение растворимости Ag_2S по нашим данным. Активность сульфид-иона

* Квадратными скобками обозначены молярные концентрации, принятые равными активностям. Такое допущение правомерно, так как растворы можно считать бесконечно разбавленными.

при 300°C равна:

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S] \cdot 10^{-19,92}}{[H^+]^2} = 10^{-15,4}$$

Тогда:

$$\Pi p_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 [S^{2-}] = 10^{-30,22}$$

По литературным данным (3): $\Pi p_{Ag_2S} = 10^{-30,20}$

Г. Хелгесон (6) приводит другую величину: $\Pi p_{Ag_2S} = 10^{-26,36}$

Расхождение объясняется различием исходных данных.

Полученные цифры показывают, что pH раствора, равновесного с выбранной парой минералов, практически не отличается от pH чистой воды (5,7 при 300°C), а значение окислительного потенциала заметно ниже, чем в чистой воде ($P_{O_2}^{H_2O} = 10^{-12,13}$). Далее, концентрация серебра оказывается на полпорядка ниже концентрации серы. Это означает, что элементарное серебро не только не растворяется, а наоборот, образуется за счет разложения Ag_2S , который в этих условиях растворяется инконгруэнтно.

Аналогичные расчеты, проведенные для системы $Cu-Cu_2S-H_2O$ дают:

$$[H^+] = 10^{-5,706 \pm 0,002}; \quad [Cu^+] = 10^{-7,4}$$

$$[H_2S] = 10^{-9,51}; \quad P_{O_2} = 10^{-29,17}$$

Оказывается, что концентрации водородных ионов и металла в растворе, равновесном с $Cu-Cu_2S$, близки к таковым для системы с серебром, но концентрации серы и кислорода на несколько порядков ниже. В этом случае, в отличие от предыдущего, элементарная медь будет растворяться, поставляя в раствор основное количество металла, а характер растворения Cu_2S будет конгруэнтным.

Для сравнения представляет интерес рассмотреть растворение пары серебро-сульфид серебра в растворе, допускающем образование комплексов серебра, например, в хлоридном. В одномолярном растворе хлористого натрия при 300°C основная масса серебра (~80%) будет находиться в виде комплекса $AgCl_4^{3-}$ (5). При введении в систему $NaCl$ из написанных выше шести уравнений (I-6) изменится только условие электронейтральности:

$[OH^-] + [Cl^-] + 3[AgCl_4^{3-}] = [H^+] + [Ag^+] + [Na^+]$,
которое в сочетании с балансом хлора:

$$[Cl^-] + 4[AgCl_4^{3-}] = [Na^+]$$

дает: $[Ox] = [H^+] + [Ag^+] + [AgCl_4^{3-}]$

Из выражения для константы диссоциации $AgCl_4^{3-}$

$$K_{дис} = \frac{[Ag^+][Cl^-]^4}{[AgCl_4^{3-}]}$$

следует, что:

Тогда $[AgCl_4^{3-}] = [Ag^+] \cdot 1 \cdot 10^{+6,9}$

$$[Ox] = [H^+] + [Ag^+](1 + 10^{+6,9})$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-11,4} [H^+]^2}{[H^+] \cdot 10^{+6,9}}$$

(I2)

Решая, как и раньше, систему из шести уравнений (6-10, I2) с шестью неизвестными, получаем:

$$[H^+] = 10^{-7,97}; \quad [Ag^+] = 10^{-10,33}; \quad [H_2S] = 10^{-5,58}$$

$$P_{O_2} = 10^{-28,32}; \quad [AgCl_4^{3-}] = 10^{-3,43} *$$

Присутствие в растворе иона хлора резко повышает растворимость пары серебро-сульфид серебра, причем pH ощутимо смещается в щелочную сторону, поскольку при растворении Ag и Ag_2S тратятся ионы водорода, а окислительный потенциал понижается за счет окисления металлического серебра до Ag^+ . В хлоридном растворе элементарное серебро оказывается заметно растворимым, а Ag_2S меняет характер своего растворения на конгруэнтный. Следовательно, хлоридные растворы способны переносить значительные количества серебра и отлагать его в виде сульфида.

Растворение Ag_2S в чистой воде является инконгруэнтным. В проточных условиях, если скорость течения меньше скоростей реакций, воздействие воды на сульфид серебра при 300°C должно приводить к его полному переводу в металлическое серебро и выносу серы. Однако, достаточно добавить к воде небольшое количество сероводорода ($\sim 10^{-7}$ моля/л), чтобы Ag_2S растворялся без разложения.

Из рассмотренных примеров видно, что характер растворения минерала зависит от состава раствора, а из приведенных выше уравнений (7,8) следует, что он также должен зависеть от окислительного потенциала и кислотности. Пределы этих параметров

* Для одномолярного раствора $NaCl$ приравнивание активностей концентрациям не корректно, но в нашем случае возникающей при этом ошибкой можно пренебречь, так как она находится в пределах точности расчета.

для случая конгруэнтного растворения являются одновременно границами области устойчивости минерала в гидротермальных условиях.

Знание условий конгруэнтного и инконгруэнтного растворения минералов исключительно важно для понимания процессов рудоотложения, метасоматической переработки руд (замещение одних минералов другими, выщелачивание тех или иных компонентов), а также для работ по синтезу минералов и выращиванию кристаллов гидротермальным способом.

В заключение следует отметить, что использованный в работе метод может быть применен и к расчету более сложных систем, при равновесии раствора с тремя или более твердыми фазами.

Автор глубоко признателен кандидату геолого-минералогических наук Г.П.Широносовой за подробное обсуждение работы и ценные замечания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г.К.Хелгесон. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., "Мир", 1967. 2. Дж.Н.Батлер. Ионные равновесия (математическое описание). Л., "Химия", 1973. 3. Г.Б.Наумов, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковский. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971. 4. Р.П.Рафальский. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973. 5. Г.Р.Колонин. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1969-1970)", Новосибирск, 1971. 6. Н.С. Helgeson. Amer. J. Sci., 267, p. 729-804 (1969).

ВЛИЯНИЕ K , Li , NH_4 , Ca и Mg НА ПОВЕДЕНИЕ БЕРИЛЛА В КАРБОНАТНЫХ И ФТОРИДНО-КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

А.А.Беус и Ю.П.Диков (1) детально изучили взаимодействие берилла с натриевыми фторидно-карбонатными растворами. Они показали, что парагенетические ассоциации образующихся фаз определяются, главным образом, отношением фтора к натрию (F/Na) в исходных растворах.

Поведение берилла в калиевых и литиевых растворах почти не изучено. Установлено (1,2), что в растворах K_2CO_3 , $K_2CO_3 + KF$, KF , KOH берилл замещается алюмосиликатами не содержащими бериллий: адуляром, кальсилитом, а бериллий выносится в раствор. В присутствии LiF по данным (1) берилл разлагается с образованием фенакита, хольмквистита и алюмофторидного комплекса Li_3AlF_6 .

С целью выяснения характера влияния K , Li , Ca , Mg и NH_4 на взаимодействие карбонатных и алюмо-фторидно-карбонатных растворов с бериллом нами были выполнены серии экспериментов по схеме: берилл + $(AlF_3) + K_2CO_3$ с последующей заменой K_2CO_3 на Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$. При этом во всех опытах количество берилла и AlF_3 бралось постоянным, а отношение фтор/катион менялось за счет количества карбонатов. (Исключение составляет лишь серия с $(NH_4)_2CO_3$, где изменялось количество AlF_3).

Опыты проводились в стальных автоклавах объемом 170 см³ по обычной методике прямого температурного перепада. В качестве исходной шихты применялся оветло-зеленый берилл с месторождения Изумрудные копи и стандартные реактивы марки "ч" и "хч". Затравками служили пластины того же берилла, вырезанные под углом 20-40° к оси X_6 . Температура нижней части автоклава поддерживалась равной 600°C ± 10°C, перепад на внешней стенке автоклава составлял 50°-70°C. Коэффициент заполнения во всех опытах был равен 50%. Длительность опыта составляла 7 - 10 суток. Фазы определялись рентгенографически методом Дебая-Шерера. Полученные дебаеграммы были идентичны приведенным в справочной литературе (3,4). Количество вновь образованных фаз оценивалось визуально под микроскопом и в иммерсионных средах. Сумма всех новообразовавшихся

фаз в опыте принималась за 100%.

Результаты взаимодействия берилла с карбонатными растворами и растворами с AlF_3 сведены в табл. I.

Таблица I

Поведение берилла в карбонатных растворах

Состав исходной шихты	Растворение берилла	Состав вновь образовавшихся фаз и их относительное количество в %.
35г берилл+7,0г K_2CO_3	сильное	адуляр 95%, бромеллит 5%
35г берилл+3,7г Li_2CO_3	сильное	сподумен 80%, фенакит 10%, эвкрипит 10%
35г берилл+5,0г $MgCO_3$	слабое	серпентин+тальк 80%, хризоберилл 20%
35г берилл+10г $CaCO_3$	не раств.	—————
35г берилл+8,0г $(NH_4)_2CO_3$	не раств.	—————
35г берилл+11г AlF_3	очень сильное	топаз 80%, кварц 10%, бертрандит 10%

В присутствии карбонатов K и Li берилл интенсивно замещается алюмосиликатами не содержащими бериллий: адуляром и сподуменом. При этом бериллий выносится в раствор и находится там, по-видимому, в виде двойных солей типа $Me_2[Be(CO_3)_2]$. Некоторое количество бериллия в литиевых растворах связывается с растворенным кремнеземом в фенакит. Однако, по мере связывания K в алюмосиликаты, щелочность раствора снижается, что обуславливает выделение части Be в виде бромеллита. Это подтверждается данными о перекристаллизации BeO в щелочных растворах (5) и данными о взаимодействии берилла с растворами $Na_2B_4O_7$ (6).

При взаимодействии берилла с карбонатами NH_4^+ , Ca и Mg картина резко меняется. В опытах, содержащих $CaCO_3$ и $(NH_4)_2CO_3$, берилл практически не растворяется и не разлагается, а в присутствии $MgCO_3$ интенсивно замещается серпентином и тальком. Бериллий при этом связывается в хризоберилле. Учитывая уменьшение щелочных свойств в ряду $K > Li > Ca > Mg$ можно было ожидать появление аюртата в кальциевых растворах по аналогии с K, Na, Li, однако кальцит в данных условиях является достаточно устойчивым соединени-

ем и подвергается лишь перекристаллизации.

В присутствии AlF_3 берилл очень интенсивно замещается топазом с образованием кварца и берtrandита.

На рис. 1-5 графически изображены результаты экспериментов в алюмо-фторидно-карбонатных растворах. В этих опытах поведение берилла и характер образующихся фаз определяется отношением $F/катион$ в исходном растворе и зависит от щелочных свойств катиона. При низких значениях этого отношения в калиевых растворах происходит интенсивное замещение берилла калиевым полевым шпатом, в литиевых - сподуменом и эвкрипитом, то есть в общих чертах направление процесса совпадает с описанным выше вариантом без фтора. Однако присутствие фтора препятствует интенсивному образованию адуляра и эвкрипитита из-за появления прочных комплексных соединений типа $KAlF_4$ и Li_3AlF_6 (7). При этом образуется некоторое количество хризоберилла. Уменьшение концентрации щелочей приводит к постепенному исчезновению алюмосиликатов K и Li , хризоберилла и способствует образованию топаза, фенакита, берtrandита.

Поведение берилла в алюмо-фторидно-карбонатных растворах Ca , Mg и Mn^{2+} имеет свои особенности.

В кальций-содержащих растворах образуется труднорастворимый в этих условиях флюорит, который в зависимости от отношения F/Ca выводит из реакции либо фтор, либо кальций. В первом случае это приводит к образованию хризоберилла и затуханию процесса разложения берилла (как в опыте без фтора), а во втором - к интенсивному образованию топаза и берtrandита.

В растворах с карбонатом магния происходит активная серпентинизация и оталькование берилла во всем исследованном интервале отношений F/Mg , но общая для всех изученных растворов закономерность смены бериллиевых минералов сохраняется.

Аммоний, как известно, не склонен к образованию собственных силикатов и в его алюмо-фторидно-карбонатных растворах с бериллом большое распространение получают комплексы типа $(NH_4)_3AlF_6$ и $(NH_4)_2SiF_6$, фиксирующиеся в качестве самостоятельных фаз. При этом образование топаза начиналось в условиях с очень низким отношением F/NH_4^+ , а хризоберилл найден не был. Постепенное исчезновение анионов AlF_6^{3-} и появление SiF_6^{2-} с увеличением активности фтора (несмотря на увеличение AlF_3 в шихте) свидетельствует о

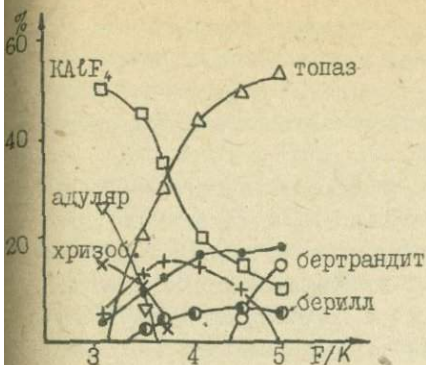


Рис. 1.

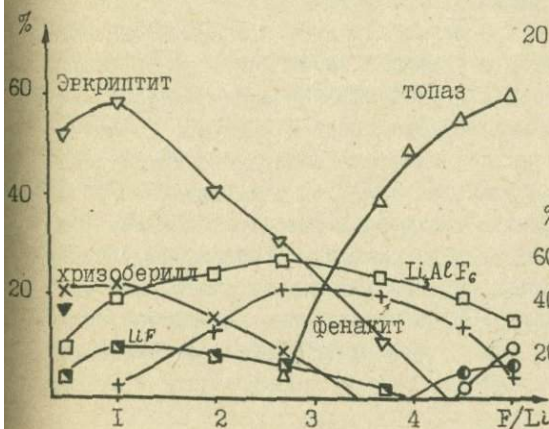


Рис. 2.



Рис. 3.



Рис. 4.



Рис. 5.

Рис. 1-5. Количественные отношения образующихся фаз в алюмо-фторидно-карбонатных растворах K, Li, Ca, Mg, NH₄⁺.
(все вновь образованные фазы приняты за 100%)

Состав исходной шихты в сериях I-5

- I. 35г Берилл + II, 2г AlF₃ + n K₂CO₃, 2. 35г Берилл + II, 2г AlF₃ +
3. 35г Берилл + II, 2г AlF₃ + n CaCO₃ + n Li₂CO₃,
4. 35г Берилл + II, 2г AlF₃ + n MgCO₃, 5. 35г Берилл + n AlF₃ + 9г (NH₄)₂CO₃

□ - KAlF₄, CaF₂, Li₃AlF₆ ■ - LiF, (NH₄)₂SiF₆ ▽ - адуляр, эвкрипит
+ - фенакит ▼ - сподумен ● - берилл
× - хризоберилл △ - топаз ○ - берtrandит
• - мусковит

возрастании активности кремния по отношению к алюминию. Это согласуется с результатами, полученными для калиевых и литиевых растворов, где также происходит уменьшение количества фторкомплексных соединений алюминия с увеличением отношения фтор/катион, а активность кремния возрастает.

Переотложение берилла в изученных алюмо-фторидно-карбонатных растворах происходит на границе смены полевошпатового (эвкриптитового) парагенезиса с хризобериллом на топазовый парагенезис с фенакитом и бертрандитом. Благоприятные условия для перекристаллизации берилла, как и вообще характер смены парагенетических ассоциаций, в значительной мере обусловлены поведением бериллия, алюминия и кремния в зависимости от отношения фтор/катион и щелочных свойств катиона в растворе.

При отношении $F/K(X_i) < 3$ алюмофторидные комплексы оказываются наиболее устойчивыми и в условиях низкой активности фтора происходит процесс образования щелочных алумосиликатов. Согласно данным Б.Н. Литвина с увеличением щелочности растворов резко возрастает активность алюминия, а кремний находится преимущественно в виде простейшего радикала $(SiO_4)^{4-}$. С этим связано появление хризоберилла и фенакита. Уменьшение концентрации калия (лития) и увеличение активности фтора приводит к понижению устойчивости алюмофторидных комплексов (I), происходит полимеризация кремнекислородных тетраэдров (8) и значительно повышается активность кремния. В соответствии с этим при $F/K(X_i) > 4$ происходит образование мусковита, берилла и, наконец, бертрандита в ассоциации с топазом.

Для перекристаллизации берилла оказываются наиболее благоприятными калиевые, литиевые и аммоний-содержащие алюмо-фторидно-карбонатные растворы с отношением $F/K(X_i) \sim 3-5$ и $F/Al_4^{+} < 2$. В этих растворах образуются подвижные фторкомплексные соединения, которые способствуют повышению растворимости и переносу компонентов берилла в зону роста. Такие отношения фтор/катион характеризуются тем, что в растворах происходит достаточная полимеризация кремнекислородных тетраэдров и образуется структурный мотив берилла — кольца Si_6O_{18} . В то же время за счет уменьшения прочности алюмо-фторидных комплексов активность алюминия в растворе повышается и совместно с бериллием он связывает кольца Si_6O_{18} в структуре берилла.

Повышение активности щелочей приводит к деполимеризации кремне-кислородных тетраэдров, образованию щелочных алюмосиликатов и хризоберилла, а повышение активности фтора — к резкому падению активности алюминия, образованию топаза и берtrandита.

Присутствие Са и Mg не препятствует образованию берилла при определенном отношении F/Ca(Mg), но перекристаллизация его в этих растворах очень ограничена. Это связано с отсутствием подвижных фторкомплексных соединений типа KAlF_4 , Li_3AlF_6 и др., которые играли важную роль в аналогичных щелочных и аммоний-содержащих растворах.

В кальций-содержащих растворах образуется труднорастворимое соединение CaF_2 . В условиях избытка Са это приводит к интенсивному образованию хризоберилла и фенакита, а в условиях избытка фтора — топаза.

Магний, наоборот, не образует с фтором достаточно устойчивого соединения в изученных условиях и с этим связано активное образование талька не зависимо от отношения F/Mg. Тем не менее смена ассоциации бериллиевых минералов и слабая перекристаллизация берилла в шихте при отношении F/Ca(Mg) ~ 4 подтверждает полученные выводы о поведении кремния, алюминия и бериллия в зависимости от отношения фтор/катион и щелочной активности катиона.

Полученные нами данные по взаимодействию берилла с калиевыми и литиевыми растворами согласуются с результатами (I) для аналогичных натриевых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Беус, Ю.П.Диков. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования, М., 1967.
2. Ф.В.Сыромитников, А.П.Макарова, Н.Н.Куприянова. Зап.Всес.минерал.об-ва. 2, 222, (1971).
3. X-ray powder data file, Amer.Soc.Test.Mater., 1969.
4. В.И.Михеев. Рентгенометрический определитель минералов, Гостехиздат, 1957.
5. V.G.Hill, R.G.Harker; J.Electrochem.Soc., II5, № 3 (1968).
6. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев. В сб. "Экспериментальные исследования по минералогии (1970-1971)", Новосибирск, 1972.
7. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, А.Я.Родионов. В настоящем сборнике, стр.
8. Р.К.Айлер. Коллоидная химия силикатов, Гостехиздат, 1959.

ВЛИЯНИЕ ФТОР-КАЛИЕВОГО ОТНОШЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БЕРИЛЛА
С КАРБОНАТНО-ФТОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Из анализа природных парагенезисов (I, 8, 9, II) и экспериментальных результатов (2) следует, что условия растворения и перетложения берилла во фторсодержащих растворах в значительной мере связаны с активностью щелочей и фтора. В частности, в (2) были проведены успешные эксперименты по синтезу берилла на фронте взаимодействия натриевых бериллий-фтор-содержащих растворов с микроклином, а также осуществлена перекристаллизация берилла в натриевых фторидно-карбонатных растворах. Кроме того, было установлено (2, 3), что при взаимодействии берилла с растворами K_2CO_3 , HNO_3 , $K_2CO_3 + KF$ берилл неустойчив и разлагается с образованием адуляра и кальсилита.

Проведенные нами эксперименты (4, 5) по изучению взаимодействия берилла с калиевыми аломо-фторидно-карбонатными растворами при различных отношениях фтор/калий позволили найти благоприятные условия для перекристаллизации берилла и выделить ряд минеральных парагенезисов. Для подтверждения стабильности полученных парагенезисов была теоретически рассчитана парагенетическая диаграмма по методу Коржинского-Скрейнмакенса (6, 7).

При построении диаграммы были приняты следующие условия:

- постоянные внешние факторы: температура, давление, потенциал H_2O ;
- виртуальные компоненты: вполне подвижные - K_2O , F_2 ; инертные - BeO , Al_2O_3 , SiO_2 ;
- система состоит из шести минералов: адуляра (Мк), топаза (Т), берилла (Бе), бертрандита (Брт) и хризоберилла (Хр).

Диаграмма (рис. I) включает три невариантных точки: без адуляра [Мк], берилла [Бе] и хризоберилла [Хр], которым соответствуют пятиминеральные парагенезисы: Бе-Хр-Брт-Т-Му; Мк-Хр-Брт-Т-Му и Мк-Брт-Т-Бе-Му. Из невариантных точек исходят пять инвариантных линий, отвечающих равновесию четырех минералов. Эти линии разделяют дивариантные поля трех минеральных парагенезис-

сов, где согласно Скрейнемакерсу (7) одна дивариантная комбинация принадлежит исключительно данному сектору, а две других комбинации распространяются на соседние поля. Расчет реакций моновариантных равновесий приведен в табл. I.

Как следует из полученной диаграммы, берилл устойчив при малых значениях потенциалов калия и средних - фтора. Эта область ограничена дивариантными линиями (Му) - Хр - (Т). При значительном повышении активности фтора берилл должен разлагаться с образованием бертрандита и топаза, а при повышении активности калия - с образованием микроклина, бертрандита и мусковита в ассоциации с топазом.

Таблица I

Реакции линий моновариантных равновесий

Неинвариантные точки	Моновариантные линии и реакции на этих линиях	$tg \alpha$
[Мк]	(Брт) $9Хрб + 16Му + 30F_2 = 3Бе + 30Т + 8K_2O$	4/15
	(Т) $30Бе + 30Хрб + 20K_2O = 30Брт + 40Му$	∞
	(Бе) $12Хрб + 12Му + 30F_2 = 3Брт + 30Т + 6K_2O$	3/15
	(Хрб) $12Бе + 30Т + 14K_2O = 28Му + 9Брт + 30F_2$	7/15
	(Му) $6Бе + 14Хрб + 20F_2 = 20Т + 8Брт$	0
[Бе]	(Брт) $5Му + 6F_2 = 3Мк + 6Т + K_2O$	1/6
	(Т) $30Мк + 24Хрб = 6Брт + 26Му + 2K_2O$	∞
	(Мк) $3Брт + 30Т + 6K_2O = 12Хрб + 12Му + 30F_2$	3/15
	(Хрб) $5Му + 6F_2 = 3Мк + 6Т + K_2O$	1/6
	(Му) $5Брт + 26Т + 6K_2O = 20Хрб + 12Мк + 26F_2$	3/13
[Хрб]	(Брт) $5Му + 6F_2 = 3Мк + 6Т + K_2O$	1/6
	(Т) $24Бе + 18K_2O = 6Му + 30Мк + 18Брт$	∞
	(Мк) $28Му + 9Брт + 30F_2 = 12Бе + 30Т + 14K_2O$	7/15
	(Бе) $5Му + 6F_2 = 3Мк + 6Т + K_2O$	1/6
	(Му) $20Бе + 14K_2O + 6F_2 = 6Т + 15Брт + 28Мк$	7/3

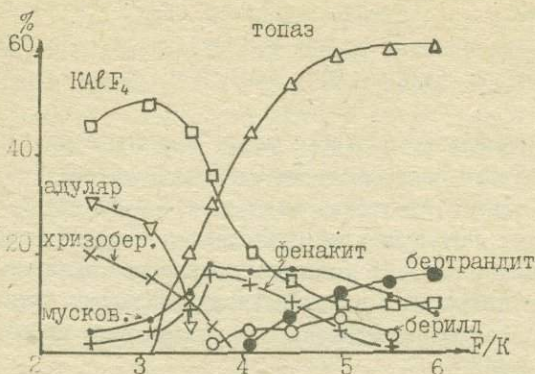


Рис. 2. Количественные отношения образовавшихся фаз в растворе: 35 г. Берилл + 11,2 г. $AlF_3 + K_2CO_3$. (Сумма всех вновь образовавшихся фаз принята за 100%).
 Δ - топаз, ∇ - адуляр, \times - хризоберилл, $+$ - фенакит,
 \circ - берилл, \square - $KAlF_3$, \bullet - бертрандит, \cdot - мусковит.

Экспериментально полученные данные находятся в хорошем соответствии с расчетными. На рис. 2 графически представлены результаты экспериментов по взаимодействию берилла с калиевыми фторидно-карбонатными растворами в интервале отношений F/K от 2,5 до 6, (опыты, дополняющие данные (4,5), были проведены по той же методике и при аналогичных параметрах).

Как видно из рис. 2, берилл перекристаллизуется при начально заданных отношениях F/K, равных 3,5 - 5,5. Однако, присутствие значительного количества топаза, а также фенакита и мусковита, свидетельствует о частичном инконгруэнтном разложении берилла. Постановка опыта малой длительности (22 часа) и исследование пространственного взаимоотношения вновь образовавшихся фаз показало, что перекристаллизация берилла начинается после того, как заканчивается образование топаза. Под слоем неросшего слоя берилла часто видны участки, экранированные белой пленкой ранее образовавшегося топаза. Присутствие же фенакита и

чешуек мусковита в нарощенном слое берилла и последовательное нарастание этих фаз на корочках топаза, свидетельствует об их одновременном образовании с бериллом в указанном интервале отношений F/K. При повышении активности фтора ($F/K > 5,5$) берилл разлагается с образованием топаза и бертрацита, а с увеличением количества калия ($F/K < 3,5$) — замещается микроклином и хризобериллом.

Отсутствие калиевого полевого шпата в ассоциации топаз-бертрацит и топаза в ассоциации хризоберилл-полевой шпат при отношении фтор/калий соответственно больше 4 и меньше 3,2 в реально полученных парагенезисах объясняется высокой устойчивостью фторкомплекса $KAlF_6$ в условиях повышенной активности калия и фтора. Это приводит к значительному понижению активности одного из этих подвижных компонентов в зависимости от начально заданных отношений F/K.

По экспериментальным данным можно выделить следующий основной ряд парагенезисов:

1. Полевшпатово-хризоберилловый парагенезис при $F/K < 3$.
2. Мусковит-фенакит-берилловый парагенезис при $F/K = 3,5 - 5,5$.
3. Топаз-бертрацитовый парагенезис при $F/K > 5,5$.

На диаграмме им соответствуют широкие поля устойчивости, ограниченные дивариантными линиями равновесия: 1) (Му) — [Be] — (Т) — при высокой активности калия и средней активности фтора; 2) (Т) — [Mk] — [Хр] — (Т) — при средней активности калия и фтора; 3) (Му) — [Mk] — (Be) — (Му) — при высокой активности фтора.

Из приведенных выше начальных условий построения диаграммы видно, что фенакит исключен из состава парагенезисов ввиду своего широкого распространения во всех полученных реальных ассоциациях. Однако, как следует из рис. 2 и данных (2), тенденция увеличения количества фенакита в щелочных растворах и уменьшения в кислых играет важную роль, и это нужно учитывать при интерпретации диаграммы. В частности, при высокой и средней активности калия будет правильнее рассматривать не ассоциацию микроклин-бертрацит, а ассоциацию макроклин-фенакит.

Для сопоставления полученных ассоциаций с природными парагенезисами наиболее интересными являются миароловые пегматиты с бериллом (8) и месторождения берилла в полевшпатово-кварце-

вых жилах (I), где широко представлены берилл, калиевый полевой шпат, топаз и мусковит. Образование берилла в указанных месторождениях, по-видимому, происходит в условиях снижения активности фтора при взаимодействии кислых растворов с вмещающими породами. При малых концентрациях калия в них фтор преимущественно идет на образование топаза и прочих алюмо-фторидных комплексов типа $KAlF_4$, стабилизирующих активность калия и фтора в растворе.

Как было отмечено выше, образование алюмо-фторидных комплексов в значительной мере объясняет факты разобщенности калиевого полевого шпата и топаза (I) в реальных парагенезисах, хотя судя по диаграмме, эта ассоциация возможна в широком диапазоне условий, характеризующихся высокой активностью калия и фтора. Этим же можно частично объяснить отмеченную в ряде работ (I,9) пространственную разобщенность берилла и топаза, учитывая также, что теоретически возможный интервал существования этого парагенезиса на диаграмме достаточно ограничен. Действительно, принимая во внимание устойчивость алюмофторидных комплексов в изученном интервале, значительное повышение активности фтора возможно лишь при полной закомплексованности калия. В этих условиях, характерных для образования топаза, берилл становится неустойчивым и не образуется в ассоциации с топазом. Подтверждением этого служат описанные случаи травления кристаллов берилла (8), замещение его топазом, фенакитом, берtrandитом (10,11,12), а также резкое преобладание фтора над калием в вытяжках жидких включений из топазов Волыньских пегматитов (II).

Появление в природных ассоциациях полевого шпата и хризоберилла связано в основном с контактово-метасоматическими месторождениями (I,13) с широким распространением слюды и флюорита. Согласно парагенетической диаграмме и полученным экспериментальным данным, образование калиевого полевого шпата в ассоциации с хризобериллом происходит при высокой активности калия по сравнению со фтором. В этих условиях резко возрастает активность комплексов $(AlO_4)^{5-}$ и $(BeO)^{6-}$, а кремний находится преимущественно в виде простейшего мало активного радикала $(SiO_4)^{4-}$, что вызывает появление некоторого количества фенакита в ассоциации с хризобериллом и микроклином. Экспериментальные работы Г.И.Соболевой и др. (14), по выяснению роли кальция и магния в процессах формирования хризоберилловой минерализации также показав-

ли, что образование хризоберилла при взаимодействии натриевых и калиевых бериллий-фтор-содержащих растворов с карбонатами кальция и магния происходит в условиях низкой активности фтора, связанного в прочных соединениях CaF_2 , KMgF_3 . При увеличении активности фтора ассоциация хризоберилл-микроклин становится неустойчивой и сменяется ассоциацией мусковита и берилла. Подтверждением этого являются описанные случаи замещения хризоберилла мусковитом и бериллом в пегматитах Средней Азии (15).

Из приведенных примеров видно, что экспериментально полученная закономерность смены парагенезисов в зависимости от отношения фтор/калий соответствует природным ассоциациям минералов, образовавшихся в условиях приближающихся к изученным. Полученные данные также согласуются с результатами экспериментов А.А.Беуса и Ю.П.Дикова (2), изучивших взаимодействие альбита с Be-F-содержащими растворами различной кислотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Беус. Геохимия берилла и генетические типы бериллиевых месторождений. М., 1960.
2. А.А.Беус, Ю.П.Диков. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. М., 1967.
3. Ф.В.Сыромятников, А.П.Макарова, Н.Н.Куприянова. Зап.Всес.минералог.об-ва. вып.2, 222 (1971).
4. А.С.Лебедев. В сб. "Пробл. геол. и методы геохим. и геофиз. исслед.", Новосибирск, 1972.
5. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев. В настоящем сборнике, стр. 6. Д.С. Коржинский. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., 1957.
6. Ф.Скрейнемакерс. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., 1948.
7. Л.П.Чернышкова. Тр. ВНИИП, I, I (1957).
8. Н.Г.Ганеев. Геохимия, № 5 (1961).
9. В.А.Корнетова. В сб. "Минералы СССР", Тр. Минер. музея, вып. 7, "Наука" М., 1955.
10. К.М.Каложная, В.А.Каложный. Сб. Львов. геол.об-ва, № 17, 137 (1963).
11. К.А.Власов, Е.Н.Кутукова. Изумрудные копи. М., 1960.
12. В.Н.Аполлонов, Зап.Всес.минералог. об-ва, 96, вып.3 (1967).
13. Г.И.Соболева, И.А.Тугаринов, Д.Н.Хитаров. Геохимия, № 11 (1972).
14. Л.Н.Россовский, А.Н.Шостацкий. В сб. "Минералы СССР", Тр. Минер. музея, вып. 15, 157, "Наука", М., 1964.

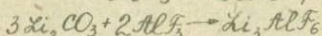
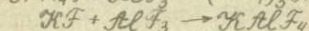
ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ В
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В настоящее время ведущая роль комплексных соединений в процессах образования берилла не вызывает сомнения (I - 4,6), но о конкретных формах переноса Be и Al трудно говорить, не изучая комплексных соединений в условиях повышенных температур и давлений. О гидротермальной устойчивости фторбериллатов известно из работ Б.П.Соболева (5).

Экспериментальные исследования по взаимодействию берилла с различными фторидными растворами (6,7) показали, что перекристаллизации берилла в этих условиях в значительной мере благоприятствует образование фторидных комплексов типа: $Na_5Al_3F_{14}$, $KAlF_4$, Li_3AlF_6 и $(NH_4)_3AlF_6$, которые в виде твердых фаз были обнаружены в продуктах опытов. Отсутствие процессов интенсивного разложения берилла с образованием щелочных алюмосиликатов и топаза в условиях высокой концентрации щелочных катионов и фтора в исходных растворах позволили предполагать, что устойчивость этих комплексов в гидротермальных условиях достаточно высока (6,7). В то же время хорошая подвижность алюмофторидных комплексов способствует переносу алюминия в зону роста при температурном перепаде в автоклаве.

Для доказательства устойчивости указанных комплексов в гидротермальных условиях были изучены включения маточных растворов в кристаллах $Na_5Al_3F_{14}$, $KAlF_4$, Li_3AlF_6 , $(NH_4)_3AlF_6$ и получены температуры их гомогенизации. Эти данные сведены в табл. I.

Включения изучались в отдельных кристаллах, отобранных из опытов (7). Кроме этого, был специально осуществлен гидротермальный синтез фаз из пересыщенных растворов по схемам:

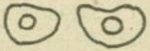
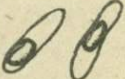




Синтез проводился в автоклавах из стали X18H10T объемом 150 мл. После нагревания до 550°C проводилось медленное охлаждение.

денде опытов до 350°C с последующей закалкой. При этом на обтраваторах и стенках автоклавов образовывались кристаллы размером 0,5 - 2 мм. Хиолит кристаллизуется в виде бесцветных удлинённых тетрагональных кристаллов. Аллюмофториды калия и лития образуют базальные пластинки с совершенной спайностью, часто сросшиеся в друзы, а аллюмофторид аммония представлен изотропными дипирамидальными кристаллами, иногда окрашенными в зелёный цвет. Дебаграммы, снятые с образцов, идентичны приведенным в справочнике (8) для соответствующих соединений.

Таблица I

Температура гомогенизации, морфология и состав включений в кристаллах аллюмофторидных соединений

соединение	состав включений		температура гомогенизации, °C	морфология включений
	газ, %	жидкость, %		
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	10-20	90-80	500-510	
KAlF_4	30-40	70-60	340-360	
Li_3AlF_6	20-30	80-70	400-410	
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	70-80	30-20	> 300	

Для определения температур гомогенизации было отобрано по одному-два кристалла каждой фазы. Количество изученных включений было не менее шести для каждого образца. Изученные включения при нормальных условиях оказались двухфазными. Гомогенизация включений осуществлялась в жидкую фазу. В $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ включения концентрируются в узкой зоне в центральных частях кристал-

лов. В кристаллах $(NH_4)_3AlF_6$ включения располагаются редкими группами. Гомогенизацию включений в этом соединении наблюдать не удалось из-за помутнения образцов при $300^\circ C$, поэтому несомненно лишь то, что захват их происходил выше этой температуры. В кристаллах $KAlF_4$ и Li_3AlF_6 высокотемпературные включения ориентированы вдоль спайности. Кроме этого, имеются включения, расположенные в секущих кристаллы трещинах. Эти включения гомогенизируются в жидкую фазу соответственно при $300-280^\circ C$ и $320-300^\circ C$ и носят явно вторичный характер. Отсутствие связи с залеченными трещинами, хорошо выдержанные соотношения фаз и узкий интервал температур гомогенизации ($10 - 20^\circ C$), позволяет определить полученные включения как первичные.

Таким образом, несмотря на ограниченное количество исследованных образцов, удалось однозначно показать, что захват включений и рост кристаллов $Na_5Al_3F_{14}$, $KAlF_4$, Li_3AlF_6 , $(NH_4)_3AlF_6$ происходил из пересыщенных растворов этих солей при достаточно высоких температурах $350 - 510^\circ C$ (без поправки на давление).

Эти данные подтверждают предположения (6,7), что комплексные соединения $Na_5Al_3F_{14}$, $KAlF_4$, $(NH_4)_3AlF_6$, равновесные с соответствующими твердыми фазами, могут являться возможными формами переноса алюминия в изученных гидротермальных растворах.

Авторы выражают благодарность Г.Р.Колонину за ценные указания и Л.Ш.Базарову за помощь и содействие в выполнении указанной работы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Беус, Б.П.Соболев. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов, М., 1962. 2. И.Г.Ганеев. Геохимия, № 10 (1962).
3. Б.П.Соболев, А.В.Новосёлова. Геохимия, № 1 (1959).
4. Б.П.Соболев. Роль комплексных фтористых соединений в переносе и концентрации бериллия, М., 1962.
5. Б.П.Соболев. Геология рудных месторождений, № 3 (1964).
6. А.А.Беус, Ю.П.Диков. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования, М., 1967.
7. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев. В настоящем сборнике.
8. x-ray powder data file, Amer.Soc.Test.Mater, 1969.

В.С.Павлюченко, В.А.Кляхин, А.С.Лебедев

СИНТЕЗ НОВЫХ СВИНЦОВО-ВАНАДАТОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Методом температурного перепада в стальных автоклавах объемом 170 мл при $T = 600^{\circ}\text{C}$, коэффициенте заполнения 0,5 и $T = 30^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ в гидротермальных карбонатно-фторидных растворах при перекристаллизации стекла $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ получены три фазы. По данным спектрального анализа они содержат в заметных количествах только свинец и ванадий. В двух фазах отмечено повышенное содержание железа.

В литературе имеются данные о синтетических соединениях системы $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ и природных минералах этой группы: $3\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (1), $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (2), $8\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $4\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ и Pb_8V (3).

Для идентификации полученных фаз были сняты их дебаграммы в камере РКД-57. Эти порошковые диаграммы аналогов в опубликованной литературе не имеют. Расчеты дебаграмм представлены в табл. 2. Неидентифицированные фазы исследовались с помощью рентгено-спектрального анализа. Получены следующие результаты:

Таблица 1

Результаты рентгеноспектрального анализа

Компоненты	Фаза А	Фаза Б	Фаза В
PbO	48,86	29,1	30,0
V_2O_5	54,36	72,05	59,1
FeO	0,00	1,06	9,5
Σ	103,2%	102,2%	98,6%

Фаза А — красновато-бурые кристаллы кубического облика с грубой штриховкой на гранях. Имеет весьма совершенную спайность. Прозрачна в тонких пластинчатых осколках. Среди них удалось найти монокристаллическую пластинку, которая снималась на РКП-А и гониометре Вейсенберга. По лауэграммам она относится к моноклин-

Таблица 2

Дебаеграммы фаз А, Б, В. (Излучение СоК_α, Fe-фильтр)

Фаза А		Фаза Б		Фаза В	
d/n	γ	d/n	γ	d/n	γ
5,95	I	3,54	5	4,7I	8
5,26	3				
4,64	5	3,18	10		
4,16	2	2,44	5	3,36	7
3,83	I	2,25	3		
3,62	2	2,19	3	2,90	5
3,36	I	1,876	2	2,8I	6
3,20	2				
3,02	10	1,855	2	2,66	10
2,80	2	1,687	4	2,46	2
2,67	7	1,656	4	2,34	4
2,46	6	1,568	4ш	2,19	7
2,37	3	1,45I	I	1,876	I
2,15	5	1,426	2	1,794	I
2,09	I			1,737	I
2,02	5	1,388	3	1,670	5
1,970	I			1,647	3
1,877	5ш			1,617	4
1,829	3			1,546	3
1,750	3			1,525	I
1,72I	3			1,439	5
1,652	3			1,402	I
1,569	7			1,375	I
				1,347	2
				1,32I	2
				1,282	3
				1,223	2
				1,172	2

ной сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a = 8,48 \text{ \AA}$, $b = 5,09 \text{ \AA}$, $c = 12,08 \text{ \AA}$, $\beta = 98^{\circ}40'$. Плотность фазы А определялась из микронавесок по методике (4). Она равна $5,63 \text{ г/см}^3$. Характерные линии на дебаеграмме: 3,02(10), 2,67(7), 2,46(6), 2,15(5). При термографическом анализе на кривой ПТА отмечен пик плавления при $T = 579^{\circ}\text{C}$. Результаты рентгеноспектрального анализа (табл. I) пересчитываются на формулу $2\text{PbO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$.

Фаза Б - черные непрозрачные кристаллы дощатого до игольчатого облика с прямоугольным сечением кристаллов. Грани гладкие, блестящие, без штриховки. Характерные линии на дебаеграмме: 3,54(5), 3,18(10), 2,44(5), 1,687(4), 1,656(4), 1,568(4ш). Результаты анализа (табл. I) пересчитываются на формулу $3(\text{Pb}_{2,6}\text{Fe}_{0,3})\text{O} \cdot 8\text{V}_2\text{O}_5$.

Фаза В - черные непрозрачные кристаллы, представляющие комбинацию тупой гексагональной дипирамиды и призмы. Грани призмы развиты слабо. По лауэграммам её элементарная ячейка гексагональная. Параметры определялись в камере РКП-А: $a = 13,45 \text{ \AA}$, $c = 5,768 \text{ \AA}$. Характерные линии дебаеграммы: 4,71(8), 3,36(7), 2,66(10). По данным анализа (табл. I) формула: $2\text{PbO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bachmann. Neues Jahrb. Mineral. (Monatsh.), N9/10, 209 (1953).
2. Bariand et al. Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 86, № 2, 117 (1963).
3. R. V. Hodenberg. Ber. Dtsch. Keramiker, 49, № 8, 243 - 248 (1972).
4. В.А. Кляхин, В.Г. Якушев. В сб. "Материалы по генетической и экспериментальной минералогии", том V, "Наука", Новосибирск, 280 - 283, 1967.

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ

УДК 539.893

А.П.Ряпосов, Э.Н.Ран, В.А.Киркинский

УСТАНОВКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ ВЫШЕ 20 КБАР В ОБЪЕМАХ ДО 150 СМ³

Создание аппаратов гидростатического давления (выше 20 кбар) с большим рабочим объемом обусловлено необходимостью синтеза и выращивания кристаллов фаз высокого давления и соединений с высокой летучестью паров. Кроме того, увеличение рабочего объема открывает возможности для повышения температуры и уменьшения её градиентов в рабочей камере, для проведения ряда прецизионных физических измерений, гидропрессования крупных деталей и т.д.

Для решения этой задачи наиболее целесообразно использование конструкций типа "поршень-цилиндр". При этом максимальное использование прочностных свойств материалов достигается в аппаратах с переменной поддержкой сосуда высокого давления (I).

Разработанный Бриджменом (I) аппарат с переменной механической поддержкой сосуда высокого давления, в котором осевое усилие, прилагаемое к поршню, используется для вдвигания внутреннего сосуда в оправку, из-за геометрических ограничений практического применения не нашел: для создания необходимой величины поддерживающего усилия конусный сосуд и оправка должны иметь телесный угол $1,5 - 2^\circ$, что приводит к самозаклиниванию системы, большому трению, необходимости обеспечить большой ход плунжера прессы и увеличению габаритов аппарата. Впоследствии Бриджмен (2) отказался от этой схемы и применил пресс

со встречно движущимися плунжерами. По этой схеме Бутузовым и др. (3) был сконструирован используемый нами мультипликатор высокого давления с рабочим объемом около 60 см^3 (4). Увеличение размеров рабочей камеры в установке такого типа связано со значительным увеличением габаритов и стоимости установки, и не решает проблему недостаточной прочности поршня, если давление требуется поднять выше 20–25 кбар.

Известны попытки создания аппаратов с поддержанным поршнем. Так, Шаховским, Бокшей и Бойдом (см., например (5)) поддержка осуществлялась с помощью мягких материалов: свинца, индия или хлористого серебра; при этом, однако, трение в системе может сильно возрасти и привести к заклиниванию поршня. В аппарате, описанном в (6), с рабочим объемом 30 см^3 , поршень и сосуд высокого давления поддержаны жидкостью, что дает преимущество не только в равномерности и регулировке усилия поддержки, но и в отношении более благоприятных условий работы уплотнений.

Нами была поставлена задача сконструировать установку с объемом рабочей камеры 100 – 150 см^3 на основе стандартного одноплунжерного прессы ДО 043 усилием 2000 тонн. Основным узлом установки является камера высокого давления, общий вид которой приведен на рис. 1.

Камера состоит из конического сосуда высокого давления 7 с поршнем 4. В коническую расточку в нижней части сосуда введен запирающий конус 10. Сосуд 7 входит в коническую расточку двухслойной оправки 1. В поддерживающей втулке над основанием конусного сосуда образована цилиндрическая камера, куда входит поршень 3. Камера связана с источником, создающим предварительное давление, и заполняется жидкостью через канал в стенке конусной втулки 2. Для лучшего направления поршня высокого давления 4 и увеличения его прочности он имеет расширяющийся конец, который введен до упора в гнездо в поршне 3 по скользящей посадке.

Внутри сосуда 7 через каналы в поршнях вводятся провода электросхемы установки. Поршень 4 выполняет, таким образом, роль электропровода. Аналогичным способом или по методу, описанному в (7), вводы могут быть сделаны и в запирающем конусе 10. Детали сосуда высокого давления изготовлены из стали

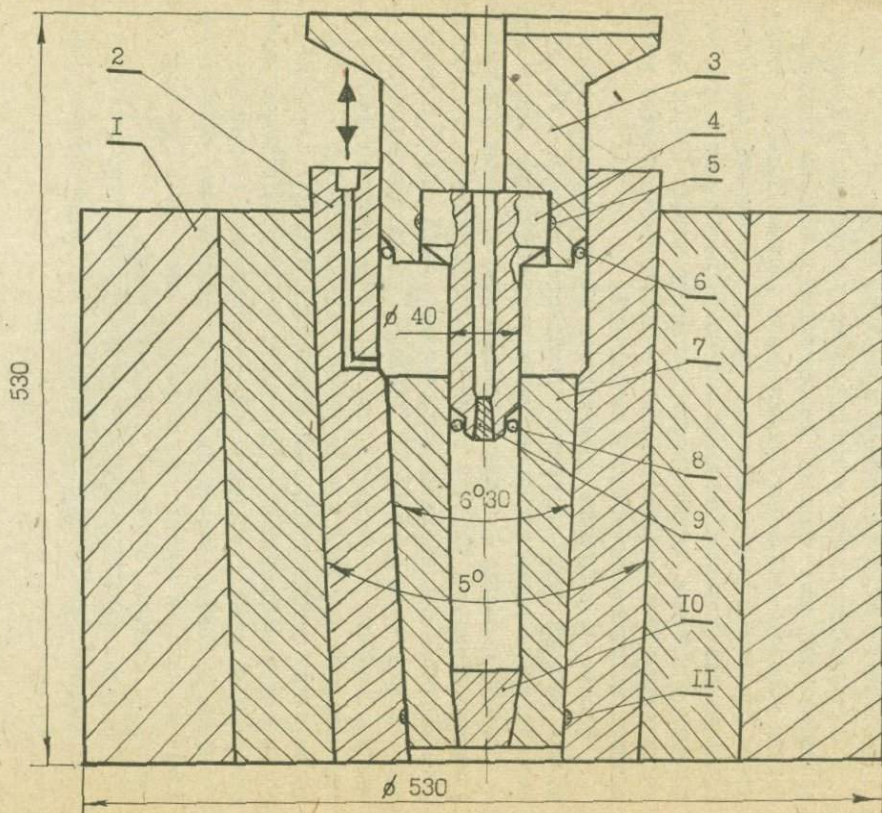


Рис. 1.

Камера высокого давления.

I - оправка, 2 - втулка,
 3 - поршень низкого давлени-
 я, 4 - поршень высокого давлени-
 я, 5, 6, 8, II -
 уплотнительные кольца,
 7 - сосуд высокого давлени-
 я, 9 - конус
 электропровода, 10 -
 запирающий конус.

ОХНЗМФА, термообработаны до НРС = 38-42 и притерты друг к другу. Поршни изготовлены из стали ХВГ (НРС = 58-60) и содержат систему уплотнений, аналогичную описанной в (8). Для удержания жидкости в камере низкого давления, кроме того, имеются кольцевые уплотнения 5 и II конструкции Ушакова (9). Запирающий конус изготовлен из закаленной стали ХВГ (НРС = 5б-58) и уплотнен краской из окиси железа и цапон-лака (10).

При сборке камеры её конус и втулка покрываются свинцовой фольгой толщиной 0,2 - 0,3 мм, смазанной коллоидно-графитовым препаратом марки ЭЛПВ или эмульсиями на основе MoS_2 . Можно использовать также фторопластовую пленку или свинцовую фольгу, покрытую капроновой сеткой (II).

Схема гидропривода камеры приведена на рис. 2.

Гидропривод пресса и электросхема управления насосами, разработанные нами с учетом эксплуатации установки в лабораторных условиях, позволяющие производить плавный подъём и опускание плунжера главного цилиндра пресса с различной скоростью, поддерживать заданное давление в течение необходимого для эксперимента времени, осуществлять аварийную защиту (сброс давления и отключение электросети) и обеспечивают три режима работы: ручной, полуавтоматический и наладочный.

Работа на установке производится следующим образом. Заполнив рабочий объём жидкостью, передающей давление, вводят в него поршни с таким расчетом, чтобы уплотнительные кольца поршня низкого давления 3 вошли в рабочую зону и смогли удерживать давление жидкости. Рабочий объём и полость низкого давления при этом остаются соединенными (уплотнение поршня высокого давления - в нерабочем состоянии); вентиль 3 гидропривода камеры - открыт, вентиль 5 - закрыт (рис. 2). Затем включают насос 7 и осуществляют предварительное сжатие жидкости до 1,5 - 2 кбар. После этого повышают давление в цилиндре пресса, предварительно перекрыв вентиль 3 и открыв вентиль 5. После отсечки полости рабочей камеры от камеры низкого давления (срабатывают уплотнения поршня 4) задача сводится к стравливанию избытка жидкости из полости низкого давления (P_H) так, чтобы $P_H \approx 0,25 P_{раб}$ где $P_{раб}$ - давление жидкости в рабочей камере.

Предлагаемая конструкция аппарата позволяет:

- использовать аппарат в комплекте с одноплунжерным прес-

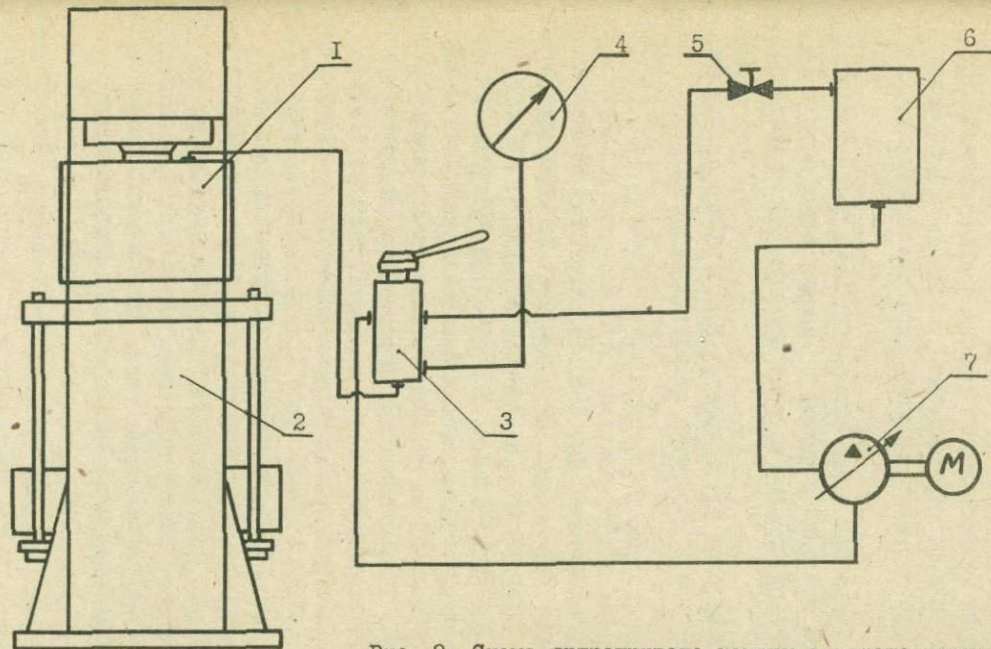


Рис. 2. Схема гидропривода камеры высокого давления.

1 - камера высокого давления, 2 - пресс ДО 043, 3 - вентиль на 10 кбар,
 4 - манометр СВД, 5 - вентиль запорный на 2 кбар, 6 - масляный бак,
 7 - насос НГР - 2000.

сом. Это является особенно важным преимуществом при создании аппаратов с большим рабочим объемом, поскольку двухплунжерные прессы усилием более 200 - 300 тонн промышленностью не выпускаются, а стоимость их изготовления очень высока;

- избежать самозаклинивания системы за счет использования сосуда с большим телесным углом;

- снизить общее усилие процесса на 40 - 50% по сравнению с аппаратами, имеющими гидropоддержку поршня и использующими двухплунжерные прессы или, соответственно, увеличить в 1,5 раза рабочий объем камеры высокого давления (при равных усилиях прессов).

В настоящее время описанный аппарат испытан при давлениях до 25 кбар. Предел давлений в данной установке может быть в дальнейшем значительно повышен за счет применения твердосплавного поршня.

Авторы выражают свою благодарность Б.А.Фурсенко за участие в испытаниях установки и доработке отдельных её узлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.W.Bridgman. Phys. Rev. 48, 893 (1935). 2. P.W.Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 72, 157 (1938). 3. В.П.Бутузов, Г.П.Шаховской, М.Г.Тоникберг. Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, вып. I (1955). 4. В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Г.Якушев. IV Всесоюзное совещание по термографии. Тезисы докладов, М, 1969. 5. Ф.Бойд. В сб. "Современная техника сверхвысоких давлений", "Мир", М., 1964. 6. Д.Б.Балашов. Тр. Метрологических ин-тов СССР. Исследования в области высоких давлений, Вып. 104 (164), 157 (1969). 7. Г.Д.Ушаков. Приб. и техн. эксперим., № 4 (1972). 8. С.М.Стишов, В.А.Зильберштейн. Приб. и техн. эксперим., № 6 (1966). 9. Г.Д.Ушаков. В сб. "Материалы к конференции молодых ученых и аспирантов Института геологии и геофизики СО АН СССР", Новосибирск, 1968. 10. К.А.Алексеев. Тр. метрологических ин-тов СССР, Исследования в области высоких давлений, вып. 104 (164), 169 (1969). 11. Д.С.Миринский, Я.И.Шурин, Э.А.Тонкова. В сб. "Работы по физике высоких давлений", "Наука", Новосибирск, 1967.

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

ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ АППАРАТ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

За основу конструкции аппарата принята конструкция с поддержанным поршнем, предложенная Бойдом и Инглендом (1). Но предельное проектное давление было снижено до 60 - 70 кбар по двум причинам. Во-первых, известно, что даже при значительной поддержке давление 80 - 100 кбар на твердосплавных поршнях достигается с большим трудом (1-4). Во-вторых, при серийной постановке экспериментальных исследований обычно не приходится ориентироваться на предельные характеристики твердого сплава самого высокого качества. Учитывая эти обстоятельства и соблюдая принцип равнопрочности основных рабочих деталей, на меньшие нагрузки рассчитывался и блок рабочего цилиндра, что в значительной мере упрощает его изготовление. Целесообразность создания аппарата с "потолком" 60 - 70 кбар следует, в частности, из петрологических задач в связи с генезисом алмазов и ксенолитов глубинных пород. От аппаратов других типов, с более высокими пределами давления, конструкция Бойда-Ингленда выгодно отличается незначительными градиентами температуры и давления в пределах образца, благодаря большому отношению высоты нагревателя к его диаметру.

Аппарат состоит из блока цилиндра основной ступени, блока цилиндра поддерживающей ступени, системы штоков и ряда вспомогательных деталей (рис. 1).

Блок цилиндра основной ступени представляет собой цилиндр 15 из твердого сплава марки ВК-6 (ϕ 50 x ϕ 9 x 50 мм), поддержанный двумя кольцами 17 и 18 из стали 40ХНМА, закаленной до HRC 50-52 и 42-45 соответственно. Технологическое кольцо 16 изготовлено из стали ХВГ (HRC 58-60), защитное кольцо 19 - из стали Ст - 3. Натяги по диаметру, способ и последовательность сборки блока следующие: 1) напрессовка технологического кольца 16 на твердосплавный цилиндр 15 по горячей посадке с натягом 0,06 мм; 2) запрессовка кольца 17 в кольцо 18 по конической посадке с

углом 2° и натягом 0,65 мм; 3) запрессовка внутреннего узла (I5+I6) в бандажный узел (I7+I8) по конической посадке с углом 1° и натягом 0,45 мм, что обеспечивает поддержку твердосплавному цилиндру с усилием около 21 000 кг/см²; 4) напрессовка защитного кольца I9 по горячей посадке с натягом 0,15 мм.

Блок цилиндра поддерживающей ступени предназначен для поддержки рабочего штока и состоит из цилиндра 8 (ϕ 70 x ϕ 20 x 40 мм) и двух колец 9, I0 из стали 40ХНМА, закаленных до HRC 58-60, 50-52 и 36-38 соответственно. Натяги по диаметру, способ и последовательность сборки блока следующие: 1) запрессовка кольца 9 в кольцо I0 по конической посадке с углом 2° и натягом 0,45 мм; 2) запрессовка цилиндра 8 в узел (9 + I0) по конической посадке с углом 1° и натягом 0,3 мм, что обеспечивает поддержку внутреннему цилиндру с усилием около 12 000 кг/см²; 3) защитное кольцо из стали Ст - 3 напрессовывается по горячей посадке с натягом 0,15 мм. Блок рассчитан на внутреннее давление до 30 кбар и твердую передающую давление среду (бромистый калий и т.п.).

Блок крышки представляет собой диск 20 (ϕ 40 x 25 мм) из твердого сплава ВК - 4 с технологическим кольцом 24 из стали ХВГ (HRC 58-60) и бандажным диском 23 из стали 40ХНМА (HRC 40-42). Последовательность сборки: 1) напрессовка кольца 24 на диск 20 по горячей посадке с натягом 0,06 мм; 2) запрессовка узла (20 + 24) в бандажный диск 23 по конической посадке с углом 1° и натягом 0,23 мм. В твердосплавном диске 20 имеется осевое отверстие диаметром 1,6 мм для введения термомпары в рабочий объем.

Система штоков служит для создания давления в рабочем объеме и поддерживающей ступени. Рабочий шток I4 (ϕ 9 x 50 мм) и промежуточный шток 4 (ϕ 20 мм x 70 мм) изготовлены из твердого сплава ВК-4. Для предотвращения выкрашивания торца промежуточного штока 4 на него напрессовано бандажное кольцо 3 из стали Ст-45 (HRC 36-40) по горячей посадке с натягом 0,07 мм. Верхняя пята 2 из стали 5ХВ2С (HRC 48-52) предназначена для увеличения опорной части системы штоков на поршень гидравлического цилиндра пресса.

Диск упорный 7, изготовленный из стали 40ХНМА (HRC 48-50),

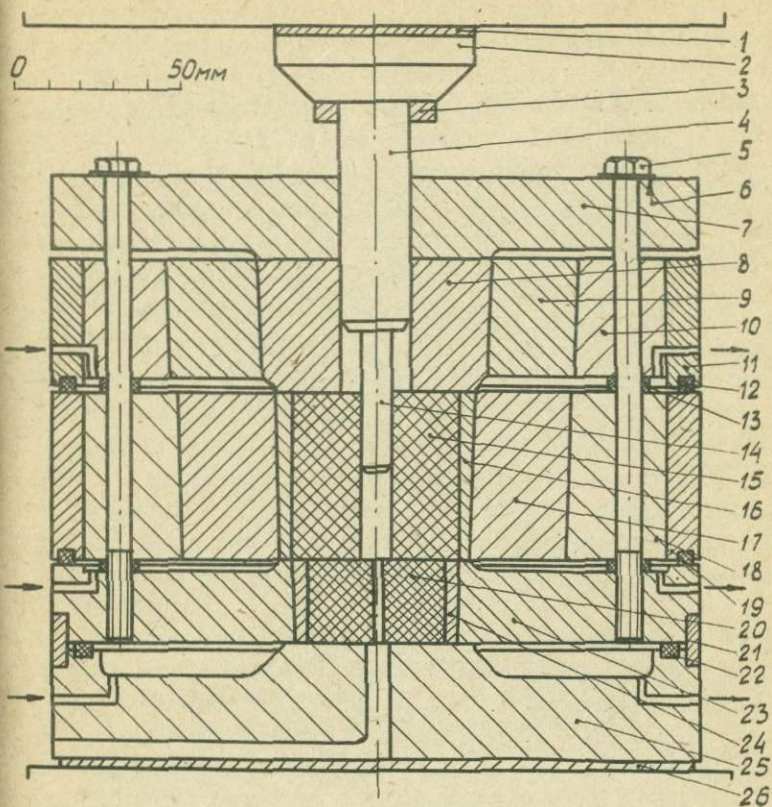


Рис. I. Схема двухступенчатого аппарата высокого давления.

1, 26 - шины медные; 2 - пята верхняя; 3 - кольцо бандажное; 4 - шток промежуточный; 5 - болт; 6 - шайба текстолитовая; 7 - диск упорный; 8 - цилиндр; 9, 17 - кольцо внутреннее; 10, 18 - кольцо наружное; 11, 19 - кольцо защитное; 12, 13, 22 - кольцо резиновое; 14 - шток рабочий; 15 - цилиндр основной; 16, 24 - кольцо технологическое; 20 - диск; 21 - кольцо центрирующее; 23 - диск бандажный; 25 - подставка.

служит для предварительного поджатия описанных выше блоков. Ста-
тывающие болты 5 из стали 40X (HRC 36) изолируются текстолитовыми
шайбами 6 и изоляцией. Перед окончательной затяжкой болтов бло-
ки крышки, основной и поддерживающей ступени центрируются на
специальной оправке. Подставка 25 из стали 40XНМА (HRC 55-58) цен-
трируется с блоком крышки с помощью кольца 21. Нагреватель на
нагреватель подается через медные шины 1 и 26, изолированные от
пресса прокладками из ватмана. Изоляция между блоками основной
ступени и блоком крышки осуществляется с помощью прокладки из
слоды толщиной 0,2 - 0,3 мм. Охлаждение основных рабочих бло-
ков производится проточной водой, циркулирующей по трем авто-
номным полостям. Для герметизации системы складнения использу-
ются резиновые кольца 12, 13, 22. Методика снаряжения рабочего
объема и работы на аппарате в основном аналогична описанной
Бойдом и Инглендом (1).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. R. Boyd, J. L. England. Carnegie Inst. Wash. Year Book, 57, 170, (1958). 2. P. W. Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 74, 425 (1942). 3. Ю. Н. Рябинин. Журн. физ. мет и металловед., 6, № 5, 893 (1958). 4. Ю. Н. Рябинин, Л. Д. Лившиц. Журн. техн. физ., 29, № 9, 1167 (1959).

Э.Н.Ран, И.Ю.Малиновский, М.С.Паньков

АППАРАТ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ТИПА "РАЗРЕЗНАЯ СФЕРА"

За основу конструкции аппарата принят шести- восьми-пуансонный вариант двухступенчатой "разрезной сферы", разработанный Н.Кавайи и С.Эндо (1) на основе принципа гидравлически сжимаемой "разрезной сферы", предложенного Платеном (2).

Аппарат состоит из двух основных блоков: сферы и контейнера (рис. 1). Сфера составлена из шести равных секторов радиусом 90 мм, усеченных при вершине так, что внутри образуется полость кубической формы. Эти сектора выполнены из стали 4Х4М2ФС, закаленной до HRC 55, и представляют собой пуансоны 5 наружной ступени. В кубическую полость вставляются восемь кубиков (20 x 20 x 20 мм) из твердого сплава ВК-4, которые образуют внутреннюю ступень пуансонов 7. При усечении сходящихся в центре сферы вершин кубиков образуется октаэдрическая полость 19, являющаяся рабочим объемом.

Для обеспечения возможности хода пуансонов к центру сферы и их взаимной электроизоляции применяется система прокладок. Между внешними пуансонами ставятся прокладки 6 из картона (5 x 5 x 1,4 мм). Между пуансонами внешней и внутренней ступени - прокладки 16 из слюды (41 x 41 x 0,2 мм). Для электропровода две из них имеют отверстия с вкладышами из медной фольги в местах контакта с двумя диаметрально расположенными кубиками. Между внутренними пуансонами находятся прокладки из пирофиллита, на характеристике которых остановимся ниже.

Синхронность движения внешних пуансонов обеспечивается с помощью восьми угловых крышек 20 и двенадцати сегментных шпонок 21. Стальные угловые крышки (ϕ 60 мм) расположены на срезанных единой плоскостью внешних стыках трех пуансонов, благодаря чему предотвращается возможность относительного смещения пуансонов в радиальном направлении. При монтаже крышки вместе с изолирующей прокладкой из текстолита (0,5 мм) крепятся двумя

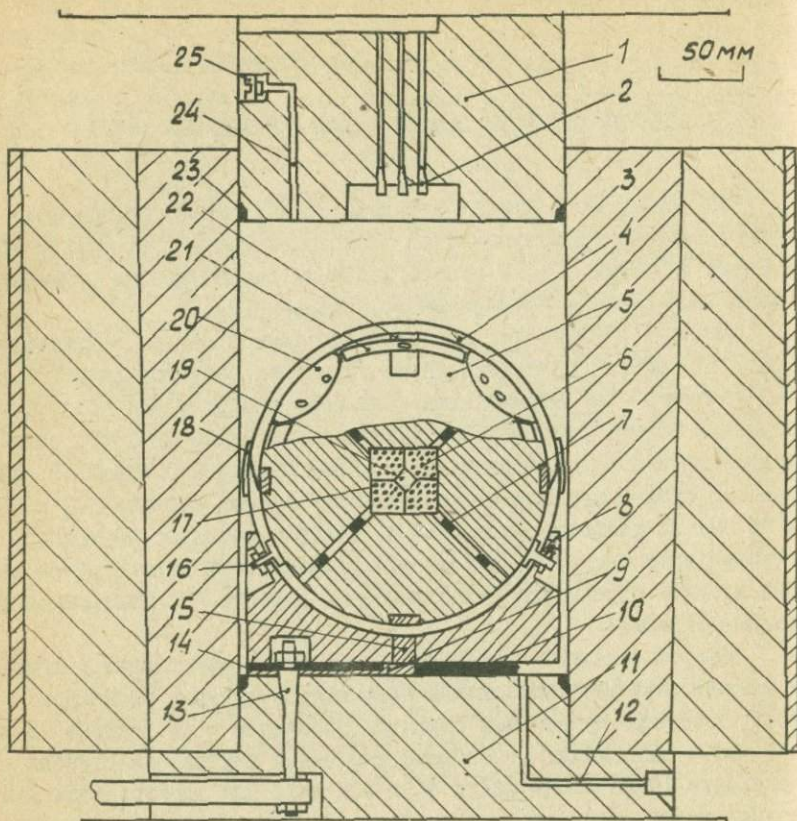


Рис. 1. Аппарат высокого давления типа "разрезная сфера".

1 - поршень, 2 - выходы измерительных проводов, 3 - цилиндр контейнера, 4 - оболочка резиновая, 5 - пуансоны внешней ступени, 6 - пуансоны внутренней ступени, 7, 9, 15, 17 - прокладки электроизоляционные, 8 - подставка, 10, 14 - шины токоведущие, 11 - крышка нижняя, 12 - канал для подсоединения манометра, 13 - электроввод, 16 - электроконтакт, 18 - бандаж резиновый, 19 - рабочая камера, 20 - крышка угловая, 21 - накладка, 22 - шпонка, 23 - уплотнение, 24 - канал для стравливания воздуха, 25 - пробка.

винтами на одном из пуансонов. Шпонки из стеклотекстолита (60 x x 16 x 6 мм) вкладываются в прорези, перпендикулярные к границе двух смежных пуансонов, чтобы препятствовать тангенциальным сдвигам. При монтаже шпонки крепятся винтом к одному из пуансонов. Синхронность движения внутренних пуансонов достигается благодаря опоре каждой четверки кубиков на плоскость наружного пуансона.

Сфера заключается в герметичный резиновый чехол 4 (толщиной 8 мм), состоящий из двух полусфер с коническим срезом в стыковой части. Герметизация достигается с помощью вакуумной смазки и предварительного уплотнения тонким (I - I,5 мм) резиновым бандажом I8. Сквозь чехол проходят два электроконтакта I6, соединяющие подставку с двумя противоположными внешними пуансонами. Термопарные и другие измерительные провода выводятся в стыковой части чехла. Для предотвращения затекания чехла в пазы между внешними пуансонами на участках, не прикрытых угловыми крышками, применяются тонкие стальные пластины (80 x x 15 x 0,5 мм), которые вместе с изолирующей прокладкой из текстолита крепятся к сегментным шпонкам. Сфера опирается на подставку 8 из алюминиевого сплава Д-16, состоящую из двух частей, изолированных текстолитовой прокладкой I5. Непосредственный контакт подставки с шинами I0, I4 и электроконтактами I6 исключает необходимость применения дополнительных силовых подводов к сфере. Подставка скрепляется со сферой пластинчатыми стяжками со съемочной ручкой и помещается в контейнер.

Контейнер высокого гидравлического давления состоит из цилиндра 3, нижней крышки II и поршня I. Цилиндр представляет собой двухслойный сосуд из стали ОХНЗМФА, закаленной до HRC 38-42, с защитной обечайкой, из стали Ст-3. Наружный диаметр цилиндра 530 мм, внутренний - 200 мм, высота - 355 мм. Максимальное давление до 6 000 атм. Неподвижная нижняя крышка и поршень изготовлены из стали 5ХВ2С, закаленной до HRC 52-58, и снабжены уплотнением типа некомпенсированной площади в виде набора колец из резины, фторопласта и латуни. В нижней крышке имеется один конусный силовой электроввод I3 и канал I2 для подсоединения мегометра. В поршень вмонтировано семь электровводов 2 для измерительных проводов.

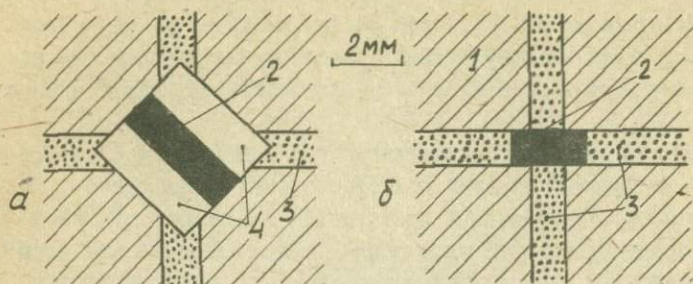


Рис. 2. Монтаж образца в аппарате с усеченными (а) и неусеченными (б) вершинами пуансонов внутренней ступени.

1 - пуансоны внутренние, 2 - образец, 3 - прокладки (пирофиллит), 4 - октаэдрический держатель образца (пирофиллит).

Давление масла, воспринимаемое наружной поверхностью сферы, передается внутрь на рабочий объем и прокладки, размеры которых можно варьировать в довольно широких пределах. Коэффициент редукции давления резко возрастает с уменьшением размеров рабочей камеры и пирофиллитовых прокладок. Поэтому для достижения очень высоких давлений обычно используют кубические пуансоны с очень малым усечением (до 2 - 3 мм), как это показано на рис. 2а.

Нами был испытан предельный вариант - без усечения центральных вершин кубических пуансонов (рис. 2б). Рабочий объем для образца при этом образуется только за счет толщины пирофиллитовых прокладок. Исходная толщина прокладки 1 мм, радиус 10 мм. После снятия нагрузки (до 2500 атм в контейнере) размеры прокладок изменяются следующим образом: толщина в центральной части 0,75 мм, на периферии - 0,4-0,5 мм, радиус увеличивается до 14 мм.

Для сравнения были проведены эксперименты по переходу "изолятор-проводник" в окиси железа, который по оценкам Н.Каваи и С.Мохизуки (3) с учетом данных (4,5) происходит при давлении около 1,3 - 1,4 мегабара. Они отметили этот переход при давлении в контейнере около 2 200 бар. В наших опытах (на сфере несколько меньшего диаметра, с прокладками, по-видимому, больших размеров) переход происходит при давлении в контейнере около 1500 атм, т.е. коэффициент редукции давления оказывается почти в 1,5 раза выше. Применение октаэдрического держателя образца, очевидно, обеспечивает меньшие градиенты давления. Но для рекогносцировочных исследований качественного характера использование неусеченных пуансонов дает явное преимущество.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.Kawai, S.Endo. Rev.Sci.Instr., 41, II78, 1970. 2. Б. Платен. В кн."Современная техника сверхвысоких давлений", М., "Мир", стр. 191, 1964. 3. N.Kawai, S.Mochizuki. Phys.Letters, 36A, 54 (1971). 4. Н.Т.Халл. Natl.Bur.Stand., спец.publ.N326, 313 (1971). 5. Е.Ито, Т.Матsumoto, К.Сuito, N.Kawai. Proc.Jap. Acad., 48, 412 (1972).

О ПОЛУЧЕНИИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА
ИЗ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В настоящее время при измерении скорости ультразвука в минералах и горных породах обычно пренебрегают изменением размеров образца при повышении давления. Это допустимо, пока давление, прикладываемое к образцу, много меньше модуля объемной упругости. Ниже будет показано, как освободиться от этого ограничения.

Будем рассматривать изотропный (поликристаллический) образец, находящийся под гидростатическим (или квазигидростатическим) давлением P . Скорость распространения упругих волн

$$c = \frac{\lambda}{\tau} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \quad (1)$$

где λ — длина образца, τ — время прохождения волны через образец, M — масса образца, ρ — его плотность, ε — коэффициент, зависящий от геометрии образца.

Для адиабатического модуля объемной упругости K_s имеем

$$\frac{K_s}{\rho} = \varepsilon \left(\frac{1}{\tau_c^2} - \frac{4}{3} \frac{1}{\tau_t^2} \right) \cdot \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \quad (2)$$

Значки e и t относятся соответственно к продольным и поперечным волнам.

Если сжатие образца происходит в изотермических условиях, то

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{1 + \alpha \gamma T} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = \frac{\varepsilon}{1 + \alpha \gamma T} \left(\frac{1}{\tau_c^2} - \frac{4}{3} \frac{1}{\tau_t^2} \right) \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \quad (3)$$

здесь α — коэффициент объемного теплового расширения вещества образца, γ — его постоянная Грюнайзена, T — абсолютная темпе-

ратура.

Если можно пренебречь изменением \mathcal{L} и \mathcal{J} с давлением, то после несложных преобразований приходим к следующему выражению для плотности:

$$\rho = \left(\rho^{1/3} + \frac{1 + \mathcal{L}\mathcal{J}T}{3 \mathcal{E} M^{2/3}} \int_0^{\rho} \frac{d\rho}{\frac{1}{T_2} - \frac{4}{3} \frac{1}{T_1}} \right)^3 \quad (4)$$

Знаменатель в подынтегральном выражении является экспериментально определяемой функцией давления, и интеграл вычисляется численно. При подстановке полученного значения плотности в исходное выражение (I) получим скорость.

Если пренебречь изменением \mathcal{L} и \mathcal{J} нельзя, то приходится решать численно дифференциальное уравнение

$$\frac{d\rho}{\frac{1}{T_2} - \frac{4}{3} \frac{1}{T_1}} = \frac{\mathcal{E} M^{2/3} d\rho}{(1 + \mathcal{L}\mathcal{J}T) \rho^{2/3}}$$

где \mathcal{J} и \mathcal{L} являются функциями плотности. С достаточной точностью можно считать

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 - \left(\mathcal{J}_0 - \frac{2}{3} \right) \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right)$$

\mathcal{L} как функцию плотности можно вычислить по теории Дебая. Если иметь таблицы $\mathcal{J} = f(\rho)$ и $\mathcal{L} = \mathcal{L}(\rho)$, то вычисление интеграла не составит большого труда.

Таким образом, из измерения времени прохождения через образец, находящийся под давлением, продольных и поперечных ультразвуковых волн можно получить достаточно полные сведения об изменении состояния вещества в широком диапазоне давлений.

Выше все время предполагалось, что давление нам известно. Однако, очень часто именно эта величина и нуждается в определении. Тогда, если иметь независимые определения плотности (например, по поглощению нейтронов кадмием), и обращая вышеизложенную процедуру, мы получим способ измерения давления.

ГЕРМЕТИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АМПУЛ, РАБОТАЮЩИХ
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

В экспериментах при высоких давлениях для предотвращения взаимодействия исследуемого вещества со средой, передающей давление, обычно применяются металлические ампулы различных конструкций. Известно несколько методов герметизации металлических ампул (1,2,3), наиболее эффективным из которых является сварка постоянным током. Однако обычно применяемая методика сварки во многих случаях не позволяет осуществлять герметизацию малогабаритных тонкостенных ампул, наполненных жидкостями или легкоплавкими веществами (3), поскольку при значительном разогреве всей ампулы эти вещества могут улетучиваться и попадать в зону сварки, при этом нарушается состав шихты, а сварочный шов может иметь свищи и другие дефекты.

Нами была разработана и испытана методика герметизации ампул, предусматривающая охлаждение их жидким азотом во время сварки. На рис. 1 представлено приспособление, используемое нами при ручной сварке на установке, описанной в (4). Корпус 1 и крышка 2 изготовлены из мелкопористого пенопласта ПС-1 с толщиной стенок 20 - 25 мм. В корпусе имеются две разные по величине соединяющиеся полости, которые заполняются жидким азотом 7. В малую полость опускают ампулу 3, предназначенную для заварки, которая удерживается в нужном положении держателем 4 с винтами 5. Металлический экран 6 предохраняет крышку от брызг металла.

На рис. 2 показано устройство для полуавтоматической сварки цилиндрических ампул, основными узлами которой являются защитная камера, холодильник, механизм вращения ампулы и горелка.

Защитная камера предотвращает попадание паров азота в зону сварки и имеет крышку 4, основание 17 из оргстекла и резиновый фартук 19. Медный стержень 16, погруженный в ванну из пенопласта 14 с жидким азотом 7, служит для охлаждения ампулы и в процессе сварки медленно вращается с помощью электродвигателя

РД-09 с редукцией I/137.

Горелка с цанговым зажимом подвешена на вращающемся кронштейне 2 и может перемещаться в осевом направлении с помощью гайки 23. Сопло 20 изготовлено из кварцевой трубки с внутренним диаметром 4 мм, электрод I - из вольфрамовой проволоки ϕ 2 мм. Электрическая дуга зажигается на графитовой пластине 5 и путем поворота кронштейна 2 переносится по металлической пластине 6 к

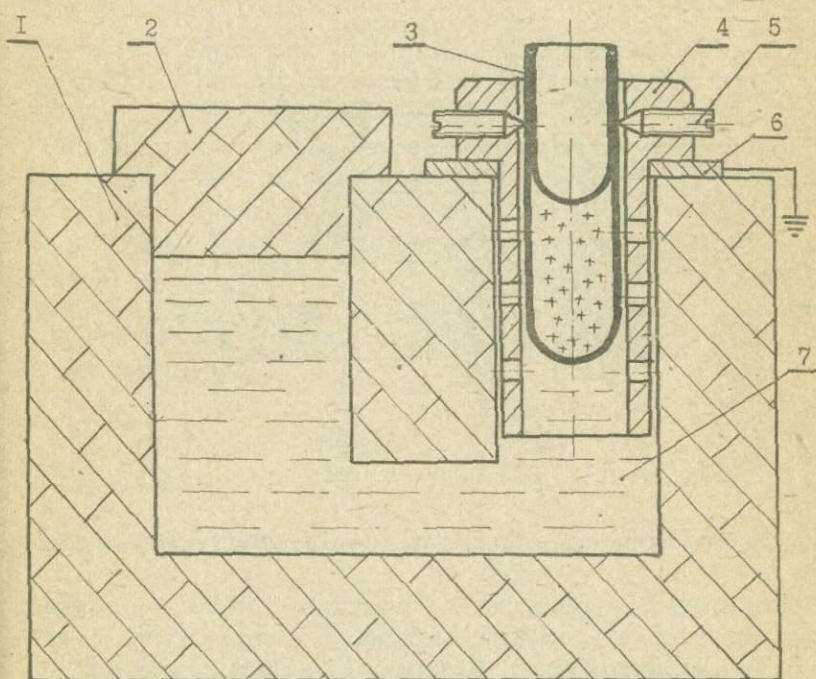


Рис. 1. Приспособление для охлаждения ампулы, используемое при ручной сварке (пояснения в тексте).

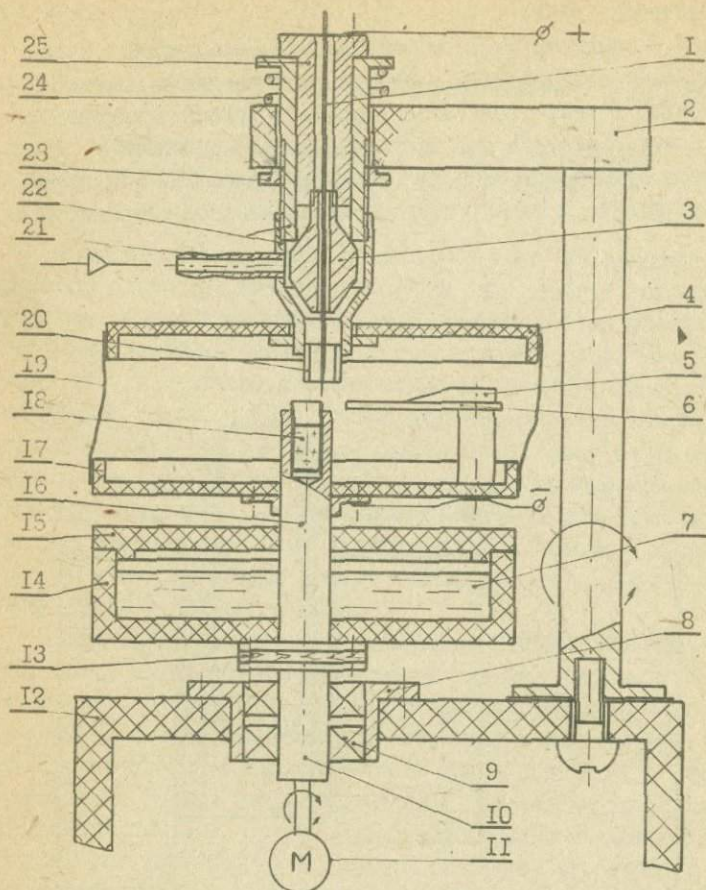


Рис. 2. Устройство для охлаждения и полуавтоматической сварки ампул.

I - электрод, 2 - кронштейн, 3 - цанга, 4 - крышка, 5 - графитовая пластина, 6 - стальная пластина, 7 - жидкий азот, 8 - ступица, 9 - шарикоподшипник, 10 - вал, 11 - электродвигатель РД-09, 12 - стол, 13 - теплоизоляционная прокладка, 14 - ванна, 15 - крышка, 16 - охлаждающий стержень, 17 - основание, 18 - ампула, 19 - резиновый фартук, 20 - сопло, 21 - штуцер, 22 - корпус, 23 - регулировочная гайка; 24 - пружина, 25 - зажим.

ампуле 18.

Ампулы из конструкционных и нержавеющей сталей и титана, заваренные описанным способом, успешно использовались нами в экспериментах на гидростатическом аппарате (5) и кубическом мультипликаторе с твердой средой, передающей давление, (6).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.П.Григорьев. Приб.и техн. эксперим. № 4 (1970) 2.А.А. Штернберг. В сб. "Гидротермальный синтез кристаллов", "Наука", М., 1968.
3. В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов. В сб. "Материалы по генетической и экспериментальной минералогии", т. VI, "Наука", Новосибирск, 1971.
4. В.М.Грика, А.П.Ряпосов. В сб. "Проблемы региональной геологии и петрографии и методы геохимических и геофизических исследований". "Наука", Новосибирск, 1969.
5. В.А. Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Г.Якушев. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, т. III, № 10 (1967).
6. Д.С.Миринский, Я.И.Шурин, Э.А.Тонкова. В сб. "Работы по физике твердого тела", "Наука", Новосибирск, 1967.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТВЕРДЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИЛАТОМЕТРИИ НА ДЕРИВАТОГРАФЕ

Кинетика изменения размеров поли- и монокристаллических образцов с изменением температуры дает информацию об особенностях протекания твердофазных превращений в процессе реакций типа:

$A_{ТВ} \rightleftharpoons B_{ТВ}$, $A_{ТВ} \rightarrow B_{ТВ} + C_{\text{газ}}$ и др. Так как теплоты таких превращений малы (что затрудняет применение стандартных вариантов дифференциального термического анализа), дилатометрия в ряде случаев является наиболее приемлемым и относительно простым способом изучения структурных изменений в твердых веществах в неизотермических условиях.

Стандартная приставка для высокотемпературной дилатометрии (20 - 1100°C) имеется в комплекте венгерских дериватографов модели ОД-102 (I). Прибор позволяет непрерывно, в течение всего эксперимента, автоматически регистрировать на одном листе бумаги кривую дилатации (ТД) и её производную (ДТД), температурную кривую (Т) и кривую дифференциального термического анализа (ДТА). Однако, несмотря на распространенность дериватографов в СССР и удобство этого метода для решения многих химико-технологических и минералого-генетических задач, опубликованных работ по высокотемпературной дилатометрии очень мало. Объясняется это прежде всего трудностями приготовления исходных образцов, в особенности из твердых порошков (силикаты и т.п.).

Образцы из порошков приготавливаются для дилатометрических исследований методом прессования таблеток, для чего к дериватографу заводом-изготовителем прилагается специальная пресс-форма. Готовая таблетка имеет вид цилиндра ($d \approx 15$ мм) с внутренним отверстием по оси ($d \approx 8$ мм), необходимым для ввода термопары и удаления летучих продуктов, выделяющихся в процессе реакций. Высота таблетки подбирается для каждого вещества (но не более 50 мм) и зависит от величины изменения её размеров во время эксперимента. Шкала прибора фиксирует изменения длины образца, не превышающие 2,5 мм.

Авторы данной заметки проводили высокотемпературные дила-

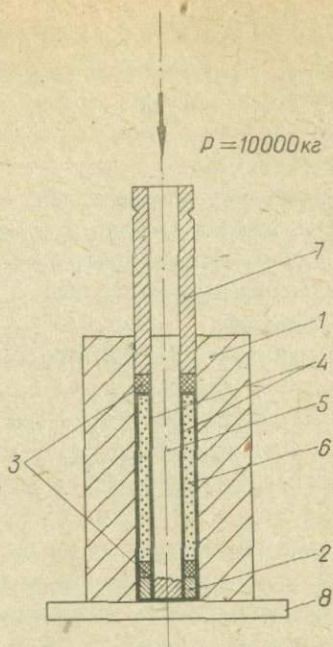


Рис. 1. Пресс-форма для прессования таблеток из порошков для дилатометрии на дериватографе.

1 - цилиндр, 2 - неподвижный полый пуансон, 3 - фторопластовые шайбы, 4 - фторопластовая пленка, 5 - неподвижный шток, 6 - порошок, 7 - подвижный полый пуансон, 8 - подставка под пресс-форму.

тометрические исследования на таблетках из различных твердых порошков (в основном алюмосиликатов). Проведенная работа показала, что использование стандартной методики прессования таблеток (в соответствии с инструкцией завода МОМ к дериватографу) возможна лишь для весьма пластичных веществ (с твердостью не превышающей 2,0 по шкале Мооса). При попытке прессования более твердых порошков происходило заклинивание пуансонов в пресс-форме, после чего извлечение образца и дальнейшее использование пресс-формы было невозможным. Обусловлено это тем, что в про-

цессе прессования (далее см. рис. I) между поверхностями подвижного полого пуансона (7) и поверхностями внутреннего неподвижного штока (5) и цилиндра (I) проникает прессуемый материал, образующий кольцеобразный заусенец. Последний создает высокое трение, при котором задираются зеркально полированные поверхности и пуансона и цилиндра, имеющие твердость HRC 40 - 50. Рекомендованная в инструкции к прибору добавка к прессуемому порошку 2% раствора "Lyloze" или смазывание подвижных поверхностей парафиновым маслом загрязняют исследуемые образцы, не устраняя возможности заклинивания пуансона.

Значительного улучшения условий прессования образца в стандартной пресс-форме можно добиться отделяя верхний (7) и нижний (2) полые пуансоны от порошка (6) фторопластовыми шайбами (3), которые образуют под давлением кольцеобразный фторопластовый заусенец, представляющий хорошую смазку. Набором таких шайб регулируется высота прессуемых таблеток. Однако и в таком варианте вероятность задира в цилиндре пресс-формы полностью не исключается. Он возникает в результате трения между поверхностями самой таблетки, неподвижного штока и цилиндра. Кроме того, сильное трение образца о стенки пресс-формы в процессе прессования приводит к значительному градиенту давления внутри таблетки и, соответственно, разной степени уплотнения порошка вдоль её оси. Такой образец после его извлечения из пресс-формы распадается на отдельные таблетки высотой 3 - 5 мм.

Наиболее подходящим способом приготовления таблеток для дилатометрии является прессование их в условиях однородного всестороннего сжатия. В этом случае некоторая неоднородность уплотнения таблетки сохраняется лишь за счет внутреннего трения в порошке. Учитывая то, что образец полый, имеет небольшую толщину, а давление производится как снаружи, так и изнутри, такая неоднородность будет незначительной. Для того, чтобы приблизиться к описанным условиям прессования, мы использовали наряду с фторопластовыми шайбами, тонкую фторопластовую пленку (толщиной 10 микрон), которой полностью изолировали порошок от деталей пресс-формы. Как показано на рис. I, пленкой (4) покрывались поверхность цилиндра и неподвижный шток. Для того, чтобы пленка плотно прилегала к поверхности и не препятствовала заполнению формы порошком, зеркальные поверхности цилиндра и неподвижного штока слегка смазывались вазелиновым маслом или другой

подходящей смазкой. После засыпки порошка (6), установки верхней фторопластовой шайбы (3) и подвижного полога пуансона (7), внутри получалось подобие мешочка из фторопластовой пленки, заполненного прессуемым порошком. Прессование производилось при усилии на подвижный шток до 10 000 кг. После извлечения из пресс-формы готовый образец имеет форму коаксиального цилиндра, покрытого плотноприлегающей пленкой. Последняя легко удаляется и процесс изготовления таблетки закончен. Благодаря высокой пластичности и низкому коэффициенту трения фторопласта, условия прессования образца в данном случае близки к всестороннему сжатию. Полученная однородно плотная таблетка сохраняет форму и имеет требуемую механическую прочность. Данный способ приготовления образцов для дилатометрии использован нами для порошков различной твердости, в том числе цеолитов, берилла, корунда. Вещество предварительно измельчалось до пудры и прессовалось без смачивания или каких-либо связующих добавок.

Описанная методика приготовления таблеток использовалась при изучении высокотемпературного полиморфизма волокнистых цеолитов. В качестве иллюстрации расширения возможностей комплексного термического анализа с применением дилатометрии на кристаллических порошковых образцах приводим некоторые данные полученные нами для натролита.

Результаты термического анализа натролита публиковались многократно. Главным образом, это кривые ДТА, реже — совмещенные с кривыми потери веса (2-5). Относительно простая форма кривых ДТА натролита трактовалась разными авторами одинаково: большой эндотермический эффект с максимумом 350-420°C соответствует дегидратации (2-5) и небольшой эндотермический эффект с максимумом около 520°C — переходу натролит-метанатролит (3-5). В недавно опубликованной работе Л.П.Рейвика (6) приведены результаты высокотемпературного рентгеновского исследования волокнистых цеолитов в сочетании с термическим анализом (ДТА, ТГ). Несмотря на большие отличия между экспериментальными условиями, использованными им для высокотемпературного рентгена и термического анализа (скорость нагревания, соответственно, 0,3°C/мин и 10°C/мин), сопоставление этих данных позволило ему отметить переход натролит — метанатролит (280°C) и впервые обнаружить присутствие ещё одной, безводной метафазы, образующейся при 510°C. Однако, ни по кинетике переходов натролит — метанатролит — новая безводная

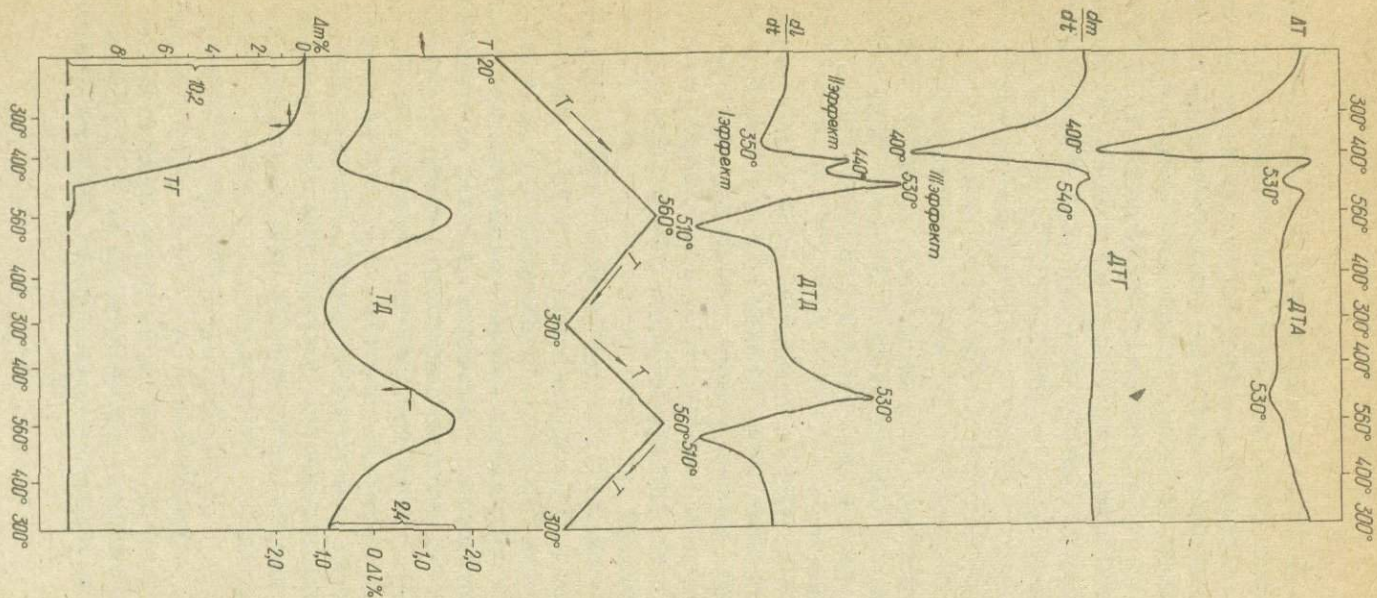


Рис. 2. Результаты комплексного термического анализа натролита (Хибины СССР).

Кривые на рисунке: ТГ - термогравиметрическая,
 ТД - термодилатометрическая, Т - температурная,
 ДТД - производная от ТД, ДТТ - производная от ТГ,
 ДТА - кривая дифференциального термического анализа.

метафаза, ни по особенностям самих переходов и взаимоотношению между образующимися продуктами никаких данных в литературе нет.

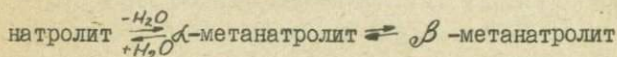
На рис. 2 приведены результаты комплексного термического анализа, полученные нами для натролита из Хибин, СССР. Наряду с кривыми ДТА, ДТГ и ТГ на нем показаны dilatометрическая кривая ТД и её производная ДТД. Последняя позволяет выделить последовательность объёмных изменений образца и соответствие их эффектам на кривых ДТА, ТГ и ДТГ. Из анализа кривых ТД и ДТД очевидно, что образованию метанатролита предшествует некоторое сжатие элементарной ячейки, происходящее в процессе обезвоживания натролита (I эффект на кривой ДТД). Это согласуется с рентгеноструктурными данными Л.П.Рейвика (6). На кривых ТГ и ДТГ сжатию ячейки натролита соответствует потеря веса образца, обусловленная дегидратацией, а на кривой ДТА — большой эндотермический эффект. На определенной стадии обезвоживания натролита (на рис. 2, $\sim 350^{\circ}\text{C}$) начинается образование α -метанатролита*, сопровождающееся значительным расширением элементарной ячейки (кривая ТД). В неизотермическом режиме, при скорости нагревания $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, максимум скорости дегидратации (ДТГ) достигается при $\sim 400^{\circ}\text{C}$, а максимум образования α -метанатролита (ДТД, II эффект) при $\sim 440^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к переходу α -метанатролита в новую безводную метафазу натролита — β -метанатролит. Максимум скорости образования её (ДТД, III эффект) достигается при $\sim 530^{\circ}\text{C}$. Этот максимум на ДТД совпадает на кривой ДТА с небольшим эндотермическим эффектом, который ранее относился исследователями к образованию α -метанатролита. При снижении температуры (после нагревания до 560°C) на кривой ДТД наблюдается симметричное повторение пика III-го эффекта, характеризующее уменьшение объёма при обратном переходе β -метанатролита в α -метанатролит, но дополнительного пика с максимумом около 440°C (II эффект) нет. Если после снижения температуры (например, до 300°C , как это показано на рис. 2), образец вновь нагреть до 560°C и затем охладить, то наблюдается повторение того же самого явления: переход α -метанатролита в β -метанатролит и обратно, что может быть повторено

* Название α -метанатролит вместо метанатролита вводит по аналогии с другой высокотемпературной безводной метафазой натролита, называемой нами β -метанатролитом.

многokратно. Отсутствует при этом (и при прямом и при обратном температурном ходе) лишь пик при 440°C (ДТД, П эффект), наблюдающийся при первом нагревании и отвечающий максимуму скорости перехода натролит $\rightarrow \alpha$ -метанатролит). Изменением скорости нагревания образца можно существенно изменить температуру максимума этого пика. При нагревании со скоростью 2,5°C/мин она равна 400°C, при 5°C/мин - 440°C, а при 20°C/мин смещается настолько в высокотемпературную область, что полностью поглощается пиком Ш эффекта, т.е. выше 500°C. И так, положение П эффекта определяется кинетикой диффузии H₂O в натролите, зависящей от скорости нагревания. На положение пика Ш эффекта (ДТД) изменение скорости нагревания в указанных пределах влияет незначительно: 520 - 530°C.

Отмеченные особенности полученных кинетических кривых позволяют считать, что в неизотермических условиях, при используемых нами скоростях нагревания, по-видимому, имеются широкие температурные интервалы сосуществования натролита и α -метанатролита и β -метанатролита. Наибольшей скорости образования каждого из них соответствуют максимумы на кривых ДТД.

Таким образом, проведенное на порошковых образцах комплексное термографическое исследование натролита в сочетании с высокотемпературной dilatометрией позволило получить новые данные по кинетике полиморфных переходов:



Применение в термографических исследованиях dilatометрии, с использованием порошковых образцов, значительно упрощает изучение кинетики твердофазных превращений в веществах при высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. *Microchim. Acta*, **4** (1966).
2. M. Koizumi. *Mineral. Journ. (Japan)*, **V.I**, № I, p.p. 36-47 (1953).
3. G. J. Peng. *Am. Mineral.* **40**, 834 (1955).
4. E. Pécsi-Donath. *Acta Geologica Hung.*, **IX**, 237 (1965).
5. И. А. Белицкий, Г. В. Букин, Н. Д. Топор. В сб. Матер. по генетич. и экспер. минералогии, т. VII, 255-309 (1972).
6. L. P. van Reeuwijk. *Am. Mineral.*, **57**, 499-510 (1972).

НАЛИЧИЕ ПОЛИМЕРОВ В ПРИРОДНОЙ И ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДАХ И В ПРИГОТОВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ SiO_2 5 - 570 мг/л

В одной из наших предыдущих работ (I) на основании изучения модельных растворов предсказывалось наличие устойчивых поликремневых кислот в природных водах. Знание форм нахождения кремния является существенным как для геохимии, так и для технологии очистки вод. Оно необходимо также для точного количественного определения кремния. В связи с этим мы продолжили наши исследования. Однако объект исследования расширился и несколько изменился. Раньше (2,3) мы имели дело с приготовленными растворами кремнекислот с концентрацией SiO_2 5 - 570 мг/л с рН от 3 до -0,6 и различной степенью заполимеризованности при двухлетнем хранении. Теперь этот срок увеличился до 5-ти лет. Кроме того, проведена проверка нашего предположения о наличии полимеров в природных водах, а именно в водопроводной воде и в воде Обского водохранилища.

Ход количественного анализа приготовленных растворов и изучения количественного состава кремнекислот в водах оставался прежним. Однако количество полимеров в воде определяли по разности между количеством всего кремния, определенного по реакции образования кремнемолибденового комплекса после щелочной деполимеризации (4), и количеством малополимерных кремнекислот (α -форма), найденных по той же реакции без деполимеризации.

Для выяснения возможного образования полимерных соединений кремния при его низкой концентрации (< 5 мг/л) в определенных объёмах водопроводной воды добавляли различное количество соляной кислоты 1 : 1 в таком количестве, чтобы получить раствор с рН от 1 до -0,6. Сразу после добавления кислоты, а затем через определенные промежутки времени определяли количество малополимерных форм кремния и степень их полимерности по реакции с молибдатом аммония.

Природные воды

Ряд авторов (4,5) считают, что растворенный кремнезем не полимеризуется, если его концентрация ниже растворимости (растворимость SiO_2 в воде при нормальных условиях и значениях pH от 1 до 9 по данным (5,6) составляет 120 - 140 мг SiO_2 /л. На основании этого считают, что в природных водах, где SiO_2 обычно меньше 70 мг/л, кремний находится в виде мономера.

Для проверки высказанного нами (1) предположения о наличии устойчивых полимеров в природных водах был выполнен анализ на количество различных форм кремния в воде Обского водохранилища и водопроводной воде. В воде Обского водохранилища при общем содержании кремния 8,3 мг SiO_2 /л мы обнаружили 19 относительных процентов полимерных кремнекислот.

Изучение скорости образования кремнемолибденового комплекса показало, что эти полимеры глубоко заполимеризованы. Их константа скорости 10^{-4} мин⁻¹. Малополимерные формы кремния, наоборот, более чем на 97% представлены мономером. Содержание кремния в водопроводной воде ещё ниже - 4,4-4,7 мг SiO_2 /л. Однако и здесь нами были обнаружены полимерные кремнекислоты в количестве 4 - 9 относительных процентов. Качественный состав кремнекислот в водопроводной воде такой же, как и в воде Обского водохранилища.

Поведение кремнекислот при сильном разведении

Результаты изучения полимеризации-деполимеризации поликремневых кислот в кислой среде при содержании $SiO_2 \leq 4,6$ мг/л представлены в табл. I.

Таблица I

Концентрация α -формы SiO_2 (мг/л) в исходной водопроводной воде после её подкисления в зависимости от времени

pH раствора	ч а с ы					
	10	12	16	36	60	132
1,0	4,2	-	-	-	4,2	4,3
0,7	4,1	-	-	4,2	-	4,3
0,4	4,2	-	-	4,2	-	4,4
0,0	4,2	-	-	4,2	4,6	4,6
-0,3	3,6	3,4	3,7	3,8	3,8	4,0
-0,6	3,0	2,7	2,6	3,0	-	3,4

Из табл. I видно, что наряду с мономером в разбавленных растворах кремнекислот, находятся и полимерные кремнекислоты, не реагирующие с молибдатом. Это обстоятельство необходимо учитывать при подготовке (например, вести нейтрализацию разбавленными кислотами) и при выполнении количественного анализа на кремний (в частности, при определении остаточного кремния в растворе при осаждении последнего желатиной).

Как видно из табл. I, несмотря на малое содержание кремния (< 5 мг $\text{SiO}_2/\text{л}$) количество полимерных кремнекислот в ряде случаев может достигать высоких значений.

Данные табл. I позволяют предположить возможность перевода поликремневых кислот, содержащихся в водах, в мономер путем кислотной деполимеризации подобно (7).

Поведение растворов поликремневых кислот при длительном хранении

Нами было экспериментально установлено, что в растворах кремнекислот с концентрацией SiO_2 5 - 570 мг/л с pH от 3 до 0,6 и различной исходной заполимеризованностью при длительном хранении (до 5 лет) наряду с мономером присутствуют и более полимерные кремнекислоты.

В первые месяцы хранения указанных растворов α -форма состояла из мономера с константой скорости молибдатной реакции $K = 2,3 - 2,6 \text{ мин}^{-1}$. На какой-то стадии хранения (~1-2 года) мономер исчезает и α -форма представлена в основном димером ($K = 0,7 - 1,3 \text{ мин}^{-1}$). При более длительном хранении вновь происходит образование мономера и α -форма вновь имеет $K = 2,1 - 2,3 \text{ мин}^{-1}$ (через 3 - 4 года). По мере хранения растворов кремнекислот происходит отчетливое укрупнение сравнительно полимерных форм (β -и γ -форм), т.е. увеличение степени полимерности. В некоторых растворах наблюдалось выпадение осадка (3).

Такое поведение растворов кремнекислот можно объяснить, если допустить, что в процессе укрупнения полимерных молекул на какой-то стадии возникают "активные" полимеры (например, в результате изменения структуры), которые весьма энергично присоединяют имеющийся в растворе мономер. Однако, по мере захвата мономера "активные" полимеры преобразуются в другие - с меньшим коэффициентом захвата мономера. Это преобразование должно происходить с участием прилегающих к "активным" по степени полимерности менее полимерных молекул, т.е. по существу,

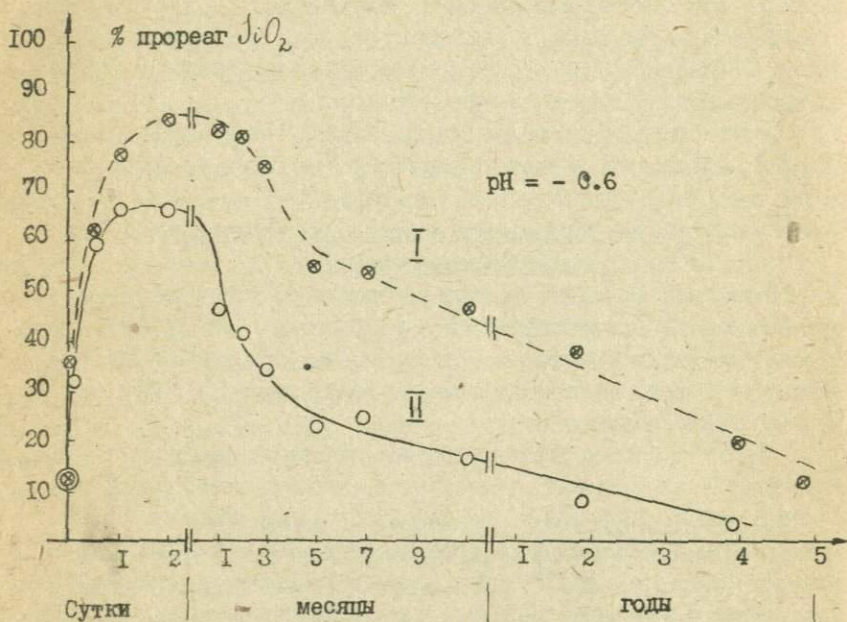


Рис. 1. Изменение количества малополимерных форм кремния со временем.

Кривая I - для растворов с концентрацией SiO_2 21 мг/л.

Кривая II - для растворов с концентрацией SiO_2 56,8 мг/л.

должно наступить гелеобразование. Если предлагаемый механизм действительно имеет место, то должно наблюдаться циклическое изменение концентрации мономера в растворе.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о чрезвычайно медленном установлении равновесия в растворах кремнекислот (рис. I). Именно этим на наш взгляд объясняются различные результаты по формам нахождения кремния, по условиям их устойчивости, по растворимости.

Медленное установление равновесия в растворах кремнекислот и наличие различных форм кремния, делают, по существу, невозможным оперирование такими понятиями, как растворимость, и для таких случаев следует говорить о концентрации тех или иных форм кремния в конкретных условиях.

Изложенные результаты позволяют сделать вывод, что несмотря на низкую концентрацию кремния, в природных водах имеются полимерные кремнекислоты и можно допустить существование природных вод со сложным составом кремнекислот, где могут присутствовать и мономер, и димер, и более полимерные кремнекислоты.

Обнаруженное нами устойчивое поведение пересыщенных растворов кремнекислот (в растворе с содержанием SiO_2 570 мг/л не выпадало осадка в течение 5-ти лет) позволяет также допустить существование пересыщенных природных вод со сложным составом кремнекислот.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.И.Богданова, Н.А.Лизалек. Тр.Сибирского научн.исслед. Института геологии, геофизики и минерального сырья. Мин.геол. СССР, вып.121, стр.157, Новосибирск, 1971. 2. В.И.Богданова. Изв.СО АН СССР, сер.хим., вып.2, № 4, 82 (1973). 3. В.И.Богданова. Изв.СО АН СССР, сер.хим., вып.5, № 12,89(1970). 4. Е.Н.Егорова. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема, Изд. АН СССР, М., 1959. 5. Г.Окамота, Т.Окуза, К.Гото. Свойства кремнезема в воде. В сб. "Геохимия литогенеза", И.-Л., М., 1963. 6. К.Б.Краускопф. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования. В сб. "Геохимия литогенеза", И.-Л., М., 1963. 7. В.И.Богданова, Л.М.Предеина. В настоящем сборнике, стр.188.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСТВОРИМЫХ ЦЕОЛИТАХ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Определение содержания кремния является одной из наиболее часто выполняемых аналитических операций. Наиболее часто используют для этого методику спектрофотометрического определения кремния в виде кремнемолибденовых комплексов.

Для получения правильных результатов таким способом необходимо, чтобы весь кремний находился в виде мономера, наличие же в растворе полимерных кислот будет приводить к заниженным результатам (1). Знание закономерностей полимеризации-деполимеризации позволяет устранить эти трудности.

Общепринятым способом перевода поликремневых кислот в мономер является деполимеризация в щелочных средах (2). Однако, основываясь на полученных нами ранее закономерностях (3), можно было предположить, что переведение всех поликремневых кислот в мономер можно провести в кислой среде, без применения щелочи, использование которой ведет к накоплению большого количества солей, осложняющих ход анализа.

В данной работе мы попытались разработать методику упрощенного спектрофотометрического определения кремния в виде молибденового комплекса в ряде неустойчивых цеолитов (4), используя их свойство растворяться в соляной кислоте (5) и учитывая возможность перевода всего кремния в мономер путем кислотной деполимеризации. В качестве исследуемых объектов были взяты следующие минералы: натролит, томсонит, сколецит, синтетические цеолиты NaA и NaX . Предварительно были найдены условия полного перехода поликремневых кислот в мономер. Оказалось, что, как правило, полный переход происходит через 24 - 48 часов (рис. 1). При дальнейшем стоянии указанных растворов, часть мономера переходит опять в полимер и количество найденного кремния с помощью кремнемолибденового комплекса уменьшается.

Методика определения.

Навеску минерала (порядка 15 - 20 мг) смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10 мл соляной кислоты (1:10) и после перемешивания нагревают на кипящей водяной бане 30 минут, перис-

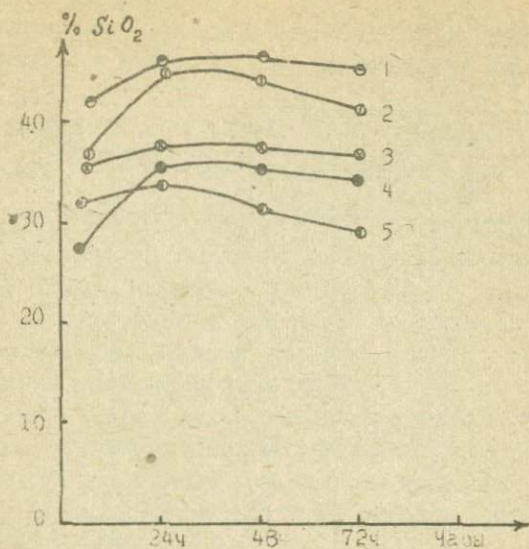


Рис. 1. Изменение состояния кремнекислот со временем при $\text{pH}=0$.
 1 - натролит, 2 - сколецит, 3 - томсонит, 4 - NaA, 5 - NaX

дически помешивая, или 1 час на мешалке с подогревом при $t=75^{\circ}\text{C}$. После этого раствор переносят в колбу и доводят до 100 мл соляной кислотой (1:10) ($\text{pH} \approx 0$). Через 24-48 часов из аликвотной части определяют фотометрически растворенный кремний в виде желтого кремнемолибденового комплекса: в аликвотную часть добавляют воды 30 - 40 мл, устанавливают $\text{pH} = 1,2$, после чего приливают 5 мл 5% молибдата аммония, доводят водой до 100 мл и через 9 минут измеряют оптическую плотность на спектрофотометре VSUz-P при $\lambda = 410$.

Для учета возможного влияния кремния из стекла и реактивов проводились холостые опыты в аналогичных условиях.

Одновременно было проделано определение кремния классическим методом (табл. I).

Таблица I наглядно иллюстрирует возможность количественного определения кремния в ряде неустойчивых цеолитов, без применения сплавления с содой.

Рекомендованный нами метод отличается экспрессностью и

Таблица I

Сравнительные данные по количественному определению кремния классическим методом и после кислотной деполимеризации

Образцы	Найдено SiO_2 (%)		Абсолютная ошибка (%)
	Классическим методом	После деполимеризации	
Натролит	46,5	46,5	0,0
- " -	46,5	46,7	+ 0,2
- " -	46,5	46,5	0,0
- " -	46,5	46,5	0,0
- " -	46,5	46,3	- 0,2
Томсонит	38,0	38,0	0,0
- " -	38,0	37,6	- 0,4
- " -	38,0	37,6	- 0,4
Сколецит	46,1	45,7	- 0,4
- " -	46,1	45,7	- 0,4
NaA	33,64	33,8	+ 0,16
- " -	33,64	34,0	+ 0,36
NaX	35,68	35,8	+ 0,12
NaX	35,68	35,8	+ 0,12

возможность ведения анализа из микроанвесок (15 - 20 мг).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И.Богданова. Изв. Сиб.отд.АН СССР, сер.хим., вып.2, № 4, 82 (1970).
2. Е.М.Егорова. "Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема", М.-Л., Изд. АН СССР, 1969.
3. В.И.Богданова. Изв.Сиб.отд. АН СССР, сер. хим., № 12, вып. 5, 89 (1970).
4. В.И.Богданова, И.А.Белицкий. "Геология и геофизика", № 4 (1968).
5. В.И.Богданова. В сб. "Материалы по генетической и экспериментальной минералогии", т. УП, "Наука", Новосибирск, 1972.

В.И.Богданова, Л.М.Предеина

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В РАЗЛИЧНЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТАХ

При анализе силикатов (в частности, клиноптилолитов) обычно применяют метод определения щелочных элементов после предварительной отгонки кремния в виде фторида.

Эта операция требует применения дорогостоящей платиновой посуды и плавиковой кислоты, работу с которой можно проводить только при наличии хорошей вентиляции.

В работе (1) дан ускоренный способ анализа некоторых полисиликатов. Этот метод основывается на том, что после обработки минералов соляной кислотой все катионы переходят в раствор, а кремневый каркас, сохраняющий форму исходных кристаллов, остаётся нерастворенным.

Данная работа посвящена изучению поведения клиноптилолитов в соляной кислоте с целью использования этого явления для разработки ускоренной методики определения щелочей без применения фтористоводородной кислоты.

В качестве объектов были взяты клиноптилолиты из различных месторождений (Япония, Грузия, Азербайджан и др.).

Оказалось, что большинство клиноптилолитов под действием соляной кислоты разлагаются с сохранением кремневого остова, а все остальные элементы переходят в раствор.

Ход анализа.

Навеску минерала (20 - 100 мг) смачивают несколькими каплями воды, досавляют 5 - 10 мл концентрированной соляной кислоты и после перемешивания нагревают на кипящей водяной бане в течении часа, периодически помешивая. После этого приливают 30 - 50 мл воды, подогревают раствор на плитке до 80 - 90° и горячим фильтруют. Фильтрат переводят в мерную колбу. Из аликвотной части определяют щелочные элементы на пламенном фотометре. Остаточную часть фильтрата можно использовать для определения *Al*,

Ca, Mg, Fe и т.д.

Нами проведено ускоренное определение калия и натрия путем обмена между ионами водорода кислоты и элементами клиноптилолита, а для проверки метода одновременно проделано классическое определение калия и натрия после отгонки кремния в виде фторида (табл. I).

Таблица I
Результаты определения щелочных элементов предлагаемым методом

№ пп	Месторождение	Найдено Mg_2O %		Найдено K_2O %	
		После обработки HF	Предл. методом	После обработки HF	Предл. методом
1	Япония	1,5	1,5	2,4	2,3
2	Япония	-	-	0,9	1,1
3	Грузия, Дзегви	0,2	0,2	0,3	0,3
4	Япония	1,1	0,9	1,5	1,6
5	Азербайджан, Айдагское	2,5	2,3	1,0	0,7

Данные таблицы свидетельствуют о том, что калий и натрий полностью извлекаются соляной кислотой из кремневого каркаса, максимальное расхождение между этими двумя методами составляет 0,3 абсолютных %. Не уступая по точности, предлагаемая методика определения щелочей в клиноптилолите является более быстрой, простой по исполнению.

ЛИТЕРАТУРА

Г. В. И. Богданова. "Журн. анал. химии", т. 25, № 2, 332 (1970).

О Г Л А В Л Е Н И Е

СУЛЬФИДЫ И СУЛЬФОСОЛИ

Н.А.Ильяшева, Т.А.Калинина

Диаграмма состояния псевдобинарного разреза $Cu_3SbS_3-Cu_2SbS_3$ 3

К.Н.Федорова, С.В.Шабалина

Исследование системы $Cu_2S-Bi_2S_3-S$ по разрезу виттихенит-сера при температурах 450 - 500°C. 8

В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Н.Королюк

Синтез и некоторые свойства фазы высокого давления AsS_3 17

В.А.Киркинский, А.П.Ряпосов, В.Н.Королюк

Полиморфные превращения аурипигмента при высоких давлениях. 24

С И Л И К А Т Ы

Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова

Изучение кинетики реакции образования пирофиллита в связи с определением предела его стабильности. 32

Д.В.Калинин, М.А.Шаповалова, Ю.В.Шурупов

К вопросу определения предела стабильности пирофиллита методом "моновариантных смесей". 36

Д.В.Калинин, Ю.В.Шурупов

Исследование кинетики реакции образования тремолита в зависимости от температуры. 40

Г.Ю.Шведенков, Д.В.Калинин, Н.Г.Стенина, М.А.Чупина

О кинетике гидротермального синтеза диопсида. 43

Г.Ю.Шведенков, Д.В.Калинин

О содержании воды в гидрогроссуляре в зависимости от условий образования. 49

<u>Д.В.Калинин, О.И.Рипинен</u>	
О синтезе волокнистого фтор-амфибола в расплавах солей.	55
<u>О.И.Рипинен, Г.Г.Лохова, Д.В.Калинин</u>	
О фторировании природного талька.	58
<u>И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев</u>	
Система $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при $1200^{\circ}C$ и 30 кбар.	62
<u>И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев</u>	
Устойчивость гранатов ряда уваровит-кнорингит и гроссуляр-уваровит при $1200^{\circ}C$ и 30 кбар.	70
<u>И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев, А.А.Годовиков</u>	
Устойчивость гранатов серии пироп-гроссуляр-кнорингит-уваровит при $1200^{\circ}C$ и 30 кбар.	73
<u>А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский</u>	
Верхняя по давлению граница устойчивости сапфирина.	78
<u>А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский</u>	
Топологический анализ системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	81
<u>И.А.Белицкий, С.П.Табула, В.Н.Чербаков</u>	
Исследование упорядоченности распределения алюминия и кремния в эдингтоните.	87
<u>И.А.Белицкий, С.М.Ключарева, В.С.Лысаков, И.И.Федоров</u>	
Спектры люминесценции природной и катионзамещенных форм содалита-гаецманита.	94
<u>Г.А.Голубова, И.А.Белицкий</u>	
Расчет колебательных мод кристаллов хлор-содалита.	99
<u>Г.П.Валуева, И.А.Белицкий</u>	
Тепловые эффекты при погружении в воду натролитов с разным содержанием H_2O	104
<u>Г.В.Букин, В.А.Маслов</u>	
Исследование окраски бериллов.	109

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ

<u>Г.Р.Колонин, Н.А.Калиткина</u>	
Включения самородного висмута в халькопирите и пирротине как геологический термометр.	I15
<u>Г.П.Широносова, Г.Р.Колонин</u>	
Гидротермальный синтез тунгстенита.	I18
<u>Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев</u>	
К вопросу о составе пирротина и его взаимоотношениях с пиритом в гидротермальных условиях.	I23
<u>А.Б.Итицын</u>	
Расчеты состава гидротермального раствора, равновесного с двумя твердыми фазами.	I31
<u>В.А.Кляхин, А.С.Лебедев</u>	
Влияние K, Zr, NH_4^+, Ca и Mg на поведение берилла в карбонатных и фторидно-карбонатных растворах.	I36
<u>А.С.Лебедев, А.Я.Родионов, В.А.Кляхин</u>	
Влияние F/K отношения на образование парагенетических ассоциаций при взаимодействии берилла с карбонатно-фторидными растворами.	I42
<u>В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, А.Я.Родионов</u>	
Об устойчивости фторидных комплексов алюминия в гидротермальных условиях.	I49
<u>В.С.Павлюченко, В.А.Кляхин, А.С.Лебедев</u>	
Синтез новых свинцово-ванадатовых соединений в гидротермальных условиях.	I52

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ

А.П.Ряпосов, Э.Н.Ран, В.А.Киркинский

Установка для создания гидростатических давлений выше
20 кбар в объёмах до 150 см³. 155

Э.Н.Ран, И.Ю.Малиновский, М.С.Паньков,

Б.П.Токмин, Г.А.Росинский

Двухступенчатый аппарат высокого давления. 161

Э.Н.Ран, И.Ю.Малиновский, М.С.Паньков

Аппарат высокого давления типа "разрезная сфера". 165

Г.Н.Кузнецов

О получении уравнения состояния твёрдого тела из ультра-
звуковых измерений под давлением. 170

А.Ф.Мукудус-Табакаев, А.П.Ряпосов

Герметизация металлических ампул, работающих в условиях
высоких давлений и температур. 172

И.А.Белицкий, О.Н.Никуличева

Приготовление образцов из твёрдых порошков для высоко-
температурной дилатометрии на дериватографе. 176

В.И.Богданова

Наличие полимеров в природной и водопроводной водах и в
приготовленных растворах с концентрацией SiO₂ 5-570 мг/л. 183

В.И.Богданова, Л.М.Предеина

Определение кремния в растворимых цеолитах с использо-
ванием деполимеризации в кислой среде. 188

В.И.Богданова, Л.М.Предеина

Ускоренное определение щелочных элементов в различных
клиноптилолитах. 191

CONTENTS

SULPHIDES AND SULPHOSALTS

<u>N.A.Iljashaeva, T.A.Kalinina</u>	
Diagram of state of pseudo-binary section	
Cu_3SbS_3 - Cu_3SbS_4	3
<u>Zh.N.Pedorova, S.V.Shabalina</u>	
Investigation of the Cu_2S - Bi_2S_3 - S system in the wittichenite - sulphur section at 450-500°C	8
<u>V.A.Kirkinskii, A.P.Rjaposov, V.N.Koroljuk</u>	
Synthesis and some properties of AsS high pressure form . .	17
<u>V.A.Kirkinskii, A.P.Rjaposov, V.N.Koroljuk</u>	
Polymorphic transitions of orpiment at high pressures . . .	24

SILICATES

<u>D.V.Kalinin, M.A.Shapovalova</u>	
Investigation of kinetics of pyrophyllite formation reaction relative to determination of its stability limit	32
<u>D.V.Kalinin, M.A.Shapovalova, Yu.V.Shurupov</u>	
On the determination of pyrophyllite stability limit by "monovariant mixtures" method	36
<u>D.V.Kalinin, Yu.V.Shurupov</u>	
Investigation of kinetics of tremolite formation reaction with temperature	40
<u>G.Yu.Shvedenkov, D.V.Kalinin, N.G.Stenina, M.A.Chupina</u>	
On the kinetics of diopside hydrothermal synthesis	43
<u>G.Yu.Shvedenkov, D.V.Kalinin</u>	
On the water content in hydrogrossular as a function of formation conditions	49
<u>D.V.Kalinin, O.I.Ripinen</u>	
On the fibrous fluorine-amphibole synthesis in salt melts .	55

<u>O.I.Ripinen, G.G.Lochova, D.V.Kalinin</u>	
On the fluorination of natural talc	58
<u>I.Yu.Malinovskii, A.M.Doroshev</u>	
The system $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ at $1200^{\circ}C$ and 30 Kbar . . .	62
<u>I.Yu.Malinovskii, A.M.Doroshev</u>	
Stability of the garnets of the join uvarovite - knoringite and grossular - uvarovite at $1200^{\circ}C$ and 30 Kbar	70
<u>I.Yu.Malinovskii, A.M.Doroshev, A.A.Godovikov</u>	
Stability of the garnets of the join pyrope- grossular - knoringite at $1200^{\circ}C$ and 30 kbar	73
<u>A.M.Doroshev, I.Yu.Malinovskii</u>	
High pressure stability boundary of sapphirine	78
<u>A.M.Doroshev, I.Yu.Malinovskii</u>	
Topological analysis of the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$	81
<u>I.A.Belitsky, S.P.Habuda, V.N.Stsherbakov</u>	
Order investigation of aluminium and silicon distribution in eddingtonite	87
<u>I.A.Belitsky, S.M.Kljuchareva, V.S.Lysakov, I.I.Fedorov</u>	
Luminescence spectra of natural and ion-exchanged forms of sodalite-hackmanite	94
<u>G.A.Golubova, I.A.Belitsky</u>	
Calculation of oscillation modes of chlor-sodalite crystals	99
<u>G.P.Valueva, I.A.Belitsky</u>	
Thermal effects while submerging natrolites with various H_2O content in water	104
<u>G.V.Bukin, V.A.Maslov</u>	
Investigation of beryll colour	109

HYDROTHERMAL ORE FORMATION

<u>G.R.Kolonin, N.A.Kalitkina</u>	
Inclusions of native bismuth in chalcopyrite and pyrrhotite as geological thermometer	115

<u>G.P.Shironosova, G.R.Kolonin</u>	
Hydrothermal synthesis of tungstenite	I18
<u>G.R.Kolonin, Yu.V.Laptev</u>	
On the composition of pyrrhotite and its relations with pyrite in hydrothermal conditions	I23
<u>A.B.Ptitzin</u>	
Calculations of composition of hydrothermal solution at equilibrium with two solid phases	I31
<u>V.A.Kljachin, A.S.Lebedev</u>	
Effect of K, Li, NH_4^+ , Ca and Mg on behaviour of beryll in carbonate and fluorine-carbonate solutions	I36
<u>A.S.Lebedev, A.J.Rodionov, V.A.Kljachin</u>	
Effect of F/K relationship on the paragenetic associations formation when interaction of beryll with carbonate- fluorine solutions	I42
<u>V.A.Kljachin, A.S.Lebedev, A.J.Rodionov</u>	
On the stability of fluorine complexes of aluminium in hydrothermal conditions	I49
<u>V.S.Pavljuchenko, V.A.Kljachin, A.S.Lebedev</u>	
Synthesis of new lead-vanadium compounds in hydrothermal conditions	I52

APPARATUS AND METHODS

<u>A.P.Rjaposov, E.N.Ran, V.A.Kirkinskii</u>	
Equipment for generation of hydrostatic pressures above 20 kbar in volumes up to 150 cm^3	I55
<u>E.N.Ran, I.Yu.Malinovskii, M.S.Pan'kov,</u> <u>B.P.Tokmin, G.A.Rosinskii</u>	
Double-stage high pressure apparatus	I61
<u>E.N.Ran, I.Yu.Malinovskii, M.S.Pan'kov</u>	
High pressure apparatus of the "split sphere" type	I65
<u>G.N.Kuznetsov</u>	
On the derivation of the equation of state of solids from ultrasonic measurements under pressure	I70

<u>A.F.Mundus-Tabakaev, A.P.Rjaposov</u>	
Hermetisation of metallic ampoules for high pressure high temperature experiments	172
<u>I.A.Belitsky, O.N.Nikulicheva</u>	
Sample preparation from hard powders for high temperature dilatometry by derivatograph	176
<u>V.I.Bogdanova</u>	
The presence of polymers in the natural water, in the top water and in the solutions with the concentration of SiO ₂ 5-570 mg/lit	183
<u>V.I.Bogdanova, L.M.Predeyna</u>	
The determination of silicon in zeolites using depolymeri- zation in acid medium	188
<u>V.I.Bogdanova, L.M.Predeyna</u>	
The accelerated determination of the alkali elements in various clinoptilolites	191

Технический редактор *Л. А. Панина*

Подписано к печати 29. XII. 1973г. МН 17091
 Бумага 60x84/16. Печ.л. 12,5 Уч.-изд.л. II,9
 Тираж 500. Заказ 44. Цена 83 коп.

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

Цена 83 коп.

1940