

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПО МИНЕРАЛОГИИ**

НОВОСИБИРСК-1976

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПО МИНЕРАЛОГИИ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК · 1976



В сборнике помещены оригинальные работы по экспериментальному изучению физико-химических условий минералообразования. Много внимания уделяется вопросам синтеза и устойчивости минералов в гидротермальных растворах.

Описаны новые и модернизированные методики, применяемые при изучении продуктов экспериментов.

Издание представляет интерес для исследователей, работающих в области экспериментальной минералогии, для преподавателей и студентов химических и геологических факультетов высших учебных заведений.

Ответственный редактор

А. А. Годовиков

Редактор

А. Б. Итицын

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

© Институт геологии и геофизики СО АН СССР,  
1976

УДК 549.07.549.3

С.Н.Ненашева, А.А.Годовиков

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ  $Ag-As-S$ , ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К ПРУСТИТУ

Целью данной работы является выяснение возможности растворения в прустите элементов системы  $Ag-As-S$ . Для решения этого вопроса в области системы  $Ag-As-S$ , прилегающей к пруститу, было синтезировано 19 образцов. Их состав отличался от состава прустита не более чем на 1 мол.%  $Ag, As$  или  $S$ . Исходные составы образцов представлены на рис. 1 и в табл. 1. Образцы синтезировались из элементов, после синтеза отжигались при 330 и 420°C в течение 75 суток.

Минералграфическое, рентгенографическое и термографическое изучение образцов проводилось как после синтеза, так и после отжига.

В образцах, лежащих по составу выше линии биллингслеит - прустит -  $As_2S_3$  (рис. 1), как после синтеза, так и после отжига на стенках ампул была сера. Количество серы, выделившееся на стенках ампул после отжига, определялось взвешиванием. Результаты представлены в табл. 2. По визуальным оценкам количество серы, выделившееся на стенках ампул после синтеза, либо не превышало её количества в ампулах после отжига, либо это превышение было незначительным. Все попытки заставить серу войти в образец (увеличение времени синтеза, изменение направления температурного перепада, отжиг) окончились неудачно. Количество же серы, выделившееся на стенках ампул (табл. 2), слишком большое, чтобы объяснить её сконденсировавшейся газовой фазой, обусловленной упругостью пара. Присутствие серы можно объяснить только фазовыми ассоциациями прустита и других фаз, имеющих в этих образцах, с серой, что согласуется с литературными данными (1).

Результаты минералграфического исследования образцов после синтеза и отожженных представлены в табл. 1.

В системе получено восемь фаз: элементарные серебро, мышьяк, акантит, реальгар, прустит, ксантоконит, биллингслеит и смитит.

Изучение базового состава образцов показало, что все они

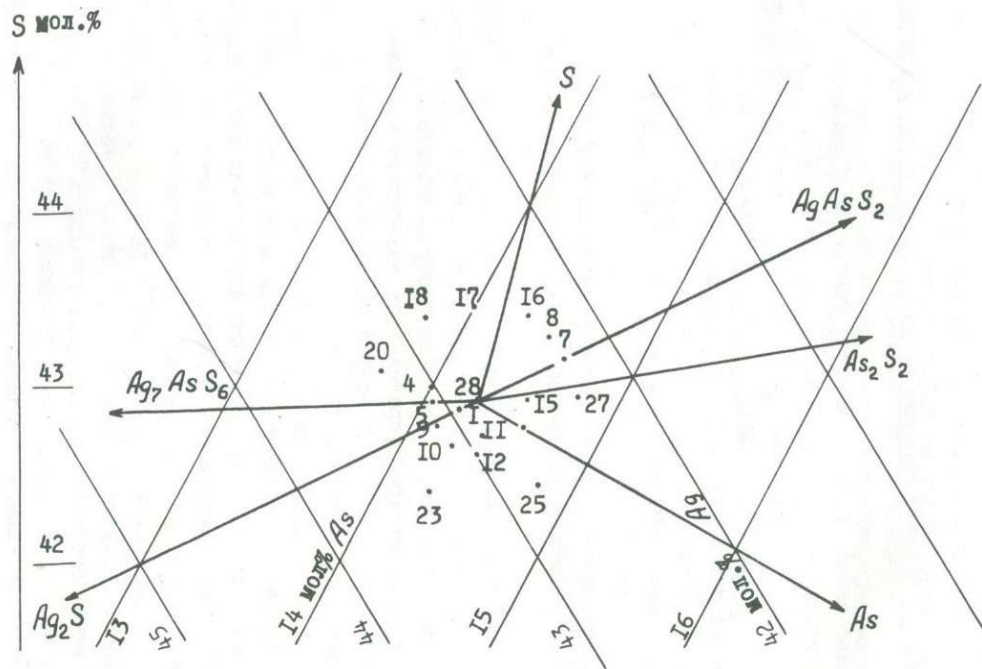


Рис. I Расположение образцов, синтезированных в системе  $Ag-As-S$ .

Таблица I

Состав образцов, синтезированных в системе Ag-Ag-S и их фазовый состав после синтеза и после отжига

№ п/п	Состав в мол. %			Фазовый состав после синтеза	Фазовый состав после отжига при 330 и 420°C
	Ag	As	S		
I	43,000	14,200	42,800	Пр+Б+Ак	Пр+Б+Ак
4	43,032	14,000	42,938	Пр+Б	Пр+Б
5	43,125	14,025	42,850	Пр+Б	Пр+Б
7	42,325	14,300	43,075	Пр+См+ L <sub>S</sub>	Пр+См+L <sub>S</sub>
8	42,325	14,475	43,200	Пр+См+ L <sub>S</sub>	Пр+См+L <sub>S</sub>
9	43,175	14,125	42,700	Пр+Ак+ As	Пр+Ак+As
10	43,112	14,288	42,600	Пр+Ак+ As	Пр+Ак+ As
11	42,950	14,400	42,650	Пр+Ак+ As	Пр+Ак+ As
12	43,000	14,425	42,757	Пр+Ак+ As	Пр+Ак+ As
14	42,735	14,565	42,700	Пр+См+ As	Пр+ As
15	42,625	14,525	42,850	Пр+См+ As	Пр+ As +P
16	42,350	14,312	43,328	Пр+См+ L <sub>S</sub>	Пр+См+ L <sub>S</sub>
17	42,600	14,000	43,400	Пр+Б+ L <sub>1</sub>	Пр+Б
18	42,875	13,775	43,350	Пр+Б+ L <sub>1</sub>	Пр+Б
20	43,250	13,700	43,050	Пр+Б+L <sub>1</sub>	Пр+Б
23	43,350	14,300	42,350	Пр+Ак+ As	Пр+Ак+ As
25	42,800	14,850	42,350	Пр+Ак+ As	Пр+Ак+ As
27	42,375	14,775	42,850	Пр+См+P	Пр+ As +P
28	42,857	14,286	42,857	Пр+Б	Пр

Пр - прустит

Б - биллингслеит

См - смитит

Ак - акантит

As - мышьяк

- серебро

P - реальгар

L<sub>1</sub> - жидкость, обогащенная  
СМИТИТОМL<sub>S</sub> - жидкость, богатая серой.

В образцах 4, 7, 8, 16, 17, 18, 20 как после синтеза, так и после отжига на стенках ампулы была сера.

Таблица 2

Количество серы, выделившейся на стенках  
ципул после отжига

№ образца	4	7	8	16	17	18	20	Температура отжига
Количество выделившейся серы	0,0006	0,0001	0,0006	0,0019	0,0009	0,0055	0,0001	420°C
	0,0002	0,0001	0,0028	0,0010	0,0049	0,0037	0,0004	330°C

неоднородны и состоят на 95-99% из прустита и на 5-1% из других фаз. Это говорит о том, что если прустит и имеет отклонения от стехиометрии, то они значительно меньше 0,5 мол.% любого компонента системы Ag-As-S.

Исследование фазовых взаимоотношений в полученных образцах позволило сделать вывод о возможном растворении мышьяка в прустите при повышении температуры. Рассмотрим подробнее этот вопрос. В образце № 14 (рис. 1) кроме прустита, которого 98 - 99%, присутствует мышьяк, выделившийся как в эвтектике с пруститом в промежутках между первичными зёрнами прустита, так и в виде каплевидных ещё более мелких выделений внутри первичных зёрен прустита. Объяснить такое строение можно, рассматривая его как доэвтектический сплав (первичный прустит и между его зёрнами эвтектика прустит + мышьяк) со следами распада твёрдого раствора мышьяка в прустите, существующего при высокой температуре и распадающегося уже при 420°C, создающего эмульсионную вкрапленность мышьяка внутри зёрен первичного прустита.

При термографическом исследовании снимались кривые ПТА и ДТА. Зафиксированные термические эффекты по температурам хорошо согласуются с данными (I). Установлено, что эвтектика прустит + биллингслеит плавится при температуре  $479 \pm 2^\circ\text{C}$ , эвтектика прустит + смитит при  $409 \pm 2^\circ\text{C}$ ; тройные эвтектики: акантит + прустит + мышьяк при  $432 \pm 2^\circ\text{C}$ , прустит + мышьяк + реальгар при  $434 \pm 2^\circ\text{C}$ ; полиморфное превращение в биллингслеите при  $264 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Температурный анализ однородного образца № 28, соответствующего по составу стехиометрическому пруститу, показал, что его плавление начинается при  $486 \pm 2^\circ\text{C}$  и далее при температуре  $493^\circ\text{C}$

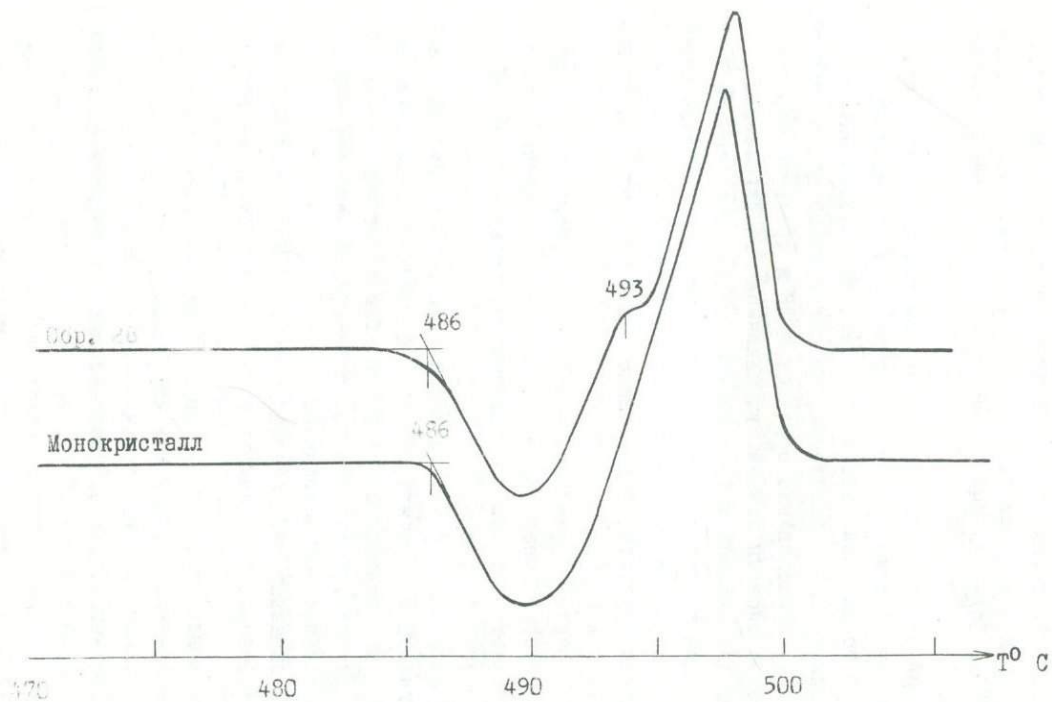


Рис. 2 Термограммы образца № 28 и монокристалла прустита.

на кривую ПТА накладывается дополнительный довольно слабый эффект (рис. 2), который не фиксируется на кривых ДТА. Такой же двойной эффект плавления прустита характерен и в случае подготовки образца для термического анализа, таким образом, чтобы свободный объём над веществом был минимальным. Таким образом, отнести второй более слабый эффект за счет образования газовой фазы, нельзя.

Подобный же двуглавый пик плавления получен и для двух монокристаллов прустита, предоставленных для исследования Б.Г. Ненашевым. В то же время третий образец, использованный в работе (2), имел эффект плавления, не осложненный дополнительным пиком (рис.2). Исследование образцов № 28 и третьего образца на калориметре системы Кальве, выполненное Н.А.Ильяшевой, показало, что для образца № 28 плавление начиналось немного раньше, чем для третьего образца, и сам эффект был более размазан. Это показывает, что мы имеем, по крайней мере, два однородных образца прустита, отличающихся друг от друга по характеру эффекта при плавлении.

Такой характер эффекта плавления можно объяснить предположив, что прустит имеет область гомогенности и состав образца № 28 отличается от стехиометрического, попадая в эту область твердого раствора.

Таким образом, в результате изучения области системы  $Ag - As - S$ , близкой к пруститу, удалось получить данные свидетельствующие о существовании очень узкой области твердых растворов на основе прустита. Количественно охарактеризовать эту область пока не представляется возможным.

Авторы выражают свою благодарность Н.А.Ильяшевой, Б.Г.Ненашеву, Ж.Н.Федоровой за помощь и участие в обсуждении результатов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. G. W. Roland. "Econ. Geol.", 65, (3), 241-252, (1970)  
2. Н.А.Ильяшева, Б.Г.Ненашев. "Неорганические материалы" (в печати)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПИРРОТИНА, РАВНОВЕСНОГО  
С ПИРИТОМ И СУЛЬФИДНЫМ РАСТВОРОМ ПРИ 300°C

Изучение взаимоотношений пирита с пирротинном интересно не только в связи с практически повсеместным распространением этих минералов в гидротермальных месторождениях, но и с точки зрения использования этой пары, а также одного пирротина (как фазы переменного состава) в качестве буферов или индикаторов летучести серы и кислорода. Можно предполагать, что в гидротермальных условиях на состав пирротина оказывают влияние некоторые специфические свойства растворов, в частности активность железа, которая не должна приниматься а priori равной единице, как в сухих системах, а может определяться рН раствора (1) и другими его характеристиками. На зависимость состава пирротина, сосуществующего с пиритом, от рН раствора указывают, например, результаты предварительных экспериментов (2).

Равновесие пирита с пирротинном исследовалось при 300°C и 500 атм в сульфидных растворах с исходной концентрацией  $H_2S$  от 0,01 до 0,10 М в интервале первоначальных значений рН от 3 до 12. Опыты проводились в автоклавах, футерованных фторопластом - 4, помещавшихся в сушильный шкаф "СНОЛ", температура которого поддерживалась постоянной в пределах  $\pm 2^\circ C$  с помощью регуляторов ВРТ-3, переделанных для работы с хромель-алюмелевыми термомпарами.

Эксперименты велись с гексагональным пирротинном, специально синтезированным для этих целей гидротермальным методом в растворах  $NH_4Cl$  при 400°C по методике, описанной в (3). Использовались как высокосернистые пирротины (состав их в отдельных сериях опытов составлял 46,5, 46,6 и 47,05 ат.% Fe), так и пирротины существенно железистые (49,7, 49,36 и 49,05 ат.% Fe). Смеси пирротина и пирита, также предварительно синтезированного гидротермальным методом, длительное время (19-68 суток) подвергались воздействию сульфидных растворов в автоклаве, а затем определялся состав равновесного пирротина. Для этого использо-

валась хорошо известная зависимость  $d/n$  рефлекса  $10\bar{1}2$  его рентгенограммы от содержания Fe в гексагональном пирротине (4). Съемка производилась на дифрактометрах ДРОН-I и ДРОН-I,5 с внутренним стандартом (Ge или NaCl). Специальные методические исследования показали, что максимальная ошибка за счет точности обработки дифрактограммы не превышала  $\pm 0,05$  ат.% Fe.

Обнаружено, что в условиях эксперимента в равновесии с пирритом находится гексагональный пирротин, состав которого в разных опытах меняется от 47,27 до 47,46 ат.% Fe. Установлено, что при подходе сверху (от существенно сернистого пирротина) имеет место систематическое завышение на 0,03-0,5 ат.% железистости конечных пирротинов по сравнению с фазами, полученными при подходе снизу (от существенно железистых пирротинов).

Замечено существенное влияние степени измельчения исходного пирротина на результаты опытов. При тонком растирании (до пудры) уже через сутки твердофазовые продукты состоят из пиррита и пирротина, состав которого близок к равновесному. Никаких изменений в фазовом составе в этих случаях не наблюдается вплоть до 68-суточной выдержки. При более грубом измельчении ( $\sim 0,25$  мм) даже в продуктах 30-суточных опытов помимо пиррита и пирротина фиксируется магнетит, а отклонения состава пирротинов от равновесного могут достигать нескольких десятых %. Очевидно, недостаточную степень измельчения исходного пирротина и объясняется описанная в (2) зависимость состава конечного пирротина, сосуществующего с пирритом, от pH раствора.

Для выяснения влияния условий опытов на состав пирротина, равновесного с пирритом, с помощью ЭВМ по программе, составленной одним из авторов, была изучена парная линейная корреляция между атомным % Fe в конечном пирротине, с одной стороны, и исходными и конечными величинами концентрации сульфидной серы и pH, а также содержанием железа в охлажденных растворах - с другой. Установлена значимая положительная корреляция состава пирротина лишь с содержанием железа в растворе, с каким-либо из остальных признаков значимая корреляция отсутствует, в среднем по 48 опытам в пирротине содержится  $47,38 \pm 0,06$  ат.% Fe. Указанная величина железистости пирротина хорошо согласуется со значениям  $47,4 \pm 0,15$  ат.%. Тулмина и Бартона (5), найденным экстраполяцией от более высокотемпературных экспериментальных

Таблица I

Оценки парных и частных коэффициентов корреляции первого порядка содержания железа в конечном пирротине с другими признаками при исходной концентрации  $H_2S > 0,08 M$

Парные коэффициенты корреляции	Частные коэффициенты корреляции					
	----- элиминированный признак					
Признак	$r_{05}=0,482$ $r_{01}=0,606$	исх. конц. $H_2S$	конечн. конц. $H_2S$	исходный pH	конечный pH	конц. Fe в растворе
Исходная концентрация $H_2S$	0,820	-	0,725	0,774	0,762	0,827
Конечная концентрация $H_2S$	0,560	-0,094	-	0,489	0,391	0,637
Исходный pH	0,433	-0,092	-0,314	-	-0,720	0,553
Конечный pH	0,472	-0,086	-0,201	0,734	-	0,589
Концентрация Fe в растворе	0,051	+0,193	0,369	0,385	0,403	-

данных для сухой системы. Близкая величина  $47,45 \pm 0,1$  ат.% Fe приводится в работе (3) для гидротермального пирротина, полученного при  $300^\circ C$  в растворе  $NH_4Cl$ .

Принимая во внимание четкое разделение содержаний сульфидной серы в исходных растворах на две подвыборки: 1) с концентрацией  $H_2S$  выше  $0,08 M$  (17 опытов) и 2) с концентрацией  $H_2S$  ниже  $0,05 M$  (21 опыт) - корреляция железистости пирротина с содержанием  $H_2S$ , pH и концентрацией железа в растворах была изучена и отдельно в каждой подвыборке.

В подвыборке 1 ат.% Fe в конечном пирротине значимо положительно коррелируется как с исходным, так и с конечным содержанием сульфидной серы в растворе. С другими исследованными признаками значимая корреляция не устанавливается (см. табл. I).

Анализ таблицы позволяет заключить, что наибольшее влияние на разброс значений ат.% Fe в равновесном с пиритом пирротине

Таблица 2

Оценки парных и частных коэффициентов корреляции первого порядка содержания железа в конечном пирротине с другими признаками при исходной концентрации  $H_2S$  меньше 0,05 М

Парные коэффициенты корреляции	Частные коэффициенты корреляции					
	Элиминированный признак					
Признак	$r_{05}=0,433$ $r_{01}=0,549$	Исх. конц. $H_2S$	Конеч. конц. $H_2S$	Исходный рН	Конечный рН	Конц. Fe в растворе
Исходная концентрация $H_2S$	0,564 -	-	+0,644	+0,054	0,233	0,542
Конечная концентрация $H_2S$	-0,289	-0,462	-	-0,357	-0,497	-0,062
Исходный рН	-0,713	-0,529	-0,729	-	-0,673	-0,574
Конечный рН	-0,579	-0,277	-0,674	+0,511	-	-0,425
Концент. Fe в р-ре	+0,609	+0,590	+0,563	+0,378	0,475	-

оказывает начальная концентрация сульфидной серы в растворе. Элиминирование этого признака делает незначимым и коэффициент корреляции железистости пирротина с конечным содержанием серы в растворе. С другой стороны, следует признать незначительное, статистически не устанавливаемое влияние исходной величины рН раствора на состав конечного пирротина. Это следует из того, что частные коэффициенты корреляции ат.% Fe в пирротине после опыта с другими признаками при элиминировании исходного рН заметно не отличаются от соответствующих парных коэффициентов.

В подвыборке 2 наблюдается совершенно иная картина ( см. табл.2). Во-первых, отличаются от предыдущих парные коэффициенты корреляции между характеристиками растворов и ат.% Fe в конечном пирротине. Корреляция с исходной концентрацией  $H_2S$  стала меньше, а с исходным и конечным рН - значимой и отрицательной. Появилась значимая положительная корреляция состава пирротина

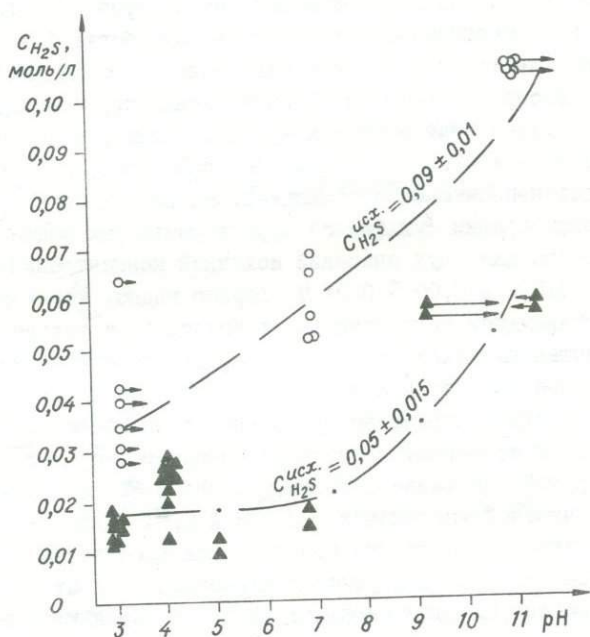


Рис. I. Зависимость конечной концентрации сульфидной серы от pH раствора для двух исходных содержаний  $H_2S$ . Стрелками показано изменение pH в процессе опыта

с содержанием Fe в растворе. Во-вторых, элиминирование исходного содержания  $H_2S$  не привело к значимому изменению соответствующих коэффициентов корреляции. Элиминирование же исходного pH сделало незначимыми все коэффициенты, кроме корреляции с конечным pH, которая стала положительной. Содержание Fe и  $H_2S$  в растворе после опыта и конечный pH на корреляцию существенно не влияют, т.к. при их элиминировании все частные коэффициенты значимо не отличаются от соответствующих парных.

Таким образом, удалось показать, что величины исходной концентрации  $H_2S$  имеют важное значение для распределения составов

пирротинов, равновесных с пиритом при 300°C в гидротермальных средах. Это выражается в том, что в разных по исходной концентрации  $H_2S$  группах опытов возникают разные причинно-следственные связи и, в частности, в том, что в подвыборке I исходное содержание сульфидной серы непосредственно коррелирует (статистически) с распределением составов конечных пирротинов.

Одновременно были проанализированы данные, полученные по содержанию железа и серы в закаленных растворах, сосуществующих с пирротин-пиритовой ассоциацией. На рис. I показана зависимость концентрации сульфидной серы в растворах после опытов от pH раствора для двух значений исходной концентрации  $H_2S$  :  $0,05 \pm 0,015$  М и  $0,09 \pm 0,01$  М. Хорошо видно, что конечное содержание сульфидной серы зависит от исходного и сильно уменьшается с повышением кислотности растворов. Это подтверждает и статистическая обработка результатов. Так, коэффициенты парной корреляции между содержанием сульфидной серы после опыта с одной стороны, и исходными значениями концентрации  $H_2S$  и pH раствора - с другой, составляют соответственно 0,869 и 0,818, а коэффициенты частной корреляции - 0,888 и 0,844 (для 48 экспериментов). Уменьшение конечной концентрации  $H_2S$  с понижением pH раствора сопровождается переходом пирротина в пирит, количество которого заметно повышается в твердофазовых продуктах этих опытов.

Для содержания железа в охлажденных растворах (рис. 2) наблюдается иная закономерность: минимальные значения ( $\sim 10^{-5}$  г-ион/л) установлены в интервале pH от 4 до 9. При  $pH \approx 3$  происходит заметное повышение этой величины (до  $\sim 10^{-4}$  г-ион/л) гораздо слабее оно выражено при  $pH = 11$ .

В заключение можно сказать, что в гидротермальных условиях совместно с пиритом при 300°C образуется гексагональный пирротин, средний состав которого по 48 опытам составляет  $47,38 \pm 0,06$  ат.% и совпадает с данными других авторов, в том числе полученными в условиях сухой системы. Вместе с тем, привлечение методов математической статистики позволило установить значимую корреляцию между распределением составов равновесных с пиритом пирротинов и некоторыми характеристиками растворов: исходной концентрацией  $H_2S$  или pH и концентрацией в них железа. При этом составы пирротинов варьируют от 47,27 до 47,46 ат.% Fe.

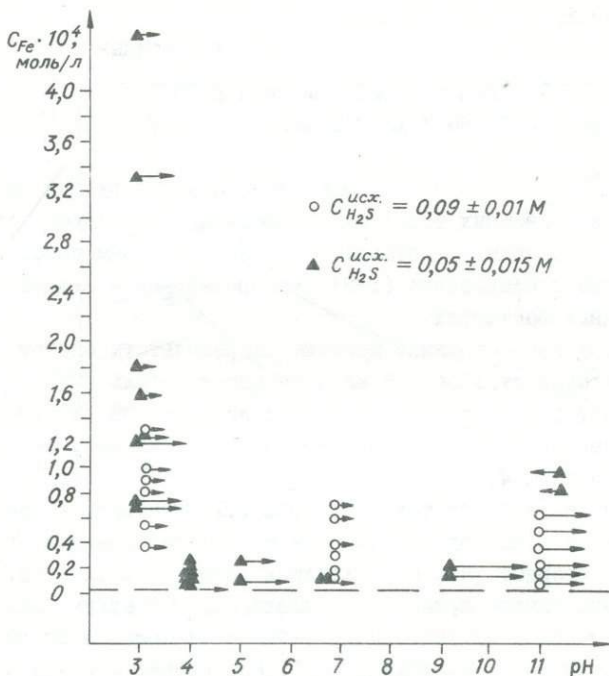


Рис. 2. Зависимость концентрации железа в растворах после опытов от исходных значений pH. Стрелками показано изменение pH в процессе опыта

По-видимому для более определенных выводов такого рода нужны исследования в ещё более широком интервале измерений указанных параметров раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Helgeson. "Am. J. Sci.", 268, 415-438, (1970).
2. Г.Р. Колонин, Ю.В. Лаптев. — В сб. Экспериментальные исследования по минералогии (1972-1973). Новосибирск, 1974.
3. Ю.Н. Удодов. — "Докл. АН СССР", 175, № 3, 1967.
4. Ю.Н. Удодов. Экспериментальное исследование системы Fe-S в гидротермальных условиях. Диссерт. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук, Иркутск (1969).
5. П. Тулмин Ш, П.Б. Бартон. — В сб. Термодинамика постмагматических процессов, М. "Мир", 1968.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И ВИСМУТА  
С СИЛЬНО ЩЕЛОЧНЫМИ ХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Влияние pH на процессы растворения-осаждения рудных минералов - один из основных вопросов геохимии рудообразующих процессов. В связи с этим представлялось целесообразным дополнить наши предыдущие исследования (I-3) экспериментами в сильно щелочных хлоридных растворах.

В этом кратком сообщении приводятся результаты опытов по синтезу висмутовых сульфосолей меди из простых сульфидов в одномолярном растворе хлористого натрия с исходным pH от 9,0 до 12,9. Эксперименты проводились в титановых автоклавах, футерованных фторопластом-4, при температуре  $300^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ . Мольное отношение  $\text{Bi}:\text{Cu}$  во всех опытах равнялось 1:1. Растворы после опыта анализировались на содержание меди и висмута (аналитик Р.П. Битейкина), а твердые фазы определялись рентгенографически.

Результаты опытов приведены в таблице I. Отчетливо видны две области pH исходных растворов, резко отличающиеся по результатам. Растворы с исходным  $\text{pH} \leq 11,8$  в процессе опыта сильно подкисляются, реакции образования равновесной сульфосоли идут медленно - в продуктах опытов фиксируются исходные компоненты и промежуточный продукт - виттихенит (см. 3), равновесие не достигается даже при 34-дневной выдержке. Растворы с исходным  $\text{pH} \geq 12,2$  остаются щелочными и после опыта, исходные вещества перерабатываются полностью, практически единственным продуктом опытов оказывается купробисмутит (кроме одного опыта с наибольшей длительностью, в котором обнаружен еще и висмут металлический).

Обращает на себя внимание резкое увеличение кислотности растворов, исходный pH которых был  $\leq 11,8$ . Ранее нами наблюдалось такое же явление в слабо кислых, нейтральных и слабо щелочных растворах (I,3). Это может быть вызвано либо окислением сульфидной серы в сульфатную, например растворенным кислородом, и образованием серной кислоты, либо образованием гидроксо- или хлорогидроксокомплексов висмута, например по реакциям:

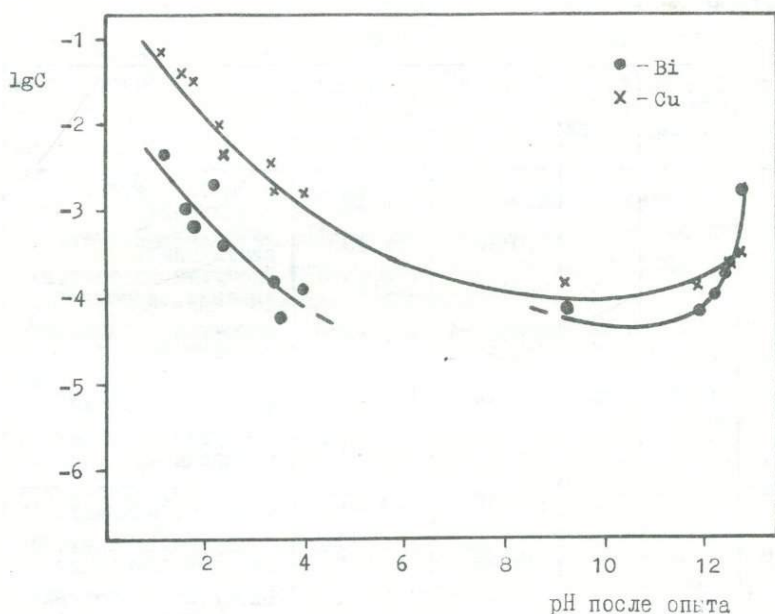
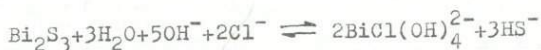


Рис. I. Зависимость логарифмов концентраций металлов в растворе от pH после опыта



Последнее также весьма вероятно, учитывая большую склонность солей висмута к гидролизу.

Увеличение скоростей реакций в кислых (3) и щелочных растворах по сравнению с близонейтральными вызвано существенным увеличением растворимости сульфидов в этих условиях, демонстрацией которого является рис. I, где показана зависимость концентраций металлов в растворе от pH после опыта.

Присутствие в продуктах ряда опытов бисмоклита, образу-

Таблица I

Результаты опытов по синтезу сульфосолей в I MNaCl при 300°C  
 Шихта: 0,096 г  $\text{V}_2\text{S}_3$  + 0,030 г  $\text{Cu}_2\text{S}$  (V:Cu = 1:1), V раствора =  
 = 2,5 мл

pH до опыта	pH после опыта	Время опыта, сутки	Конц. в р-ре после опыта в мол/л		Образовавшиеся фазы
			V	Cu	
9,1	4,05	3	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	Висмутин, дигенит, виттихенит.
9,1	3,4	7	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	Висмутин, дигенит, виттихенит.
9,0	1,8	6	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Висмутин, дигенит, виттихенит, бисмоклит.
9,0	1,6	13	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Висмутин, дигенит, виттихенит, бисмоклит.
9,0	1,75	20	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Висмутин, дигенит, виттихенит, бисмоклит.
9,0	1,2	34	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Висмутин, виттихенит, бисмоклит.
II, 18	1,7	6	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Висмутин, дигенит, виттихенит, бисмоклит.
II, 18	1,2	13	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	Висмутин, дигенит, виттихенит, бисмоклит.
II, 18	1,6	20	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Висмутин, виттихенит, бисмоклит, дигенит(?).
II, 4	2,32	20	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	Висмутин, купробисмутит(?).
II, 8	2,35	20	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	Висмутин, купробисмутит(?).
12,2	9,3	20	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	Купробисмутит.
12,6	12,0	20	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	Купробисмутит.
12,9	12,6	6	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	Купробисмутит.
12,9	12,8	13	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Купробисмутит.
12,9	12,52	20	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-	Купробисмутит.
12,9	12,3	34	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	Купробисмутит, V металлический.

щегося, на наш взгляд (4), при закалке, говорит о том, что концентрации висмута, определенные в этих опытах, являются заниженными. В то же время, серия опытов, выполненных методом высокотемпературной спектрофотометрии, по изучению растворимости висмутита и халькозина в слабокислом одномолярном растворе хлористого натрия показала хорошую закаливаемость хлоридных растворов висмута и меди: при охлаждении растворов, нагретых до  $100^{\circ}\text{C}$ , полосы поглощения в ультрафиолетовой области даже за несколько часов не возвращаются в исходное положение, а лишь незначительно изменяются: максимумы несколько уменьшаются по высоте и смещаются в коротковолновую область. В этих опытах после охлаждения бисмоклит зафиксирован не был.

Предварительные эксперименты, выполненные спектрофотометрическим методом при комнатной температуре, также показали резкое увеличение растворимости сульфидов меди и висмута в хлоридных растворах в кислой (рН после опыта  $< 2,5$ ) и щелочной (рН после опыта  $> 10$ ) областях, причем при уменьшении рН от 3,0 до 2,3 растворимость возрастает примерно также, как при нагревании от 20 до  $100^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, растворение и перенос сульфидов меди и висмута может осуществляться как кислыми, так и щелочными растворами, при нейтрализации которых должно происходить интенсивное отложение рудного вещества.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.А.Годовиков, А.Б.Птицын.—В сб.: Эксперим.исслед. по минералогии (1968—1969), Новосибирск, 1969.
2. А.Б.Птицын, А.А.Годовиков.—В сб.: Эксперим.исслед. по минералогии (1969—1970), Новосибирск, 1971.
3. А.Б.Птицын, Г.Р.Колонин.—В сб.: Эксперим.исслед.по минералогии (1974—1975), Новосибирск, 1975.
4. А.Б.Птицын, Г.Р.Колонин, Р.П.Битейкина.—Там же.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПРОСТЫХ СУЛЬФИДОВ  
ОЛОВА В СЕРОВОДОРОДНЫХ РАСТВОРАХ

На оловорудных месторождениях наряду с касситеритом и станином иногда встречаются и простые сульфиды олова. Герценбергит  $\text{SnS}$  установлен на месторождениях Боливии, Юго-Западной Африки (1), Якутии (2), Японии (3). Более редкие минералы берндтит  $\text{SnS}_2$  и оттеманит  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  найдены на месторождениях Боливии (4) и Португалии (5). Экспериментальные данные об условиях образования этих минералов дадут возможность использовать их для оценки физико-химической обстановки формирования оловянных руд.

Исследования И.Я.Некрасова с сотрудниками (6-8) выяснили многие существенные особенности образования простых сульфидов олова в гидротермальных растворах, главным образом при температурах 300-500°C и при высоких концентрациях серы. Однако сульфиды олова обычно встречаются в природе в более низкотемпературных парагенезисах, в связи с чем основной интерес представляют как раз температуры ниже 300°C. Концентрация серы в рудообразующих растворах также едва ли может превышать 0,1 М. Наконец, в указанных работах при синтезе широко использовались такие вещества как  $\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnCl}_2$ . В природных же условиях образование сульфидов олова связано прежде всего с процессами взаимодействия сульфидных растворов с более ранним касситеритом. В настоящем сообщении излагаются первые результаты опытов по синтезу герценбергита и берндтита действием сероводородных растворов на касситерит.

Эксперименты проводились в титановых автоклавах и в автоклавах с фторопластовой футеровкой объемом 20, 32 и 40 см<sup>3</sup>. Давление в них составляло 500 атм и задавалось с помощью соответствующего заполнения. В качестве нагревателей использовались лабораторные сушильные шкафы СНОЛ, температура которых поддерживалась в пределах  $\pm 2^\circ\text{C}$  регуляторами ВРГ-3, задатчик которых был переделан для работы с хромель-алюмелевыми термopарами. В качестве исходного материала в опытах использовался природный касситерит с месторождения Хрустального (Приморье), измельченный несколькими способами: растертый в механической агатовой

ступке в течение 8 часов, диспергированный на центробежно-планетарной мельнице типа М-3 в течение 5 мин (9), раздробленный до размеров 0,1 мм. Навеска  $\text{SnO}_2$ , помещавшегося в автоклав, составляла 100 мг. В большинстве опытов в автоклаве находился также природный гексагональный пирротин в количестве 200 мг, который частично превращался в пирит и поддерживал окислительно-восстановительные условия на уровне линии пирит-пирротинового равновесия. Определенное воздействие как восстановитель могли оказывать стенки титановых автоклавов, поскольку при  $\text{pH}=0$  и 0,5 и температуре  $300^\circ\text{C}$  в продуктах опытов был обнаружен анатаз, а в растворах в некоторых случаях установлен титан.

Рабочие растворы готовились насыщением дистиллированной воды сероводородом из аппарата Киппа с последующим титрованием на pH-метре соляной кислотой марки ОСЧ до нужного значения (в интервале от 0 до 4). Если в автоклав помещался пирротин, как правило, после опытов наблюдалось увеличение pH раствора на 0,3–1 единицы. В остальных случаях pH оставался практически неизменным. Концентрация сульфидной серы контролировалась иодометрическим титрованием до и после опыта. Проверка на содержание сульфатной серы в растворах после отдельных экспериментов не обнаружила её присутствия, по крайней мере, в концентрациях выше  $10^{-4}\text{M}$ . Продолжительность экспериментов обычно составляла 10 суток. Опыты разной длительности (от 5 до 40 суток), проведенные при  $200^\circ\text{C}$ , не показали заметного изменения в соотношениях твердофазных продуктов, начиная уже с 10-суточной выдержки, что как быто указывает на достижение равновесия. Однако, учитывая вывод авторов работы (7) в необходимости по меньшей мере 20-суточной выдержки даже при  $400^\circ\text{C}$ , мы в дальнейшем предполагаем провести более детальное изучение кинетики сульфидизации  $\text{SnO}_2$  в сероводородных растворах. Здесь же только отметим, что образование устойчивых по составу продуктов опытов уже через 10 суток может объясняться использованием тонкодисперсного касситерита с более высокой реакционной способностью по сравнению со слабо измельченным  $\text{SnO}_2$ . До получения доказательств достижения равновесия в опытах предлагается считать, что приводимые ниже результаты отражают области синтеза сульфидов олова в данных условиях, а не области их термодинамической устойчивости.

Продукты опытов изучались под биноклем и микроскопом

(после запрессовки и приготовления аншлифов), а также рентгенографически на дифрактометре УРС-50 ИМ, Fe  $K_{\alpha}$ -излучение.

В результате экспериментальных исследований установлено, что в изученном температурном интервале в достаточно кислых растворах происходит переход  $SnO_2$  в сульфиды олова — герценбергит и берндтит. В таблице I приведены межплоскостные расстояния синтезированных фаз в сравнении с литературными данными, хорошо совпадающие между собой.

Герценбергит обычно образуется в виде чешуйчатых или пластинчатых кристалликов темносерого цвета с ярким металлическим блеском, иногда достигающих размера 2–3 мм. В полированных аншлифах герценбергит белый, с отражательной способностью близкой к галениту, сильно анизотропный с цветными эффектами от голубовато-серого к желтовато-бурому. В сильно кислых средах  $SnS$  весьма мелкокристаллический (размеры зерен 0,001–0,01), в большинстве случаев тонкопластинчатые кристаллики группируются в радиально-лучистые агрегаты.

Берндтит под бинокляром золотисто-желтый, а в опытах с пирротином светло-серый. Совместно с мелкодисперсным касситеритом он образует стяжения, покрытые с поверхности более или менее глубоким (в зависимости от pH среды) и однородным слоем  $SnS_2$ . В отраженном свете под микроскопом  $SnS_2$  серый, с едва различимой тонкокристаллической структурой, при скрещенных николях наблюдаются характерные внутренние рефлексии желтых и оранжевых тонов.

Полученные нами результаты представлены на схематических диаграммах (рис. I а и б), причем каждый из изображенных на них кружков отражает результаты нескольких экспериментов, проводившихся или со  $SnO_2$  различной степени дисперсности, или в разных окислительно-восстановительных условиях (в титановых автоклавах или в автоклавах с фторопластовой футеровкой). Влияние температуры проявилось прежде всего в том, что при переходе от 300°C к 250° и 200°C интервал pH, в котором образуются сульфиды олова, расширяется соответственно от pH = 1 до pH = 2 и далее до pH = 3,5. Кроме того, если при 300°C  $SnO_2$  преобразуется почти исключительно в герценбергит, то при 250°C были получены оба сульфида (герценбергит с уменьшением кислотности раствора сменяется берндтитом), а при 200°C в интервале pH 0,5–3,5 устой-

Таблица I  
Межплоскостные расстояния синтезированных сульфидов  
в сравнении с литературными данными

Синтезированный SnS		Герценбергит по данным(2)		Синтезированный SnS <sub>2</sub>		Синтетический SnS по данным(10)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
4,03	20	3,94	10	5,90	100	5,90	100
3,445	50	3,38	50	3,15	20	3,15	20
3,245	40	3,20	40	2,94	5	2,94	10
2,925	30	2,90	20	2,78	40	2,78	50
2,83	50	2,80	50	2,15	25	1,15	35
2,79	100	2,766	100	1,96	5	1,96	15
2,295	30	2,28	60	1,82	20	1,82	18
2,175	5	2,179	20	1,74	16	1,74	16
2,12	20	2,108	20	1,67	14	1,666	15
2,01	20	2,007	70				
1,98	20	1,977	40				
1,865	20	1,861	50				
1,765	20	1,766	50				
1,705	10	1,705	50				
1,68	10	1,678	50				
1,615	10	1,616	30				
1,545	5	1,548	20				
1,442	20	1,442	50				
1,394	20	1,394	70				
1,255	20	1,258	60				

чив берндтит. Последний получен и в пробных экспериментах при 150°C, правда, только в интервале pH 0-1. Таким образом, как и в работе (8), имеет место значительное расширение области устойчивости сульфидов олова с понижением температуры.

Кроме температуры решающее влияние на устойчивость сульфидов олова оказывает кислотность-щелочность растворов. Из рис. I хорошо видно, что сульфидизация SnO<sub>2</sub> наблюдалась в досточно

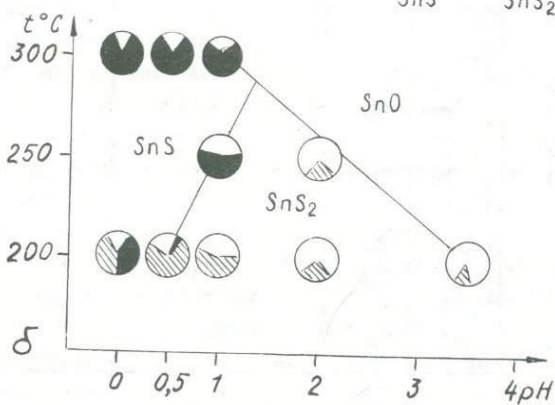
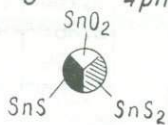
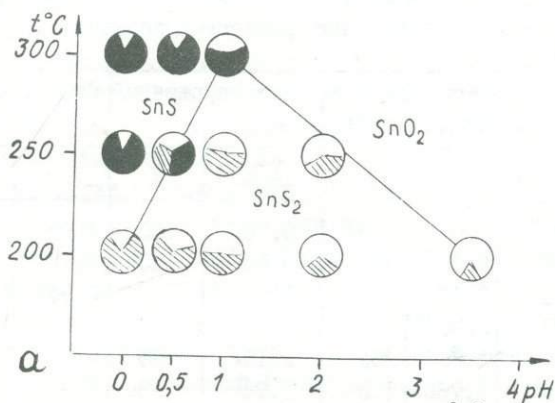


Рис. 1. Фазовый состав продуктов опытов по воздействию сероводородных растворов на SnO<sub>2</sub>.  
 а) - опыты в присутствии пирротина,  
 б) - опыты без пирротина.

кислых условиях. Это хорошо согласуется с данными работ (6-8), в которых сульфиды также образовывались в кислых растворах, хотя и в более широком диапазоне pH, что, по-видимому, связано с применением значительно более высоких концентраций серы. С повышением кислотности раствора в наших опытах также значительно возрастает соотношение между сульфидами и касситеритом в продуктах опытов: при  $pH < 1$  сульфиды начинают преобладать над  $SnO_2$ .

Как следует из сравнения рис. 1 а и б, присутствие в автоклаве пирротина практически не отражается на результатах экспериментов. Следует только отметить определенное расширение области синтеза бертрандита в присутствии пирит-пирротинового буфера.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Т.С. Юсупову за содействие и проявленный интерес к работе, а Э.П. Солотчиной за помощь при съёмке и расшифровке дифрактограмм.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Ramdohr. "Zeitschr. Kristallogr." 92, " 3-4, Abt. A, 196-199 (1935). 2. Л.Н. Индолев, Б.Л. Флеров, Ю.Я. Мданов, А.А. Бровкин. "Докл. АН СССР", 159, № 5, 1044-1047 (1964). 3. Joshikazu Aoki, "Journ. Japan. Assoc. miner., petroll. and econ. geol.", 65, № 5, 221-229 (1971). 4. Н. Moh, F. Berndt, "Neues Jb. Miner. Mon" 3, 94-95 (1964). 5. A. H. Clark. "Neues Jb. Miner. Mon" Н. 9, 426-430 (1969). 6. Е. Н. Диман, И. Я. Некрасов. "Докл. АН СССР", 170, № 2, 421-424 (1966). 7. И. Я. Некрасов, Л. В. Сипавина, В. Н. Куприянов. "Докл. АН СССР", 200, № 4, 946-949 (1971). 8. И. Я. Некрасов, Л. В. Сипавина. - В сб.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. IV, М., "Наука", 1974. 9. С. И. Голосов, В. И. Молчанов. - В сб.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения, Новосибирск, "Наука", 1966. 10. Н. Moh. "Neues Jb. Miner. Abh.", 227-263, (1969).

## К ВОПРОСУ О ПОВЕДЕНИИ МОЛИБДЕНА В СУЛЬФИДНО-ФТОРИДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Согласно полученным ранее экспериментальным результатам (1,2) в сульфидно-кальциевых растворах при 300 и 400°C и давлении 500 атм повышение pH растворов вызывает смену ассоциации  $\text{MoS}_2 + \text{CaSO}_4$  на  $\text{CaMoO}_4$  (при pH = 6-7). Некоторые исследователи предполагают (3,4), что на условия кристаллизации молибденита в значительной мере может повлиять присутствие фторидов за счёт образования фтор-молибдатных комплексов. С помощью термодинамических расчётов показано (3), что устойчивость повеллита также будет зависеть от активности фтор-иона. В связи со всем этим представляют интерес результаты экспериментального исследования взаимоотношений минералов молибдена в сульфидно-фторидных растворах.

В экспериментах исходный  $\text{CaMoO}_4$  подвергался воздействию растворов NaF концентрацией 0,1 моль/л, насыщенных  $\text{H}_2\text{S}$  так же до 0,1 моль/л. Кислотность-щелочность растворов задавалась добавлением HCl или NaOH и изменялось в диапазоне pH 2-10. Опыты проводились в футерованных фторопластом автоклавах с рабочим объёмом 38-40 см<sup>3</sup>. Длительность опытов составляла 14 суток. Результаты экспериментов приведены в таблице I.

Данные таблицы отображены графически на рис. I, из которого видно, что во всех опытах при взаимодействии сульфидно-фторидного раствора с  $\text{CaMoO}_4$  происходит полное преобразование исходного продукта. В диапазоне pH 4-7 за счёт повеллита образуется  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CaF}_2$ , при pH = 3 в виде твердой фазы находится лишь один молибденит, а при pH  $\geq$  8 - один флюорит. Установленный диапазон pH растворов, в котором  $\text{MoS}_2$  образуется во фторсодержащих сульфидных растворах, практически не отличается от такового в простых сульфидных растворах (1).

Рентгенографическое изучение полученных фаз показало хорошую раскристаллизованность флюорита, дебаеграмма которого полностью соответствует справочным данным (5) и слабую раскристаллизованность  $\text{MoS}_2$ . На дебаеграммах последнего имеется 7

Таблица I

Результаты опытов по воздействию растворов NaF (0,1 моль/л), насыщенных сероводородом, на  $\text{CaMoO}_4$  при 300°C и 500 атм.

№ пп	рН раствора		$\sum S$ , моль/л		Концентрация в растворах после опытов		Твердофазовые продукты опытов
	до опыта	после опыта	до опыта	после опыта	кальция, моль/л	молибдена, моль/л	
1	2,75	2,50	0,083	0,041	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-6}$	молибденит
2	4,00	4,27	0,090	0,054	не ощущ.	$0,34 \cdot 10^{-5}$	молибденит, флюорит
3	5,85	6,50	0,092	0,064	не ощущ.	$0,73 \cdot 10^{-5}$	молибденит, флюорит
3'	5,85	6,48	0,092	0,062	не ощущ.	$1,20 \cdot 10^{-5}$	молибденит, флюорит
4	7,20	7,60	0,116	0,090	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	молибденит, флюорит
4'	7,20	7,50	0,116	0,088	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-5}$	молибденит, флюорит
5	8,05	9,75	0,125	0,115	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8,86 \cdot 10^{-3}$	флюорит
5'	8,05	9,60	0,125	0,114	не ощущ.	$9,27 \cdot 10^{-3}$	флюорит
6	10,10	11,15	0,132	0,121	не ощущ.	$8,86 \cdot 10^{-3}$	флюорит

диффузионных рефлексов с д/п соответствующих природному молибдениту (5).

Результаты изучения растворов после опытов (рис. I б, в) соответствуют данным по составу твердофазовых продуктов (помещены на этом же рисунке). Концентрация молибдена в растворах при рН 3-6 вследствие образования  $\text{MoS}_2$  оказалось не больше  $10^{-5} + 10^{-6}$  моль/л, что в масштабе рисунка практически совпадает с нулевой линией. В щелочных растворах концентрация Мо повышается почти до  $10^{-2}$  моль/л, что является предельно возможным в случае полного перехода Мо из  $\text{CaMoO}_4$  в раствор. В растворах с  $\text{pH} \geq 4$  концентрация Са находится на пределе чувствительности метода, что связано с образованием флюорита. При  $\text{pH} = 3$ , где флюорит в продуктах опытов отсутствует, количество Са в раст-

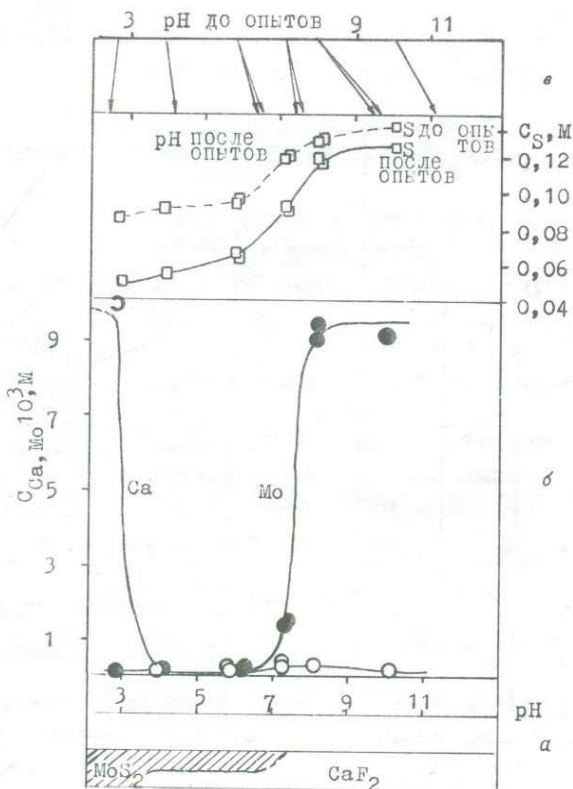


Рис. 1. Результаты опытов по взаимодействию сульфидно-фторидных растворов с  $CaMoO_4$  при  $300^\circ C$  в зависимости от pH. а - соотношения твердофазовых продуктов; б - концентрация кальция, молибдена и сульфидной серы в растворах после опытов; в - сравнение pH, замеренного до и после экспериментов.

воре является предельно возможным ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Сравнивая данные по концентрации Mo в растворах, сосуществующих с синтезированным  $MoS_2$  с аналогичными результатами в экспериментах без фторидов (I) приходится констатировать, что различия между ними не наблюдается. Предельные значения величин pH, при которых образуется молибденит, в этих двух случаях так-

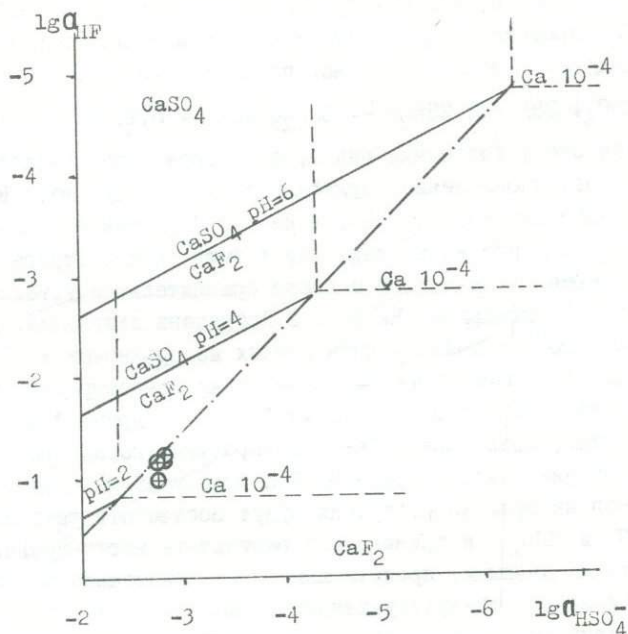
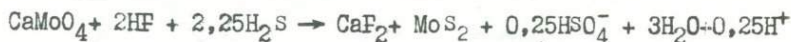


Рис. 2. Диаграмма условий равновесия  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaF}_2$  при  $300^\circ\text{C}$ . - - - линии растворения;  $\oplus$  - точки, нанесённые по известным концентрациям  $\text{HF}$  и предполагаемым концентрациям  $\text{HSO}_4^-$  в растворах для опытов с  $\text{pH}$  3-6.

же хорошо совпадают. Присутствие фтор-иона резко сказывается на составе  $\text{Ca}$ -содержащих фаз. Конкурируя с сульфат-ионом и молибдат-ионом, он препятствует как образованию ангидрита, так и сохранению повеллита.

Преобразование повеллита можно представить уравнениями, составленными с учетом происходящих в растворе процессов электролитической диссоциации для присутствующих слабых кислот. Необходимые термодинамические константы ( $K^{\text{дис.}}$ ) заимствованы из справочника (6) и для  $300^\circ\text{C}$  равны:  $\text{p}K_{\text{I}, \text{H}_2\text{S}}^{\text{O}} = 8,22$ ,  $\text{p}K_{\text{HF}}^{\text{O}} = 5,95$  и  $\text{p}K_{\text{II}, \text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{O}} = 6,08$ . Исходя из этих величин в опытах с

подкисленными растворами ( $\text{pH} < 6$ ) преобладающими компонентами являются  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{HSO}_4^-$  \*. Процесс превращения  $\text{CaMoO}_4$  в  $\text{MoS}_2$  и  $\text{CaF}_2$ , происходящий в этом случае, может быть отражен реакцией следующего вида, смещенной полностью вправо:



Из этого уравнения видно, что образование молибденита сопровождается окислением сульфидной серы до сульфатной. Со - кристаллизация  $\text{MoS}_2$  с  $\text{CaF}_2$ , а не с  $\text{CaSO}_4$ , как это наблюдалось в предыдущих исследованиях, может быть проиллюстрирована с помощью термодинамического анализа сравнительной устойчивости флюорита и ангидрита. На рис. 2 приведена диаграмма, построенная для  $300^\circ\text{C}$  с привлечением данных из справочника (6)

На эту диаграмму нанесены точки концентраций фторида (получено из исходной концентрации  $\text{NaF}$  с поправкой на известное количество, связанное в  $\text{CaF}_2$ ) и вероятных концентраций сульфатной серы для опытов с  $\text{pH} \leq 6$ . Как было указано, для этих экспериментов валовые концентрации будут соответствовать концентрации  $\text{HF}$  и  $\text{HSO}_4^-$  и приведенные результаты могут сравниваться с расчетными данными, представленными в показанном варианте. При этом, конечно, следует учитывать, что при расчетах коэффициенты активности принимались равными единице, а в действительности концентрации могут заметно отличаться от активностей.

Несмотря на указанное обстоятельство из рисунка видно, что при имеющихся соотношениях концентраций  $\text{HF}$  и  $\text{HSO}_4^-$  нанесенные точки располагаются в поле устойчивости  $\text{CaF}_2$ , а линии равновесия ангидрита с флюоритом лежат выше в области меньших значений активностей  $\text{HF}$ . С уменьшением  $\text{pH}$  проявляется сильная тенденция к растворению обеих фаз и при  $\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-4}$  г-ион/л они должны исчезать при  $\text{pH} = 2$ . В экспериментальных условиях это происходит при  $\text{pH}$  до опыта = 2,75. Из всего рассмотренного следует, что образование  $\text{CaF}_2$ , а не  $\text{CaSO}_4$  в ассоциации с  $\text{MoS}_2$  на месторождениях Мо свидетельствует о низкой активности сульфат-

\* Непосредственно определений сульфатной серы не проводилось, однако по аналогии с проведенными ранее экспериментами без фторидов её валовая концентрация принята равной  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

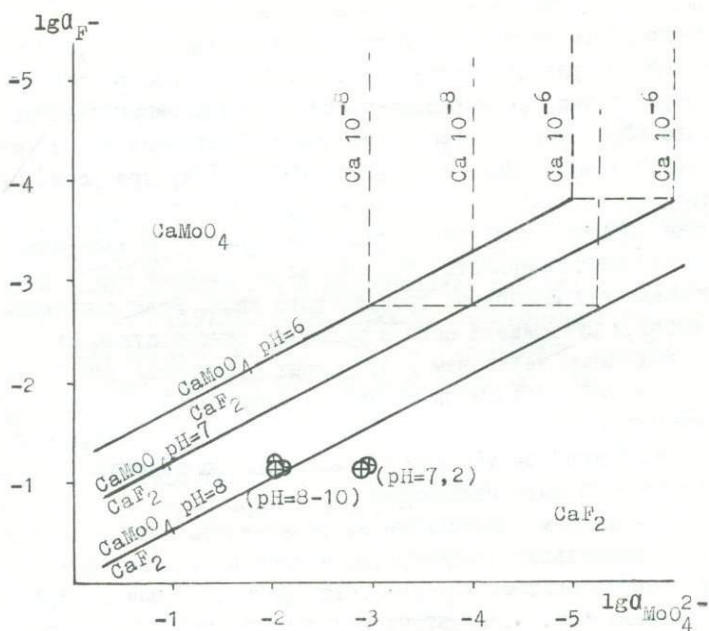


Рис. 3. Диаграмма условий равновесия  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaF}_2$  при  $300^\circ\text{C}$ .  $\oplus$  - точки, нанесенные по известным концентрациям  $\text{F}^-$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  в растворах для опытов с pH 7-10.

ной серы ( $< 10^{-5}$  моль/л) и повышенной активности фтора ( $10^{-1} \pm 10^{-3}$  моль/л).

С помощью аналогичной диаграммы (рис. 3) рассмотрены взаимоотношения полей устойчивости  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaF}_2$ . В данном случае валовые концентрации фтора должны соответствовать фтор-иону (см. приведенную ранее константу диссоциации HF). Для молибдена основной формой нахождения в щелочных сульфидных растворах при  $300^\circ\text{C}$ , согласно данным нашей работы (7), является молибдат-ион и продукты его гидролиза:  $\text{pK}_{\text{II}, \text{H}_2\text{MoO}_4}^{\text{O}} = 8,2$  (8). Нанесенные на диаграмму точки для опытов с  $\text{pH} \geq 7$  (см. табл. I) ложатся или вблизи линии равновесия повеллита с флюоритом, или смещены в

сторону меньших значений активностей молибдат-иона вглубь поля устойчивости  $\text{CaF}_2$ .

Учитывая приложенность в тождественности концентраций и активностей, результаты экспериментов в целом хорошо соответствуют термодинамическим расчетам. Из этой диаграммы очевидно также, что образование  $\text{CaF}_2$ , а не  $\text{CaMoO}_4$  свидетельствует о невысокой активности  $\text{MoO}_4^{2-}$  ( $< 10^{-2} + 10^{-3}$  моль/л) при реальных для природных условий активностях  $\text{F}^-$  ( $10^{-1} + 10^{-2}$  моль/л).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты подтверждают закономерность образования ассоциации  $\text{MoS}_2 + \text{CaF}_2$  на месторождениях молибдена грейзенового типа. Величины активностей фтора и сульфидной серы в условиях опытов отвечают максимально возможным величинам в природных растворах. Для F это было показано по анализам включений в минералах(3), а для  $\text{H}_2\text{S}$  было достаточно обосновано в работе (9). Поэтому установленный интервал pH, в котором устойчива ассоциация молибденита с флюоритом, следует считать наибольшим.

Важным моментом, вытекающим из результатов опытов является сохранение минимальных концентраций молибдена в растворах равновесных с молибденитом. Вероятно, что предполагаемая в (3,4) существенная роль фтор-молибдатных комплексов при  $300^\circ\text{C}$  не реализуется и это обуславливает одинаковые диапазоны pH кристаллизации  $\text{MoS}_2$  в растворах со фтором и без него. В то же время данные экспериментов показывают, что при значительном преобладании F над Ca активность кальция поддерживается на низком уровне за счет образования  $\text{CaF}_2$  и это расширяет возможности переноса молибдена щелочными растворами одновременно с сульфидной серой и фтором.

В заключение автор выражает глубокую признательность Г.Р.Колонину, соавтору и руководителю проведенных ранее исследований, за ценные советы и указания при чтении рукописи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев, Р.П.Битейкина.—В сб.: Эксперим. исслед. по минералогии (1974—1975), Новосибирск, 1975. 2. G.R. Kolonin, G.P. Shironosova & Ju.V. Laptev: "Forsch. Min.", 52 (1975).
3. С.А.Коренбаум. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. М., 1970. 4. А.И.Тугаринов, И.Л.Ходаковский, А.П.Жидикова.—"Геохимия", 7, 975—984 (1973). 5. В.И.Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957. 6. Г.Б.Наумов, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковский. Справочник термодинамических величин, М., "Атомиздат", 1971. 7. Г.Р.Колонин, Ю.В.Лаптев.—В сб.: Эксперим. исслед. по минералогии (1974—1975), Новосибирск, 1975. 8. Г.Ф. Иванова и др.—"Геохимия", 2 (1975). 9. Г.Р.Колонин, Г.П.Широнова.—"Докл. АН СССР", т.193, № 4 (1970).

УДК 549.07

А.С.Лебедев, В.А.Кляхин  
 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ  
 МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Известно (1), что медь может присутствовать в берилле, как изоморфная примесь, однако влияние её на окраску не изучено, так как в известных образцах она содержится в количестве не превышающем сотые доли весовых процентов.

Для изучения условий вхождения меди в берилл и её влияния на окраску были проведены эксперименты по синтезу берилла в гидротермальных растворах с различным  $P_{O_2}$ . Синтез проводился в платиновых ампулах объёмом 4 см<sup>3</sup>, на дно которых засыпались гидроокиси бериллия, алюминия, оксалат меди и минерализующая натрово-фторидная смесь, а сверху в платиновом сетчатом стакане размещался раздробленный кварц. Затравка в виде пластины толщиной 0,3–0,5 мм, вырезанная вдоль оси  $L_6$  кристалла берилла из Волынских пегматитов подвешивалась под сетчатым стаканом. Опыты велись в автоклавах из стали XIX8Ni10T объёмом 165 см<sup>3</sup> при 600°C. Необходимый режим  $P_{O_2}$  задавался с помощью известных буферных смесей (2), размещаемых снаружи ампул. Параллельно осуществлялся контроль режима  $P_{O_2}$  в автоклаве по методике, описанной ранее (3). Полученный выросший слой берилла анализировался на микро-рентгеноспектральной установке MS-21 В.Н.Королюком в ИГиГ СО АН СССР.

Результаты опытов, приведенные в таблице I показывают, что вхождение меди в берилл в количестве более 0,1 вес.% достигается только при значениях  $P_{O_2}$ , соответствующих равновесию куприта и тенорита. При этом кристалл приобретает бирюзовую окраску, обусловленную широкой полосой поглощения с  $\lambda_{max}$  вблизи 760 нм, интенсивность которой хорошо коррелирует с интенсивностью спектров ЭПР двухвалентного иона меди. С увеличением количества меди в синтезированных кристаллах берилла возрастает параметр "с" его элементарной ячейки (4).

Таблица I

Влияние  $P_{O_2}$  на содержание меди в синтезированных бериллах и их окраску

Буферная смесь	Цвет синтезированного берилла	Кол-во меди в берилле, вес. %	Полуколичественная оценка содержания $Cu^{2+}$ по данным ЭПР, вес. %
железо-магнетит (ИМ)	бесцветный	0,02	$Cu^{2+} < 0, n$
гематит-магнетит (НМ)	светло-голубой	0,08	$Cu^{2+} < 0, n$
куприт-тенорит (СТ)	бирюзово-голубой	0,85	$Cu^{2+} < 0, n-n, 0$

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.Г.Фекличев. "Геохимия", № 4, 391 (1963). 2. I.S.Huebner - В кн. Research techniques for high pressure and high temperature .367p. Springer , 1971. 3. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, Д.А.Фурсенко.-В сб. Эксперим. исслед. по минералогии (1974-1975), 175-177, Новосибирск, 1975. 4. В.П.Солнцев, В.А.Кляхин, А.С.Лебедев. "Физика твердого тела", 18, № 5, 1396-1398.

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФТОРКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
БЕРИЛЛИЯ, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Экспериментальные данные об устойчивости фторкомплексных соединений бериллия (1), кремния (2) и алюминия (3) в гидротермальных условиях позволяют рассматривать их как наиболее вероятные формы переноса этих элементов в надкритических растворах. Согласно данным (4) фторкомплексы алюминия и кремния в гидротермальных растворах прочнее бериллиевых. Поэтому можно предполагать, что фторбериллатные комплексы могут разрушаться с образованием бериллиевых минералов при взаимодействии с вмещающими алюмосиликатными породами.

Для проверки этого предположения были проведены эксперименты по взаимодействию фторбериллата натрия с корундом, кварцем и пирофиллитом в гидротермальных условиях.

Опыты проводились в автоклавах из стали 1Х18Н10Т, объемом 165 см<sup>3</sup> в изотермических условиях при 600°C в течение 5 суток. Фторбериллат натрия и гидроокись бериллия загружались на дно автоклава, а корунд, кварц или пирофиллит размещались сверху под обтуратором. Для подкисления или подщелачивания растворов применялись соответственно азотная кислота и аммиак, которые удобны тем, что не образуют с бериллием, кремнием и алюминием труднорастворимых соединений. В автоклав заливалось 75 мл раствора.

Продукты опытов изучались рентгенографическим методом Дебая-Шерера на аппарате УРС-60 и под микроскопом. Исходные данные и результаты экспериментов приведены в таблице.

Согласно полученным результатам, в присутствии корунда, гидроокиси алюминия и пирофиллита фторбериллат натрия разрушается с образованием фторидных комплексов алюминия: преимущественно хиолита в кислых растворах и криолита в растворах с нейтральным и повышенным pH. Интенсивное образование хризоберилла и берилла в кислых растворах и появление фенакита в растворах пониженной кислотности свидетельствует об увеличении прочности алюмофторидных комплексов и соответственно уменьшении активности алюминия с повышением pH. Подтверждением этому является

Таблица

Исходные данные и результаты экспериментов по взаимодействию фторбериллата натрия с корундом, кварцем и пирофиллитом

№ опы-та	Раствор	Количество исходных веществ в автоклаве в г.		рН после опы-та	Состав фаз обра- зовавшихся в верхней части автоклава*
		сверху	снизу		
I	4%р-р $\text{HNO}_3$	10,0 $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,3 $\text{Be}(\text{OH})_2$	2,2	Хр+Хи+Кр
2	4%р-р $\text{NH}_4\text{OH}$	(корунд)	2,0 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$	8,2	Хр+Кр
3	4%р-р $\text{HNO}_3$	10,0 $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,3 $\text{Be}(\text{OH})_2$	2,4	Топ+Хр+Бе+Хи
4	дистил. $\text{H}_2\text{O}$	(корунд)	4,0 $\text{SiO}_2$	6,0	Алб+Фе+Кр+Хи
5	4%р-р $\text{NH}_4\text{OH}$	---	2,0 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$	8,0	Алб+Фе+Кр+Хи
6	4%р-р $\text{HNO}_3$	14,0 $\text{SiO}_2$	4,3 $\text{Be}(\text{OH})_2$	2,3	Бе+Хи
7	дистил. $\text{H}_2\text{O}$	(кварц)	5,1 $\text{Al}(\text{OH})_3$	6,0	Фе+Алб+Бе+Хи+Кр
8	4%р-р $\text{NH}_4\text{OH}$	---	2,0 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$	8,0	Фе+Алб+Бе+Кр+Хи
9	4%р-р $\text{HNO}_3$	15,0	4,3 $\text{Be}(\text{OH})_2$	2,3	Бе+Хи+Топ+Кор+Кв
10	дистил. $\text{H}_2\text{O}$	пирофиллит	2,0 $\text{Na}_2\text{BeF}_4$	6,2	Алб+Фе+Бе+Топ+Кв+Хи
11	4%р-р $\text{NH}_4\text{OH}$	---	---	8,0	Алб+Фе+Кр+Хи+Топ

Условные обозначения: Алб - альбит, Бе - берилл, Кв - кварц, Кор - корунд, Кр - криолит, Топ - топаз, Фе - фенакит, Хи - хиолит, Хр - хризоберилл

\*В нижней части автоклава происходит образование броммелита (корунда) и небольшого количества фаз, присутствующих в верхней части.

ся заметное увеличение количества алюмофторидных комплексов в растворах пониженной кислотности.

Кремнефторидные комплексы менее устойчивы, чем алюмофторидные, но образование фенакита и берилла при взаимодействии фторидных растворов, насыщенных бериллием и кремнием, с корундом свидетельствует о достаточно высокой подвижности кремния в этих системах. При взаимодействии фторидных растворов, насыщенных бериллием и алюминием, с кварцем в условиях повышенной кислотности последний интенсивно замещается мелкокристаллическим бериллом, который становится основной новообразованной фазой. Образование берилла в ассоциации с топазом происходит также при взаимодействии кислых фторбериллатных растворов с пирофиллитом. С повышением рН раствора образование берилла в обоих случаях

прекращается, кварц и пиррофиллит замещаются альбитом в присутствии небольшого количества фенакита.

Полученные результаты согласуются с геологическими данными об образовании берилла в результате взаимодействия высокотемпературных фторсодержащих бериллиеносных растворов, отделившихся на поздних стадиях магматического процесса с более ранними вмещающими комплексами: блоковым кварцем, микроклином и алюмосиликатными породами. При этом резкое увеличение щелочности растворов на передовом фронте замещения не является фактором определяющим распад фторбериллатных комплексов. В пользу такого вывода свидетельствует тот факт, что самым распространенным бериллиевым минералом является берилл, для образования которого характерны условия умеренной активности щелочей (6,7). С увеличением щелочности раствора берилл интенсивно разлагается с образованием слюд, полевых шпатов, а бериллий при этом выносятся в раствор (6,7).

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными (8,10) об образовании берилла на передовом фронте взаимодействия кислых фторбериллатных растворов с адуляром и альбитом, однако с нашей точки зрения, распад фторбериллатных комплексов в этих условиях происходит не непосредственно за счет резкого увеличения щелочности растворов, а за счет образования более прочных алюмофторидных комплексов, устойчивость которых повышается при увеличении рН растворов на передовом фронте взаимодействия.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б.П.Соболев: "Геол. руд. месторожд." № 3, т. 6, 16-23 (1964).
2. А.А. Беус, В.Н.Наджарян, В.П.Пашутин. - В кн.: Эксперим. исслед. в обл. минерал. и геох. ред. элементов. М., "Наука", 77-83 (1967).
3. В.А.Кляхин, А.С.Лебедев, А.Я.Родионов. - В кн.: Эксперим. исслед. по минер. (1972-1973), Новосибирск, 1974.
4. А.К.Бабко: "АНХ", т. 4, вып. 5, 1067-1069 (1959).
5. А.А.Беус. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд. АН СССР, 1960.
6. К.М.Калужная, В.А.Калужный: "Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва", вып. 17, 135-147 (1963).
7. А.С.Лебедев, А.Я.Родионов, В.А.Кляхин. - В кн.: Эксперим. исслед. по минер. (1972-1973), Новосибирск, 1974.
8. А.А.Беус, Ю.П.Диков. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. М., "Недра", 1967.
9. Ф.В.Сыромятников, А.П.Макарова, Куприянова: "Зап. Всес. минерал. о-ва", вып. 2, 222-222 (1971).
10. Б.П.Соболев, Ю.П.Диков. - "Геол. руд. месторожд." № 5, 1964.

А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский  
А.А.Калинин, Н.В.Сурков

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$   
НА БАЗЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Данная работа выполнена в связи с общим исследованием одной из наиболее важных в петрологическом отношении силикатных систем — системы  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Ранее нами опубликована P-T диаграмма краевой системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (I). В этой статье изложены результаты исследования другой краевой системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Топологический анализ проведен в области составов, ограниченной объемом кварц-ларнит-геленит-гибонит-корунд, который замкнут во всем изученном интервале температур (800–1700°C) и давлений (до 40 кбар).

Предварительный анализ известного фактического материала показал, что для построения P-T диаграммы этой части системы требуются дополнительные данные относительно реакций плавления гроссуляра и моновариантных реакций  $\text{Грос} + \text{Лар} = \text{Гел} + \text{Во}$  и  $\text{Ан} + \text{Кор} = \text{Грос} + \text{Ки}$ . Эти реакции изучены нами методом "моновариантной смеси" на аппарате типа "поршень-цилиндр" по методике, опубликованной ранее (2). В качестве исходного материала использовались смеси предварительно синтезированных фаз или ассоциаций, принимающих участие в реакциях. Синтез гроссуляра и Са-чермакита осуществлен из аморфных смесей полученных по "гелевой" методике, другие фазы и ассоциации синтезированы из смесей окислов марки ОСЧ.

Продолжительность экспериментов составляла при  $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$  6–8 час; при  $T = 1300 - 1400^\circ\text{C}$  3–5 час; при  $T = 1400 - 1500^\circ\text{C}$  2–3 час; при  $T > 1500^\circ\text{C}$  до 1 часа. Такие выдержки обеспечивали практически полное завершение исследуемых реакций.

Диагностика фаз производилась рентгеновским и оптическим методами. Рентгеновское исследование проведено на дифрактометре ДРОН-1,5 на медном излучении.

Граница плавления гроссуляра (рис. 1). Из сопоставления данных по реакциям  $\text{Грос} = \text{Ан} + \text{Гел} + \text{Во}$  (6, 12, 13),  $\text{Грос} = \text{Гел} + (?) + \text{Ж}$  (6) и  $\text{Ан} + \text{Во} + \text{Гел} = \text{Ж}$  (12, 13, 38) следует, что плав-

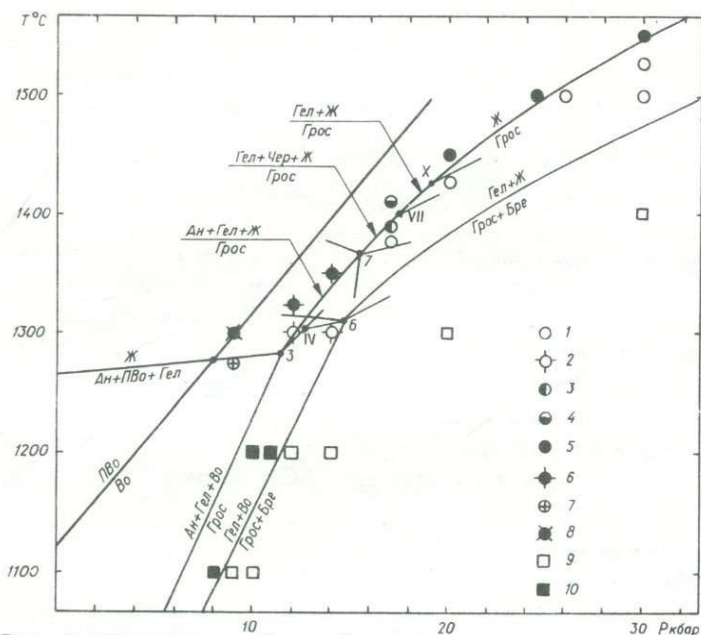


Рис. 1. Границы полей устойчивости гроссуляра и ассоциации гроссуляр + ларнит.

I - гроссуляр устойчив; 2 - то же по данным (6); 3 - Грос → Чер + Гел + Ж; 4 - Грос → Гел + Ж; 5 - Грос → Ж; 6 - Грос → Гел + (?) + Ж (6); 7 - Грос → Ан + Гел + Во (I3, I4); 8 - Ан + Гел + Во → Гел + Ан + Ж (I3, I4); 9 - Грос + Лар → Гел + Во; 10 - Гел + Во → Грос + Лар.

ление гроссуляра начинается в неинвариантной точке 3 (Грос, Гел, Ан, Во, Ж), которая должна располагаться в области  $T = 1270 - 1290^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 11 - 11,5$  кбар. В связи с неопределенностью изменения состава жидкости с повышением давления граница плавления гроссуляра может быть представлена одной из двух реакций:  $\text{Грос} = \text{Гел} + \text{Ан} + \text{Ж}$  или  $\text{Грос} = \text{Гел} + \text{Во} + \text{Ж}$ . Это можно решить исходя из наших данных по реакции  $\text{Грос} = \text{Гел} + \text{Чер} + \text{Ж}$  и данных по реакции  $\text{Грос} + \text{Чер} = \text{Ан} + \text{Гел}$  (6), которые образуют неинвариантную точку 7 (Грос, Гел, Ан, Чер, Ж) в области  $T = 1360 - 1380^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 15 - 16$  кбар. Так как в этой точке отсутствует волластонит, граница плавления гроссуляра между точками 3 и 7 может быть представлена только

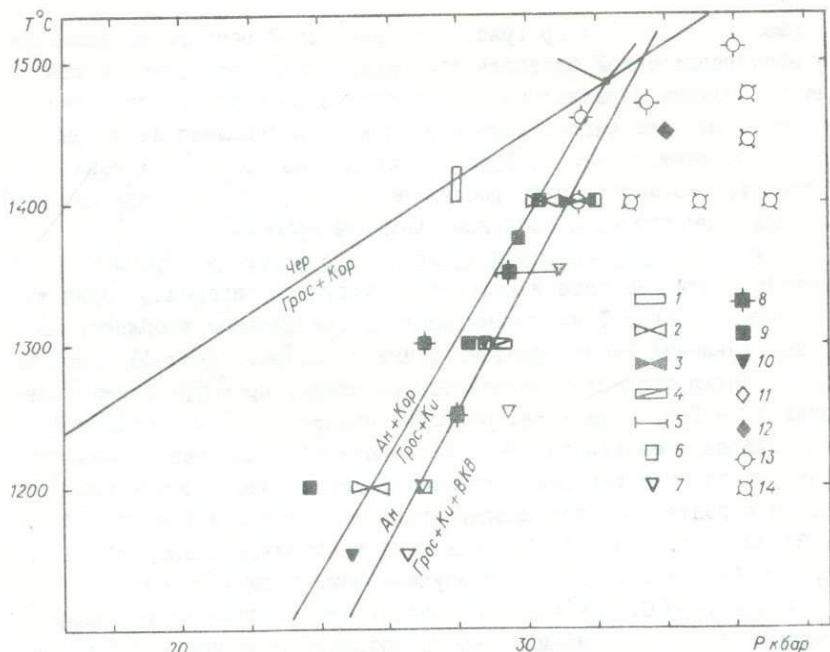


Рис. 2. Поля устойчивости анортита и анортита с корундом.

1 - Чер  $\rightleftharpoons$  Грос + Кор; 2 - Ан + Кор  $\rightleftharpoons$  Грос + Ки; 3 - Ан  $\rightleftharpoons$  Грос + Ки + Кв; 4 - то же по данным (6); 5 - то же по данным (7,8); 6 - Ан  $\rightarrow$  Грос + Ки + Кв (6); 7 - то же по данным (5); 8 - Ан устойчив (5); 9 - Грос + Ки + Кв  $\rightarrow$  Ан (6); 10 - то же по данным (5); 11 - Чер + Кв  $\rightarrow$  Ан (5); 12 - Грос + Ки + Кв  $\rightarrow$  Чер + Кв (5); 13 - Ан  $\rightarrow$  Чер + Кв (5); 14 - Ан  $\rightarrow$  Грос + Ки + Кв + Чер (5).

реакцией Грос = Гел + Ан + Ж. Плавление гроссуляра выше точки 7 проходит, как уже отмечалось, по реакции Грос = Гел + Чер + Ж, которая экспериментально установлена при  $P = 17$  кбар. Однако уже при  $P = 20$  кбар гроссуляр плавится конгруэнтно. Следовательно, в интервале  $P = 17-20$  кбар должно быть две сингулярные точки, в которых из реакции плавления выпадают Са-чермакит (т.УП), а затем и геленит (т.Х).

Реакция Грос + Мар = Гел + Во экспериментально установлена при  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  в интервале  $P = 8-9$  кбар и при  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  в ин-

тервале  $P = 11-12$  кбар (рис. 1). Линия этой реакции расположена в непосредственной близости от границы поля устойчивости гроссуляра. Поэтому параллельно контролировалась стабильность самого гроссуляра, для чего в опытах применялась дополнительная ампула с моновариантной смесью Грос, Ан, Гел, Во. Из полученных данных следует, что ассоциация гроссуляра с ларнитом устойчива при давлениях примерно на 2 кбар выше чем сам гроссуляр.

Устойчивость анортита и анортита с корундом. Границы полей устойчивости анортита и анортита с корундом определяют один из основных узлов  $P-T$  диаграммы исследуемой системы в области высоких давлений (нонвариантные точки 9-13, рис. 3 и 4). Верхняя по давлению граница устойчивости анортита, представленная реакцией  $An = Gros + Ki + Kв$ , подробно изучена (5-9). Сопоставление фактического материала (рис. 2) показывает, что данные разных авторов по этой реакции находятся в достаточно хорошем соответствии и подтверждаются нашими экспериментами при  $T = 1400^{\circ}C, P = 31-32$  кбар (рис. 2). Граница поля устойчивости анортита с корундом  $An + Кор = Gros + Ki$  изучена нами в двух сечениях  $T = 1200$  и  $1400^{\circ}C$ . Как видно из рис. 2 эта граница на 1-2 кбар смещена в сторону низких давлений относительно верхней границы устойчивости анортита.

Неясным остаётся вопрос о существовании поля устойчивости Са-чермакита с кварцем. Как следует из топологических соотношений, эта ассоциация возможна в очень узком интервале температур  $1475-1500^{\circ}C$  и давлений 32-37 кбар. Это находится в противоречии с данными (5), согласно которым поле Чер + Кв значительно шире и выходит за нижнюю границу устойчивости Са-чермакита, установленную (6). Нами проверено положение границы Чер = Грос + Кор при  $P = 28$  кбар. Она зафиксирована в интервале  $T = 1400-1425^{\circ}C$ , что хорошо согласуется с результатами (6), поэтому данные (5) могут быть поставлены под сомнение. Возможно, что клинопироксен синтезированный в работе (5) из природных минералов, несколько отличается по составу от Са-чермакита и устойчив при более низких температурах.

Полная топологическая увязка исследуемой части системы проведена на основе известных из литературы (5-15) и изученных нами моновариантных реакций, границ полиморфных переходов ос - новных фаз (3, 4, 16-37) и данных по изобарическому сечению при

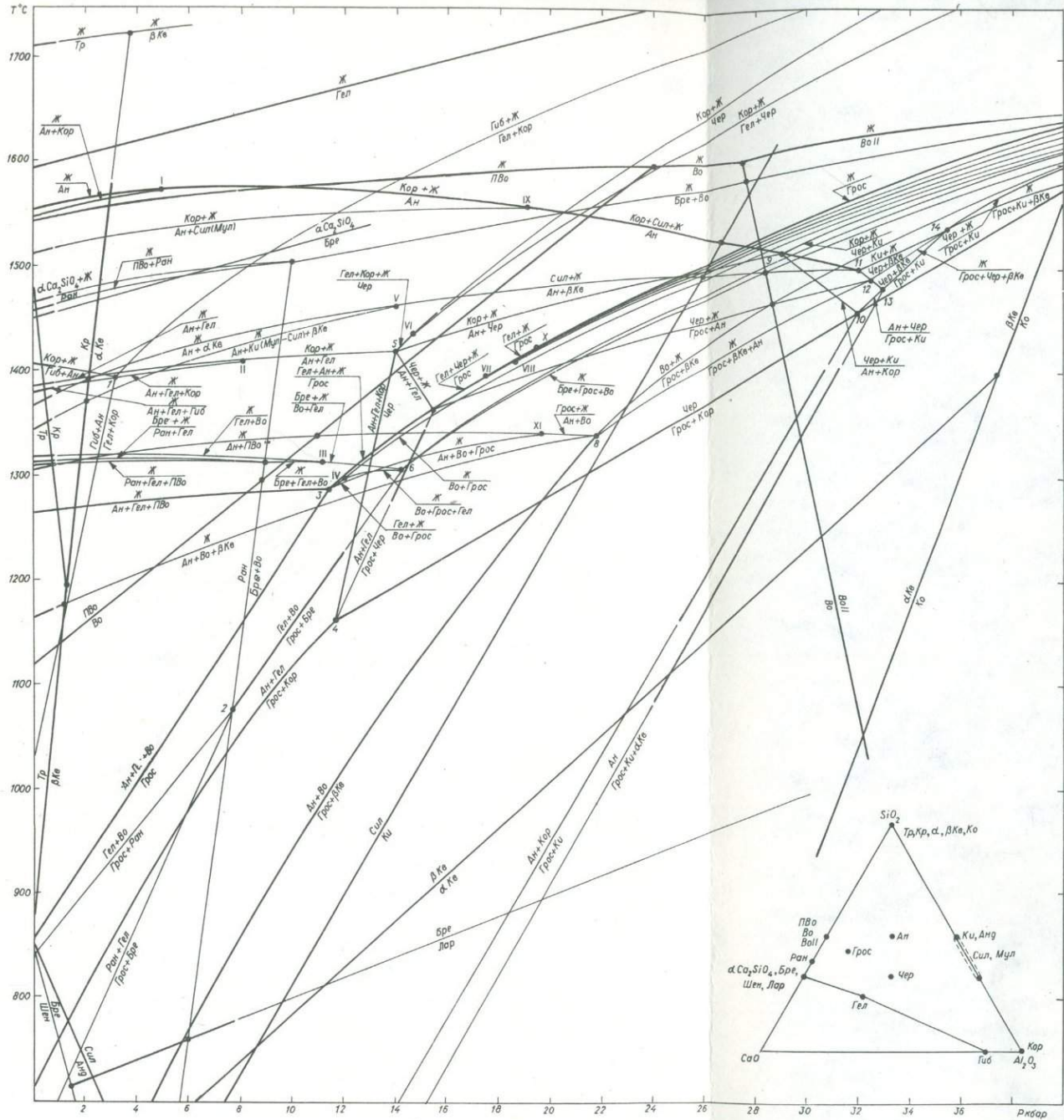


Рис. 3. Топологическая схема системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Толстыми линиями выделены экспериментально установленные участки моновариантных реакций, тонкими - предполагаемые.



кинит (Ран),  $\alpha$  -  $\alpha$  и  $\gamma$   $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta$   $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  -ларнит (Лар), Са-чермакит (Чер). Состав жидкости в моновариантных и нонвариантных ассоциациях ориентировочно оценивался интерполяцией данных по плавлению в системе при  $P = 1$  атм и плавлению трехкомпонентных фаз системы при высоких давлениях.

Общий вид Р-Т диаграммы показан на рис. 3, наиболее насыщенный участок в области высоких температур и давлений приведен в увеличенном масштабе на рис. 4.

Характеризуя Р-Т диаграмму в целом отметим, что большинство нонвариантных точек, не связанных с полиморфными превращениями, обусловлено реакциями плавления. Фазовые взаимоотношения в системе определяются, в основном, реакциями трехкомпонентных фаз - гроссуляра, анортита и Са-чермакита, ассоциации которых закономерно сменяются в зависимости от Р-Т условий. С повышением давления ассоциации анортита постепенно вытесняются ассоциациями гроссуляра, при наиболее высоких давлениях разлагается и сам анортит на гроссуляр с кианитом и кварцем. Поля устойчивости Са-чермакита и его ассоциаций протягиваются узкой полосой ( $< 200^\circ\text{C}$ ) в области высоких температур и давлений.

В твердофазной области большинство моновариантных границ имеет значительный положительный наклон  $dT/dP$ , а линии реакции плавления характеризуются, в основном, небольшим положительным наклоном  $dT/dP$ . Характерной особенностью области ликвидуса является смена конгруэнтного характера плавления анортита на инконгруэнтный при повышении давления, а гроссуляра - наоборот. Не останавливаясь на подробной характеристике Р-Т диаграммы отметим, что предложенный вариант хорошо увязывает имеющийся экспериментальный материал и может служить базой для дальнейшего уточнения отдельных её узлов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.М.Дорошев, И.Ю.Малиновский.- В сб.: Экспериментальные исследования по минералогии (1972-1973), Новосибирск, 1974, 81
2. И.Ю.Малиновский, А.М.Дорошев.- В сб.: Экспериментальные исследования по минералогии (1972-1973), Новосибирск, 1974, 62
3. И.А.Островский, Г.П.Мишина, В.М.Повилайтис.- "Докл. АН СССР",

126, 645 (1959). 4. 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). 5. Ju. Hariya. "Amer. Journ. Sci.", 266, 193, (1968). 6. I.F.Hays. "Carnegie Inst. Wash. Year Book", 65, 234, (1967). 7. F.R.Boyd. "Carnegie Inst. Wash. Year Book", 60, 113, (1961). 8. F.R.Boyd. "Science", 145, 13, (1964). 9. B.J.Hensen, R.Schmid, B.J.Wood. "Contrib. Mineral. Petrol.", 51, 161, (1975). 10. Ken-ichi Hijikata. "Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ", Ser. IV, XIII, 407, (1967). 11. R.C.Newton. "Amer. Journ. Sci.", 264, 204, (1966). 12. A.L.Boettcher. "Journ. Petrol.", 11, 337, (1970). 13. H.G.Huckenholz. "Carnegie Inst. Wash. Year Book", 73, 411, (1974). 14. H.G.Huckenholz, E.Holzl, W.Lindhuber. "N. Jb. Miner. Abh.", 124, 1, (1975). 15. A.Hirschberg. "Naturwissenschaften", 57, 37, (1970). 16. C.N.Fenner. "Amer. Journ. Sci.", 4th ser., 36, 331, (1913). 17. F.J.Bates, F.P.Phelps. "Phys. Rev.", 18, 115, (1921). 18. O.F.Tuttle, N.L.Bowen. "Mem. Geol. Soc. Amer.", 74, (1958). 19. R.E.Gibson. "Journ. Phys. Chem.", 32, 1197, (1928). 20. H.S.Yoder. "Trans. Amer. Geophys. Union", 31, 327, (1950). 21. M.L.Keith, O.F.Tuttle. "Amer. Journ. Sci.", Bowen vol., 203, (1952). 22. L.H.Cohen, W.Klement Jr. "Journ. Geophys. Res.", 72, 4245, (1967). 23. F.R.Boyd, J.L. England. "Journ. Geophys. Res.", 65, 743, (1960). 24. F.R.Boyd, P.M.Bell, J.L.England, M.C.Gilbert. "Carnegie Inst. Wash. Year Book", 62, 410, (1967). 25. A.L. Boettcher, P.J.Wyllie. "Contrib. Mineral. Petrol.", 17, 224, (1968). 26. P.M.Bell, G. Symmons, J.F.Hays. "Carnegie Inst. Wash. Year Book", 64, 141, (1965). 27. S.Kitahara, G.C.Kennedy. "Journ. Geophys. Res.", 69, 5395, (1964). 28. Ju. Hariya, M.A.Dollase, G.C.Kennedy. "Amer. Mineral.", 54, 419, (1969). 29. S.W.Richardson, M.C.Gilbert, P.M. Bell. "Amer. Journ. Sci.", 267, 259, (1969). 30. S.W.Richardson, P.M. Bell, M.C.Gilbert. "Amer. Journ. Sci.", 266, 513, (1968). 31. E.F. Osborn, J.F.Schairer. "Amer. Journ. Sci.", 239, 715, (1941). 32. I.Kushiro. "Carnegie Inst. Wash. Year Book", 63, 83, (1964). 33. A.E.Ringwood, A.Major. "Earth Planet. Sci. Letters", 2, 106, (1967). 34. E.Essene. "Contrib. Mineral. Petrol.", 42, 247, (1974). 35. W.-L. Huang, P.J.Wyllie. "Amer. Miner.", 60, 213, (1975). 36. M.A.Bredig. "Journ. Amer. Ceram. Soc.", 33, 188, (1950). 37. W.Klement jr. L.H.Cohen. "Cement and Concrete Research", 4, 939, (1974). 38. E.F. Osborn, A.Muan. Phase equilibrium diagrams of oxide systems. "Amer. Ceram. Soc.", Columbus, Ohio, (1960).

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  В НАТРОЛИТЕ

Способность к замещению обменных катионов является фундаментальным свойством цеолитов. Замещение их, как правило, сопровождается определенным изменением силового поля кристалла и соответствующей деформацией  $(\text{Al}, \text{Si})\text{-O}$  каркаса цеолита. Степень структурного искажения в катионзамещенных формах цеолита зависит от природы первичных (структурообразующих) и замещающих обменных катионов, изометричности каркаса, конфигурации и размеров полостей в нем. Все это определяет кристаллохимическую возможность и особенности изо- и гетеровалентного замещения катионов с изо- и гетеропозиционным размещением их в  $(\text{Al}, \text{Si})\text{-O}$  каркасах.

Волокнистые цеолиты (натролит и др.) занимают среди прочих цеолитов особое место. Они отличаются высокой анизотропией  $(\text{Al}, \text{Si})\text{-O}$  каркаса, образующего систему узких каналов ( $\sim 2,6$ – $2,8 \text{ \AA}$ ), в которых размещаются обменные катионы. Узостью каналов обусловлено непосредственное (не через молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ) взаимодействие обменных катионов с каркасом и значительность вклада катионов в силовое поле последнего.

В природном натролите обменные катионы представлены ионами  $\text{Na}^+$ , которые в солевых расплавах могут замещаться на ионы  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$  (I-3), значительно различающиеся величиной ионного радиуса (от  $0,68$  до  $1,67 \text{ \AA}$ ) и строением электронных оболочек.

Исследование катионзамещенных форм натролита показало, что  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ag}^+$  в его каркасе находятся в позициях натрия (I, 2, 5, 6). Физико-химические свойства Li- и Ag-натролитов близки свойствам природной Na-формы (I-4, 7). В то же время замещение  $\text{Na}^+$  на  $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{NH}_4^+$  приводит к резкому изменению свойств натролита. Оно вызывается существенной деформацией его  $(\text{Al}, \text{Si})\text{-O}$  каркаса. Вследствие этого рентгенограммы перечисленных катионзамещенных форм натролита невозможно проинципировать по аналогии с рентгенограммой его природной Na-формы (I). Особенности микромеханизма такого ионного обмена со столь глубокой де-

формацией структуры каркасного алюмосиликата (образованием новой кристаллической фазы без перекристаллизации минерала) до настоящего времени исследованы слабо, хотя представляют большой интерес для кристаллохимии цеолитов в целом.

Авторы изучили особенности замещения  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  в натролите экспериментальным получением изотерм ионного обмена и исследованием физико-химических свойств катионзамещенных форм. В качестве исходной Na-формы использовался природный натролит  $\text{Na}_{15,7}\text{K}_{0,2}[\text{Al}_{15,8}\text{Si}_{24,2}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (Хибинь, СССР). Диагностика и мономинеральность его контролировались оптической микроскопией, рентгенографией и дериватографией.

Ионный обмен  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  в натролите проводился в сухих расплавах роданидов ( $\text{NaCNS} - \text{KCNS}$ ) и нитратов ( $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ ) в открытых или помещенных в автоклав кварцевых тиглях. Отдельные опыты, проведенные при высоком давлении, выполнены в герметичных фторопластовых или платиновых ампулах в экзоклавах описанных в (8, 9). Продолжительность опытов равнялась 20 суткам, после чего острым охлаждением образец закаливался. Равновесность содержания обменных катионов в катионзамещенных формах натролита подтверждена опытами разной длительности, а также подходом к равновесию с двух сторон: при замещении  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$  и  $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ . Отсутствие аморфизации и перекристаллизации цеолита проверялось оптической микроскопией и рентгенографией. Полнота удаления солей при отмывании образцов натролита горячей водой после замещения и отсутствие при этом декатионирования контролировались химическим анализом, ИК-спектроскопией и дериватографией.

Природная и катионзамещенные формы натролита исследовались методами химического анализа, оптической микроскопии, дериватографии, рентгенографии и ИК-спектроскопии. Химический анализ проводился весовым методом. Для определения щелочей использовалась пламенная фотометрия. Дериватограммы получены на дериватографе ОД-102 (МОН, Венгрия) в открытых платиновых тиглях, из навесок 200-300 мг со скоростью нагревания 5 град/мин. Дифрактограммы сняты на ДРОН-1,5 с  $\text{Cu}_{K\alpha}$  излучением. В качестве внутреннего стандарта использовался кремний. ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 (Цейсс, ГДР) стандартной методикой прессования образца с KBr. Все образцы перед исследова-

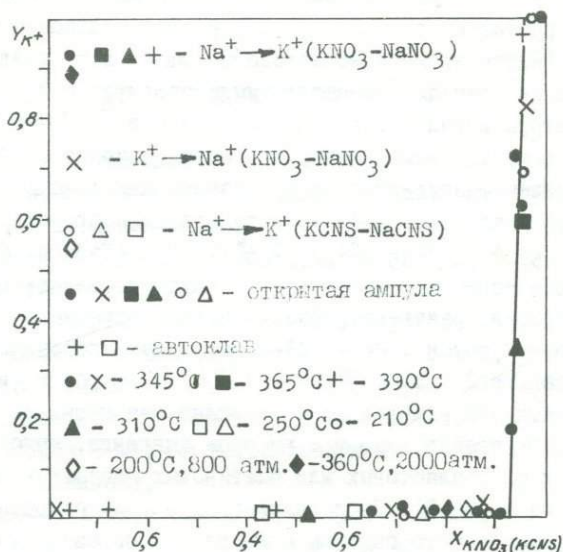


Рис. I. Изотермы ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  в натролите в расплавах  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  и  $\text{NaCNS} - \text{KCNS}$

$$X_{\text{KNO}_3} (X_{\text{KCNS}}) = \frac{N_{\text{KNO}_3}}{N_{\text{KNO}_3} + N_{\text{NaNO}_3}} \left( \frac{N_{\text{KCNS}}}{N_{\text{KCNS}} + N_{\text{NaCNS}}} \right) - \text{МОЛЬНАЯ}$$

доля  $\text{KNO}_3 (\text{KCNS})$  в расплаве;

$$Y_{\text{K}^+} = \frac{N_{\text{K}^+}}{N_{\text{K}^+} + N_{\text{Na}^+}} - \text{ИОННАЯ ДОЛЯ КАЛИЯ В НАТРОЛИТЕ.}$$

нием в течение нескольких суток выдерживались в эксикаторе над насыщенным водным раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $P/P_g \approx 0,5$ ).

Результаты изучения  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+$  ионообменного равновесия в натролите приведены на изотермах (рис. I). Они свидетельствуют о том, что для использованных солевых систем, в пределах указанных параметров, форма изотерм не зависит от температуры, давления и анионного состава расплава, а также о высокой степени кристаллохимического сродства иона  $\text{Na}^+$  с каркасом натролита. Замещение  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$  наблюдалось лишь тогда, когда молярная до-

ля  $\text{KNO}_3$  в расплаве ( $\frac{N_{\text{KNO}_3}}{N_{\text{KNO}_3} + N_{\text{NaNO}_3}}$ ) составляла более 0,9.

Рентгенограммы (рис. 2 а, д) и ИК-спектры (рис. 3 а, д) изученных образцов показали, что натровый и калиевый натролиты представляют структурно различные фазы, имеющие мало общего. Температура максимума эндотермического эффекта дегидратации К-натролита существенно ниже, чем соответствующая температура Na-натролита (рис. 4 а, д), а общее содержание  $\text{H}_2\text{O}$  увеличивается в К-форме до 12,3 вес.% в сравнении с 9,7 вес.% в Na-форме.

Рентгенограмма (рис. 2 б) и ИК-спектр (рис. 3 б) Na-натролита, полученного обратным замещением калия на натрий ( $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ ) в калийзамещенном натролите, свидетельствуют о его полной структурной идентичности с исходным природным натролитом. Таким образом, глубокая структурная деформация природного натролита, происходящая при замещении  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$  с образованием новой фазы - К-натролита, полностью обратима.

Отличие на 20-30°C температур максимумов эндотермических эффектов дегидратации природного натролита и Na-натролита (рис. 4), полученного обратным замещением  $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ , объясняется кинетическими факторами. Вытеснение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из каркаса натролита молекулами солей и замещение обменных катионов приводит к изменению параметров его элементарной ячейки, причем изменяются, главным образом, параметры "а" и "b" за счет вращения жестких элементов каркаса  $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$  в плоскости (001) вокруг кислородов соединяющих соседние "цепочки". При этом изменяется угол между плоскостями спайности натролита ориентированными || оси "с" и первоначально однородное зерно растрескивается вдоль оси "с" на тончайшие призмы, образующие плотно уложенный "брикет". Направление осей "с" призм, образовавшихся при растрескивании, совпадает с направлением оси "с" исходного монокристалла натролита. Такой "брикет" сохраняет внешние очертания исходного монокристалла и однородность оптических свойств. Развал "брикета" на отдельные тончайшие призматические иглы можно наблюдать при отмывании его водой от соли.

Наши исследования показали, что для всех образцов натро -

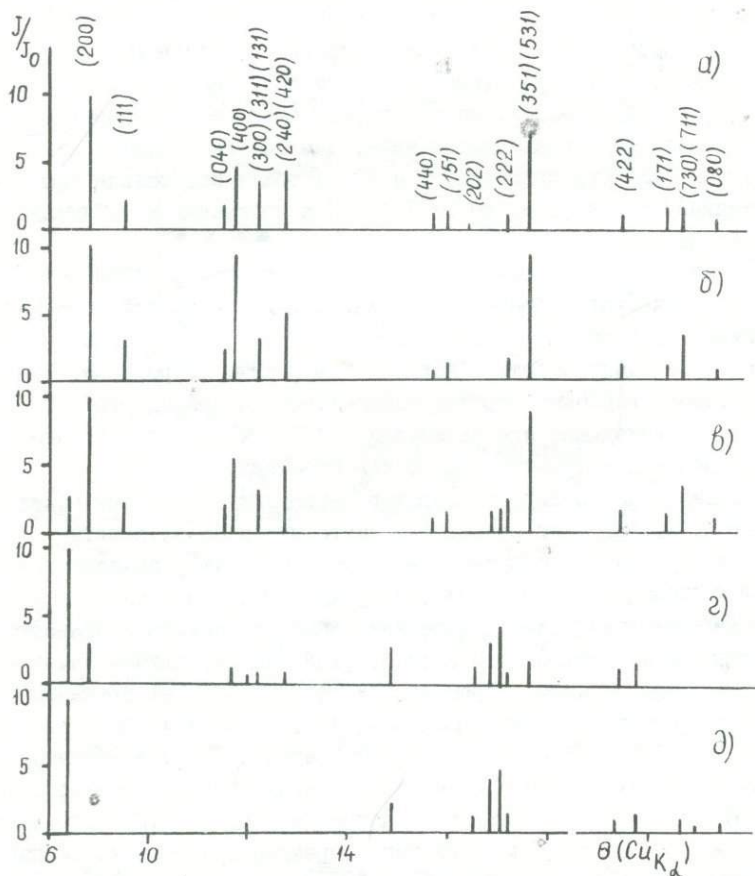


Рис. 2. Рентгенограммы природного (а) и катионзамещенных натролитов: б) Na-натролит, полученный замещением  $K^+ \rightarrow Na^+$  из K-натролита; в) натролит с относительным содержанием калия  $\frac{N_{K^+}}{N_{K^+} + N_{Na^+}} = 0,18$ ; г) натролит с относительным содержанием калия  $\frac{N_{K^+}}{N_{K^+} + N_{Na^+}} = 0,70$ ; д) K-натролит.

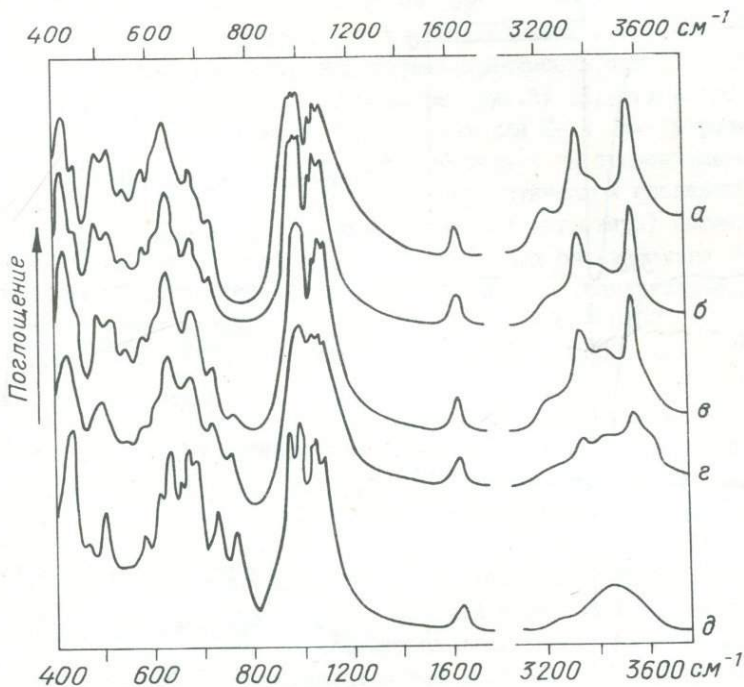


Рис. 3. ИК-спектры природного (а) и катионзамещенных натролитов: б) Na-натролит, полученный замещением  $K^+ \rightarrow Na^+$  из K-натролита; в) натролит с относительным содержанием калия

$$\frac{N_{K^+}}{N_{K^+} + N_{Na^+}} = 0,18; \text{ г) натролит с относительным содержанием калия}$$

$$\frac{N_{K^+}}{N_{K^+} + N_{Na^+}} = 0,70; \text{ д) K-натролит.}$$

лита, подвергнутых прямому или обратному замещению катионов или просто прокаливанию в солевом расплаве без изменения состава обменных катионов (например, в  $NaNO_3 - NaNO_2$ ), характерно тонкое измельчение за счет распада зерен на призмы и, соответственно, значительное увеличение поверхности. Последнее, по-видимому, объясняет снижение температуры максимума эффекта неизотермической дегидратации (рис. 4).

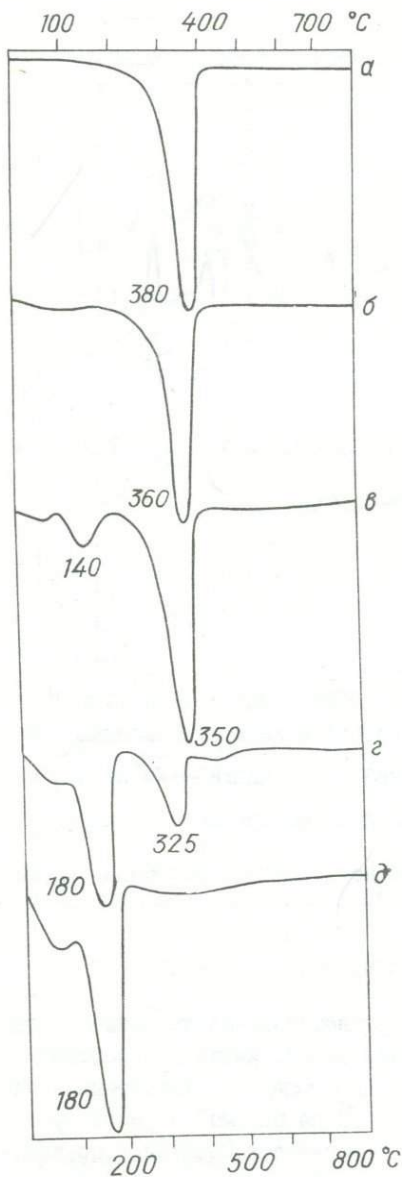


Рис. 4

Дифференциальные термогравиметрические кривые природного (а) и катионзамещенных натролитов: б) Na-натролит, полученный замещением  $K^+ \rightarrow Na^+$  из K-натролита; в) натролит с относительным содержанием калия  $\frac{N_{K^+}}{N_{K^+} + N_{Na^+}} = 0,18$ ; г) натролит с относительным содержанием калия  $\frac{N_{K^+}}{N_{K^+} + N_{Na^+}} = 0,70$ ; д) K-натролит.

Изучение промежуточных по составу обменных катионов (К, Na)-натролитов показало, что во всех случаях это смесь двух фаз: К- и Na-натролитов. Изоморфная смесимость отсутствует. Рентгенограммы (рис.2) и ИК-спектры (рис.3) (К, Na)-натролитов представляют сумму линий, характерных для К- и Na-натролитов. Соотношение интенсивностей линий указывает на относительные количества в смеси этих двух фаз. При оптическом исследовании зерна (К, Na)-натролитов (так же как и К-натролита) выглядят однородно. Оптические характеристики у них очень близки исходному натролиту (погасание прямое, удлинение положительно, показатели преломления Na-натролита:  $n_g = 1,490 \pm 0,002$ ,  $n_p = 1,480 \pm 0,002$ ; К-натролита:  $n_g = 1,486 \pm 0,002$ ,  $n_p = 1,479 \pm 0,002$ ).

На термограммах (производных от кривых потери веса - ДТГ) образцов, представляющих смесь К- и Na-натролита, присутствуют два эффекта выделения воды (рис. 4). Относительная величина эффектов отвечает количественному соотношению К- и Na-натролита.

Возможно, с тонкоочлочным строением зерен (на уровне нескольких элементарных ячеек) и большой поверхностью фазовых границ между блоками К- и Na-натролитов, облегчающей кинетику дегидратации, связано существенное понижение температур максимумов эффектов дегидратации в образцах с  $\frac{N_{K^+}}{N_{K^+} + N_{Na^+}} = 0,18$  и 0,7 (рис. 4 в, г).

Результаты, полученные по  $Na^+ \rightleftharpoons K^+$  замещению в натролите, позволяют считать, что в условиях проведенных экспериментов смесимость между К- и  $Na^+$ -натролитом отсутствует. Это подтверждается характером изотерм ионного обмена (рис. I). Известно, что изоморфный ионный обмен в системе с двумя обменными катионами характеризуется образованием дикатионных форм в достаточно широком интервале составов обменных катионов в расплаве или растворе, а изменение температуры существенно отражается на форме таких изотерм. Изотерма замещения  $Na^+ \rightleftharpoons K^+$  в натролите, не характерная для изоморфного замещения, позволяет считать что К- и Na-натролит появились не в результате распада твердого раствора (гомогенного (Na,K)-натролита) при снижении температуры, а равновесно сосуществовали с соевым расплавом при температурах ионного обмена.

## В ы в о д ы

1. Ионный обмен  $\text{Na}^+$  в натролите на  $\text{K}^+$  происходит с искажением (Al, Si)-о каркаса и образованием (без перекристаллизации, т.е. перехода через аморфное состояние) новой фазы - К-натролита. Замещением  $\text{K}^+$  в К-натролите на  $\text{Na}^+$  образуется Na-натролит со всеми свойствами исходного натролита. Таким образом, в данном случае имеет место ионообменный синтез.

2. Значительность структурных различий между Na- и К-натролитами не допускает образования твердого раствора. Они могут равновесно сосуществовать между собой и бинарным расплавом в узком диапазоне составов последнего.

3. Структура натролита представляет, по-видимому, пример предельного случая эластичного каркаса в ряду эластичных-жестких цеолитных каркасов или их фрагментов, которые при ионном обмене могут существенно, но обратимо деформироваться.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М.Н.Неу "Mineral.Mag." 243, 23 (1932). 2. I.A.Belitsky, S.P.Gabuda "Chemie der Erde", 79, band 27, heft I (1968). 3. С.П.Габуда, И.А.Белицкий, В.Н.Щербаков. "Геохимия". 1556, № 10 (1973). 4. И.А.Белицкий, Г.А.Голубова. "Геол. и геофиз." 10 (1968). 5. М.Н.Неу "Mineral.Mag." 421, 23 (1933). 6. W.H. Taylor. "Proc. Royal Soc.", Ser. A 80, 145 (1934). 7. И.А.Белицкий. "Зап. Всес. Мин. об-ва", ч. 101, вып. I, 52 (1972). 8. Я.И. Шурин, И.А.Белицкий. - В сб. Эксперим. исслед. по минералогии (1969-1970), Новосибирск, 1971. 9. Г.Ю.Шведенков, Э.Н.Ран, Д.В.Калинин, Б.Г.Рогозин, Л.Ф.Мокоеенко, А.Г.Рогозин. - В сб. Эксперим. исслед. по минералогии (1974-1975), Новосибирск, 1975.

И.И.Федоров, И.А.Белицкий

ЗАМЕЩЕНИЕ  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  В ХЛОР-СОДАЛИТЕ

В природном содалите обменные катионы представлены ионами натрия, которые в соответствующих солевых расплавах могут изовалентно замещаться на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  (I.2.3), а также  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  (I,3). Исследование монокатионных форм хлор-содалита показало, что размеры его элементарной ячейки и оптические свойства закономерно изменяются в зависимости от природы обменных катионов (2). Особенности обменных катионов существенно влияют на катодохромные свойства содалита, представляющие большой практический интерес (I). Однако, для понимания этих зависимостей необходимо изучение систем дикатионных ( $A_1, A_2$ )-содалитов с различным отношением обменных катионов ( $A_1/A_2$ ).

В данном сообщении приведены результаты исследования ионообменного равновесия  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  хлор-содалита с расплавом  $\text{NaNO}_3 - \text{LiNO}_3$ , а также результаты изучения зависимости физико-химических свойств ( $\text{Na}^+, \text{Li}^+$ )-содалитов от отношения  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ .

Для получения катионзамещенных форм содалита использовался природный хлор-содалит (гакманит) с Кольского полуострова -  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_{1.8}\text{S}_{0.1}$ . Его диагностика и мономинеральность подтверждены иммерсионным, химическим и рентгенографическим анализами. Для опытов содалит приготавливался в виде фракции 0,01-0,06 мм. В опытах использовались навески содалита ~1,0-1,5 г.

Замещение обменных катионов в содалите проводилось в расплавах  $\text{NaNO}_3, \text{LiNO}_3, \text{NaNO}_3 - \text{LiNO}_3$ . Точность поддержания температуры в опытах  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Отношение количества обменных катионов в солевом расплаве к таковым в содалите было около 50-60. Равновесие устанавливалось менее чем за 15 суток. Длительность опытов равнялась 20 суткам, после чего ампулы с образцами закаливались. Соли растворялись водой и удалялись в течение 10-20 минут. При этом состав обменных катионов в содалите не изменялся. После удаления поверхностной соли образцы отмывались водой от молекул солей, окклюзированных в (Al, Si)-O каркасе. Для этого они выдерживались 2-4 суток на водяной бане и фильтрационной

колонке. Полнота удаления молекул соли, без декатионирования содалита, проверялась по химическим анализам и ИК-спектрам. Отсутствие аморфизации и перекристаллизации содалита контролировалось с помощью оптической микроскопии и рентгенографии.

Природный и катионзамещенные содалиты были изучены имерсионным и химическим анализами, методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Силикатный анализ проводился весовым методом, анализ щелочей - пламенной фотометрией. Дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-1,5. В качестве внутреннего стандарта в образец добавлялся металлический кремний. Инфракрасные спектры ( $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ) сняты на спектрометре UR-20 с применением стандартной методики прессования таблетки порошкового образца с KBr.

Влияние условий получения катионзамещенных содалитов (температурное воздействие, отмывание от соли и т.д.) на их физико-химические свойства изучено на трех образцах: исходном содалите; содалите, прокаленном в расплаве  $\text{NaNO}_3$ , а также содалите, полученном полным замещением лития в литийзамещенном содалите на натрий. Оптическая микроскопия, дифрактограммы, ИК-спектры этих образцов полностью идентичны. Это позволяет считать, что все отличия физико-химических свойств катионзамещенных содалитов обусловлены изменением в них состава обменных катионов.

Изотермы ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  (рис. 1) в системе содалит-расплав  $(\text{Na}, \text{Li})\text{NO}_3$ , полученные нами для температур 280, 314 и 358°C, относятся к IV типу по классификации Н.Ф.Челищева (4). Они характеризуются двумя перегибами, отвечающими значениям  $Y_{\text{Li}^+} = 0,25$  и  $0,75$ . Форма изотерм свидетельствует о том, что в данном интервале температур структура содалита обладает большим сродством к литию, чем к натрию. Причем, с повышением температуры сродство к литию несколько понижается.

Исследование  $(\text{Na}, \text{Li})$ -содалитов показало, что характер изменения их физико-химических свойств при изменении отношения  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  отражает наличие отмеченных перегибов и прямолинейных участков на изотермах.

Дифрактометрическое изучение катионзамещенных форм содалита показало, что их рентгенограммы индицируются аналогично рентгенограмме исходного природного содалита в пространствен-

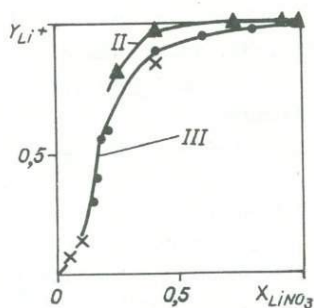
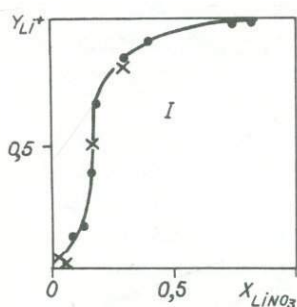


Рис. 1. Изотермы ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  в содалите в расплаве  $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$  (открытые ампулы).  
 I - 314°C; II - 280°C; III - 358°C.

•, ▲ - замещение  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$   
 x - замещение  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$

$X_{\text{LiNO}_3}$  - мольная доля  $\text{LiNO}_3$  в расплаве  $\left( \frac{N_{\text{LiNO}_3}}{N_{\text{LiNO}_3} + N_{\text{NaNO}_3}} \right)$   
 $Y_{\text{Li}^+}$  - ионная доля  $\text{Li}^+$  в содалите  $\left( \frac{N_{\text{Li}^+}}{N_{\text{Na}^+} + N_{\text{Li}^+}} \right)$

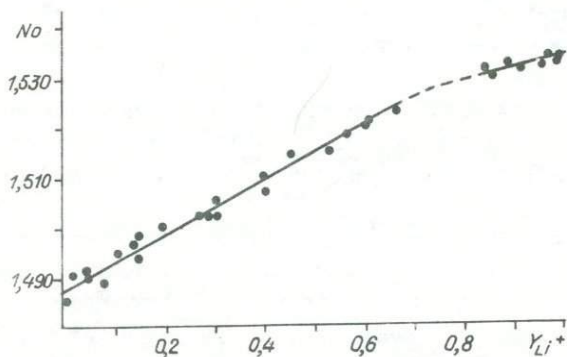


Рис. 2. Зависимость показателя преломления ( $\text{Na, Li}$ )-содалита ( $N_0$ ) от ионной доли в нем  $\text{Li}^+$  ( $Y_{\text{Li}^+}$ ).

ной группе P 43 n. Параметр элементарной ячейки Na-содалита равен  $8,882 \pm 0,004 \text{ \AA}$  и Li-содалита -  $8,461 \pm 0,004 \text{ \AA}$ . На кривой зависимости параметра элементарной ячейки от ионной доли  $\text{Li}^+$  в содалите (рис. 3), также как и на изотерме (рис. I), наблюдается два перегиба - при  $Y_{\text{Li}^+} = 0,25$  и  $0,75$ . Между ними параметр изменяется линейно.

ИК-спектр Na-содалита в области проявления собственных колебаний каркаса ( $400\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ ) имеет шесть интенсивных полос поглощения с максимумами при  $440, 469, 668, 713, 736, 985 \text{ см}^{-1}$  и небольшой максимум при  $410 \text{ см}^{-1}$ . В Li-содалите форма спектра сохраняется, но полосы смещаются и, соответственно, имеют частоты  $457, 484, 694, 741, 762, 955$  и  $440 \text{ см}^{-1}$ . Новых полос не появляется. Изучение ИК-спектров промежуточных (Na, Li)-содалитов показало, что в области  $400\text{--}800 \text{ см}^{-1}$  по мере увеличения степени замещения натрия на литий, полосы поглощения постепенно смещаются в область спектра с большими волновыми числами (рис. 4). Полоса поглощения, соответствующая ассиметричным валентным колебаниям (Al, Si)-O связей ( $950\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ ), в ИК-спектрах промежуточных (Na, Li)-форм представлена наложением полос натриевого и литиевого содалитов. С увеличением степени замещения  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  максимум, отвечающий Na-содалиту ( $985 \text{ см}^{-1}$ ) постепенно исчезает. На кривых зависимости частот максимумов полос поглощения ИК-спектров и показателя преломления содалита от степени замещения  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  (рис. 2, 4) отмечен лишь один перегиб, соответствующий степени замещения  $Y_{\text{Li}^+} = 0,75$ . Возможно, для фиксации перегиба при  $Y_{\text{Li}^+} = 0,25$  чувствительность этих методов оказалась недостаточна.

Обнаруженная зависимость изменения физико-химических свойств содалита от степени обмена  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  позволяет, по-видимому, представить последовательность замещения ионов  $\text{Na}^+$  в каркасе содалита.

В натриевом содалите -  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$  каждый ион хлора, занимающий центр (Al, Si) - O кубооктаэдра, находится в тетраэдрическом окружении из 4-х ионов натрия (5,6). Замещение 1/4 натрия в содалите отражает замещение на литий одного из четырех ионов натрия в каждом кубооктаэдре. При этом физико-химические свойства изменяются монотонно. Замещение двух из трех оставшихся натриев сопровождается изменением характера зависи-

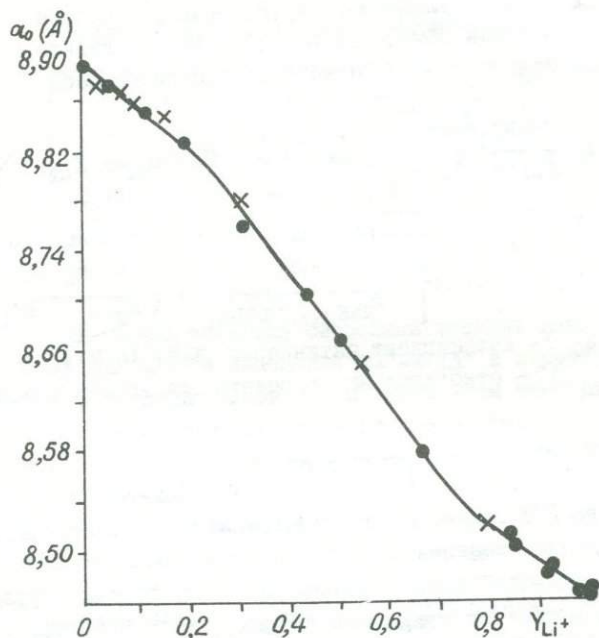


Рис. 3. Зависимость параметра элементарной ячейки (Na, Li)-содалита ( $a_0$ ) от ионной доли в нем  $Li^+$  ( $Y_{Li^+}$ )

- - образцы получены замещением  $Na^+ \rightarrow Li^+$
- x - образцы получены замещением  $Li^+ \rightarrow Na^+$

мости свойство-степень замещения (рис. I-3). В содалите состава  $Na_2Li_6[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$  в каждом кубооктаэдре ион хлора окружен тремя  $Li^+$  и одним  $Na^+$ . С удалением последнего натрия связано очередное изменение угла наклона соответствующих кривых (рис. I-4).

Таким образом, полученные данные позволяют выделить три области с монотонным изменением свойств:  $Na_3[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$  -  $Na_6Li_2[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ ,  $Na_6Li_2[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$  -  $Na_2Li_6[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ ,  $Na_2Li_6[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$  -  $Li_3[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ . Каждая область отвечает неупорядоченному твердому раствору и может быть опи-

сана теорией регулярных растворов (7,8).

С помощью метода изложенного в (8) были рассчитаны термодинамические константы обмена  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  в хлор-содалите.

Константа ионообменного равновесия рассчитывалась по уравнению:

$$\ln K = \ln \frac{X_{\text{NaNO}_3} Y_{\text{NaNO}_3}}{X_{\text{LiNO}_3} Y_{\text{LiNO}_3}} - \ln \frac{Y_{\text{Na}^+}}{Y_{\text{Li}^+}} + \frac{B}{RT} (Y_{\text{Na}^+} - Y_{\text{Li}^+}) \quad /I/$$

где  $X_{\text{NaNO}_3}$  ( $X_{\text{LiNO}_3}$ ) - относительная концентрация  $\text{NaNO}_3$  ( $\text{LiNO}_3$ )

в расплаве при равновесии  $\left[ \frac{N_{\text{NaNO}_3}}{N_{\text{NaNO}_3} + N_{\text{LiNO}_3}} \left( \frac{N_{\text{LiNO}_3}}{N_{\text{NaNO}_3} + N_{\text{LiNO}_3}} \right) \right]$

$Y_{\text{NaNO}_3}$  ( $Y_{\text{LiNO}_3}$ ) - коэффициент активности  $\text{NaNO}_3$  ( $\text{LiNO}_3$ ) в расплаве,  $Y_{\text{Na}^+}$  ( $Y_{\text{Li}^+}$ ) - относительная концентрация натрия (лития)

в содалите при равновесии  $\left[ \frac{N_{\text{Na}^+}}{N_{\text{Na}^+} + N_{\text{Li}^+}} \left( \frac{N_{\text{Li}^+}}{N_{\text{Na}^+} + N_{\text{Li}^+}} \right) \right]$ .

$T$  - температура ( $^{\circ}\text{K}$ );  $R$  - газовая постоянная,  $B$  - постоянная величина для данной реакции.

Коэффициенты активности в расплаве определялись из уравнений (9)  $\ln Y_{\text{LiNO}_3} = -810/RTX_{\text{NaNO}_3}^2$ ;  $\ln Y_{\text{NaNO}_3} = -810/RTX_{\text{LiNO}_3}^2$  (при  $X_{\text{LiNO}_3} > 0,55$ ) и  $\ln Y_{\text{LiNO}_3} = -540/RTX_{\text{NaNO}_3}^2$ ;  $\ln Y_{\text{NaNO}_3} = -540/RTX_{\text{LiNO}_3}^2$  (при  $X_{\text{LiNO}_3} < 0,55$ ). Эти выражения применимы для определения коэффициентов активностей в опытах при изучении изотерм  $314^{\circ}\text{C}$  и  $358^{\circ}\text{C}$ , но, по-видимому, не применимы для  $280^{\circ}\text{C}$ , т.к. последняя ниже температуры плавления чистого  $\text{NaNO}_3$  ( $307^{\circ}\text{C}$ ).

Коэффициенты  $B/RT$  и  $\ln K$  линейного уравнения /I/ определялись аналитически методом наименьших квадратов.

Для содалитов, содержание натрия или лития в которых мало, получается большая ошибка в определении величины  $\ln(Y_{\text{Na}^+}/Y_{\text{Li}^+})$  в уравнении /I/. Это не позволило с достаточной точностью рассчитать даже порядок константы ионообменного равновесия для областей  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2 - \text{Na}_6\text{Li}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{Li}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2 - \text{Li}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ .

Термодинамические характеристики ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  в содалитах состава  $\text{Na}_6\text{Li}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2 - \text{Na}_2\text{Li}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$

Таблица I

Термодинамические характеристики ионного обмена  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  в хлор-содалите

$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\ln k$	$\Delta G$ ( $\frac{\text{ккал}}{\text{г-ион}}$ )	$\Delta H$ ( $\frac{\text{ккал}}{\text{г-ион}}$ )	$\Delta S$ (з.е.)
$314 \pm 5$	$1,91 \pm 0,02$	$-2,23 \pm 0,05$	$-2 \pm 1,5$	$1 \pm 2$
$358 \pm 5$	$1,80 \pm 0,02$	$-2,26 \pm 0,05$		

рассчитанные на грамм-ион обменного катиона, приведены в таблице I.

Отрицательные значения свободной энергии говорят об энергетической выгоде замещения  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  в структуре содалита. Уменьшение константы равновесия с повышением температуры отражает общую для изоморфного ионного обмена тенденцию снижения ионообменной селективности минералов с увеличением температуры.

Использованная нами теория регулярных растворов предполагает, в отличие от теории идеальных растворов, отличную от нуля энтальпию смешения, а энтропию смешения такую же, как и для идеальных растворов. Энтропия образования идеального раствора с относительным содержанием одного из компонентов 0,25 (0,75) и 0,5 составляет, соответственно, 1,2 и 1,4 энтропийных единиц, что соответствует в пределах точности определения энтропии образования (Na, Li)-содалитов. Последнее также подтверждает применимость теории регулярных растворов для описания  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Li}^+$  замещения в содалите.

Итак, проведенное исследование показало, что уменьшение ионного радиуса обменного катиона в хлор-содалите на ~30% при замещении  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  ( $r_{\text{ион}}^{\text{Na}^+} = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{ион}}^{\text{Li}^+} = 0,68 \text{ \AA}$ ) сопровождается сжатием элементарной ячейки на ~5% ( $a_0 = 8,882 \pm 0,004 \text{ \AA}$  у Na-содалита;  $a_0 = 8,461 \pm 0,004 \text{ \AA}$  у Li-содалита). Замещение  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$  в хлор-содалите происходит упорядоченно в три этапа: а) в каждом кубооктаэдре по одному  $\text{Na}^+$  замещается на  $\text{Li}^+$ ; б)  $2\text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Li}^+$  в)  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ . Об этом свидетельствуют перегибы на изотермах ионного обмена и кривых зависимости физико-химических свойств от степени замещения натрия на литий. Так как симметрия (Na, Li)-содалитов не изменяется можно считать, что внутри каждого ку-

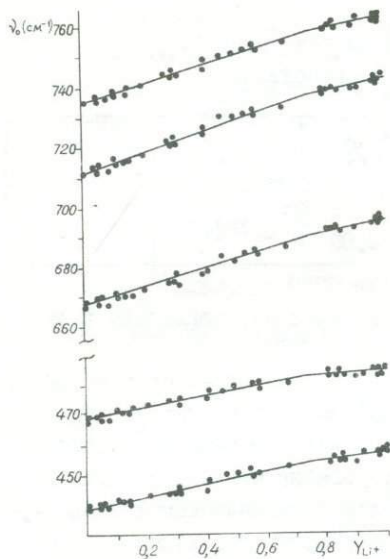


Рис. 4. Зависимость частот максимумов полос поглощения ( $\nu_0$ ) в ИК-спектре  $(Na, Li)$ -содалита от ионной доли в нем  $Li^+(V_{Li^+})$ .

бооктаэдра натрия замещается статистически. В пределах каждого из трех этапов замещения  $Na^+ \rightarrow Li^+$  свойства изменяются монотонно и  $(Na, Li)$ -содалит представляет неупорядоченный твердый раствор. Характер изменения физико-химических свойств при замещении меняется при переходе от одного интервала к другому.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Белицкий, С. М. Ключарева, В. С. Лысаков, И. И. Федоров. В сб. Эксперим. исслед. по минералогии (1972-1973), Новосибирск, 1974. 2. D. Taylor. Contrib. Mineral. Petrol., 51, 39 (1975).
3. И. А. Белицкий, Г. А. Голубова, И. И. Федоров. Тезис докл. на УП Всесоюзном семинаре по применению колебательных спектров к исследованию координационных и неорганических соединений. Ленинград, 1975.
4. Н. Ф. Челищев. В сб. Физико-химические исслед. условий рудообразования, выпуск 8, М., 1971, 28.
5. L. Pauling. Zeit. Crist., 74, 213 (1930).
6. J. Lonz, H. Schulz. Acta Crist., 23, 434 (1967).
7. R. M. Barrer, D. S. Sammon. Jour. Chem. Soc., 2338 (1955).
8. Р. М. Гаррелс, Ч. А. Крайст. Растворы, минералы, равновесия, "Мир", 1968, 226.
9. J. Lumsden "Thermodynamics of Molten Salt Mixtures, London, 109, 1966.

УДК 531.754

В.А.Кляхин, А.Г.Ильин

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ  
УРАВНОВЕШИВАНИЯ В ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОСТЯХ

Метод определения плотности минералов уравниванием в тяжелых жидкостях давно привлекает исследователей своей простотой и быстротой определения (1, 2).

Суть метода состоит в том, что после уравнивания плотности жидкости и минерала (зерно минерала находится в жидкости в безразличном состоянии) производится определение плотности жидкости каким-либо из известных методов, например, с помощью весов Вестфала (1), либо последующим определением по показателю преломления жидкости (2, 3) и т.п.

В первом случае требуется большое количество жидкости, во втором - появляется ошибка за счет более быстрого испарения одного из компонентов тяжелой жидкости.

ниже изложен опыт работы по варианту метода, предложенному Мервиным (Merwin) в 1911 году (4) и с тех пор незаслуженно забытому. Последнее упоминание о нём встречено нами только в работе (1). Особенностью методики Мервина является измерение показателя преломления жидкости в момент уравнивания плотностей жидкости и минерала непосредственно в кювете рефрактометра, что приводит к повышению точности определения. Нами был использован широко распространенный отечественный рефрактометр ИРФ-23. Уравнивать плотности жидкости и минерала можно либо изменением температуры жидкости, либо путем смешивания двух жидкостей с разными плотностями. Обе операции обеспечивают одинаковую точность измерения, однако вторая занимает меньше времени (от 3 до 5 минут). Техника процедуры уравнивания минералов в жидкостях путем смешивания достаточно полно описана в работах (1,2,3). В момент достижения равновесия измерялись температура и показатель преломления жидкости. Для каждого зерна измерения повторялись 3-5 раз.

Работы велись с использованием смеси бромформа и диметил-формамида, что позволяло определять плотности минералов от I,44 до 2,88 г/см<sup>3</sup> (при 20°C). Стеклоянная кювета к призме рефрактометра приклеивалась резиновым клеем.

Если плотность жидкости определяется при постоянной температуре (T), то расчет производится по уравнению:

$$\rho_{\text{ж}}^T = \frac{N_{\lambda}^T - a}{k} \quad /I/$$

где  $\rho_{\text{ж}}^T$  - плотность жидкости при T°C;  
 $N_{\lambda}^T$  - показатель преломления жидкости для длины волны  $\lambda$  при температуре T°C;  
 $a, k$  - коэффициенты, которые рассчитываются по экспериментальным данным.

При измерениях в нетермостатированных условиях, которые занимают значительно меньше времени, необходимо вводить поправки на изменение плотности и показателя преломления жидкости от температуры.

В этом случае формула для расчета плотности выводится путем последовательной подстановки в уравнение:

$$\rho_{\text{ж}}^t = \rho_{\text{ж}}^T + \Delta \rho_{\text{ж}}(T-t)$$

значений  $\rho_{\text{ж}}^T$  из формулы /I/ и  $N_{\lambda}^T$  из уравнения:  
 $N_{\lambda}^T = N_{\lambda}^t + \Delta N_{\lambda}(t-T)$

После преобразования получается уравнение для расчета плотности минерала при работе в нетермостатированных условиях:

$$\rho_{\text{м}} = \rho_{\text{ж}}^t = \frac{N_{\lambda}^t + (t-T)(\Delta N_{\lambda} - k \Delta \rho_{\text{ж}}) - a}{k} \quad /2/$$

где  $\rho_{\text{м}}$  - плотность минерала;  
 $\rho_{\text{ж}}^t$  - плотность уравнивающей минерал жидкости при температуре измерения;  
 $t$  - температура измерения в °C;  
 $N_{\lambda}^t$  - показатель преломления жидкости для длины волны  $\lambda$  при температуре измерения;  
 $T$  - температура, для которой рассчитаны коэффициенты;  
 $\Delta N_{\lambda}$  - абсолютная величина приращения показателя преломления жидкости для длины волны  $\lambda$  при изменении температуры на 1°C;

Таблица I

Зависимость приращения показателя преломления и плотности смеси бромформа и диметилформамида с температурой от концентрации диметилформамида (для интервала 20–30°C)

Концентрация диметилформамида, вес. %	0	1,9	5,4	10,4	24,5	51,1
Показатель преломления жидкости при 20°C ( $n_D^{20}$ )	-	1,5811	1,5694	1,5534	1,5137	1,4725
Приращение показателя преломления жидкости ( $\Delta n_D$ ) /град.	-	0,00040	0,00049	0,00063	0,00055	0,00048
Плотность жидкости при 20°C ( $\rho_{ж}^{20}$ ), г/см <sup>3</sup>	2,8881	2,7318	2,5731	2,3854	1,9246	1,4410
Приращение плотности жидкости ( $\Delta \rho_{ж}$ ) г/см <sup>3</sup> · град	0,00308	0,00234	0,00220	0,00213	0,00173	0,00138

$\Delta \rho_{ж}$  — абсолютная величина приращения плотности жидкости при изменении температуры на 1°C.

Для жидкости, составленной из бромформа и диметилформамида, использовавшейся нами, уравнение /2/ выглядит следующим образом:

$$\rho_{н} = \rho_{ж}^t = \frac{t}{n_D + (t - 20) (\Delta n_D - 0,08581 \Delta \rho_{ж})} - 1,34885 \quad /3/$$

$$0,08581$$

Коэффициенты  $a$  и  $k$  рассчитаны методом наименьших квадратов по табличным данным (3, 5) для температуры  $T = 20^\circ\text{C}$  и желтого света (Д) с длиной волны  $\lambda = 589$  нм. Значения  $\Delta n_D$  и  $\Delta \rho_{ж}$ , составленные по (5), приведены в таблице I.

Анализ возможных ошибок определения плотности минералов описываемым способом показывает, что погрешность измерения зависит от точности определения показателя преломления жидкости,

Таблица 2

Величина ошибки определения плотности минералов ( $\Delta \rho_M$ ) обусловленная точностью измерения температуры жидкости ( $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) для разных плотностей жидкости ( $\rho_{ж}^{20}$ )

$\rho_{ж}^{20}$ г/см <sup>3</sup>	Концентрация диметил- формамида, вес.%	$\Delta \rho_M$ $\pm$ г/см <sup>3</sup>
2,732	1,9	0,0002
2,573	5,4	0,0003
2,385	10,4	0,0005
1,925	24,5	0,0005

величины углового коэффициента  $k$ , точности замера температуры, величин приращений показателя преломления и плотности жидкости с изменением температуры (зависят от состава жидкости), а также от погрешности за счет некоторого несоответствия плотности жидкости и минерала в момент уравнивания.

Точность определения показателя преломления на рефрактометре ИРФ-23 равна  $\pm 0,0001$ , что, при угловом коэффициенте  $k = 0,08581$ , обуславливает ошибку в определении плотности минерала равную  $\pm 0,0012$  г/см<sup>3</sup>.

Замер температуры термометром, приложенным к рефрактометру, обеспечивал точность отсчета  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . В зависимости от величин приращений  $\Delta n_D$  и  $\Delta \rho_{ж}$  (табл. 1) это дает ошибку в определении плотности минерала в пределах  $\pm 0,0002 - 0,0005$  г/см<sup>3</sup> (табл. 2).

Возможная погрешность при уравнивании плотности жидкости и минерала зависит обратно пропорционально от размера исследуемого зерна и прямо пропорционально от вязкости жидкости. Экспериментально было определено, что зерна размером 3 мм в жидкости составленной из бромформа и диметилформамида ( $\eta = 2,2$  спз) заметно погружаются или всплывают уже при изменении плотности жидкости на  $\pm 0,0002$  г/см<sup>3</sup>. Для зерен же размером 1 мм

необходимо изменение плотности жидкости на  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>.

Возникающая из-за более быстрого улетучивания легкого компонента жидкости - диметилформамида - погрешность не превышает за время взятия отсчетов (3 минуты)  $\pm 0,0001$  г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, предельная суммарная ошибка определения плотности минералов для интервала плотностей 2,73-2,38 г/см<sup>3</sup> равна  $\pm 0,0016 - 0,0019$  г/см<sup>3</sup> при размере зерен 3 мм и  $\pm 0,0024 - 0,0027$  г/см<sup>3</sup> при размере зерен 1 мм.

Определения плотности одних и тех же зерен берилла размером 2-3 мм проводившиеся при разных температурах показали, что разброс измерений не превышает  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э.М.Бонштедт. Определение удельного веса минералов в тяжелых жидкостях. М.-Л., Изд. АН СССР, 1939. 2. Э.М.Бонштедт-Куплетская. Определение удельного веса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1951. 3. Г.А.Ильинский. Определение плотности минералов. Л., "Недра", 1975. 4. Н.Е. Merwin. - "Amer. Journ. of Sci.," № 32, 425-428, (1911). 5. М.Я.Кац. Новые методы исследования минералов в гравитационном поле. М., "Наука", 1966.

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИЗОТЕНИСКОПА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА МЫШЬЯКОВЫХ СУЛЬФОСОЛЕЙ СЕРЕБРА

Метод изотенископа выгодно отличается от прочих своей простотой. Давление пара исследуемого вещества компенсируется давлением инертного газа, которое измеряется ртутным манометром. Изучаемая система отделена от внешней среды жидкостным нуль-манометром, рабочим веществом которого могут служить расплавленные металлы и соли. Однако, применение этого метода ограничено наличием контакта паров исследуемого вещества с манометрической жидкостью, что затрудняет изучение химически активных соединений.

Мы измерили этим методом давление пара над расплавами  $As_2S_3$  и  $AgAsS_2$  с целью выяснить возможность применения его для изучения давления пара мышьяковых сульфосолей серебра. В качестве рабочей жидкости использовалась эвтектика  $LiCl - KCl$ . В литературе (1) упоминается применение аналогичного затвора при исследовании давления пара сульфидов.

Для приготовления эвтектики использовались предварительно обезвоженные хлориды марки ч.д.а.

Схема установки приведена на рис. 1. Нуль-манометр 1 (рис. 2) был изготовлен из кварцевой трубки оптического качества диаметром 8 мм. Отростки 3 служили для загрузки рабочего вещества в нуль-манометр. Кварцевый контейнер 2 диаметром 25 мм, состоял из двух объемов. Объем "а" являлся рабочим, в него через отросток 4 помещалось исследуемое вещество. Объем "б" вакуумировался и служил для предотвращения поступления тепла к спаю термомпары за счет конвективных потоков внутри печи.

Подготовленный к работе изотенископ помещался в двухсекционный нагреватель. Эвтектика обезвоживалась в вакууме при  $400 - 450^{\circ}C$  в течение 15-18 часов. Обезвоживание исследуемого вещества проводилось при  $130-150^{\circ}C$  3-4 часа. Перед началом измерений перетяжка 5 (рис. 2) переплавлялась. Исследуемое соединение доводилось до плавления и медленно охлаждалось до  $100-150^{\circ}C$ .

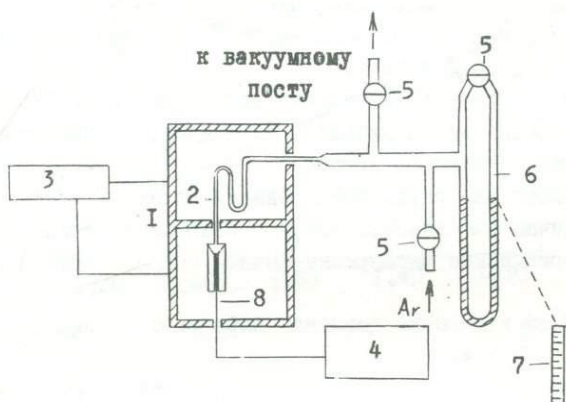


Рис. 1. Схема установки для измерения давления пара. I - двухсекционный нагреватель, 2 - изотенископ, 3 - блок тепловой автоматики, 4 - самописец EZ-9, 5 - вакуумные краны, 6 - ртутный манометр, 7 - катетометр КМ-8, 8 - ПП-термопара.

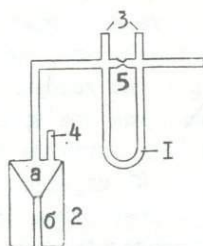


Рис. 2. Изотенископ (пояснение в тексте).

После достижения в системе равновесия измерялось остаточное давление растворенных в веществе газов, основная часть которых выделялась при плавлении. Система считалась равновесной после того, как мениски рабочей жидкости переставали смещаться относительно нулевого уровня.

Температура эвтектики поддерживалась на 100–200°C выше температуры измерения. Давление пара вещества компенсировалось давлением осушенного аргона.

После окончания серии исследований остаточное давление в системе вторично измерялось. Его усредненная величина с поправкой на термическое расширение вычиталась из полученных величин.

Результаты измерений давления пара  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{AsAsS}_2$  приведены на рис. 3 и 4.

Было установлено, что хлоридная эвтектика в качестве рабочей жидкости обладает следующими преимуществами по сравнению с предложенной в работе (2) окисью бора: 1) низкой температурой плавления (358°C); 2) низкой вязкостью; 3) отсутствием взаимодействия с кварцем (при условии тщательного обезвоживания). Основным её недостатком является некоторая растворимость в ней пара исследуемого вещества, которая в основном зависит от температур эвтектики и изучаемого соединения, а также времени контакта газа и затвора. Это обстоятельство приводит к удалению части пара из системы. Так для  $\text{As}_2\text{S}_3$  за 40 часов при величине навески 1 грамм потери составляли приблизительно 1 вес.%, а для смитита ( $m = 1,5 \text{ г}$ ,  $t = 30 \text{ час}$ ) около 0,5 вес.%. Однако, как видно из рисунков 3 и 4, на которых приведены результаты различных серий измерений, как при нагревании, так и при охлаждении это обстоятельство для изучения давления пара данных соединений существенной роли не играет. Данные по давлению пара хорошо согласуются с литературными (3, 4, 5) и в интервале 280–540°C описываются уравнением:

$$\lg P(\text{мм.рт.ст.}) = - (4415,65 \pm 36,30) / T + (7,627 \pm 0,052)$$

Изгиб кривой давления пара смитита около температуры плавления (рис. 4) составляет предмет отдельного изучения. В интервале 455–617°C зависимость почти прямолинейная и описывается уравнением:

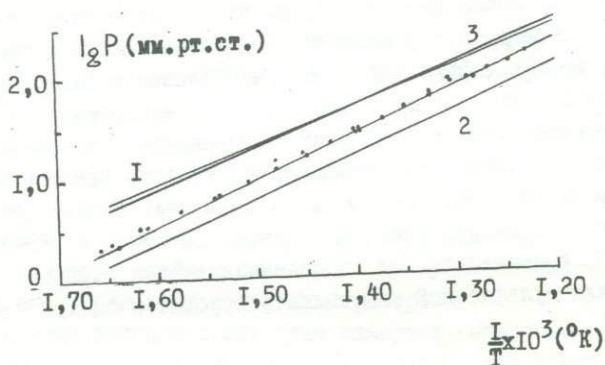


Рис. 3. Результаты экспериментов по измерению давления пара  $\text{Ag}_2\text{S}_3$ . I, 2, 3 - экспериментальные линии приведенные в работах (3, 4, 5) соответственно.

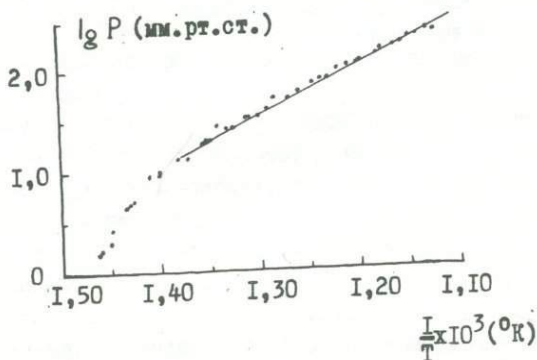


Рис. 4. Результаты экспериментов по измерению давления пара  $\text{AgAsS}_2$

$$\lg P \text{ (мм.рт.ст.)} = - (4795,29 \pm 96,84) / T + (7\ 803 \pm 0,122)$$

Данные по давлению пара  $\text{As}_2\text{S}_3$  хорошо укладываются на прямую, поэтому можно сделать вывод, что в результате диффузии пара через затвор состав системы существенно не смещается, т.е. валовый состав диффундирующего газа близок к  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Линейная зависимость давления пара над  $\text{AgAsS}_2$  в высокотемпературной области указывает на то, что влияние проницаемости затвора на давление газовой фазы в предлагаемой системе лежит в пределах точности метода. Таким образом на основании полученных результатов можно сделать вывод, что данный метод (при температурах до  $650^\circ\text{C}$ ) применим для исследования давления пара над расплавами таких сульфосолей как смитит, прустит и биллингслеит.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E.N.Roseboom, J., Annual report of the Director of the Geophysical Laboratory, 1958-1959, Year Book 58.2. А.С. Борщевский Н.Д. Реенков. - "Заводская лаборатория", № 10 (1971). 3. Р.А. Исакова, В.Нестеров. - "Тр. Ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР", 5, 29 (1962). 4. Г.П. Устюгов, А.А. Кудрявцева, Б.М. Куадже. - "Изв. АН СССР "Неорг. материалы", 4, 1338 (1968). 5. Р.А. Исакова. Давление пара и диссоциации сульфидов цветных металлов Алма-Ата, "Наука", 1968.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПЕЛЪТЬЕ НА МИКРОКАЛОРИМЕТРЕ КАЛЪВЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИМЕРЕ БЕРИЛЛА

Определение теплоёмкости берилла выполнялось для выяснения достижимой точности измерения тепловых эффектов на микрокалориметре фирмы "Setaram" модели 800<sup>0</sup>С. В работе не требовалось применять сложные устройства ввода, а исследуемые образцы помещались в стандартную ячейку, поэтому достигнутая точность измерений может считаться предельной для прибора.

Устройство прибора и методика измерения подробно описаны в (1). Исследуемое вещество помещается в цилиндрический сосуд (ячейку) с завинчивающейся крышкой и загружается в одну из цилиндрических камер прибора. По батареям термопар, окружающим эту камеру, пропускается постоянный ток до тех пор, пока между рабочей камерой и аналогичной камерой сравнения не установится постоянная разность температур. Эта установившаяся разность температур зависит только от силы тока и не зависит от содержимого ячеек, при условии, если в них не происходит химических реакций. В момент выключения тока автоматически замыкается измерительная цепь прибора, и происходит регистрация теплового потока, идущего из рабочей ячейки, до момента выравнивания температур между рабочей камерой и камерой сравнения (рис. 1). Количество тепла, выделившегося при этом из рабочей ячейки пропорционально теплоёмкости её содержимого. Калибровка теплового эффекта производится по веществу с известной теплоёмкостью.

Исследовался природный берилл, проверенный под бинокляром на однородность и предварительно прокаленный при температуре 650<sup>0</sup> в течение двух суток. Химический анализ материала, выполненный О.И.Козьменко следующий: SiO<sub>2</sub> - 65,6%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,44%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 20,1%, BeO - 13,43%, Na<sub>2</sub>O - 0,12%, Σ = 99,69%. В качестве эталона использовался стандартный образец термодинамических свойств Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (СОТС-I-a) Свердловского филиала ВНИИМ. Ток в батарее подавался от источника постоянно тока БПР. Сила тока 25-35 ма, величина сигнала батарей термопар была при этом 150-250 мкв во всем исследуемом диапазоне температур от 300 до 600<sup>0</sup>С.

В процессе работы при каждой температуре измерялись последовательно тепловые эффекты охлаждения пустого сосуда, сосуда с образцом и сосуда с эталоном. Количество выделившегося при охлаждении тепла пропорционально площади под регистрируемой кривой охлаждения и выражается численно в количестве импульсов интегратора.

Тепловой эффект охлаждения образца равен

$$Q_{об} = Q_1 - Q_0$$

где  $Q_1$  — эффект охлаждения сосуда с образцом,  $Q_0$  — эффект охлаждения пустого сосуда.

Тепловой эффект охлаждения эталона равен:

$$Q_{эт} = Q_2 - Q_0$$

где  $Q_2$  — эффект охлаждения сосуда с эталоном.

Удельная теплоёмкость образца рассчитывалась по формуле:

$$C_{р_{об}} = \frac{Q_{об} \cdot m_{эт} \cdot C_{р_{эт}}}{Q_{эт} \cdot m_{об}} \quad /I/$$

где  $C_{р_{об}}$  и  $C_{р_{эт}}$  — удельная теплоёмкость эталона и образца, а  $m_{эт}$  и  $m_{об}$  — массы эталона и образца.

Каждое измерение повторялось многократно (от 8 до 25 раз). Средняя квадратичная ошибка измеряемых величин определялась по формуле Питерса (2). Точность табличных значений теплоёмкости стандартного образца не менее 1%, масса образцов определена с точностью до 0,01%. Результаты определения тепловых эффектов охлаждения эталонов и образцов и их точность вместе с рассчитанной по формуле /I/ теплоёмкостью представлены в таблице I.

Из таблицы I видно, что при измерении абсолютной величины тепловых эффектов с точностью порядка 0,2% удельная теплоёмкость определяется с точностью лишь 4-5%. Это происходит потому, что доля тепловых эффектов, участвующих в расчете по формуле /I/ составляет 10-20% от измеренных, в результате чего их относительная ошибка будет составлять 1,5-2%.

В исследованном интервале температур по уравнению Майера и Килли (3) теплоёмкость берилла может быть рассчитана с точностью до 4-5% по формуле:

$$C_p = 1,582 + 7,22 \cdot 10^{-5} T - 263,876 \frac{1}{T} \quad \text{дж/г} \cdot \text{град}$$

Необходимо также отметить, что вследствие отсутствия спаев термопар в торцах ячейки, часть выходящего из неё теплового потока не регистрируется. Это приводит к тому, что доля теплового

Таблица I

Результаты измерения тепловых эффектов охлаждения и расчета теплоёмкости образца

Температура, °C	307	408	480	540	605		
Вес образца, г	13,0736	12,004	8,939	13,378	7,265	12,560	12,812
Вес эталона, г	21,7534	20,896	12,812	23,429	12,079	20,049	20,896
Тепловой эффект охлаждения ячейки с образцом и средняя квадратичная ошибка; число импульсов.	559,5±0,6	9296±20	8941±10	10944±13	10102±12	904,4±1,8	8727±18
Тепловой эффект охлаждения ячейки с эталоном и средняя квадратичная ошибка; число импульсов	621,1±0,7	10110±7	9377±7	12073±25	10582±10	967,5±1,6	9457±21
Тепловой эффект охлаждения пустой ячейки и средняя квадратичная ошибка	457,3±1,1	7941±5	7941±5	9241±8	9241±8	771,8±1,6	7374±24
Теплоёмкость образца рассчитанная по экспериментальным данным дж/г·град.	1,14	1,17	1,21	1,23	1,25	1,28	1,28
Теплоёмкость образца, рассчитанная по формуле /2/ дж/г·град.	1,143	1,200		1,236		1,264	1,287

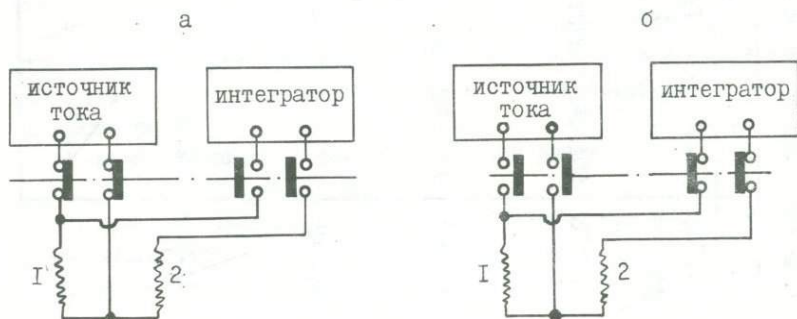


Рис. I. Схема опыта. а - прохождение тока через батареи термопар рабочей камеры; б - регистрация теплового эффекта охлаждения. 1 - батарея рабочей камеры, 2 - батарея камеры сравнения.

потока, отводимая через батареи термопар и регистрируемая интегратором, зависит от высоты загрузки. Поэтому необходимо, чтобы степень заполнения ячейки исследуемым веществом и эталоном была одинаковой.

Результаты работы показали, что предлагаемый в (I) метод определения теплоёмкости на микрокалориметре Кальве при своей значительной трудоёмкости уступает по точности методам адиабатической калориметрии и не может быть рекомендован к широкому применению. В процессе освоения методики достигнута точность измерения тепловых эффектов порядка 0,2%, которая, по-видимому, является предельной для данного прибора.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э.Кальве, А.Прат. Микрокалориметрия. М., Изд-во иностр. лит-ра, 1963.
2. Дж.Сквайрс. Практическая физика М., "Мир", 1973.
3. Maier C.I., Kelley K.K. - "J. Amer. Chem. Soc.", 54, 3243 (1932)

ПОМЕХИ И БОРЬБА С НИМИ НА РЕГИСТРИРУЮЩИХ ТЕРМОПАРАХ  
ПРИ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ НАГРЕВЕ

Выращивание высококачественных монокристаллов в значительной мере определяется температурными характеристиками рабочей зоны кристаллизационной установки. Точные измерения абсолютных температур, вертикальных и радиальных градиентов, температурных флуктуаций, их изменений в зависимости от параметров эксперимента в связи с этим приобретают особое значение.

Для температурных измерений в кристаллизационных установках с высокочастотным нагревом используются различные оптические пирометры. Эксплуатация этих приборов требует введения дополнительных коэффициентов на излучательную способность кристаллизуемого вещества или материала контейнера, на поглощение излучения материалом смотровых окон, зачастую покрывающихся в ходе эксперимента налетом испаряющихся веществ. Неминуемые ошибки при таких измерениях существенно препятствуют выращиванию кристаллов хорошего качества, а в опытах по кристаллизации веществ с температурой плавления близкой температуре плавления материала контейнера погрешности измерения могут привести к аварийному разрушению контейнера. Кроме того с помощью пирометров невозможно произвести измерение распределения температур в пространстве над тиглем, где находится растущий кристалл. Использование термопар для измерений температур при высокочастотном нагреве осложняется посторонними помехами, возникающими при воздействии мощного электромагнитного поля силового генератора. Сигналы помех вносят погрешность в измерения температуры.

В литературе данный вопрос почти не освещен за исключением работ, в которых указаны некоторые методы защиты от помех без анализа их эффективности (1, 2, 3, 4, 5).

Целью настоящей работы явилась оценка величины наводок на регистрирующих термопарах и анализ эффективности различных способов подавления при индукционном нагреве.

Зависимость величин возникающих помех от расположения термопар в высокочастотном индукторе при различных напряжениях

электромагнитного поля, а также возможность подавления помех при использовании электрических фильтров и экранировке термодпар металлическим контейнером оценивались на установке для выращивания кристаллов "Донец-1". Мощность высокочастотного генератора 25 квт при частоте 440 кГц. Температура замерялась предварительно проградуированными платиноводий-платиновыми термодпарами типа III-I.

Три термодпары помещались в высокочастотный индуктор по схеме приведенной на рис. 1 а, б. Для оценки зависимости величины помех от расположения термоэлектродов в электромагнитном поле термодпары были наклонены под различными углами к направлению магнитного потока. Ось термодпар I и I' проходила по центру индуктора и совпадала с направлением магнитного потока в индукторе. Термодпара 2 была наклонена под углом  $60^\circ$ , а термодпара 3 располагалась перпендикулярно направлению магнитного потока. При проверке экранирующего действия платинового контейнера на уменьшение наводок термодпары 2' и 3' располагались под углами  $15^\circ$  и  $35^\circ$  к направлению магнитного потока в индукторе.

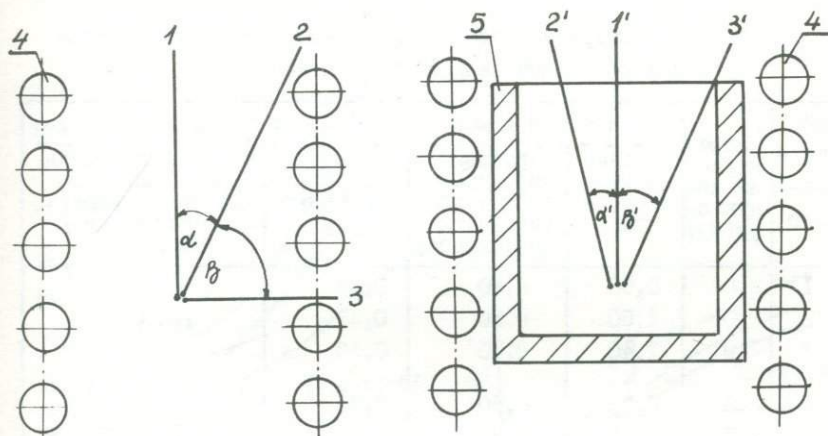
При изучении эффективности электрических фильтров на подавление наводок к холодным спаям термодпар по схеме, изображенной на рис. 2, подключались П-образные фильтры.

Горячие спаи термодпар располагались рядом в центральной части высокочастотного индуктора. Измерение амплитуды наведенного сигнала производилось на осциллографе С1-15.

Напряжение на индукторе изменялось в диапазоне от 2,0 кв до 4,0 кв.

Максимальные помехи на регистрирующих термодпарах наблюдаются в опытах без применения защит. Так при увеличении напряжения на индукторе от 2,0 кв до 4,0 кв линейно (рис. 3 а) возрастают и наводки. Максимальные наводки до 4,20 в фиксировались на термодпаре, расположенной перпендикулярно силовым линиям электромагнитного поля при напряжении 4,0 кв. Помехи уменьшаются при ориентации термодпары вдоль силовых линий и достигают величины только 1,80 в при том же напряжении на индукторе (табл. I).

Экранирование от высокочастотного индуктора термодпар с помощью платинового контейнера позволяет снизить наводки. Величина наводок особенно существенно уменьшается для высоких напряжений на индукторе. На рис. 3 б это фиксируется выполаживани-



а)

б)

Рис. 1 а, б. Схема расположения термопар в высокочастотном индукторе. а) - без контейнера, б) - с платиновым контейнером. 1, 2, 3, 1', 2', 3' - термопары, 4 - индуктор, 5 - платиновый контейнер,  $\alpha = 60^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\alpha' = 35^\circ$ ,  $\beta' = 35^\circ$ .

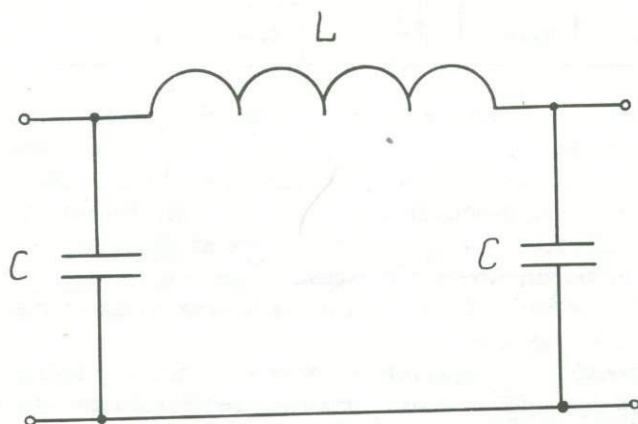


Рис. 2. Схема подключения П-образного фильтра к холодным спаям регистрирующей термопары.  $L = 22$  мгн,  $C = 2$  мкф.

Таблица I

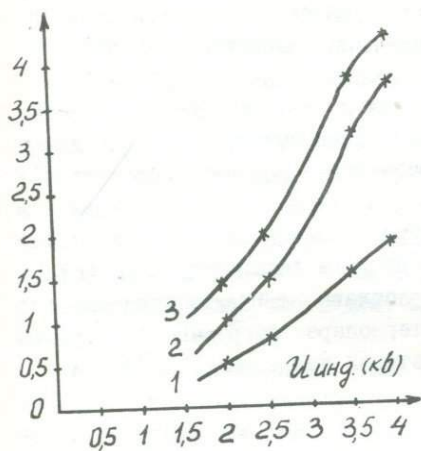
Результаты измерений наводок на регистрирующие термопары при различных напряжениях на индукторе

№ тер-мо-пар	Напря-жение на ин-дукто-ре (кв)	Наводки в вольтах			
		не защи-щенные термопа-ры	термопары, экраниро-ванные пла-тиновым контейнером	термопары с П-образ-ным фильт-ром	термопары с П-об-разным фильтром, экранированные платиновым кон-тейнером
1	2,0	0,50	0,40	0,32	0,20
2	2,0	1,00	0,50	0,47	0,30
3	2,0	1,40	0,90	0,53	0,40
1	2,5	0,70	0,60	0,48	0,23
2	2,5	1,40	0,80	0,55	0,34
3	2,5	1,90	1,10	0,65	0,45
1	3,5	1,50	0,90	0,60	0,28
2	3,5	3,20	1,10	0,87	0,41
3	3,5	3,80	1,50	1,20	0,67
1	4,0	1,80	-	1,10	-
2	4,0	3,70	-	1,53	-
3	4,0	4,20	-	2,00	-

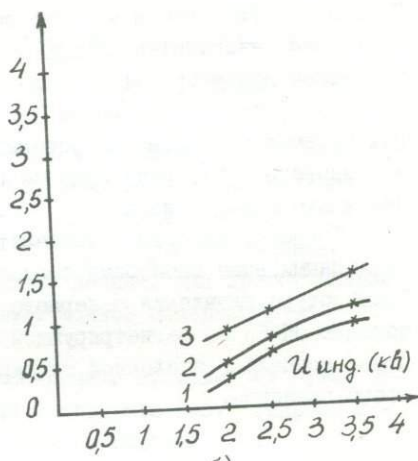
ем графиков зависимости наводок на регистрирующих термопарах от напряжений на индукторе. Аналогичные результаты получены при экранировании термопары металлическим платиновым чехлом.

Применение П-образных фильтров дает возможность понизить наводки на термопары практически в тех же пределах и по тем же закономерностям, что и при экранирующем влиянии металлических стенок контейнера. Такая защита технически довольно проста и удобна в исполнении.

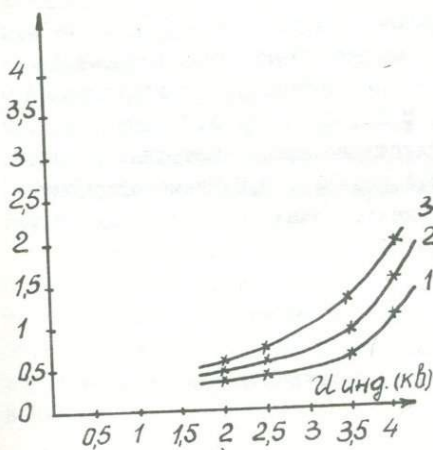
Оптимальные результаты по защите от помех регистрирующих термопар получены при одновременном использовании П-образных фильтров и экранировании термопар металлическими стенками кристаллизационного контейнера. Величины помех уменьшаются в 5-7 раз (табл. I). Угол наклона кривых к оси абсцисс на рис.3в

$U_{н. (б)}$ 

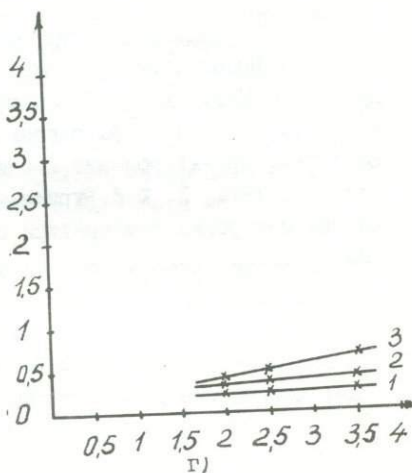
а)

 $U_{н. (б)}$ 

б)

 $U_{н. (б)}$ 

в)

 $U_{н. (б)}$ 

г)

Рис. 3 а, б, в, г. Графики зависимости наводок на регистрирующие термопары 1, 2, 3 от напряжения на индукторе.

а) не защищенные термопары, б) термопары экранированные платиновым контейнером, в) термопары с П-образными фильтрами, г) термопары с П-образными фильтрами и экранированные платиновым контейнером.

значительно уменьшается – величина наводок на термопарах с П-образным фильтром и экранированных платиновым контейнером возрастает незначительно при увеличении напряжения на высокочастотном индукторе от 2,0 кв до 4,0 кв.

Из других мер борьбы с помехами на регистрирующих термопарах можем рекомендовать проверенные нами скрутку компенсационных проводов (5), рациональное размещение силового оборудования и вторичных приборов.

Точность измерения температуры с помощью защищенной перечисленными выше способами термопары была достаточно высокой. Температура плавления реперного расплава  $ZnWO_4$ , замеренная с помощью ПШ-63 по регистрирующей термопаре погруженной в расплав, совпала с эталонной температурой плавления  $1200^{\circ}C$  для этого вещества.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К.Т.Вильке. Методы выращивания кристаллов. Л., "Недра", 1968. 2. Высокочастотная электрометрия. Справочник под ред. А.В. Донского. М-Л., 1965. 3. Промышленное применение токов высокой частоты. Под ред. Г.Ф.Головина. М-Л., 1964. 4. А.Н.Шамов, В.А. Бодажков. Проектирование и эксплуатация высокочастотных установок. Л., 1974. 5. Ю.И.Бурцев, Я.А.Полещук, В.М.Эдемский. Помехи при измерении температуры в электропечах сопротивления. М., 1969.

## УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В КРЕМНЕЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ

В практике работ по экспериментальной минералогии широко применяется метод приготовления исходных веществ по "гелевой" методике (1,2,3). В качестве источника кремнезема используется этиловый эфир ортокремневой кислоты  $(C_2H_5O)_4Si$  - соединение с содержанием  $SiO_2$  28-29% по паспортным данным. Для приготовления соосажденных гелей необходимо знать точное содержание  $SiO_2$  в эфире.

Первоначально определение кремнезема проводилось путем выделения его с желатиной (4) после предварительного гидролитического разложения эфира конц.  $NH_4OH$  и спиртом (5).

Для проверки возможного улетучивания  $SiO_2$  в процессе анализа и стояния растворов наряду с открытыми стаканами работали в конических колбах, в которых меньше возможность улетучивания. При стоянии растворов колбы закрывались пришлифованными пробками. Осажденная желатиной кремнекислота определялась весовым методом. Полноту выделения  $SiO_2$  контролировали спектрофотометрическим определением кремния в виде кремнемолибденовой гетерополикислоты. Содержание растворенного кремния не превышало 0,006%  $SiO_2$ . Поэтому определением кремнезема в фильтрате можно пренебречь.

Исследования показали, что кремний не теряется во время анализа и, следовательно, нет необходимости в применении конических колб с притертыми пробками (табл. I), тем более, что работа с ними осложняется выбрасыванием раствора при перегреве и ведет к удлинению анализа из-за медленного процесса выпаривания в них.

Таблица I

Результаты анализа тетраэтоксисилана на содержание  $SiO_2$ 

Вариант методики	Количество в осадке (г/мл)
Колбы с притертыми пробками	0,2622
Открытые стаканы	0,2264
Платиновые тигли	0,2661

Отсутствие улетучивания кремнезема позволило предположить возможность определения  $\text{SiO}_2$  без его предварительного отделения желатиной. Основываясь на этом, отработан простой, быстрый и достаточно точный способ определения  $\text{SiO}_2$  (табл. I). Непосредственно в платиновые тигли наливалось 5 мл спирта, 5 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  конц. и 1 мл эфира. Содержимое тиглей перемешивалось и грелось на водяной бане в течение 15 мин. Затем после осторожного выпаривания на плитке осадок прокаливался при  $1000^\circ$  и взвешивался.

Для проверки чистоты выделения  $\text{SiO}_2$  добавляли  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Опыты показали, что степень загрязнения не превышает 0,00%, поэтому в определенных случаях (например, при использовании одной и той же партии эфира) можно ограничиться только взвешиванием  $\text{SiO}_2$ .

Сравнение результатов (табл. I) показывает на хорошую сходимость для различных вариантов осаждения кремнезема. Это позволяет сделать вывод о том, что предлагаемая нами упрощенная методика анализа дает достоверные и достаточно точные результаты (табл. 2).

Таблица 2

Статистическая обработка результатов определения  $\text{SiO}_2$  в кремнеэтиловом эфире ускоренной методикой

Найдено $\text{SiO}_2$ (г)	Отклонение от среднего $d =  x_i - \bar{x}  \cdot 10^3$	Стандартное отклонение	Доверительный интервал
0,2672	1,1	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} =$ $= 1,8 \cdot 10^{-3}$	$G_{0,95} = \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}} =$ $= 1,4 \cdot 10^{-3}$
0,2657	0,4		
0,2683	2,2		
0,2637	2,4		
0,2652	0,9		
0,2687	2,6		
0,2644	1,7		
0,2643	1,8		
0,2673	1,2		

Таким образом, доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95 будет  $0,2661 \pm 0,0014$  или же это составит  $28,22\% \pm 0,15$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Roy. - Amer. Miner., 39, 11 (1954). 2. D. L. Roy and R. Roy. - Amer. Miner., 40, 147 (1955). 3. W. C. Luth and C. O. Ingamells. - Amer. Miner., 255 (1965). 4. Е. Н. Егорова. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема. М.-Л., Изд. АН СССР, 1959. 5. D. L. Hamilton and C. M. Henderson. - Mineralog. Mag., 36, 332 (1968).

В литературе известны способы определения мышьяка и серы из микронавесок (1,2).

При определении общего содержания серы в сульфидных минералах для разложения навески породы и окисления сульфидной серы обычно применяют щелочное спекание или кислотное разложение с последующим выделением серы в виде сульфата бария.

Большое количество солей после щелочного спекания осложняет ход анализа, поэтому основное внимание было обращено на кислотное разложение, в частности, азотной кислотой с бромом (1).

Для определения мышьяка за основу был взят броматометрический метод с предварительным восстановлением его углеродом из клетчатки фильтра. Ранее эту методику применяли для больших навесок (0,5-2 г) (1).

Перед нами стояла задача разработать методику определения мышьяка и серы из микронавесок (~ 20 мг).

Основными объектами были синтезированные сульфиды мышьяка различного состава.

Навеску помещают в стакан ёмкостью 50 мл, заливают 3 мл азотной кислоты с каплей брома. Сначала оставляют на холоду ~10 мин, а затем ставят на слабую плитку. После полного разложения образца и удаления брома обмывают водой и переносят в колбу на 50 мл. Затем берут аликвотные части на определение серы и мышьяка.

Аликвотную часть 25/50 без добавления или с добавкой 100 мг хлористого натрия выпаривают почти досуха. Затем обкапывают сухой остаток 2 мл концентрированной соляной кислотой и снова почти досуха выпаривают. После этого вводят 5 капель  $\text{HCl}(1:1)$  до желтой окраски, а потом  $\text{HCl}(1:1)$  до розовой и 4 капли избытка  $\text{HCl}(1:1)$ , и постепенно при тщательном перемешивании приливают 2 мл горячего 10% хлористого бария. Оставляют на ночь, фильтруют через плотный фильтр, промывают водой. Влажный фильтр с осадком сушат и озоляют во взвешенном фарфоровом тигле при  $800^{\circ}\text{C}$  и взвешивают в виде  $\text{BaSO}_4$ . Определение серы по известным методикам дало заниженные результаты (таб.1).

Таблица I

Сравнительные данные по определению серы

№ пп	Найдено серы %		Отн. % заниж.	Найдено As %	Σ (%) As+S(cNaCl)
	без NaCl	с NaCl			
1	24,6	25,2	2,5	74,8	100,0
2	38,4	39,3	2,3	60,9	100,2
3	28,1	30,7	8,5	69,9	100,6
4	29,3	30,3	3,3	69,4	99,7

Можно было предположить, что это занижение связано с улетучиванием серы в виде серной кислоты и что добавление катионов к раствору улучшит результаты.

Наше предположение подтвердилось (табл. I). Все результаты с добавкой хлорида натрия получены выше, а правильность методики проверялась суммой мышьяка и серы.

К оставшемуся раствору (25/50) приливают 10 мл серной кислоты. Удаляют нитрат ионы, после этого раствор переносят в колбу на 25 мл. Берут аликвотные части по (5/25) в конические колбы ёмкостью 50 мл и добавляют серной кислоты до 10 мл. Выпаривают до паров серной кислоты и в горячий раствор вносят по 10 мг без-зольного фильтра, в горлышко колбы вставляют воронку с коротким концом и нагревают на плитке до полного обесцвечивания раствора. Для этого требуется 3-5 часов. После обесцвечивания раствора необходимо выдержать на плитке ещё 20-30 мин. Охладив, осторожно разбавляют 30 мл воды и к холодному раствору приливают 9 мл конц. соляной кислоты, нагревают до 70-80° и титруют 0,01 N броматом калия с 0,1% метилоранжем до обесцвечивания раствора. Количество мышьяка рассчитывают по титру бромата калия, установленного по мышьяку. Величина холостого опыта может колебаться от 0,1 до 0,2 мл. Если в аликвотной части мышьяка более 2 мг, то необходимо увеличить количество восстановителя (табл. 2), избыточное же введение клетчатки увеличивает продолжительность анализа.

Наряду с броматометрическим методом мышьяк в этих же пробах был определен иодометрическим путем, а кроме того правильность методики проверена суммой мышьяка и серы (табл. 3).

По рекомендуемой методике определение мышьяка и серы в 4-5 пробах можно выполнить в течение 2-х дней.

Таблица 2

Влияние количества углерода на результаты определения As

№№ пп	Количество углерода	Количество As (мг)	
		введено	найдено
1	~10 мг	1,48	1,58
2	~10 мг	1,58	1,58
3	~10 мг	3,97	3,50
4	~10 мг	3,97	3,50
5	~20 мг	3,97	3,97
6	~20 мг	3,97	3,97

Таблица 3

Результаты определения мышьяка

№№ пп	Найдено As %		среднее	S %	Сумма в %
	броматометрически	иодометрически			
1	60,2	60,2	60,2	39,7	99,9
2	61,0	61,2	61,1	39,1	100,2
3	60,1	60,2	60,1	40,1	100,2
4	49,0	-	49,0	51,2	100,2
5	69,5	69,2	69,3	30,3	99,6
6	61,7	61,9	61,8	38,7	100,5
7	64,5	64,0	64,2	36,0	100,2

### Л И Т Е Р А Т У Р А

Г. Ю.Н.Книпович, Ю.В.Морачевский. Анализ минерального сырья. Л., 1956. 2. Ф.А.Ферьянчич. Химический анализ в цветной металлургии. М., 1947.

А.Ф.Мундус-Табакаев, Г.В.Букин

УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ПЛОТНОСТИ  
ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ ВИБРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ И  
ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ВЗВЕШИВАНИЕМ

Данные по вязкости и плотности чрезвычайно важны при оценке массопереноса, процессов диффузии, определении оптимальных условий роста кристаллов как из расплавов, так и из флюсовых систем и для физико-химического анализа.

Изучение вязкости и плотности расплавов  $V_2O_5$  с добавками  $PbO$  или  $Li_2O$  (I) показало эффективность вибрационного метода измерения вязкости и гидростатического способа определения плотности для физико-химического исследования подобных оксидных расплавов.

В связи с необходимостью определения плотности при расчетах динамической вязкости расплавов представлялось целесообразным объединить в одной установке вибрационный вискозиметр и устройство для гидростатического определения плотности. Установка (рис. 1,2) состоит из вибрационного блока I, включающего вибратор с измерительным зондом 9 и датчик амплитуды колебаний, электронного блока 2, обеспечивающего работу вибратора в автоколебательном режиме, лампового вольтметра 3, двухкоординатного самописца 4, магазина сопротивлений 5, блока коммутации 6, цифрового вольтметра 7, цифрорпечатающего устройства 8, двух печей сопротивления до  $1300^{\circ}C$  10, весов 12. Такая компоновка (рис.2) позволяет производить измерения поочередно вязкости и плотности в одной печи или, для ускорения измерений, одновременно в двух контейнерах и печах.

Катушки вибратора и электродинамического датчика закреплены на оси зонда в поле постоянного магнита.

Измерение ламповым вольтметром напряжения на выходе электронного блока позволило исключить из схемы измерений контрольный вибрационный блок.

С целью исключения вибраций при перемещении по колонне II электродвигателем 13 электропечь сопротивления 10 уравнивалась грузами (рис. 2).

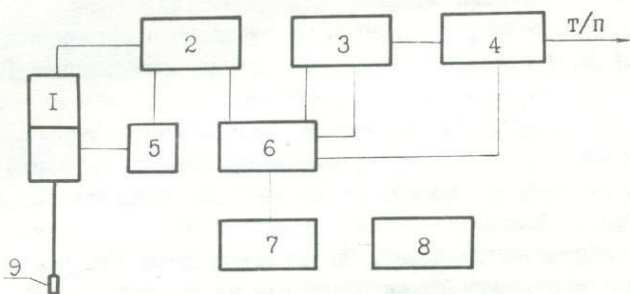


Рис. 1

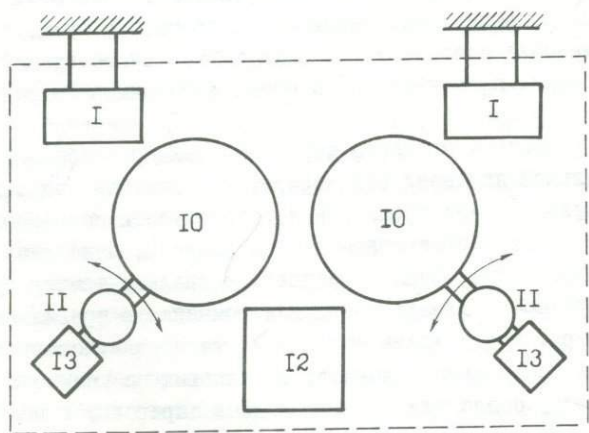


Рис. 2

При измерениях использовался амплитудно-амплитудный вариант вибрационного метода исследования вязкости, пригодный при выбранных параметрах колебательной системы для определения вязкости менее нескольких десятков сантипуаз (2).

Применительно к исследуемым оксидным системам в существующую методику измерения вязкости вибрационным методом (2,3) были внесены некоторые усовершенствования.

Так как основным недостатком вибрационных вискозиметров является влияние на амплитуду колебаний внешних вибраций и паразитных резонансных колебаний деталей вибрационного блока и кронштейна, большое внимание уделялось способу установки и наладке вибрационного блока. Оптимальным оказалось крепление его к фундаменту здания на максимальном удалении от источников вибрации. Медный термостатированный корпус с вибрационным блоком I (рис.2) жестко крепился к торцу замурованного в фундаментную стену стального вала. Использовались катушки вибраторов и датчиков без ослабленных витков. Частота колебаний подвесной системы подбиралась таким образом, чтобы при варьировании веса зонда и жесткости подвесных струн отсутствовали провалы и пики амплитуды.

Опубликованная ранее методика тарировки вискозиметра (3) вследствие большой длительности и трудоёмкости каждого измерения и изменения состава и вязкости жидкостей во время тарировки потребовала применительно к нашим экспериментам ряд доработок.

Для ускорения процесса тарировки была разработана методика многоампульной двухзондовой тарировки с заменой зонда. Благодаря высокой механической прочности и устойчивости подвесной системы после настройки многократная замена зонда не изменяла тарировочную зависимость. Если в результате анализа температурного хода измеряемого сигнала возникали сомнения в правильной работе вискозиметра, проводилась повторная тарировка. Использование рабочего и контрольного зондов, одинаковых по размерам рабочей части и весу, позволяли воспроизводить тарировку с помощью контрольного зонда в процессе измерений. Двухзондовая тарировка также давала возможность контролировать состояние рабочего зонда.

При многоампульной тарировке использовался закрепленный на печи блок из четырех ампул, заполненных этилен-гликолем и 77 %

раствором глицерина в воде, термостатированных при температурах 20°C и 30°C. Таким образом снимались четыре точки. Одновременно с зондом из одной ампулы в другую переносилась хромель-аломелевая термопара. Герметизация ампул полиэтиленовыми крышками позволяла многократно использовать подготовленные тарировочные жидкости. В открытых ампулах в результате испарения воды из водоглицериновой смеси и поглощения паров воды из воздуха этиленгликолем вязкость изменялась на несколько процентов за несколько часов.

Измеряемый сигнал при тарировке фиксировался только после стабилизации показаний прибора. Это необходимо ввиду того, что поверхностный слой отличается по содержанию воды от остальной тарировочной жидкости и, смачивая погружаемый зонд, искажает в первые моменты результат измерений. Использование герметизирующих крышек значительно уменьшило этот эффект.

Полученные по данной методике тарировочные кривые удовлетворительно согласовались с расчетной формулой вязкости(2). Максимальный разброс тарировочных точек относительно осредняющей прямой составлял 0,5% для интервала  $\sqrt{\rho/\eta} = 2-6 \text{ (г/см}^3\text{)}^{\frac{1}{2}} \text{ спз}^{\frac{1}{2}}$ . Высокая стабильность работы вискозиметра позволила сократить число тарировок между измерениями.

Чувствительность метода установки зонда в расплаве была повышена по сравнению с описанной ранее (4) в результате усиления измеряемого сигнала усилителем ФИ6/2.

Экспериментальные исследования проводились при следующих параметрах колебательной системы установки: частота колебаний 127 гц, константы тарировочной зависимости  $C_1$  и  $C_2$  равны 383,6 и 3,35 соответственно, добротность на воздухе 115, рабочая часть зонда из платины имела диаметр 16 мм при длине 30 мм. При продувке теплым воздухом сокращалось время прогрева электронного блока вискозиметра перед началом измерений.

Для уменьшения гистерезиса данных при измерениях плотности и вязкости в режимах нагрева и охлаждения особое внимание уделялось снижению градиентов температуры и определению оптимального положения зонда и термопары в контейнере с расплавом. Дополнительный нагреватель помогал избавиться от осевого градиента температуры.

Оптимальное расположение фиксирующей термопары и зонда в

расплаве определялось в начале эксперимента подбором положения с минимальным гистерезисом измеряемого сигнала в динамическом и стационарном режимах измерений. Экспериментально установлено, что при расположении измеряющей термопары на расстоянии 7–10 мм от стенки контейнера диаметром 40 мм на глубине 30 мм гистерезис в динамическом и стационарном режимах составляет 1–2°C. В данном случае констатируемая температура соответствует средней температуре прилегающего к зонду расплава.

Погрешность измерения температуры платинородий-платиновой термопарой по описанной методике оценивается  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

При измерении плотности агрессивных расплавов типа  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{PbO}$  при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  по методике, опубликованной ранее (1), во избежание обрыва диаметр подвесной нити из сплава ПлРд30 увеличен до 0,5 мм.

При варьировании состава образование химических соединений в оксидных расплавах приводило к росту сил поверхностного натяжения и уменьшению чувствительности при взвешивании. Погрешность измерения плотности в этих случаях значительно возрастала.

Для оценки работы установки были повторены измерения вязкости расплавов, исследовавшихся в работе (1). Результаты измерений совпали в пределах ошибки измерений.

При работе на данной установке по предложенной методике средняя квадратичная погрешность измерения вязкости составила  $\pm 5\%$ , плотности  $\pm 0,5\%$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Каплун, А. Ф. Мундус-Табакоев, М. И. Авалиани, М. Ф. Крутько. - В сб. Исследование теплофизических свойств растворов и расплавов, Новосибирск, 1974, 117–121. 2. А. Н. Соловьев, А. Б. Каплун. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей, Новосибирск, "Наука", 1970. 3. В. Н. Генрих, А. Б. Каплун. - В сб.: Исследование теплофизических свойств веществ, Новосибирск, "Наука", 1970, 8–10. 4. А. Ф. Мундус-Табакоев. - В сб.: Эксперим. исслед. по минералогии (1974–1975), Новосибирск, 1975, 187–189.

# О Г Л А В Л Е Н И Е

## СУЛЬФИДЫ И СУЛЬФОСОЛИ

	стр.
С. Н. Ненашева, А. А. Годовиков. Исследование области системы $Ag-Ag-S$ , прилегающей к пруститу .....	3
Г. П. Широносова, Г. Р. Колонин, В. Б. Василенко, Л. Д. Холодова; В. С. Павлюченко. Экспериментальное определение состава пирротина, равновесного с пиритом и сульфидным раствором при $300^{\circ}C$ .....	9
А. Б. Птицын. Взаимодействие сульфидов меди и висмута с сильно щелочными хлоридными растворами .....	16
Г. Р. Колонин, Е. А. Кирилова. Гидротермальный синтез простых сульфидов олова в сероводородных растворах .....	20
Ю. В. Лаптев. К вопросу о поведении молибденита в сульфидно-фторидных гидротермальных растворах .....	26

### СИЛИКАТЫ

А. С. Лебедев, В. А. Кляхин. Экспериментальное исследование условий образования медьсодержащих бериллов в гидротермальных растворах .....	34
А. С. Лебедев, Т. П. Рагозина. Об относительной устойчивости фторкомплексных соединений бериллия, алюминия, и кремния в гидротермальных растворах .....	36
А. М. Доросhev, И. Ю. Малиновский, А. А. Калинин, Н. В. Сурков. Топологический анализ системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ на базе экспериментальных данных .....	39
И. А. Белицкий, И. И. Федоров. Особенности ионного замещения $Na^+ \rightleftharpoons K^+$ в натролите .....	46
И. И. Федоров, И. А. Белицкий. Замещение $Na^+ \rightleftharpoons Li^+$ в хлорсодалите .....	55

### МЕТОДИКА

В. А. Кляхин, А. Г. Ильин. Об определении плотности минералов методом уравнивания в тяжелых жидкостях .....	63
---	----

В. В. Гуров, Ж. Н. Федорова. Применение метода изотенископа для исследования давления пара мышьяковых сульфосолей сербра .....	68
Н. А. Ильяшева. Использование эффекта Пельтье на микрокалориметре Кальве для определения теплоемкости твердых веществ на примере берилла .....	73
В. Н. Матросов, Г. В. Букин. Помехи и борьба с ними на регистрирующих термopарах при высокочастотном нагреве .....	77
В. И. Богданова, С. В. Шведенкова. Ускоренное определение кремния в кремнеэтиловом эфире .....	83
В. И. Богданова, Л. М. Предеина. Анализ сульфидов мышьяка из микронавесок .....	85
А. Ф. Мундус-Табакеев, Г. В. Букин. Установка и методика измерения вязкости и плотности оксидных расплавов вибрационным методом и гидростатическим взвешиванием .....	88

## C O N T E N T S

### SULPHIDES AND SULPHOSALTS

S.N.Nenasheva, A.A.Godovikov. Study of the part of Ag-As-S system near the proustite.....	3
G.P.Shironosova, G.R.Kolonin, V.B. Vasilenko, L.D.Holodova, V.S.Pavljichenko. Experimental determination of pyrrhotite content equilibrated with pyrite and sulphide solution at 300°C. ....	9
A.B.Ptitzin. Interaction of bismuth and copper sulphides with strong alkaline chloride solutions.....	10
G.R.Kolonin, B.A.Kirilova. Hydrothermal synthesis of simple Sn-sulphides in hydrogen sulphide solution .....	2
Ju.V.Laptev. On the molybdenum behaviour in the hydrothermal solutions sulphide and fluorine bearing.....	26

### SILICATES

A.S.Lebedev, V.A.Kljakin. Experimental investigation of formation conditions copper-containing berylls in hydrothermal solutions.....	34
A.S.Lebedev, T.P.Ragozina. On the relative stability of fluorine complexes of beryllium, aluminium and silicium in hydrothermal solutions. ....	36
A.M.Doroshev, I.Ju.Malinovsky, A.A.Kalinin, N.V.Surkov. Topological analysis of the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ on basis of experimental data.....	39
I.A.Belitsky, I.I.Fedorov. Some features of $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ exchange in natrolite.....	46
I.I.Fedopov, I.A.Belitsky. The exchange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ in sodalite .....	55

### METHODS

V.A.Kljakin, A.G.Iljin determination of mineral 's density by method of equilibration in heavy liquids.....	63
V.V.Gurov, Zh.N.Fedorova. Isotenisoscopic method applied to vapor pressures studies in As-sulphosalts of silver.....	68

N.A. Iljasteva. Peltier effect used for determination of heat capacity of solids on Kalver microcalorimeter exemplified by beryll.....	73
V.N. Matrosov, G.V. Bukin. Thermocouple noises from high-frequency heating and their suppression .....	77
V.I. Bogdanova, S.V. Shvedenkova. The speeded determination of silica in silicethyl ether.....	83
V.I. Bogdanova, L.M. Predeina. The analysis of arsenide sulphides from mikro-samples.....	85
A.F. Mundus-Tabakaev, G.V. Bukin. Vibric method and hydrostatic weighing applied to experimental viscosity and density measurements of molten oxides and apparatus.....	88

Экспериментальные исследования по минералогии

Технический редактор *Л. А. Панина*

---

Подписано к печати Ю. XII. 1976 г. МН 03059  
 Бумага 60x84/16. Печ. л. 6,0. Уч.-изд. л. 5,7+I вкл.  
 Тираж 500. Заказ 293. Цена 40 коп.

---

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

Цена 40 коп.

2895